

УДК 548.4

С.Г. Кряжев, В.Ю. Прокофьев, Ю.В. Васюта

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ICP MS ПРИ АНАЛИЗЕ СОСТАВА РУДООБРАЗУЮЩИХ ФЛЮИДОВ

Флюидные включения (ФВ) в жильном кварце рудных месторождений несут ценную информацию о химическом составе флюидов палеогидротермальных рудообразующих систем. Однако методы исследования состава индивидуальных ФВ трудоемки и, как правило, имеют существенные ограничения по набору определяемых компонентов [12]. Для получения дополнительных сведений о составе растворов ФВ приходится привлекать валовые методы, которые являются наиболее распространенными и доступными методами химического анализа вещества включений [2, 13, 14, 16 и др.]. Одним из наиболее перспективных в этом отношении является метод масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой (ICP MS). К его достоинствам относятся чрезвычайно высокая чувствительность, причем по большинству элементов рекордная, а также многоэлементность, высокая производительность. Следует отметить, что этот метод используют и для анализа индивидуальных включений [19 и др.], однако сложность методики пока не позволяет производить массовые анализы.

Поскольку метод ICP MS позволяет быстро получить очень подробную информацию о составе водных вытяжек из минералов, его перспективы для изучения состава рудообразующих флюидов весьма многообещающи. В последние годы появляется все больше публикаций, в которых используются такие данные [5, 7, 11, 20 и др.]. Однако специальные методические работы в этой области пока не публиковались, поэтому исследователи используют для анализа различные навески, разные фракции кварца и априори полагают, что все элементы, полученные при анализе после вычета фоновых концентраций, связаны с раствором ФВ.

В то же время интерпретация данных анализа водных вытяжек методом ICP MS имеет особенности, связанные с высокой чувствительностью метода, а также со способом извлечения содержимого включений. Основная проблема методики та же, что и у всех остальных аналитических методов: выделение полезного сигнала (т.е. информации о составе флюида включений) на фоне шума (создаваемого минералом-хозяином).

Учитывая изложенное, авторы статьи предлагают унифицировать методику валового анализа содержимого ФВ для получения сопоставимых данных. В качестве стандартной методики выбран комплекс высокочувствительных методов, который включает газовую и ионную хроматографию и ICP MS и который можно использовать для валового анализа заключенной в кварце флюидной фазы из малых навесок стандартного размера (0,5–1,0 г) с количественным определением широкого спектра компонентов. Такой подход сближает валовой анализ содержимого ФВ с анализом индивидуальных ФВ, поскольку небольшой вес пробы позволяет отобрать для анализа зерна кварца одной генерации, содержащие преимущественно один тип включений. Это повышает ценность получаемых данных, обеспечивает достоверность их генетической интерпретации и позволяет получить результаты независимо от размеров ФВ. При разработке предлагаемой методики был использован опыт предшественников [3, 9, 12, 13, 16, 17 и др.]. Возможности и особенности применения предлагаемой методики продемонстрированы на примере исследования химического состава водных вытяжек из ФВ в кварце из руд широко известного гидротермального месторождения золота Дарасун.

Методика валового анализа состава включений

Для анализа химического состава растворов ФВ пригодны мономинеральные пробы кварца, в котором преобладает один тип ФВ. Если присутствуют различные генерации ФВ, интерпретация результатов химического анализа водных вытяжек неоднозначна. Поэтому при выборе проб необходимо предварительное изучение индивидуальных ФВ.

Принципиальная схема валового анализа химического состава ФВ включает очистку пробы, вскрытие ФВ и определение состава выделившихся компонентов различными методами (рис. 1). Для анализа отбирается мономинеральная фракция кварца размером 0,25–0,5 мм в количестве 0,5–1,0 г. Очистка проб осуществляется сначала раствором HNO_3 (1:1), затем электролитически в потоке воды [12]. Для ускорения процесса система очистки погружается в ультразвуковую ванну, что позволяет практически полностью удалить поверхностное загрязнение образцов за 3 часа. Высушеннную про-

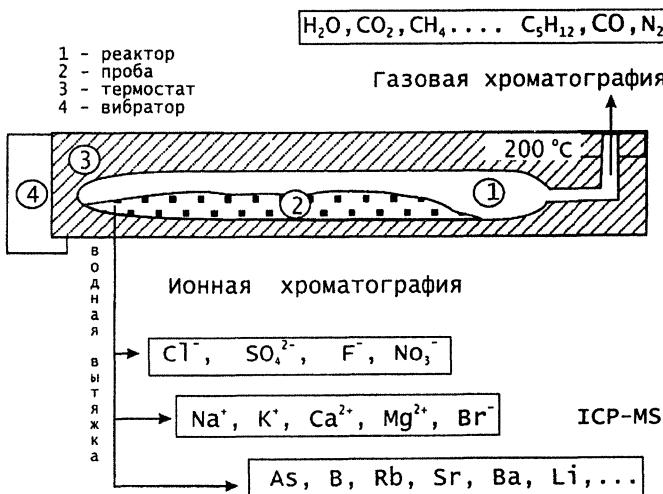


Рис. 1. Принципиальная схема проведения валового анализа включений

бу помещают в стеклянный одноразовый реактор, который вакуумируется при 110°C и заполняется гелием. Установка позволяет проводить вскрытие ФВ механическим или термическим способом в зависимости от решаемой задачи. При термическом вскрытии пробу нагревают до 400°C. Механическое вскрытие ФВ осуществляют при помощи корундовых шариков и вибратора при 120°C для подавления сорбции газов и количественного анализа H₂O.

Выделившиеся газы при помощи крана-дозатора вводятся в газовый хроматограф (мы использовали ЦВЕТ-100), снабженный делителем потока для одновременного определения H₂O, CO₂, CH₄ и других газов.

Реактор с раздробленной (или декрепитированной) пробой заливается деионизированной водой (7 мл) и на 15 мин помещается в ультразвуковую ванну. Раствор вытяжки отделяется путем центрифugирования и анализируется методом ионной хроматографии (использовался жидкостный хроматограф ЦВЕТ-3006 для определения Cl, F, SO₄²⁻, NO₃⁻, чувствительность 0,01 мг/л, аналитик Ю.В. Васюта) и масс-спектрометрическим с индуктивно связанный плазмой (ICP MS, масс-спектрометр Elan-6100 для анализа остальных компонентов, аналитик И.В. Григорьева). Концентрация HCO₃⁻ оценивается расчетным путем исходя из баланса катионов и анионов в растворе.

Таким образом, при проведении анализа газы, соли и растворитель (вода) извлекались из ФВ одновременно, что позволило вполне обоснованно проводить расчеты концентраций в растворах. Минимизация числа операций снижала вероятность загрязнения пробы посторонними примесями в процессе анализа. Стандартизация процесса обеспечивала максимальную компенсацию ошибок и повышала достоверность выявленных отличий состава ФВ в серии изучаемых образцов.

Из полученных результатов вычитались данные "холостых" вытяжек [16]. Остающийся полезный сигнал с большой долей вероятности связан с содержимым ФВ.

Отметим, что оптимальный способ вскрытия ФВ имеет принципиально важное значение и неоднократно обсуждался в литературе [3, 9, 13, 18 и др.]. Большинство исследователей отдают предпочтение механическому способу вскрытия ФВ для экстракции их содержимого. Причинами значительных погрешностей термического способа являются: 1) избыточное количество воды, выделяющееся из дефект-каналов кварца при повышенной температуре; 2) неполнота извлечения солей из ФВ из-за плотного закрытия возникших при нагревании трещин. Мы использовали в основном механический способ вскрытия, однако для сравнения проводили исследования и с термическим вскрытием.

Методические особенности анализа водных вытяжек методом ICP MS

Обычная практика исследования состава растворов ФВ валовыми методами включает получение и анализ вытяжки, фонового раствора (который теоретически содержит информацию об элементах, выщелоченных из минерала-хозяина) и вычитание фонового раствора из вытяжки для получения информации о составе растворов ФВ [17 и др.]. Теоретически вычитание данных по "холостой" пробе из результатов анализа вытяжки должно снимать фон, обусловленный влиянием минеральной матрицы. Однако в реальности при анализе микроколичеств вещества методами высокой чувствительности все получается сложнее. Концентрации элементов в холостом опыте могут быть занижены из-за изменения свойств поверхности минерала в процессе приготовления вытяжки, полного растворения твердых включений в минерале-хозяине, следы которых не обнаруживаются затем в холостом опыте, и по другим причинам.

В идеальном случае две параллельные пробы должны отличаться только количеством ФВ и соответственно уровнями концентраций элементов в вытяжке. Очевидно, что концентрации элементов, выщелачиваемых из ФВ, должны находиться в прямой зависимости от количества выделившейся воды и других компонентов флюида — газов и анионов. Если же такая зависимость не обнаруживается, то это вещества, имеющие другой источник. Следовательно, полезный сигнал может быть выделен путем корреляционного анализа результатов изучения серии параллельных вытяжек из ФВ в однотипном кварце.

Прежде чем выявлять сигнал, обусловленный веществом ФВ, необходимо статистически обосновать предел его обнаружения для каждого элемента. Для предлагаемой методики предел обнаружения метода (не путать с чувствительностью прибора!) — это среднее значение плюс вероятная случайная погрешность анализа (граница доверительного интервала), вычисленные по результатам анализа серии холостых вытяжек. Если превышение концентраций в вытяжках выше, чем статистические вариации содержания элемента в холостых опытах, есть основание предполагать, что оно обусловлено добавкой вещества из ФВ. Расчет границы доверительного интервала производился по формуле $e = t \cdot S/n^{0.5}$ [1].

Часть фигурирующих в анализе элементов находится в кварце в форме рассеянных примесей, а также микровключений минеральных фаз. Некоторые из них генетически связаны с раствором ФВ (сопутствующие и дочерние фазы), другие являются ксеноморфными (реликты вмещающих пород, продукты наложенных процессов и др.). Элементы, поступающие в вытяжку вследствие растворения твердых фаз, представляют несомненный интерес в качестве типоморфной геохимической характеристики минерала-хозяина. Однако этот аспект проблемы заслуживает специального рассмотрения и является темой отдельного исследования.

Подводя итоги сказанному выше, для достоверного определения состава минералообразующих растворов по результатам анализов водных вытяжек методом ICP MS и их корректной интерпретации можно рекомендовать следующий порядок необходимых действий:

- 1) установить элементы, содержание которых в вытяжках статистически выше, чем в "холостых" опытах;

2) выявить элементы, которые в серии опытов обнаруживают корреляцию с флюидными компонентами, определенными независимо (вода, газы, анионы);

3) рассчитать концентрацию элементов в растворах ФВ;

4) сопоставить полученные результаты с данными исследования индивидуальных ФВ и с данными, полученными с применением другого метода вскрытия.

Характеристика пробы

Для демонстрации возможностей методики рассмотрим результаты детального изучения пробы кварца из руд месторождения золота Дарасун (Восточное Забайкалье). Подробное описание условий формирования рудных жил и состава рудообразующих флюидов опубликованы ранее [10 и др.]. Изучался образец кварца из жилы Пирротиновой (гор. 435), любезно предоставленный для исследований Н.Н. Кривицкой, МГУ. Предварительное визуальное изучение под микроскопом показало наличие в кварце трех видов ФВ (рис. 2). Основное количество (т.е. около 80% от общего количества ФВ) составляют первичные двухфазовые ФВ размером 3–18 мкм с газовым пузырьком, занимающим приблизительно 23–32 об.%. Кроме них встречаются малоплотные существенно газовые ФВ (около 5% от общего количества ФВ) и вторичные двухфазовые газово-жидкие ФВ (примерно 15% от общего количества ФВ) с небольшим газовым пузырьком (12–15 об.%).

Термометрические исследования показали, что первичные двухфазовые ФВ гомогенизируются в жидкость при 332–384°C (среднее 345) и содержат раствор с температурой эвтектики $-(31+34)$ °C, лед в котором плавится при температуре $-(3,8+5,2)$, что соответствует концентрации солей 6,2–8,1 мас.%-экв. NaCl. При охлаждении ФВ этого типа ниже -100 °C в газовой фазе вымораживалось небольшое количество углекислоты, плавившейся при температуре $-57,3$ °C либо возгонявшейся при нагревании в интервале температур $-(60+80)$ °C. Это свидетельствует о наличии CO₂ в растворе.

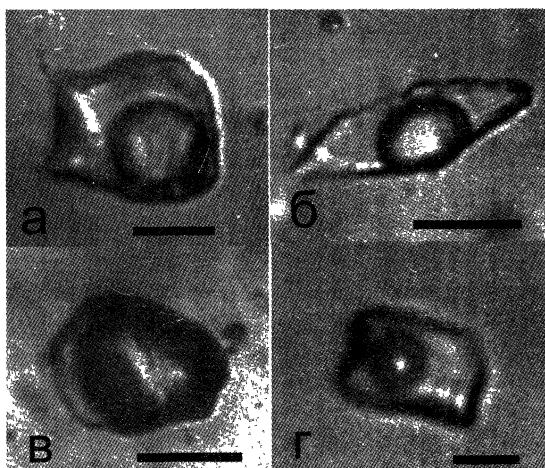


Рис. 2. Типы ФВ в кварце из жилы Пирротиновой, месторождение Дарасун, состав которых изучался методом ICP MS: а, б — первичные двухфазовые газово-жидкие; в — первичные газовые; г — вторичные двухфазовые газово-жидкие. Масштаб 10 мкм

воре ФВ, причем ее концентрация может достигать при комнатной температуре величин 39–43 г/кг воды [8]. В существенно газовых ФВ фазовых переходов при охлаждении не видно, гомогенизация в газ происходит при 378–385°C. Вторичные ФВ гомогенизируются в жидкость при 202–258°C и содержат менее концентрированный раствор ($T_{пл, льда} = -(3,2+4,1)$ °C, концентрация солей 5,3–6,6 мас.%-экв. NaCl).

Исследование состава растворов ФВ в кварце месторождения Дарасун

После изучения индивидуальных ФВ из кварца были выполнены химические анализы параллельных водных вытяжек для 8 навесок из одной и той же пробы (фракция 0,25–0,5 мм, вес 1,0 г) и корреляционный анализ полученных результатов.

На рис. 3 приведены результаты анализов растворов вытяжек из ФВ в сопоставлении с фоном прибора, определенным по многократным анализам дейонизированной воды методом ICP MS. Поскольку результаты анализов водных вытяжек не несут достоверной информации о некоторых рудных элементах (в первую очередь Fe, Mn, Cu, Zn), для определения которых необходимо проведение экстракции слабыми растворами кислот [15], эти элементы на рис. 3 не приведены. Как видно на рис. 3, концентрации практически всех элементов на 1–3 порядка выше предела обнаружения прибора. Однако вовсе не очевидно, что полученные результаты относятся к растворам ФВ.

Для выявления корреляционных связей между компонентами флюида в серии анализов необходимы значимые различия числа вскрытых ФВ. С этой целью мы варьировали время дробления (от 4 до 7 мин). Полученные разбросы содержания воды (26%), CO₂ (12%), CH₄ (9%) и Cl⁻ (21%), обусловленные различным содержанием ФВ в навеске и неравномерностью их вскрытия, достаточно широки для расчета коэффициентов корреляции. Полученные в анализе химические элементы можно разделить на пять групп.

1. Элементы, имеющие высокие концентрации (превышающие предел обнаружения) и значимую положительную корреляцию с концентрациями воды и хлор-иона (рис. 4): Na, K, Mg, As, Li, B, Rb, Cs, Mo, Ge, Tl. Эти элементы содержатся в растворе ФВ и информативны для оценки концентрации рудообразующего флюида.

2. Компоненты, имеющие высокие концентрации и не обнаруживающие значимой положительной корреляции с водой, но хорошо коррелирующие с растворенным бикарбонатом (рис. 5): Ca, Sr, Mn. Эти компоненты связаны с твердыми минеральными карбонатными микровключениями в кварце, вследствие чего оценка их концентраций в растворе ФВ данного образца невозможна.

3. Компоненты, имеющие высокие концентрации и не обнаруживающие значимой положительной корреляции ни с водой, ни с бикарбонатами: Ti, Nb, W, Pb. Эти компоненты связаны с микроростками рудных минералов, которые были большей частью растворены в первой вытяжке и не проявились во второй. Спектр

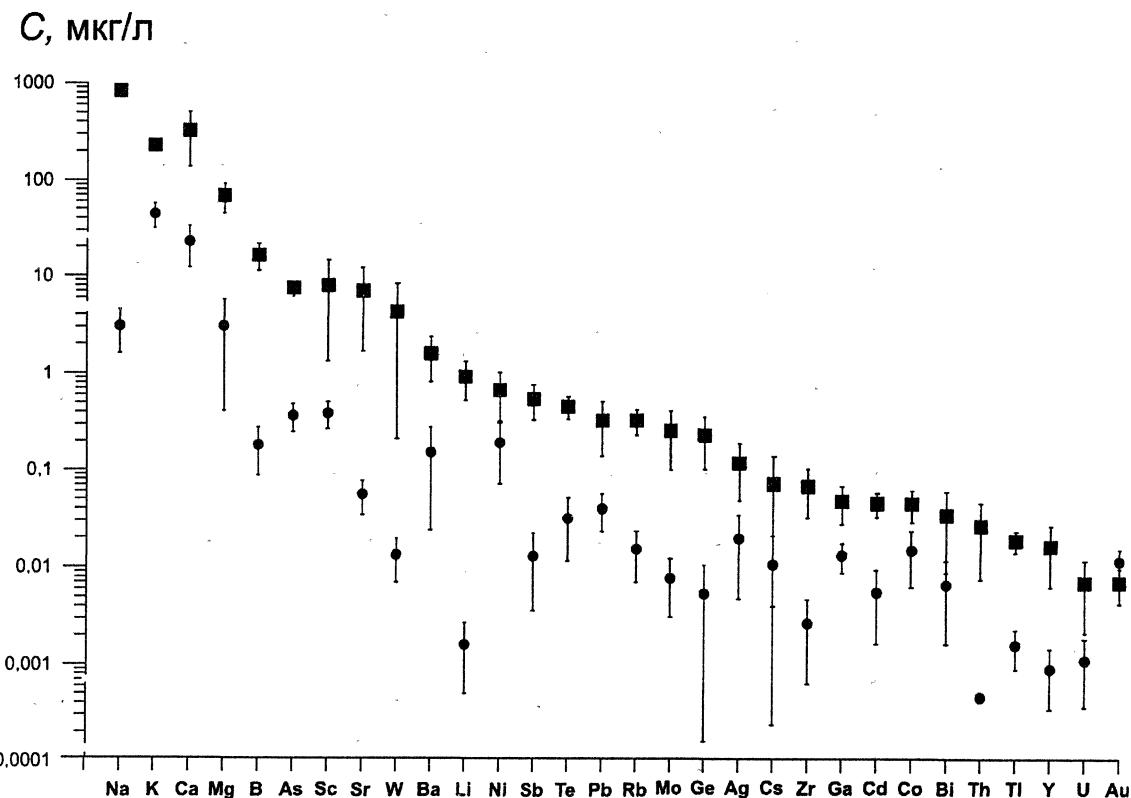


Рис. 3. Концентрации элементов (мкг/л) в воде (кружки) и в вытяжке (квадратики). Штрихами показан доверительный интервал (95%-й уровень)

таких примесей можно использовать в качестве типоморфного показателя.

4. Компоненты, коррелирующие с количеством растворенного кремнезема: Sc, Al, Ga, Zr, Y, РЗЭ. Эти элементы находятся в кварце в виде рассеянных (вероятно, структурных) примесей.

5. Остальные элементы, находящиеся в концентрациях вблизи предела обнаружения и создающие геохимический фон образца: Au, Ag, Sb, Cu, Zn, Cd, Bi, Th, U, Fe, Co, Ni, V, Cr, Sn, Ba, Te, Hg, Se, Hf, Ta. При увеличении их концентраций в растворе ФВ (что в принципе может наблюдаться в других пробах с этого объекта) эти элементы будут переходить в первую группу.

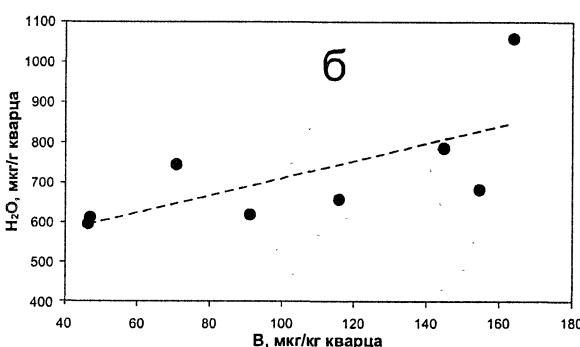
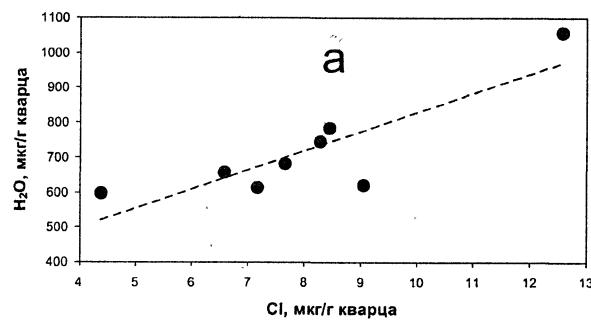


Рис. 4. Зависимость количества Cl (а) и В (б) в пробе от количества воды при анализе параллельных навесок

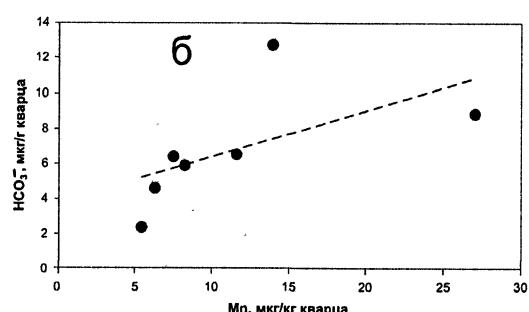
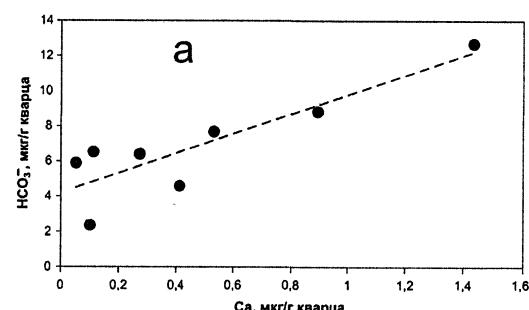


Рис. 5. Зависимость количества Ca (а) и Mn (б) в пробе от количества HCO_3^- при анализе параллельных навесок

В целом анализ водных вытяжек показал хорошую сходимость результатов. Для элементов, входящих в состав растворов ФВ (первая группа), был выполнен расчет их концентрации в водном растворе (таблица). Концентрации микрокомпонентов (мг/кг воды) составляют: As 60,7; Li 9,8; В 142,2; Rb 1,4; Cs 0,27; Mo 0,6; Ge 2,5; Tl 0,09. Для большинства микрокомпонентов это первые оценки концентраций в рудообразующем флюиде месторождения Дарасун. Как видно из данных таблицы, величины средних концен-

траций основных компонентов раствора ФВ (при их вскрытии механическим способом) составляют (г/кг воды): CO₂ 40,3; CH₄ 2,3; Cl 11,1; Na 9,5; K 0,9; Mg 0,15. Гистограммы величин концентраций имеют максимум в средней части и могут быть описаны кривой нормального распределения величин (рис. 6). Для большинства макро- и микрокомпонентов относительная ошибка невелика (существенно меньше 100%) и точность оценок концентраций сравнима с точностью анализа индивидуальных ФВ [4].

Результаты оценки концентраций некоторых компонентов в растворе ФВ в кварце из жилы Пирротиновой месторождения Дарасун

| Эле- мент | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | Среднее | Относительная ошибка, % | T |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|----------------------------|-------|
| г/кг воды | | | | | | | | | | | |
| CO ₂ | 39,51 | 44,68 | 46,39 | 50,10 | 36,92 | 31,29 | 45,12 | 28,65 | 40,33 | 18 | 18,71 |
| CH ₄ | 2,418 | 2,379 | 2,490 | 2,321 | 2,277 | 2,002 | 3,031 | 1,776 | 2,337 | 15 | 1,031 |
| Cl ⁻ | 7,33 | 11,21 | 11,66 | 11,11 | 9,98 | 10,75 | 14,60 | 11,86 | 11,06 | 17 | 1,63 |
| Na | 9,04 | 9,88 | 10,85 | 9,29 | 9,26 | 7,67 | 12,08 | 7,91 | 9,50 | 14 | 4,81 |
| K | 0,77 | 0,68 | 0,55 | 0,83 | 1,02 | 0,69 | 1,88 | 1,00 | 0,93 | 42 | 0,078 |
| Mg | 0,322 | 0,088 | 0,160 | 0,324 | 0,015 | — | 0,063 | 0,255 | 0,153 | 81 | 0,088 |
| 10^{-3} г/кг воды | | | | | | | | | | | |
| As | 28,58 | 59,62 | 71,86 | 59,93 | 76,13 | 44,43 | 90,95 | 53,88 | 60,67 | 30 | 38,15 |
| Li | 6,013 | 11,20 | 15,03 | 10,32 | 6,30 | 5,98 | 10,46 | 13,40 | 9,838 | 33 | 0,866 |
| B | 77,78 | 226,7 | 76,52 | 94,90 | 175,7 | 184,1 | 147,2 | 154,6 | 142,2 | 36 | 313,9 |
| Rb | 1,467 | 0,607 | 1,503 | 1,111 | 1,707 | — | 1,927 | 3,154 | 1,435 | 61 | 1,422 |
| Cs | — | 0,058 | 0,220 | — | — | — | 0,196 | 1,642 | 0,265 | 199 | 0,425 |
| Mo | 0,573 | — | 0,855 | 0,641 | — | 0,979 | 1,263 | 0,566 | 0,610 | 68 | 0,556 |
| Ge | 1,120 | 2,253 | 4,937 | 3,236 | 1,812 | — | 2,605 | 3,825 | 2,474 | 59 | 0,817 |
| Tl | 0,093 | 0,023 | 0,078 | 0,235 | 0,066 | — | 0,120 | 0,129 | 0,093 | 73 | 1,144 |

* Результаты анализа водной вытяжки, полученной после термического вскрытия ФВ.

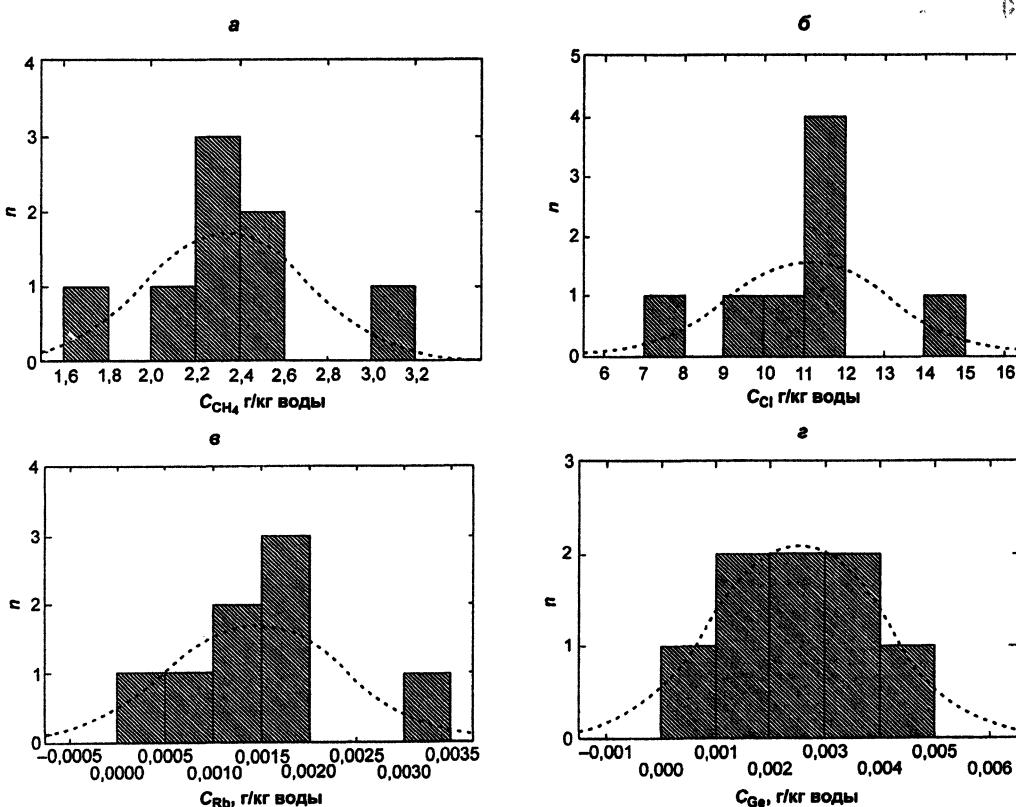


Рис. 6. Гистограммы распределения величин концентраций метана (а), хлора (б), рубидия (в) и германия (г) в растворе ФВ. Пунктирная линия — аппроксимация нормального распределения

По причинам, указанным выше, расчетные концентрации основных компонентов (газов и солей) при термическом вскрытии ФВ оказались меньше в 2–10 раз. Полученные разными методами вскрытия оценки концентраций микроэлементов имеют один порядок величины (рис. 7). Повышенные оценки концентраций Li и Ge при механическом вскрытии, вероятно, обусловлены “добавкой” этих элементов из матрицы минерала-хозяина, на что указывает слабая положи-

тельная корреляция с количеством растворенного SiO_2 . В то же время повышение концентраций В и Тl при нагревании может быть связано с отложением некоторой части этих элементов на стенках вакуумной после кристаллизации кварца. Однако необходимо подчеркнуть, что при термическом вскрытии в повышенных концентрациях установлены только элементы первой группы, что является дополнительным доказательством их нахождения в растворе ФВ.

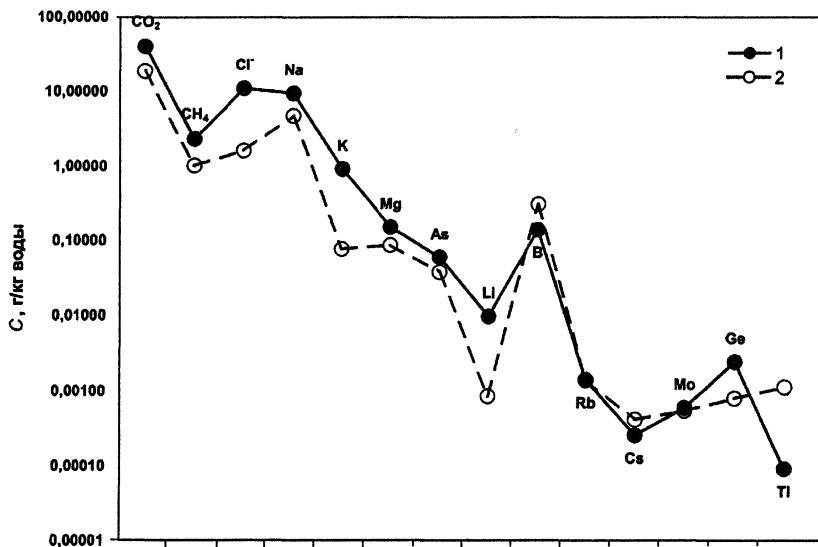


Рис. 7. Оценки концентраций различных элементов в растворах ФВ с использованием механического (1) и термического (2) способов вскрытия ФВ

Обсуждение результатов

Как показано выше, анализ водных вытяжек из ФВ методом ICP MS дает неоднородную информацию. В анализ попадают элементы из разных источников — не только из раствора ФВ, но и из минеральных микроподключений, а также из матрицы минерала-хозяина. В зависимости от соотношения уровней концентраций элементов в растворе ФВ и в матрице с величиной предела обнаружения для конкретного элемента разные компоненты анализа могут быть связаны с разными источниками. Поэтому необходимым условием правильной интерпретации аналитических данных должно быть предварительное изучение корреляционных связей элементов с водой и другими компонентами ФВ, как было показано выше.

В то же время следует отметить, что информация о содержании в образце элементов второй—четвертой групп не является избыточной и позволяет оценить состав и геохимическую специфику минералообразующего флюида с качественных позиций. В рассматриваемом случае все определяемые элементы, очевидно, содержались в рудообразующем растворе, однако вследствие физико-химических причин в большей степени вошли в состав кварца и сопутствующих минеральных включений, что делает оценку их концентраций в ФВ изученного образца невозможной.

Критерием оценки результатов определения концентраций элементов в растворах ФВ является их со-

ответствие с данными, полученными другими методами. Для растворов ФВ изученной нами пробы суммарная минерализация изменяется в пределах 32–85 г/л, что неплохо согласуется с криометрическими оценками концентраций солей в растворе первичных ФВ (62–81 г/л при расчете на систему $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$).

Таким образом, проведенные исследования показали, что валовые методы исследования состава растворов ФВ с использованием метода ICP MS информативны для исследований состава рудообразующих флюидов. Их можно использовать для выявления характерных признаков состава рудообразующих флюидов и последующего использования полученной информации при поисково-оценочных работах.

Выводы. 1. Разработана методика анализа водных и газовых вытяжек из ФВ комплексом методов с использованием ICP MS, позволяющая получать сопоставимые между собой данные о составе рудообразующих флюидов. Методика обеспечивает возможность систематического изучения состава ФВ для главных типов гидротермальных месторождений и последующего использования полученной информации при поисково-оценочных работах.

2. Установлено, что при проведении валового анализа ФВ методом ICP MS обнаруживаемые элементы поступают в вытяжку из разных источников: ФВ, структурных примесей и минеральных микроподключений. Определены критерии выявления источников элементов при анализе состава ФВ.

3. Получены новые данные о составе рудообразующих флюидов месторождения Дарасун: оценены концентрации макрокомпонентов (г/кг воды) — CO_2 40,3; CH_4 2,4; Cl 11,1; Na 9,5; K 0,9; Mg 0,15 и микрокомпонентов (мг/кг воды) — As 38,2—60,7; Li 0,9—9,8; В 142—314; Rb 1,4; Cs 0,3—0,4; Mo 0,6; Ge 0,8—2,5 и Tl 0,1—1,1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М., 1972.
2. Андрусенко Н.И., Хитаров Д.Н., Москалюк А.А. Особенности химического состава рудообразующих растворов на золоторудных месторождениях // Тр. ЦНИГРИ. 1974. Вып. 114. С. 39—50.
3. Игнатьева И.Б., Миронова О.Ф., Пацков Ю.Н. Методы изучения газовой фазы минералообразующих сред // Методы и аппаратура для исследования включений минералообразующих сред. М., 1980. С. 118—135.
4. Ишков Ю.М., Рейф Ф.Г. Лазерно-спектральный анализ включений рудоносных флюидов в минералах. Новосибирск, 1990.
5. Константинов М.М., Косовец Т.Н., Кряжев С.Г. и др. Строение и развитие золотоносных рудообразующих систем. Сер. Модели месторождений благородных и цветных металлов / Под ред. А.И. Кривцова. М., 2002.
6. Кряжев С.Г., Васютин Ю.В., Харрасов М.К. Методика валового анализа включений в кварце // Материалы XI Междунар. конференции по термобарогеохимии. Александров, 2003. С. 6—10.
7. Лаверов Н.П., Прокофьев В.Ю., Дистлер В.В. и др. Новые данные об условиях рудоотложения и составе рудообразующих флюидов золото-платинового месторождения Сухой Лог (Россия) // Докл. РАН. 2000. Т. 371. № 1. С. 88—92.
8. Малинин С.Д., Курковская Н.А. Исследование растворимости CO_2 в растворах при повышенных температурах и давлениях CO_2 // Геохимия. 1975. № 4. С. 547—550.
9. Миронова О.Ф., Савельева Н.И., Икорский С.В. и др. Сопоставление результатов валового анализа флюидных включений при разных методах извлечения газовой фазы // Геохимия. 1985. № 1. С. 111—117.
10. Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С., Зорина Л.Д. и др. Генетические особенности золото-сульфидного месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия) // Геология рудных месторождений. 2000. Т. 42. № 6. С. 526—548.
11. Прокофьев В.Ю., Спиридовон Э.М. Состав метаморфогенных флюидов и условия преобразования руд Кочкарского золоторудного месторождения (Урал) // Петрография на рубеже XXI века: Итоги и перспективы: Мат-лы Второго
- Работа выполнена за счет средств федерального бюджета (Государственный контракт № АТ-03-28/831) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 04-05-65119). Авторы благодарны Н.Н. Кривицкой за предоставленную для исследований уникальную пробу кварца.
- Всерос. петрогр. совещ. 27—30 июня 2000 г. Сыктывкар, 2000. С. 88—90.
12. Реддер Э. Флюидные включения в минералах: В 2 т. М., 1987.
13. Савельева Н.И., Наумов Г.Б. Особенности вскрытия флюидных включений для определения их состава методом водной вытяжки // Методы и аппаратура для исследования включений минералообразующих сред. М., 1980. С. 109—117.
14. Савельева Н.И., Прокофьев В.Ю., Долгоносов А.М. и др. Использование метода ионной хроматографии при изучении анионного состава растворов флюидных включений // Геохимия. 1988. № 3. С. 401—408.
15. Сущевская Т.М., Присягина Н.И., Старшинова Н.П. и др. Рудные и редкие элементы в рудообразующих (Sn, W) флюидах // Синтез минералов и методы их исследования. Т. 16. Геология месторождения пьезооптического и камне-самоцветного сырья. Александров, 2000. С. 337—343.
16. Хитаров Д.Н. Некоторые методические вопросы определения химического состава газово-жидких включений в минералах с помощью водных вытяжек // Минералогическая термометрия и барометрия. Т. 2. М., 1968. С. 76—80.
17. Хитаров Д.Н. Значение и современное состояние методов анализа валового состава жидкой фазы включений // Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М., 1982. С. 25—31.
18. Хитаров Д.Н., Сущевская Т.М. Анализ состава жидкой фазы включений в минералах гидротермального генезиса // Методы и аппаратура для исследования включений минералообразующих сред. М., 1980. С. 80—109.
19. Audetat A., Gunter D., Heinrich C.A. Magmatic-hydrothermal evolution in a fractionating granite: A microchemical study of the Sn—W—F-mineralized Mole Granite (Australia) // Geoch. et Cosmochim. Acta. 2000. Vol. 64. N 19. P. 3373—3393.
20. Baksheev I.A., Prokof'ev V.Yu., Ustinov V.I. Genesis of metasomatic rocks and mineralized veins at the Berezovskoe deposit, Central Urals: evidence from fluid inclusions and stable isotopes // Geochem. Intern. 2001. Vol. 39. Sup. 2. P. S129—S144.

Поступила в редакцию
22.11.2005