

УДК 553.21/.24:549.646.1+548.75

Д.К. Возняк¹, В.М. Хоменко¹, Г. Франц², М. Віденбек³

¹ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення

ім. М.П. Семененка НАН України

03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34

E-mail: vladimir.khom@yahoo.com

² Institut für Angewandte Geowissenschaften, Technische Universität Berlin

Ernst-Reuter-Platz 1, D-10623 Berlin, Germany

³ GeoForschungsZentrum Potsdam,

Postfach 600751, D-14407 Potsdam, Germany

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ УМОВИ ЗАВЕРШАЛЬНОГО ЕТАПУ СТАНОВЛЕННЯ ПЕГМАТИТІВ ВОЛИНИ ЗА ДАНИМИ ТЕРМОБАРОМЕТРІЇ ТА ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ БЕРИЛУ

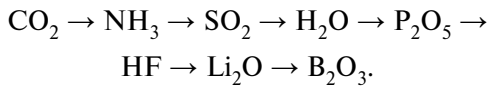
Флюїдні включення у периферійних частинах кристалів берилу з камерних пегматитів Волині були досліджені з використанням комплексу методів термобарометрії у комбінації з локальною інфрачервоною (ІЧ) спектроскопією *in situ*. Виділено генерації первинних, ранньовторинних та перенаповнених первинних включень, що фіксують різні епізоди завершального етапу становлення пегматитів. Наповнення первинних включень засвідчує ріст периферійних зон берилу із гетерогенного флюїду (водний розчин + фаза CO_2) в умовах гідродинамічно відкритої системи за температури 190–200 °С та тиску 10–13 МПа, що відповідає глибині 1,0–1,3 км. Термо- і криометричні дослідження ранньовторинних включень дозволяють встановити значення флюїдного тиску — 15–20 МПа та температури 233–255 °С. За інтенсивністю смуг у ІЧ-спектрах визначено, що склад їх газової фази відповідає 87 % CO_2 + 13 % CH_4 . Захоплення цих включень відбувалось під час нетривалого зростання температури внаслідок надходження нової порції високотемпературного CO_2 -флюїду. Перенаповнене первинне включення характеризується різним складом флюїду в розділених перегородкою з перевідкладеного берилу частинах, що свідчить про двостадійну зміну його форми і наповнення. Температура гомогенізації більш раннього CO_2 -флюїду центральної частини у газову фазу ($T_h \text{CO}_2 \cdot V$) дорівнює +18 °С, а густина CO_2 -розчину складає 0,176 г/см³. Пізніше у прилеглу до тріщини частину включення потрапив збагачений вуглеводневими сполуками водний розчин. За даними ІЧ-спектрів встановлено, що речовина перегородки та зубчастих наростів на стінках перенаповненого включення відповідає лужному берилу, збагаченому водою II типу. Він утворився внаслідок епітаксичного наростання на поверхню безлужного кристала-господаря речовини, розчиненої зі стінок включення у процесі набуття ним форми рівноважного негативного кристала за *PT-X* умов, відмінних від умов захоплення.

Вступ. Субмеридіонально видовжене Володарськ-Волинське пегматитове поле довжиною близько 22 і шириною 0,3–1,5 км розташоване у коростенських гранітах поблизу західного контакту Володарськ-Волинського анортозитового масиву [13, 17]. Заноришові (камерні) пегматити закономірно змінюються за розмірами, формою, будовою та продуктивністю у напрямку із заходу на схід від

гранітів до контакту з основними породами і з півночі на південь вздовж пегматитового поля. На основі детального вивчення флюїдних включень у мінералах обґрунтовано генетичний зв'язок пегматитів із Володарськ-Волинським глибинним розломом, що проходить поблизу контакту основних порід з гранітами [6]. Вважається, що по цьому розлому в камері пегматитів тривалий час надходили леткі компоненти — продукти дегазації магматичного розплаву. У процесі охолодження магми хімічний склад продуктів дегазації, що надхо-

© Д.К. ВОЗНЯК, В.М. ХОМЕНКО,
Г. ФРАНЦ, М. ВІДЕНБЕК, 2012

дили у зону пегматитового поля, змінювався у напрямку від важко- до легкорозчинних [8, 12]:



Глибина становлення заноришових пегматитів оцінюється в межах 2–3,5 км [7]. Точніше глибину їх формування можна встановити за флюїдними включеннями з урахуванням гідродинамічного типу системи (відкрита, закрита, перехідна) мінералоутворення. Оскільки зі зниженням температури зростала проникність гранітів, що вміщують пегматити, відповідно, змінювалися також тиск і швидкість надходження флюїду в камери. В основу реконструкції умов становлення пегматитів покладено метод визначення відносного віку включень за явищами їх перенаповнення [10].

За результатами вивчення флюїдних включень у кристалах кварцу, топазу, берилу, флюориту та інших мінералів камерних пегматитів Волині встановлено, що визначальними чинниками їх формування були незначна глибина утворення, повільне охолодження і тривале надходження до них легких компонентів [6, 18]. Доведено також, що у камерах пегматитів траплялось нетривале різке підвищення температури, яке супроводжувалось появою солевих розплавів з домінуванням NaCl [1, 6]. Характерною особливістю генези Володарськ-Волинського пегматитового поля є надходження у камери на завершальному етапі їх формування CO₂-флюїду, що досі не було відмічено в інших камерних пегматитах. Оскільки CO₂-флюїд відповідає першим, тобто найменш розчинним продуктам дегазації магми, то його поява пов'язана з новими порціями базитової магми. Можливо, цей етап магматичної активності в районі пегматитового поля проявився в утворенні дайок діабазових порфіритів та діабазів. На той час граніти з пегматитами представляли собою вже достатньо холодне тверде тіло, пронизане густою сіткою тріщин, що була заповнена водним розчином зі значним вмістом приповерхневих вод [5].

З розвитком локальних методів спектроскопічних досліджень, зокрема раманівської та інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії, з'явилась можливість отримувати дані про вміст окремих включень та відтворювати їх еволюцію без руйнування кристала. Широкі можливості

застосування цих методів для вивчення включень продемонстровані у серії робіт [26, 29, 31 та ін.]. На відміну від раманівської, ІЧ-спектроскопія досить рідко використовується у дослідженнях включень через суттєві обмеження, пов'язані як з характером придатних для вивчення сполук, так і з розміром та формою включень. У той же час очевидно є взаємодоповнюваність різних спектроскопічних методів. Зокрема, чутливість ІЧ-спектроскопії до таких важливих сполук, як H₂O та CO₂, на 1–2 порядки вища, ніж раманівської спектроскопії. До того ж ІЧ-спектри дають змогу визначити деякі сполуки, які не мають активних коливань у раманівських спектрах (як і навпаки). Тому найкращі результати можна одержати завдяки застосуванню обох спектроскопічних методів як дієвого інструменту отримання інформації про склад і фізичний стан речовини включень *in situ*, у комбінації з класичними методами термобарометрії.

У цій роботі викладено результати комплексного вивчення кристалів берилу із заноришів пегматитів Волині та включень у них за допомогою методів термобарометрії, ІЧ-спектроскопії та мікрозондового аналізу. **Метою роботи** була реконструкція умов кристалізації периферійних частин кристалів берилу за *PT*-параметрами та хімічним складом мінералоутворювального флюїду в різних генераціях включень, дослідження зв'язку між вмістом структурних каналів у перевідкладеному берилі та складом флюїду включення, а також відпрацювання методики вивчення гетерофазних включень у берилі за допомогою ІЧ-мікроспектроскопії.

Терміни, що стосуються опису флюїдних включень, у даній роботі використовуються у розумінні Г.Г. Леммлейна [15] і В.А. Калужного [9, 11].

Характеристика зразків. Для нашої роботи були відібрані два зразки берилу Волинського родовища із колекції ІГМР ім. М.П. Семченка НАН України, досліджені раніше з використанням методу оптичної спектроскопії [22], в яких під мікроскопом були виявлені достатньо великі (більше 30 мкм у діаметрі) флюїдні включення різної форми та розмірів (рис. 1–3). Обидва зразки характеризуються жовтувато-зеленим забарвленням слабкої інтенсивності, у пластинах товщиною менше 2–3 мм вони виглядають безбарвними.

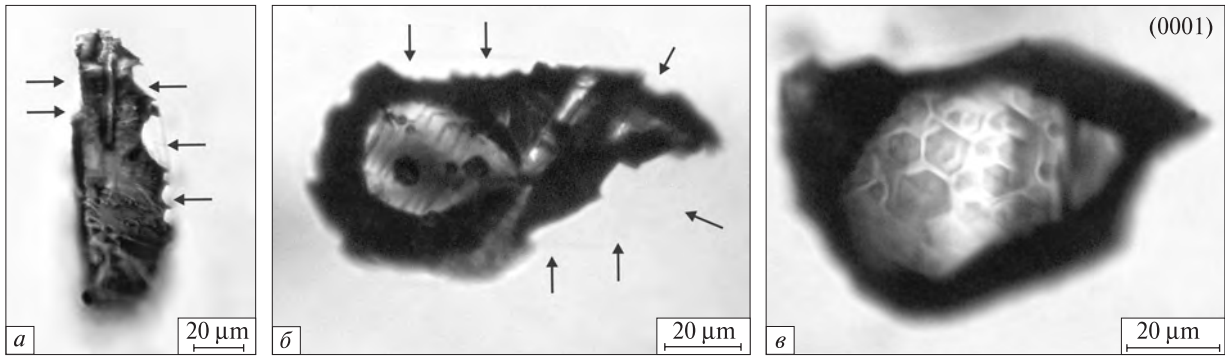


Рис. 1. Ранньовторинні газові включення у кристалі берилу В-7: *a, b* — світлові облямівки (відмічені стрілками), що відділяють зубчасті утворення поверхні включення від основної речовини кристала; *c* — головки шестигранних пірамід і призм на поверхні (0001) газового включення

Fig. 1. Secondary gaseous inclusions in beryl crystal B-7: *a, b* — light Bekke lines (pointed out by arrows) separate teeth-like newly formed crystals from the original surface of inclusions; *c* — heads of hexagonal prismatic crystals on the (0001) surface of gaseous inclusion

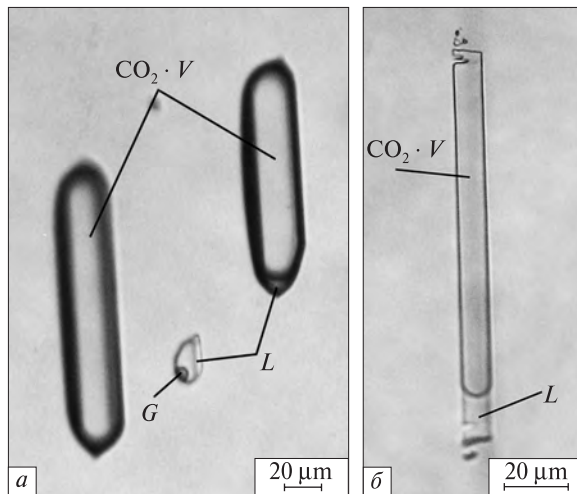


Рис. 2. Первинні флюїдні включення у берилі В-5: *a* — сингенетичні включення гомогенного захоплення водного розчину $L + G$ (у центрі) і газового флюїду $CO_2 \cdot V$ (зліва). Розташоване справа включення $L + CO_2 \cdot V$ — гетерогенного захоплення; *b* — включення гетерогенного захоплення $CO_2 \cdot V + L$; L — водний розчин; G — газова фаза; $CO_2 \cdot V$ — газова фаза CO_2 -розчину

Fig. 2. Primary fluid inclusions in beryl B-5: *a* — syngenetic inclusions of homogeneous capturing: water solution $L + G$ (in the center) and gaseous fluid $CO_2 \cdot V$ (left). Inclusion of heterogeneous capturing $L + CO_2 \cdot V$ (right); *b* — inclusion of heterogeneous capturing $CO_2 \cdot V + L$; L — water solution; G — gaseous phase; $CO_2 \cdot V$ — gaseous phase of CO_2 -solution

Морфологічно зразки В-5 та В-7 є фрагментами розчинених кристалів з елементами первинного огранювання розміром ~ 3 см по довгій осі та 1,5–2 — по короткій. Обрис зразків стовпчастий, габітус призматичний. На кристалі зр. В-5 збереглися невеличкі релікти

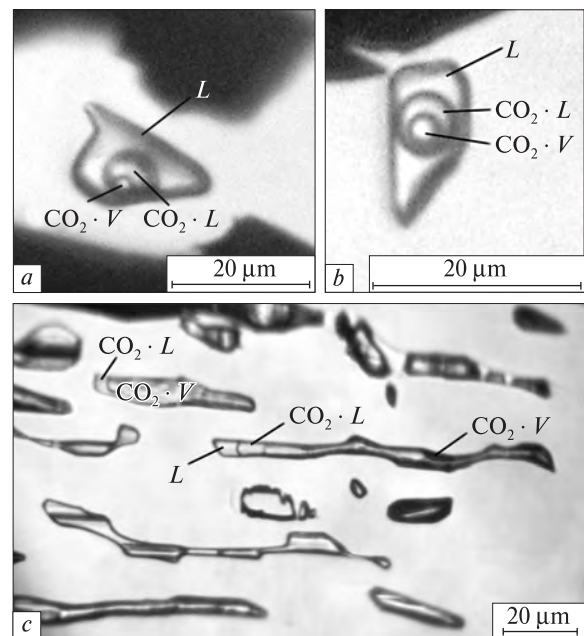


Рис. 3. Ранньовторинні включення водного розчину гомогенного захоплення (L (75–80 %) + $CO_2 \cdot L$ (20–25 %)) (*a, b*) та сингенетичні до них газові включення CO_2 -флюїду ($CO_2 \cdot V + CO_2 \cdot L$) як гомо-, так і гетерогенного захоплення ($CO_2 \cdot V + CO_2 \cdot L + L$) (*c*) у берилі В-7

Fig. 3. Early secondary inclusions of homogeneous capturing filled with H_2O solution (L (75–80 %) + $CO_2 \cdot L$ (20–25 %)) (*a, b*) and syngenetic to them gaseous inclusions of CO_2 fluid ($CO_2 \cdot V + CO_2 \cdot L$), both of homogeneous and heterogeneous capturing ($CO_2 \cdot V + CO_2 \cdot L + L$) (*c*) in beryl B-7

граней гексагональної біпіраміди $\{11\bar{2}1\}$. На обох зразках є чимало дрібних граней, символи яких важко визначити.

У процесі приготування препаратів для вивчення зразки були оптично зорієнтовані пара-

лельно осі *c*. Після цього з кожного зразка були виготовлені плоско-паралельні поліровані з обох сторін у площині (0001) пластинки товщиною ~0,25 мм. Ці препарати були використані для визначення хімічного складу зразків, а потім — для вивчення включень за допомогою методів ІЧ-спектроскопії та термобарометрії.

Флюїдні включення у великій кількості були виявлені в обох зразках берилу. Серед них виділено первинні та ранньовторинні включення. До останніх віднесені включення, що утворилися під час заліковування тріщин ще у період росту берилу. Первинні включення мають переважно видовжену вздовж осі L_6 кристала берилу трубчасту форму. Їх розміри змінюються у широких межах від 4—10 до 150—200 мкм, а співвідношення довжини та ширини коливається від 5—10 до ≥ 100 . Довжина окремих перенаповнених або розкритих первинних включень сягає 1 мм і більше. Іноді у порожнинах включень трапляються дрібні фази ксеногенних мінералів.

Ранньовторинні включення у великій кількості знаходяться у залікованих тріщинах. Вони зазвичай мають неправильну форму, а їхній розмір здебільшого становить від 20 до 160 мкм.

Слід відзначити, що первинні і ранньовторинні флюїдні включення зазнавали суттєвих змін форми після консервації у кристали берилу. Вона змінювалася у напрямку набуття рівноважної форми негативних кристалів. Відповідно, йшло перевідкладання речовини мінералу-господаря: одні його ділянки розчинялись під дією флюїду включення, а інші за їх рахунок наростали. Кінетика та направленість цього складного процесу залежать як від розмірів, форми, розташування включень у кристалі, так і від *PT*-параметрів і хімічного складу флюїду включення.

Свідченням цього явища є описані раніше [16] досить поширені у кристалах берилу з пегматитів Волині випадки наростання численних зубчастих виступів на стінках включень, які відділені від мінералу-господаря світловими облямівками (смужками Бекке). У досліджених нами зразках орієнтація оптичних осей таких наростів (рис. 1, *a*, *b*) збігається з орієнтацією мінералу-господаря, що свідчить про епітаксичний характер їх росту. Показники заломлення речовини цих виступів переважно дещо більші за показники заломлення берилу-господаря.

У досліджуваних зразках розчинення стінок включень фіксується у напрямку [0001]. Це добре проявляється на близьких до (0001) поверхнях, де формуються численні негативні гексагональні призми та піраміди (рис. 1, *c*). Перевідкладення розчиненої речовини призводить до появи відділених від тіла мінералу-господаря світловими облямівками численних зубчастих виступів, розташованих здебільшого на поверхнях призми негативного кристала.

Методи досліджень. Рентгеноспектральний мікроаналіз, іонний мікроаналіз та класичний хімічний аналіз. Хімічний склад зразків берилу визначали методом рентгеноспектрального мікроаналізу на приладі *Camebax Microbeam (ZELMI)*, Технічний університет, Берлін). Деталі досліджень наведено у [22]. Для обох зразків був зроблений також класичний силікатний аналіз у лабораторії ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України (аналітик О.П. Красюк). Вміст легких сполук визначали за втратою маси зразків після двох послідовних етапів прожарювання (в.п.п.) за 750 °C протягом 2 год і 1000 °C протягом 45 хв для визначення вмісту H_2O та CO_2 відповідно.

Вміст легких елементів Be та Li у зр. В-5 визначено у тому ж препараті на приладі *Cameca ims 6f (SIMS)* у *GFZ (Potsdam)* під пучком іонів $^{16}O^-$ на ділянках діаметром 5 μm . Стандартами слугували зразки природних та синтетичних берилів з гомогенним розподілом та відомим вмістом Be та Li. Помилка вимірювання складала 0,5 % від встановлених значень для Be та 2,6 — для Li.

Інфрачервона спектроскопія. Поляризовані ІЧ-спектри поглинання в діапазоні 7000—2000 cm^{-1} були отримані на автоматизованому *FTIR* спектрометрі *Bruker IFS-66*, поєднаному з ІЧ-мікроскопом, у Технічному університеті Берліна. Спектри накопичувались упродовж 256 циклів. Оптичний зонд становив 30 мкм, крок сканування — 1 cm^{-1} , спектральне розділення — 2 cm^{-1} .

На першому етапі були отримані спектри чистих ділянок кристалів біля включень. Після цього виміряно спектри через включення або через його окремі ділянки. Спектри включень розраховували як різницю між спектром, отриманим через включення, і спектром мінералу-господаря. Тому на спектрах включень максимумам поглинання берилу відповідають глибокі мінімуми за рахунок зменшення поглинального шару мінералу-господаря на товщину включення.

**Хімічний склад, коефіцієнти кристалохімічної формули (на 18 атомів О)
та показники заломлення досліджених берилів Волинського родовища**
**Chemical composition, crystal chemical formulae coefficients (apfu, recalculated on 18 O)
and refractive indices of studied beryl crystals from Volyn**

Оксиди та елементи	Мікроаналіз		Силікатний аналіз	
	В-5	В-7	В-5	В-7
SiO ₂	66,15 (± 0,40)	65,74 (± 0,09)	65,97	66,02
TiO ₂	< 0,01	< 0,01	0,01	< 0,01
Al ₂ O ₃	18,17 (± 0,15)	18,28 (± 0,11)	18,26	18,41
Cr ₂ O ₃	< 0,01	< 0,01	N. d.	N. d.
Fe ₂ O ₃	0,32 (± 0,03)	0,31 (± 0,04)	0,61	0,63
FeO	—	—	0,04	0,00
MnO	< 0,01	< 0,01	0,01	< 0,01
MgO	0,00	0,08 (± 0,02)	0,21	0,24
CaO	0,00	0,00	0,23	0,34
Na ₂ O	0,06 (± 0,04)	0,10 (± 0,02)	0,32	0,37
K ₂ O	0,02 (± 0,005)	0,02 (± 0,01)	0,22	0,25
Li ₂ O	0,01 ^{××} (± 0,005)	N. d.	0,02	0,03
Cs ₂ O	0,04 (± 0,04)	0,06 (± 0,02)	N. d.	N. d.
BeO	14,19 ^{××} (± 0,10)	13,77 [*] (± 0,06)	13,41	12,89
H ₂ O	N. d.	N. d.	0,32	0,28
CO ₂	" "	" "	0,16	0,16
<i>Total</i>	98,99	98,39	99,79	99,62
Si	5,984	5,993	5,990	6,015
Ti	0,000	0,000	0,001	0,000
Al	1,936	1,963	1,953	1,976
Cr	0,000	0,000	N. d.	N. d.
Fe ³⁺	0,022	0,021	0,042	0,043
Fe ²⁺	0,000	0,000	0,003	0,000
Mn	0,000	0,000	0,001	0,000
Mg	0,000	0,011	0,028	0,033
Ca	0,000	0,000	0,022	0,033
Na	0,011	0,018	0,056	0,065
K	0,002	0,002	0,025	0,029
Li	0,004	N. d.	N. d.	0,011
Cs	0,002	0,002	" "	N. d.
Be	3,085	3,017	2,926	2,822
<i>Total</i>	11,046	11,026	11,056	11,028
<i>Ng</i>	1,572		1,569	
<i>Np</i>	1,566		1,563	
Δ	0,006		0,006	

Примітка. N. d. — не визначалось; ^{××} — визначено методом SIMS; ^{*} — розраховано за стехіометрією.
Note. N. d. — not determined; ^{××} — determined by SIMS; ^{*} — calculated by stoichiometry.

Термометричні і криометричні дослідження включень. Для визначення температури гомогенізації включень в інтервалі 20—600 °С використовували термокамеру В.А. Калюжного [9], точність вимірювань становила ± 2 °С. Заміри температури фазових переходів вмісту включень у діапазоні від +20 до -196 °С з точністю ± 0,2 °С здійснювали за допомогою криокамери [2]. Густина розчину CO₂ визначали за температурою гомогенізації у газу (*Th*

CO₂ · *V*) або рідку (*Th* CO₂ · *L*) фази відповідно до експериментальних даних Амага для чистого CO₂ [24].

Результати. *Хімічний склад берилу.* Результати визначення хімічного складу зразків берилу наведено у таблиці. Ці зразки є хімічно гомогенними, коливання вмісту окремих елементів у різних точках в межах кожного зі зразків не перевищує величини похибки мікророзондового аналізу. Як відзначено раніше,

берили Волинського родовища належать до безлужного різновиду, характерного для заноришових пегматитів [22]. Це підтверджують і нові дані, включно з локальним визначенням вмісту літію та цезію у кількох точках (див. таблицю). Серед лугів переважає Na, вміст якого становить до 0,10 та 0,37 % Na_2O за результатами мікрозондового та силікатного аналізів відповідно.

Систематичне завищення вмісту Na, Fe, Ca, Mg та K у берилі Волинського родовища за даними класичного "мокрого" аналізу у порівнянні з результатами локальних мікрозондових визначень, зроблених у різний час на різних приладах [22], вірогідно, пов'язане з потраплянням до аналізованих класичним методом наважок домішок вторинних фаз. Їхня постійна присутність у вигляді білих або бурих кірочок, примазок та суцільних мас у глибоких конічних фігурах розчинення на поверхні кристалів та у вузьких каналах паралельно осі c легко помітна під мікроскопом.

На основі даних, отриманих за втратою летких компонентів внаслідок термічної обробки, можна зробити висновок про невеликий вміст у матриці зразків берилу води та вуглекислого газу. Скоріш за все, сумарний вміст газів не перевищує кількох десятків відсотка. Такий висновок цілком узгоджується з уявленнями про те, що, на противагу лужним берилам, які містять до 2 мас. % води, в безлужних різновидах її вміст є значно меншим.

Вміст і термобарометрія флюїдних включень. У досліджених кристалах трапляються по три типи первинних і вторинних сингенетичних включень, що відрізняються за наповненням (рис. 2, 3). Цей факт вказує на гетерогенний (водний розчин + фаза CO_2 -флюїду) стан мінералоутворювального флюїду під час росту периферійних частин кристалів берилу. У включення потрапляли обидві фази (водний розчин + CO_2 -флюїд) або лише одна з них. Відповідно, у першому випадку утворилися включення гетерогенного захоплення з різним співвідношенням між фазами CO_2 -флюїду й водного розчину, а у другому — два типи включень гомогенного захоплення.

Температура гомогенізації (Th) включень гомогенного захоплення відповідає температурі їх консервації, тобто дійсній температурі мінералоутворення (T). Th включень гетерогенного захоплення є вищою від температури мінералоутворення. Тобто Th будь-якого вклю-

чення, що утворилося з гетерогенної системи мінералоутворювального флюїду, дорівнює або перевищує температуру його захоплення ($Th \geq T$).

Для систем, що складаються із взаємно розчинних компонентів ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$), Th включень водного розчину гомогенного захоплення відповідає температурі їх консервації, а флюїдний тиск, розрахований за сингенетичними до них включеннями CO_2 -флюїду гомогенного захоплення за цієї температури, — тиску мінералоутворення [9]. Визначені таким способом PT -параметри мінералоутворення відзначаються достовірністю і високою точністю.

Первинні включення гомогенного захоплення CO_2 -флюїду заповнені газом, зазвичай без видимої фази водного розчину. Їхнє наповнення (відсоток від об'єму) становить L (до 5) + $\text{CO}_2 \cdot V$ (понад 95) (рис. 2). Водного розчину іноді не видно, але зазвичай він у вигляді плівки обволікає порожнину включення та фіксується у таких випадках лише завдяки появі кристалогідратів під час криометричних досліджень. Не можна стверджувати, що всі включення з невеликим вмістом водного розчину (до 5 %) — гомогенного захоплення.

У п'яти досліджених нами включеннях гомогенного захоплення CO_2 -флюїду температура його гомогенізації в газову фазу ($Th \text{CO}_2 \cdot V$) дорівнює приблизно $+8 \dots +10$ °C (момент гомогенізації фази погано фіксується). Температура потрійної точки CO_2 ($T_{п.т.} \text{CO}_2$) складає від $-56,8$ до $-57,4$ °C, що вказує на вміст у CO_2 -розчині газових компонентів з нижчою $T_{п.т.}$ (CH_4 , N_2 та ін.). Густина CO_2 -флюїду у включеннях складає $0,125 (Th \text{CO}_2 \times V = +8 \text{ } ^\circ\text{C})$, а за $Th \text{CO}_2 = +10 \text{ } ^\circ\text{C}$ — $0,133 \text{ г/см}^3$. Температура гомогенізації у газову фазу включень, що містять невелику (~ 5 %) кількість водного розчину, є вищою за 295 °C. Вони, найімовірніше, відповідають включенням гетерогенного захоплення, оскільки, як буде показано далі, визначена за первинними включеннями водного розчину гомогенного захоплення температура кристалізації берилу значно менша.

У включеннях гомогенного захоплення водного розчину максимальне наповнення рідиною сягає 75–80 % (рис. 2, *a*), а Th дорівнює $+190 \dots +200$ °C. Ці значення відповідають температурі консервації включень, тобто температурі кристалізації відповідних ділянок досліджуваного берилу.

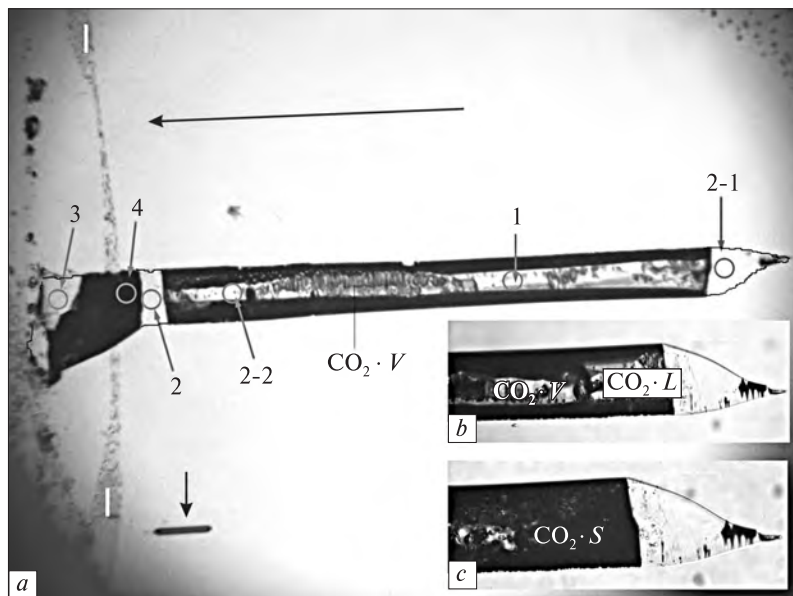


Рис. 4. Загальний вигляд перенаповненого первинного флюїдного включення у периферійній зоні кристала берилу В-5 з позначеними областями зйомки ІЧ-спектрів (а). Включення зазнало перенаповнення розчином, що відповідає вмісту вторинних включень залікованої тріщини І—І. Отримані в областях 2, 2—1, 2—2, 3 спектри відповідають перевідкладеній речовині берилу. На врізках b, c показана права частина включення, відповідно, за температури +1 і -70 °С. Довгою стрілкою показано напрям росту кристала, коротка вказує на первинне газове включення. Довжина перенаповненого включення 1,1 мм. Фаза: $\text{CO}_2 \cdot V$ — газова CO_2 -флюїду, $\text{CO}_2 \cdot L$ — рідка CO_2 -розчину, $\text{CO}_2 \cdot S$ — тверда CO_2

Fig. 4. The general view of the 1.1 mm long refilled primary inclusion in the periphery zone of B-5 crystal. This inclusion was refilled by the fluid which correspond to the content of secondary inclusions of healed crack I—I. Places where IR spectra were measured are shown by circles (a). Spectra measured in areas 2, 2—1, 2—2 and 3 represent reprecipitated beryl. b, c — detail of the inclusion (right side) at temperatures +1 (b) and -70 °C (c). Long arrow shows direction of crystal growth, short arrow points out the primary gaseous inclusion. Phase: $\text{CO}_2 \cdot V$ — gaseous of CO_2 -solution, $\text{CO}_2 \cdot L$ — liquid of CO_2 -solution; $\text{CO}_2 \cdot S$ — solid of CO_2 -solution

Включення гетерогенного захоплення гомогенізуються як у газову, так і у рідку фази за температури вищої від 295—320 °С, тобто вищої від температури консервації первинних включень (190...200 °С).

Іноді первинні включення зазнають перенаповнення [10]. До таких належить велике видовжене включення складної будови із CO_2 -фазою (рис. 4). Температура його гомогенізації у газову фазу ($Th \text{ CO}_2 \cdot V$) дорівнює +18 °С, а густина CO_2 -розчину складає 0,176 г/см³.

Серед **ранньовторинних включень** переважають сингенетичні включення гомогенного захоплення водного розчину і газового CO_2 -флюїду. За результатами термо- та криометричного вивчення 20 таких включень з CO_2 -фазою у зр. В-7, їхнє наповнення складається (відсоток від об'єму) з водного розчину L (75—80) та фази CO_2 (20—25) (рис. 3, a, b). $Th \text{ CO}_2 \cdot L = +5,5 \dots +31,0$ °С, що відповідає густині рідкої CO_2 -фази від 0,88 до 0,54 г/см³. Зафіксований інтервал значень температури гомогенізації включень L (75—80 %) + $\text{CO}_2 \cdot L$ (20—25 %) у рідку фазу становить 233—255 °С. Газова фаза CO_2 -флюїду (наповнення включень — L (до 5) + $\text{CO}_2 \cdot V$ (≥ 95 %)), що співіснувала з водним розчином, характеризується густиною 0,13—0,15 г/см³. Флюїдний

тиск таких гетерогенних розчинів — ~15—20 МПа.

Інфрачервона спектроскопія. У діапазоні 7000—2000 см⁻¹ поляризованих ІЧ-спектрів берилу В-5, записаних в області, вільній від включень, домінують вузькі чітко поляризовані смуги молекулярної води у структурних каналах у двох нееквівалентних орієнтаціях (рис. 5, a).

У поляризації $E \parallel c$ найбільш інтенсивною є смуга близько 3700 см⁻¹, а також смуга близько 5274 см⁻¹, що відносяться, відповідно, до валентних симетричних (ν_3) та складних ($\nu_1 + \nu_3$) коливань води I типу (вектор $\text{NH} \parallel c$) [23, 30]. Слабкіша смуга близько 3596 см⁻¹ в цій поляризації належить до симетричних валентних коливань (ν_1) води типу II (вектор $\text{NH} \perp c$), пов'язаної з входженням у канали лужних катіонів (переважно Na) [25, 28, 30]. Піки в поляризації $E \perp c$ загалом відзначаються меншою інтенсивністю, серед них також переважають зумовлені водою I типу широкі бокові смуги в області 3870 та 3510 см⁻¹ (сума та різниця ν_3 з ротаційною модою) та пік близько 3550 см⁻¹ (ν_1), а також вузька повністю поляризована смуга (ν_3) розташованих у каналах лінійних молекул CO_2 близько 2360 см⁻¹.

Дуже вузький слабо поляризований пік (3663 cm^{-1}), властивий всім досліджуваним нами берилам Волині, може бути зумовлений коливаннями груп OH^- або іонів H_3O^+ . Детальне вивчення його природи виходить за межі цієї статті. Для нашої роботи важливо відзначити, що цей пік пов'язаний з коливаннями зв'язків $\text{O}-\text{H}$ у кристали-господарі, а не у включеннях, а також те, що його присутність у спектрах, як і домінування у них води типу I, свідчать про низький вміст лугів у матриці берилу.

Поляризовані спектри з різних ділянок великого складного включення (рис. 4) суттєво розрізняються між собою, що свідчить про різне наповнення включення у різних його частинах, і відрізняються від спектрів вмісного берилу. Найпростіші ІЧ-спектри отримані у прозорій центральній частині включення (рис. 5, *b*). У них домінує неполяризована широка смуга складної конфігурації з центральним вузьким максимумом близько 2350 cm^{-1} , типова для газової фази CO_2 (валентні коливання ν_3 ускладнені комбінаціями з обертовими та трансляційними модами вільних молекул). Натомість на місці поляризованих смуг молекулярної води обох типів у каналах в спектрах спостерігаються мінімуми поглинання (<0).

Оскільки спектр включень розраховували відносно спектра вмісного мінералу, тобто шляхом віднімання спектра матриці берилу від спектра, записаного крізь включення у відповідній поляризації, то від'ємні значення на рис. 4–6 виникають внаслідок зменшення товщини поглинального шару кристала на товщину включення. Відповідно, вони з'являються на місці максимумів поглинання у спектрах мінералу-господаря. Виходячи з цього можна стверджувати, що центральна ділянка складного перенаповненого включення заповнена "чистою" газовою фазою CO_2 . Будь-які інші ІЧ-активні сполуки в цій частині включення в межах чутливості методу відсутні.

Поляризовані спектри, отримані в чотирьох точках у найпрозоріших прикінцевих (2, 2–1, 3) частинах включення та у наближеній до центру точці 2–2 (рис. 4), подібні за набором смуг і дещо відрізняються один від одного лише за їх відносною інтенсивністю. Характерні спектри цього типу, записані у точці 3, наведені на рис. 5, *c* та 6, *b*. На відміну від описаних вище і від спектрів включень, від-

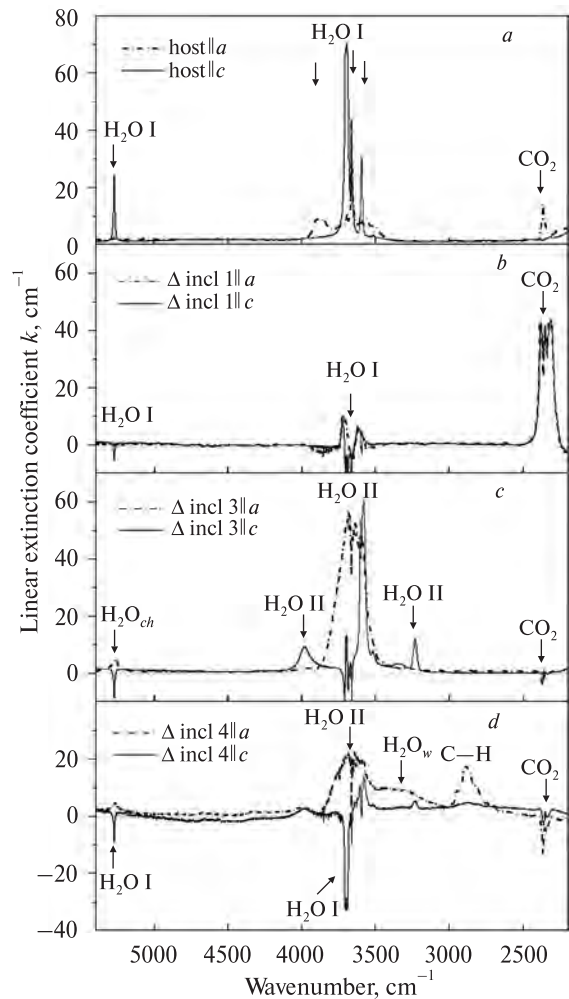


Рис. 5. Поляризовані ІЧ-спектри первинного перенаповненого включення в берилі В-5 (див. рис. 4): *a* — спектри кристала вмісного берилу з панівними смугами води I типу; *b* — спектри в точці 1 включення з неполяризованою смугою газової фази CO_2 ; *c* — представницькі спектри перекристалізованого берилу у точці 3; *d* — спектри гетерогенної частини включення (точка 4) з фазами пізнього берилу, водного розчину та вуглеводнів

Fig. 5. Polarized IR spectra of the refilled primary inclusion in beryl B-5 (see Fig. 4): *a* — spectra of the host crystal demonstrate dominant set of bands characteristic of water I; *b* — spectra measured in area 1 of Fig. 3 show unpolarized strong bands of homogeneous gaseous CO_2 phase; *c* — representative spectra of recrystallized beryl measured in area 3; *d* — spectra of heterogeneous beryl-, hydrocarbons- and water-contained part of the inclusion (area 4)

мих авторам з літератури, ці спектри не містять слідів смуг газово-рідинних фаз, а відповідають поляризованим спектрам кристалів берилу, що кардинально відрізняється за складом молекул у каналах від основної маси вмісного кристала. В обох поляризаціях з'явля-

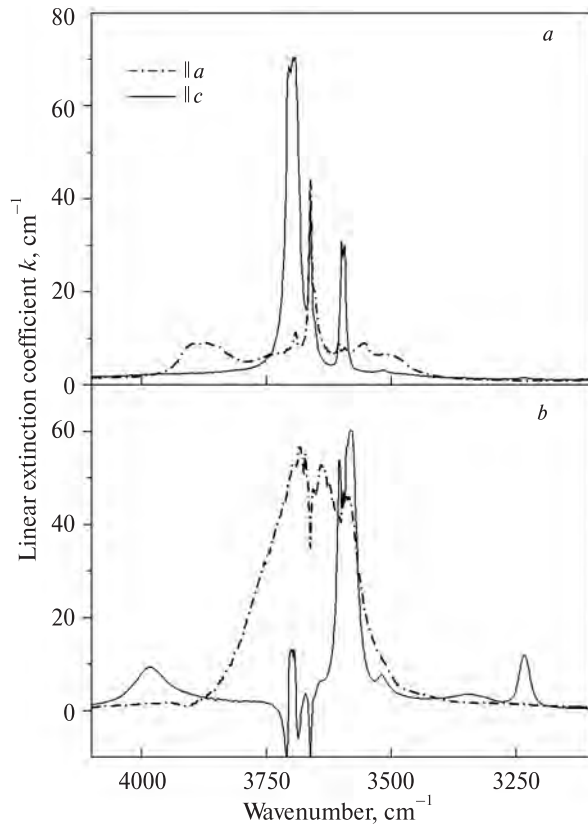


Рис. 6. Поляризовані ІЧ-спектри поглинання в діапазоні основних коливань H_2O : кристала-господаря (а) і новоутвореного берилу у флюїдному включенні, точка 3 (b). Порівняння спектрів а і b демонструє зміну панівного типу води у структурних каналах берилу з типу I в мінералі-господарі на тип II у перевідкладеному берилі

Fig. 6. Polarized IR absorption spectra in the region of the main H_2O absorption measured through the host crystal (a) and through recrystallized inclusion area 3 (b). Comparison of spectra shown in a and b parts clearly demonstrates change of water type from the predominant type I in the host crystal to water II in secondary ledge recrystallized beryl

ються дуже інтенсивні (особливо з огляду на те, що товщина включення складає лише близько 25 % загальної товщини препарату) смуги води типу II: у області 3585 і 3605 cm^{-1} ($\parallel c$, розщеплена мода ν_1 [27]) та широка смуга близько 3655 cm^{-1} ($\perp c$, ν_3), слабкіші піки близько 3234 cm^{-1} ($\parallel c$, перший обертон деформаційної моди ν_2) та широкі бокові сателіти у області 3340 та 3980 cm^{-1} ($\parallel c$), що супроводжують центральну смугу ν_3 близько 3655 cm^{-1} ($\perp c$). Водночас на місці всіх смуг води типу I і смуги коливань молекул CO_2 в каналах, які домінували у спектрах вмісного берилу (рис. 5, a; 6, a), у цих спектрах спостерігаються мінімуми (рис. 5, c; 6, b).

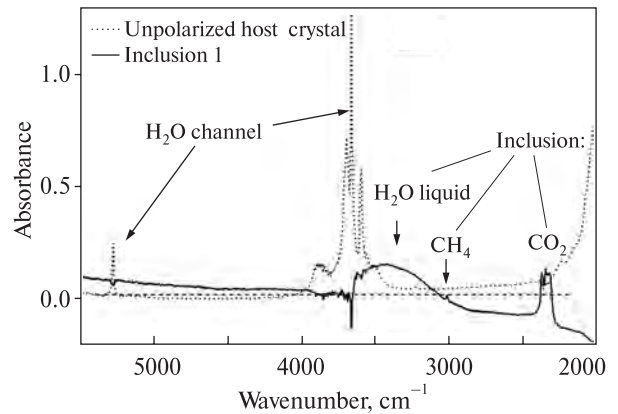


Рис. 7. ІЧ-спектри поглинання (неполяризовані) мінералу-господаря та ранньовторинного включення (відносно вмісної кристалічної матриці) у пластинці берилу В-7 товщиною 0,27 мм. Від'ємні максимуми поглинання вказують на смуги, характерні для кристала-господаря, позитивні — на смуги молекул у складі газово-рідкого включення

Fig. 7. Unpolarized infrared absorption spectra measured through the pure 0.27 mm thick host beryl crystal B-7 (dotted line) and through the typical secondary inclusion using the spectrum of host beryl as reference. Negative maximums detect the absorption bands in the spectrum of the host crystal, whereas positive indicate vibrations of molecules in the fluid inclusion

Таким чином, можна констатувати, що у цій та подібній зонах перенаповненого включення воно повністю заповнене берилем, утвореним пізніше, який епітаксично наростає на берил основного кристала, але докорінно відрізняється від нього за вмістом структурних каналів. На відміну від типового безлужного основного кристала берилу з невеликою кількістю води типу I та молекул CO_2 у каналах, берил включення належить до збагаченого водою лужного типу, про що свідчить домінування в каналах води II типу.

Ще один тип спектрів отримано у темній непрозорій у видимому діапазоні ділянці включення, прилеглій до його перетину з залікованою тріщиною (див. точка 4, рис. 4). На додаток до описаних вище смуг води II типу та мінімумів на місці піків води I типу та CO_2 , в спектрах цієї області присутня дуже широка смуга рідини H_2O в районі 3400 cm^{-1} , а також досить інтенсивна смуга в області коливань C—H груп з максимумом близько 2885 cm^{-1} , вірогідно, пов'язана з присутністю етану C_2H_6 (рис. 5, d). Зауважимо, що різна інтенсивність смуг води та вуглеводнів у різних поляризаціях може бути зумовлена зміною співвідношення різних фаз в об'ємі включення за не-

повного перекриття областей запису спектрів у двох поляризаціях.

На підставі цих даних можна стверджувати, що в цій ділянці вміст включення представлений кристалічною (пізній берил) та рідкою (водний розчин та вуглеводневі сполуки) фазами, тобто має гетерофазний характер. Вірогідно, саме плівка вуглеводневих сполук на стінках включення робить його непрозорим у видимому діапазоні. Можливо, вода та легкі вуглеводневі сполуки частково представлені також у вигляді газу.

У зр. В-7 за допомогою методу ІЧ-спектроскопії були досліджені *in situ* п'ять прозорих ранньовторинних включень округлої форми, подібних до зображених на рис. 3, *a*, *b*. Всі спектри включень виявились однотипними з добре проявленими смугами води (у вигляді рідини) близько 3400 см^{-1} , вуглекислого газу (2350 см^{-1}) та слабким піком метану (3010 см^{-1}) (рис. 7). Відносна інтенсивність піків цих компонентів у спектрах різних включень змінюється у вузьких межах (до 10 %), що підтверджує їх приналежність до однієї генерації включень гомогенного захоплення. На місці смуг молекулярної води обох типів у спектрі вмісного берилу, у спектрах ранньовторинних включень знаходяться мінімуми поглинання. Таким чином, спектроскопічні дані свідчать про гетерогенний вміст включень цього типу, що складаються з водного розчину і газової фази CO_2 з домішкою метану.

Обговорення результатів та висновки. Різне наповнення первинних флюїдних включень, виявлених у периферійних частинах досліджених кристалів берилу, свідчить, що на завершальному етапі формування камерних пегматитів Волині ріст його кристалів відбувався із гетерогенного флюїду (водного розчину + фази CO_2). Кристалізацію мінералів пегматитів із подібної гетерогенної системи було зафіксовано вперше на кристалах кварцу, а потім топазу [18]. У берилі до нашої знахідки мінералоутворювальні розчини такого складу (водний розчин + фаза CO_2) фіксувалися лише за посткристалізаційними включеннями [20, 21]. Відомо також, що кристалізація з гетерогенної системи властива берилу зони вилуговування камерних пегматитів Волині [19].

Встановлені за даними досліджень первинних флюїдних включень *PT*-параметри кристалізації периферійної зони берилу В-5 становлять $190\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ та $10\text{--}13\text{ МПа}$. Оскільки

система мінералоутворення була вже гідродинамічно відкритою, то глибина, на якій перебував досліджуваний берил у завершальний період росту кристала, складає орієнтовно $1,0\text{--}1,3\text{ км}$. Ці значення істотно менші від раніше опублікованих [4, 6, 18].

PT-параметри консервації ранньовторинних включень у зр. В-7 — це значно вищі флюїдний тиск і температура: $15\text{--}20\text{ МПа}$ і $233\text{--}255\text{ }^\circ\text{C}$. Таким чином, зафіксовано зростання *PT*-параметрів мінералоутворювального середовища внаслідок надходження у водний розчин камери пегматиту молодшого потоку CO_2 -флюїду, що мав вищі значення тиску і температури. Іншими словами, пульсаційне надходження CO_2 -флюїду визначало зміну *PT*-параметрів мінералоутворення камерних пегматитів на пізньому етапі їх формування. На деяких ділянках пегматитів надходження пізніх порцій CO_2 -флюїду було настільки інтенсивним, що внаслідок зростання температури порозтріскувалися первинні та ранньовторинні рідкі включення водного розчину у кварці [1, 5, 6, 18].

За інтегральною інтенсивністю основних мод CH_4 та CO_2 в ІЧ-спектрах в інтервалах $2970\text{--}3050$ та $2250\text{--}2550\text{ см}^{-1}$ відповідно (рис. 7) розраховано співвідношення цих газів у ранньовторинних включеннях зр. В-7. Приймаючи співвідношення значень абсолютних мольних ІЧ-поглинань CH_4 (3018 см^{-1})/ CO_2 (2349 см^{-1}) рівними $9,3$ [26, 31], ми визначили мольне співвідношення $x(\text{CH}_4)/x(\text{CO}_2) = 0,15$. Це відповідає відсотковому складу газової CO_2 -фази — $87\text{CO}_2 + 13\text{CH}_4$. Враховуючи склад ранньовторинних включень, зафіксовані ними значення *PT*-параметрів обумовлені надходженням у камеру нових порцій мінералоутворювального CO_2 -флюїду з вищою температурою і тиском, що перевищував гідростатичний.

Еволюція мінералоутворювального флюїду супроводжувалася помітними змінами форми флюїдних включень, що проявилися в утворенні на їх стінках зубчастих наростів, відділених від речовини берилу-господаря світловими облямівками (смушками Бекке) (рис. 2). Світлова облямівка виникає тоді, коли речовина, перевідкладена за інших *PT-X* параметрів, ніж основна маса кристала, відрізняється від прилеглих його ділянок за показниками заломлення (*a*, отже, і за хімічним складом). У досліджених зразках показники заломлення

перевідкладеної речовини у включеннях більші, ніж показники основної маси берилу (таблиця). Результати ІЧ-спектроскопії *in situ* в точках 2, 2—1, 2—2 та 3 складного включення (рис. 4) свідчать, що структурні канали перевідкладеного берилу заповнені великою кількістю води II типу. Відомо, що поява цього типу молекул H_2O прямо пов'язана з розташованими у звуженнях каналів іонами Na^+ , концентрація яких і контролює вміст води даного типу [25, 27]. Таким чином, різниця у показниках заломлення між основною масою берилу та його новоутвореними ділянками у включеннях може бути обумовлена значним зростанням вмісту H_2O та Na у структурних каналах перевідкладеного берилу у порівнянні з речовиною вмісного безлужного кристала.

Зауважимо, що подібні зубчасті виступи, відділені від речовини мінералу-господаря світловими облямівками, описані у включеннях кристалів берилу і топазу Волині ще Г.Г. Леммлейном [14, 16]. Він вважав, що їх утворення є наслідком зниження розчинності мінералу-господаря у захопленому флюїді зі зниженням температури. Внаслідок такого процесу має відбуватися зменшення об'єму включення. Але розчинність берилу у водно-вуглекислому флюїді відносно низька, тому запропонована Г.Г. Леммлейном модель не може пояснити відкладання такої великої кількості речовини (до 20—25 %, див. рис. 4). Пізніше на прикладі топазу було доведено, що ці нарости утворилися внаслідок перевідкладення речовини мінералу-господаря у процесі набуття порожниною форми рівноважного негативного кристала за *PT-X* умов, відмінних від умов захоплення [3]. Відповідно до цієї концепції, зміна форми включень буде відбуватися і за умови низької концентрації речовини берилу в розчині.

Найбільш пізні серед задокументованих до цього часу етапів росту кристалів берилу в пегматитових камерах Волині фіксуються за даними вивчення перенаповненого складного включення у периферійній частині зр. В-5 (рис. 4). Цікавою особливістю цього включення є різний склад флюїду в окремих його частинах, розділених суцільною "перегородкою" перевідкладеного берилу (див. рис. 5, *b, d*). Для пояснення даного факту слід припустити двостадійну зміну форми й наповнення включення. Більш рання відбувалася до перенаповнення включення розчином, що надходив по

тріщині I—I. Під час цієї стадії виникла суцільна "перегородка", що розділила включення на дві частини. Пізніше у безпосередньо прилеглу до тріщини частину включення потрапила нова порція збагаченого легкими вуглеводневими сполуками водного розчину. Завдяки плівці вуглеводневих сполук ця частина непрозора у видимому діапазоні (див. рис. 4, ділянка 4). Зазначимо, що у включеннях з CO_2 -флюїдом у кварці раніше були виявлені плівки твердих, тобто важких, вуглеводнів [18, 6].

Характерною рисою флюїду центральної частини включення, обмеженої з обох сторін багатоводним новоутвореним берилом, є практично повна відсутність у ньому водної фази (див. рис. 4, ділянка 1; рис. 5, *b*). На думку авторів, пояснити цей факт можна тим, що під час зміни форми включення перевідкладена речовина має інший хімічний склад, ніж основна маса берилу. Оскільки цей процес відбувається у замкнутому об'ємі, то зазнає змін хімічний склад флюїду включення. Через те, що речовина новоутвореного берилу містить значно більше води та Na , відбувається зневоднення залишкового флюїду включення та втрата ним Na . Більше того, запропоноване пояснення підкреслює вирішальну роль водно-сольового розчину у процесах розчинення, переносу та рекристалізації речовини берилу у включеннях. При цьому, ймовірно, для підтримки даного процесу за низькотемпературних умов достатньо навіть тонкої плівки такого розчину на стінках включень. Так, за умови максимального насичення структурних каналів молекулами води (1 молекула H_2O на 18 формульних атомів O), H_2O складає близько 2,5 мас. % берилу. Враховуючи густину берилу, ця кількість води могла би заповнювати дещо більше 6 % об'єму водовмісного берилу. У нашому випадку це відповідає приблизно 2 % об'єму складного включення (рис. 4).

Автори висловлюють щире подяку З.Т. Гнелицькій (Виробничо-комерційна фірма "АТК", Київ) за допомогу в підготовці препаратів та Ф. Галберту (Технічний університет (ТУ), Берлін) за мікрозондові аналізи берилу. Дослідження хімічного складу та ІЧ-спектрів були виконані в Берліні (ТУ) та Потсдамі (GFZ) завдяки гранту від фонду DFG.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Возняк Д.К.* До визначення глибини формування заноришових пегматитів Волині та оцінки потужності їх поширення на глибину // *Мінерал. журн.* — 2003. — **25**, № 1. — С. 43—49.
2. *Возняк Д.К.* Мікровключення та реконструкція умов ендегенного мінералоутворення. — К. : Наук. думка, 2007. — 280 с.
3. *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.
4. *Возняк Д.К., Калюжний В.А.* Использование растресканных включений для восстановления РТ-условий мінералоутворення (на примере кварца пегматитов Волини) // *Мінерал. сб. Львов. ун-та.* — 1976. — № 30, вып. 2. — С. 31—40.
5. *Возняк Д.К., Остапенко С.С., Вишневський О.А., Галлабурда Ю.А.* Сингенетичні напівсферичні концентрично-зональні включення гематиту у кварці заноришових пегматитів Волині // *Зап. Укр. мінерал. т-ва.* — 2010. — **7**. — С. 18—27.
6. *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.
7. *Гинзбург А.И.* Некоторые проблемы образования эндогенных редкометальных месторождений // *Геология руд. месторождений.* — 1967. — **9**, № 5. — С. 5—14.
8. *Кадик А.А., Луканин О.А.* Поведение воды и углекислоты в магматических процессах, определяемое их растворимостью // *Геохимия.* — 1973. — № 2. — С. 163—180.
9. *Калюжний В.А.* Методи вивчення багатозонних включень у мінералах. — К. : Вид-во АН УРСР, 1960. — 168 с.
10. *Калюжний В.А.* Перенаполнение жидких включений в минералах и его генетическое значение // *Мінерал. сб. Львов. ун-та.* — 1971. — № 25, вып. 2. — С. 124—131.
11. *Калюжний В.А.* Основы учения о минералообразующих флюидах. — Киев : Наук. думка, 1982. — 239 с.
12. *Косухин О.Н., Бакуменко И.Т., Чупин В.И.* Магматогенный этап формирования гранитных пегматитов. — Новосибирск : Наука, 1984. — 137 с. — (Тр. Ин-та геологии и геофизики СО АН СССР ; Вып. 476).
13. *Лазаренко Е.К., Павлишин В.И., Латыш В.Т., Сорокин Ю.Г.* Минералогия и генезис камерных пегматитов Волины. — Львов : Вища шк., 1973. — 360 с.
14. *Леммлейн Г.Г.* О соотношении современного и первоначального объемов жидких включений в минералах // *Докл. АН СССР.* — 1950. — **72**, № 4. — С. 775—778.
15. *Леммлейн Г.Г.* Классификация жидких включений в минералах // *Зап. Всес. минерал. о-ва.* — 1959. — **88**, № 2. — С. 137—143.
16. *Леммлейн Г.Г., Кляя М.О.* Преобразование формы жидких включений при изменении температуры // *Кристаллография.* — 1958. — **89**, № 2. — С. 206—208.
17. *Личак И.Л.* Петрология Коростенского плутона. — Киев : Наук. думка, 1983. — 247 с.
18. *Мінералоутворюючі флюїди та парагенезиси мінералів пегматитів заноришового типу України (рідкі включення, термобарометрія, геохімія)* / Відп. ред. В.А. Калюжний. — К. : Наук. думка, 1971. — 216 с.
19. *Наушко І.М.* Акцесорний берил із зон вилуговування топаз-моріонових пегматитів Волині // *Мінерал. журн.* — 1999. — **21**, № 5/6. — С. 22—28.
20. *Ремешило Б.Г.* О жидких включениях в акцессорном берилле занорышевых пегматитов Украины // *Мінерал. сб. Львов. ун-та.* — 1971. — № 25, вып. 3. — С. 262—264.
21. *Ремешило Б.Г.* Включения в акцессорном берилле метасоматически измененных пород (на примере занорышевых пегматитов Волины) // *Там же.* — 1972. — № 26, вып. 3. — С. 318—320.
22. *Хоменко В.М., Вишневський О.А., Гнелицька З.Т., Каменчук В.К.* Кристалохімія берилів Волинського родовища за даними рентгеноспектрального мікроаналізу, оптичної та інфрачервоної спектроскопії // *Мінерал. журн.* — 2007. — **29**, № 3. — С. 70—81.
23. *Aines R.D., Rossman G.R.* The high temperature behavior of water and carbon dioxide in cordierite and beryl // *Amer. Miner.* — 1984. — **69**. — P. 319—327.
24. *Amagat E.N.* Sur la détermination de la deusité des gas liquéfiés et de leurs vapeurs saturées // *Comptes Rendus.* — 1892. — **114**. — P. 1093—1098.
25. *Aurischio C., Grubessi O., Zecchini P.* Infrared spectroscopy and crystal chemistry of the beryl group // *Can. Miner.* — 1994. — **32**. — P. 55—68.
26. *Barres O., Burneau A., Dubessy J., Pagel M.* Application of micro-FT-IR spectroscopy to individual hydrocarbon fluid inclusion analysis // *Appl. Spectrosc.* — 1987. — **41**, No 6. — P. 1000—1008.
27. *Fukuda J., Shinoda K.* Coordination of water molecules with Na⁺ cations in beryl channel as determined by polarized IR spectroscopy // *Phys. and Chem. Minerals.* — 2008. — **35**. — P. 347—357.
28. *Fukuda J., Shinoda K., Nakashima S. et al.* Polarized infrared spectroscopic study of diffusion of water molecules along structure channels in beryl // *Amer. Miner.* — 2009. — **94**. — P. 981—985.
29. *Thomas R., Davidson P., Badanina E.* A melt and fluid inclusion assemblage in beryl from pegmatite in the Orlovka amazonite granite, East Transbaikalia, Russia : implications for pegmatite-forming melt systems // *Miner. Petrol.* — 2009. — **96**. — P. 129—140.
30. *Wood D.L., Nassau K.* Infrared spectra of foreign molecules in beryl // *J. Chem. Phys.* — 1967. — **47**. — P. 2220—2228.
31. *Wopenka B., Pasteris J.D., Freeman J.J.* Analysis of individual fluid inclusions by Fourier transform infrared and Raman microspectroscopy // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 1990. — **54**. — P. 519—533.

Надійшла 21.03.2012

Д.К. Возняк, В.М. Хоменко, Г. Франц, М. Виденбек

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ
ЗАВЕРШАЮЩЕГО ЭТАПА СТАНОВЛЕНИЯ
ПЕГМАТИТИВ ВОЛЫНИ ПО ДАННЫМ
ТЕРМОБАРОМЕТРИИ И ИНФРАКРАСНОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ БЕРИЛЛА

Флюидные включения в периферийных частях кристаллов берилла камерных пегматитов Волыни были исследованы с помощью комплекса методов термобарометрии в комбинации с локальной инфракрасной (ИК) спектроскопией *in situ*. Выделены генерации первичных, ранневторичных и перенаполненных первичных включений, которые фиксируют разные эпизоды завершающего этапа становления пегматитов. Наполнение первичных включений подтверждает рост периферийных зон кристаллов берилла из гетерогенного флюида (водный раствор + фаза CO₂) в условиях открытой гидродинамической системы при температуре 190–200 °С и давлении 10–13 МПа, что соответствует глубине 1,0–1,3 км. Результаты термо- и криометрических исследований ранневторичных включений позволяют определить значение флюидного давления 15–20 МПа при температуре 233–255 °С. По интенсивности полос в ИК-спектрах этой группы включений установлено, что их газовая фаза соответствует составу 87 % CO₂ + 13 % CH₄. Захват ранневторичных включений происходил при кратковременном повышении температуры вследствие поступления новой порции высокотемпературного CO₂-флюида. Перенаполненное первичное включение характеризуется разным составом флюида в его разделенных перегородкой из переотложенного берилла частях, что свидетельствует о двух стадиях изменения его формы и наполнения. Температура гомогенизации более раннего CO₂-флюида центральной части включения в газовую фазу ($Th\ CO_2 \cdot V$) составляет +18 °С, а плотность CO₂-раствора — 0,176 г/см³. Позднее в прилегающую к трещине часть включения попал обогащенный углеводородными соединениями водный раствор. По данным ИК-спектроскопии установлено, что вещество перегородки и зубчатых наростов на стенках перенаполненного включения — щелочной берилл, обогащенный водой II типа. Он образовался путем эпитаксиального нарастания на поверхность вмещающего кристалла в процессе обретения включением равновесной формы негативного кристалла при *PT-X* условиях, отличных от условий во время его захвата.

D.K. Voznjak, V.M. Khomenko, G. Franz, M. Wiedenbeck

PHYSIC-CHEMICAL CONDITIONS
OF THE LATE STAGE OF VOLYN PEGMATITE
EVOLUTION: FLUID INCLUSIONS IN BERYL
STUDIED BY THERMOBAROMETRY
AND IR SPECTROSCOPY METHODS

Fluid inclusions in rim parts of beryl crystals from Volyn camera pegmatite bodies (NW Ukraine) were studied by thermobarometry and local FTIR methods *in situ*. Generations of primary, early-secondary and refilled primary inclusions were distinguished. They record different episodes in finishing phase of pegmatite's formation. Fluid composition of primary inclusions evidences growth of the beryl rim zone from heterogeneous fluid (water solution + CO₂ phase) under conditions of open system at temperature 190–200 °C and pressure 10–13 MPa. These PT parameters correspond to 1.0–1.3 km depth in the Earth crust. Results of thermo- and cryometric measurements of the early-secondary inclusions fix PT values of their closure: 15–20 MPa and 233–255 °C. Composition of gaseous phase in these inclusions was determined using intensities of the characteristic vibrational modes in the FTIR spectra. It is rather stable and consists of 87 % CO₂ and 13 % CH₄. Capture of the early-secondary inclusions occurred during the short episode of temperature increase caused by entrance of a new portion of the high-temperature CO₂-fluid into the pegmatite body. The refilled primary inclusion shows different fluid composition in its two parts separated by reprecipitated beryl material. This difference was caused by two separated in time stages of the fluid entrance through the same crack. Homogenization temperature of the earlier CO₂-fluid allocated in the central part of inclusion into gaseous phase ($Th\ CO_2 \cdot V$) is +18 °C, a density of the CO₂-solution is 0.176 g/cm³. The adjacent to the crack part of this inclusion was filled later with enriched in hydrocarbons water solution. Polarized IR spectra measured through the recrystallized beryl material of the partition and notched secondary crystals on the inclusions' walls show typical sets of bands caused by "type II" molecular water in structural channels of Na-enriched beryl. This late secondary beryl overgrows epitaxially the alkali-free host beryl on the walls of inclusions during their geometrical transformation into the equilibrated shape of negative crystal.