

УДК 549-13:543.544

Г.О. Кульчицька, Д.К. Возняк, С.С. Остапенко

ЗАКОНОМІРНОСТІ ЗМІНИ ВМІСТУ ТА РОЗПОДІЛУ ЛЕТКИХ КОМПОНЕНТІВ У МІНЕРАЛАХ

Гази і леткі рідини, що утримуються у відкритих і закритих порах, а також продукти дисоціації й конденсації гідроксильної, карбонатної та інших хімічних груп у мінералі формують газопіролітичний спектр даного мінералу, що утворився за певних термодинамічних умов. Спектр характеризує динаміку виділення дискретних порцій легких компонентів з підвищенням температури — від адсорбованих газів до хімічно зв'язаних груп, залежно від сили їх утримування в мінералі. Найпоширеніші серед них — H_2 , H_2O , CO , CO_2 і CH_4 . Всі частини спектра взаємопов'язані. Флюїдні компоненти включень — це лише один із фрагментів цілісного газопіролітичного спектра. Спектри для мінеральних парагенезисів більш інформативні, ніж для окремих мінералів. Порівняння кількох тисяч спектрів мінералів і мінеральних парагенезисів дозволило виявити головні закономірності зміни спектрів залежно від умов мінералоутворення.

E-mail: kulchec@ukr.net

Вступ. Однією з ключових проблем геології є проблема флюїдного режиму мінералоутворення, інформацію щодо якого надають леткі компоненти мінералів. Бурхливий розвиток вчення про флюїдні включення (термобарогеохімії) у другій половині минулого сторіччя супроводжувався пильною увагою не лише до термобаричних характеристик законсервованих у включеннях флюїдів, а й до їхніх газохімічних показників. Домінували дослідження валового вмісту летких компонентів у мінералах, вилучених тим чи іншим способом (розчавлюванням, подрібненням, нагріванням), здійснені за допомогою різних методів (волюмометричного, мас-спектрометричного, газохроматографічного). Найбільші центри досліджень на терені колишнього Радянського Союзу існували у Львові (В. Калюжний та його учні), Москві (О. Міронова, Д. Хітаров), Іркутську (Ф. Летніков). Лабораторії вели пошук методик, які б сприяли найменшому спотворенню істинного вмісту флюїдних включень [2, 9]. Тому пропозиція [1, 8] збіль-

шити температуру вилучення летких компонентів до 700, а то й до 1000 °С на загал була сприйнята негативно. Оптимальною для термічного способу вилучення вважали температуру масового розтріскування флюїдних включень у даному мінералі (від 200 до 500 °С), яку визначали на підставі декрептограм або за теоретичною межею міцності мінералу на розрив. Через те, що методики відрізнялися одна від одної, порівнювати дані щодо вмісту флюїдних компонентів у мінералах було неможливим.

Запропонована нами **методика дослідження** складу летких компонентів мінералів, вилучених термічним способом, не обмежує температуру піролізу, але максимального значення досягають не відразу: підвищують температуру поступово, аналізуючи склад продуктів піролізу через рівні проміжки температури. Методика створена на базі оригінальної піролітичної газохроматографічної установки [4], особливість якої дозволяє з однієї наважки на одному сорбенті визначати майже всі найпоширеніші леткі компоненти мінералів. При цьому термічна взаємодія між ними зводиться до мінімуму.

© Г.О. Кульчицька, Д.К. Возняк,
С.С. Остапенко, 2009

Переслідувалась **мета** дослідити всі леткі компоненти мінералів, встановити місце флюїдів із включень серед них і порівняти мінерали між собою за вмістом і розміщенням летких компонентів.

Результати дослідження. Внаслідок дослідження отримано своєрідні спектри мінералів, названі газопіролітичними, що містять дані про динаміку виділення з мінералу дискретних порцій двох десятків сполук Гідрогену, Нітрогену, Карбону, Сульфуру і Оксигену залежно від температури нагрівання (рис. 1). Вміст більшості летких сполук у мінералі зазвичай нижчий за поріг чутливості приладу і лише в окремих випадках та за певної температури піролізу перевищує його. Лише шість сполук — H_2O , H_2 , CO_2 , CO , CH_4 і N_2 — прилад фіксує під час піролізу будь-якого мінералу, а чотири з них — H_2 , H_2O , CO і CO_2 — безперервно майже у всіх проміжках від низьких до високих значень температури. Тому для порівняння мінералів і мінеральних комплексів та виявлення закономірностей зміни складу і вмісту летких компонентів від умов утворення мінералів використано чотирикомпонентні газопіролітичні спектри, в окремих випадках — п'ятикомпонентні (з CH_4).

В процесі кристалізації леткі елементи, так само як будь-які інші, нерівномірно розподіляються між мінералами. Тому спектри для окремих мінералів парагенетичної асоціації помітно відрізняються за вмістом летких компонентів, хоча конфігурація відповідних кривих на спектрах на загал зберігається. Якщо бути точним, то практично неможливо підготувати для аналізу окремих мінералів: завжди у пробу потраплятимуть вrostки і

включення інших мінералів, від яких дослідник позбавляється чисто суб'єктивно. Мінеральні парагенезиси, що утворилися в однакових умовах, навпаки, характеризуються спектрами подібної конфігурації, хоча кількісні характеристики для кожного з компонентів різні. Спектри для мінеральних парагенезисів точніше відображають співвідношення летких компонентів у середовищі мінералоутворення, тому вони інформативніші за такі для окремих мінералів.

Створений банк даних, який налічує кілька тисяч аналізів, свідчить, що вміст летких компонентів у мінеральних парагенезисах коливається у порівняно вузьких межах. Для статистичної обробки задіяні результати понад 600 аналізів, виконаних за єдиною методикою. Спектри записані в ідентичних умовах для фракції $-0,5 +1$ мм. До колекції ввійшли зразки осадових, гідротермальних, метаморфічних і магматичних порід, відібрані на території колишнього Радянського Союзу і за його межами. Більша частина зразків характеризує геологічні утворення Українського щита та його обрамлення. Це рудні й безрудні кварцові жили, камерні й рідкіснометальні пегматити, сієніти, граніти й карбонатити, базальти, зелені сланці, пісковики, глини тощо. Колекція представляє 40 мінеральних комплексів різного генезису і умов утворення і, на наш погляд, достатньо повно відображає розмаїття мінерального світу, основу якого складають силікатні мінерали. На діаграму (рис. 2) винесені середні значення для кожного з мінеральних комплексів, розраховані за сумарним вмістом леткого компонента в продуктах піролізу (від 50 до 1050 °C). Комплекси оха-

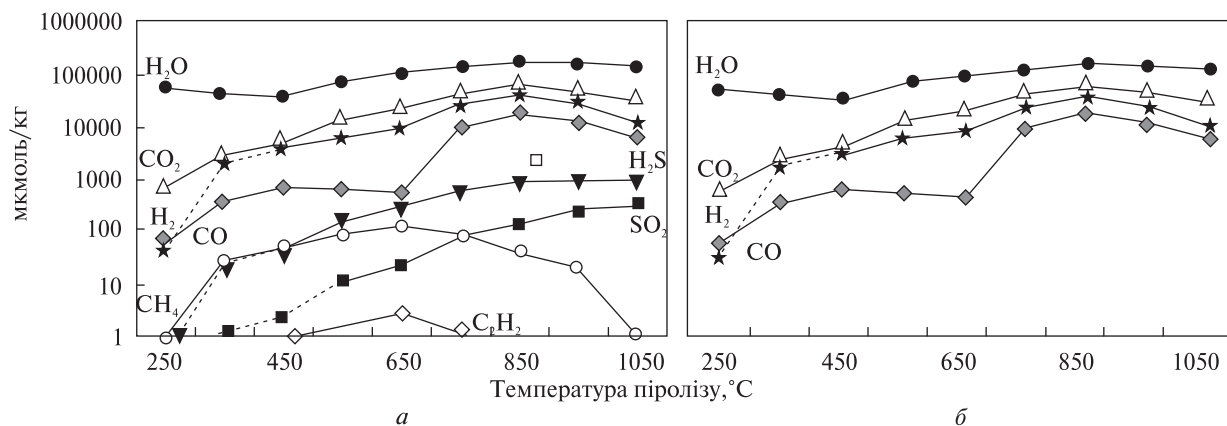


Рис. 1. Багатокомпонентний (а) і чотирикомпонентний (б) газопіролітичні спектри мінералу

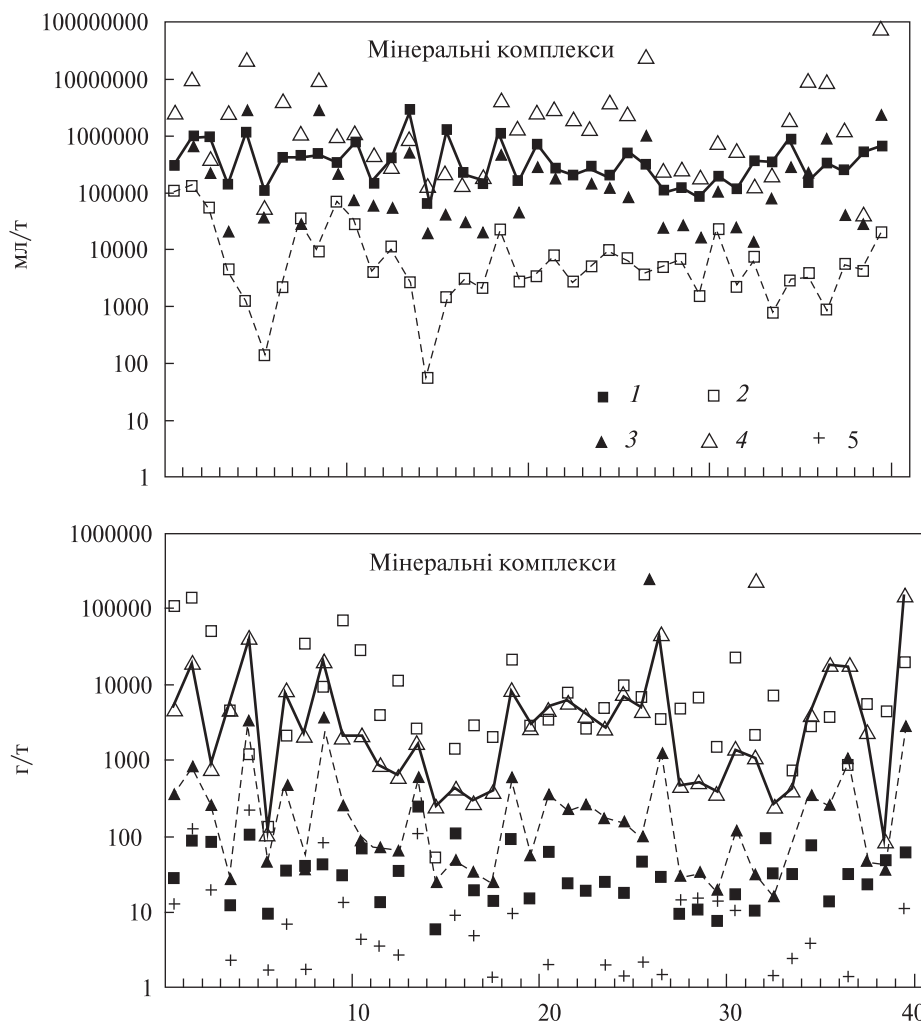


Рис. 2. Коливання вмісту летких сполук у продуктах піролізу мінералів. Осадові (1–5), гідротермальні (6–9), ефузивні (10), дайкові (11–13), пегматитові (14–18), магматичні (19–35) і метаморфогенні (36–40) мінеральні комплекси. 1 – H_2 , 2 – H_2O , 3 – CO , 4 – CO_2 , 5 – CH_4

рактизовані нерівномірно — від кількох зразків до кількох десятків, але стандартне відхилення кожного з компонентів від середнього значення у межах комплексу не перевищує 100 %. Для стійких парагенетичних мінеральних асоціацій (осадових, метаморфогенних чи вивержених порід) стандартне відхилення значення вмісту H_2 , H_2O , CO і CO_2 зазвичай коливається на рівні 50–100 %. Лише тоді, коли аналізували окремі мінерали комплексу або крайні диференціати порід, стандартне відхилення досягало 300 %.

Якщо порівнювати утворені леткі сполуки за об'ємом (приведеним до нормальних умов), то у продуктах піролізу мінералів будь-якого генезису домінують CO_2 і H_2 , найменше у газовій суміші H_2O і CH_4 . За масою переважають H_2O і CO_2 , а H_2 не поступається масою

лише CH_4 . У молярних одиницях також найбільше H_2O . Оскільки у будові молекул газу задіяна різна кількість атомів леткого елемента, то для розрахунку кількості речовини доцільніше використовувати як формульну одиницю атоми Гідрогену і Карбону, а не молекули їхніх сполук. Такий перерахунок показує (рис. 3), що у мінералах найбільше атомів Гідрогену, які зв'язуються з Оксигеном у вигляді H_2O . Найменша кількість атомів задіяна на утворення відновних сполук типу CO і CH_4 , що цілком зрозуміло, оскільки сильно відновні умови мінералоутворення трапляються не так часто. Утворення H_2 , який також належить до відновних газів, відбувається частіше. На побудову молекул водню витрачається майже така сама кількість атомів Гідрогену, як атомів Карбону на побудову CO_2 .

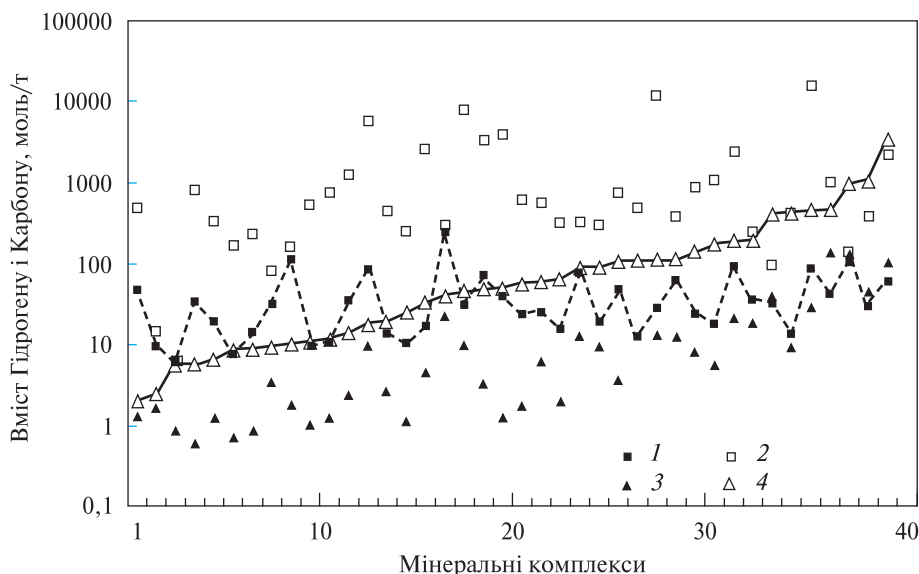


Рис. 3. Коливання вмісту летких сполук у продуктах піролізу мінералів. Мінеральні комплекси розташовані в порядку збільшення кількості CO_2 . 1 — H_2 , 2 — H_2O , 3 — CO , 4 — CO_2

І лише в дуже карбонатизованих породах ця пропорція порушується. Розміщення точок на рис. 3 відображає загальну тенденцію будови спектрів, на яких криві виділення H_2O і CO займають крайні положення, а зближені криві H_2 і CO_2 , розміщені між ними, перетинаються або паралельні (рис. 1, б), іноді навіть суміщені.

Загальна маса піролітичного газу, утвореного за температури 50–1050 °С, не дозволяє виявити залежність вмісту летких компонентів у мінералах від умов утворення мінерального парагенезису. Хіба що мінерали осадових комплексів дещо багатші на H_2O , ніж інші. Для всіх мінеральних комплексів фіксується той самий порядок коливань вмісту летких компонентів. Найменші коливання вмісту властиві H_2 , його величина змінюється трохи більше ніж на десятковий порядок, якщо не брати до уваги бітуми та подібні до них утворення. Для CO і CH_4 значення змінюються у межах двох, для H_2O і CO_2 — трьох порядків. У бітумоїдах кількість відновних газів, особливо CH_4 і H_2 , зростає на декілька порядків на тлі помірних значень CO_2 і H_2O . Максимальний вміст H_2O , близько 20 % від маси зразка (200 000 г/т), зафіксований у синтетичних і деяких природних силікагелях, хоча в довідниках наведено більше значення. Отримані максимальні величини для CO_2 , близько 5 % від маси проби, обмежені особли-

востями даної методики, яка за високого вмісту CO_2 у мінералі не дозволяє визначати інші леткі сполуки. У випадку кальцитової чи магнезитової породи це число буде на порядок більшим, тобто коливання значення вмісту CO_2 є найбільшими і сягають чотирьох порядків. Вміст CH_4 у силікатних породах дуже рідко перевищує 100 г/т.

Колівання кількості виділення летких сполук в межах конкретного температурного інтервалу дещо більші порівняно з тими, що спостерігаються для загальної їх суми, хоча розташування на діаграмі кривих, що відображають середні значення поінтервального виділення H_2 і CO для кожного з комплексів, досить компактне (рис. 4). Лише керити й антраксоліти займають на діаграмі чітко відокремлене положення (пунктирна лінія). Розсіювання кривих H_2O і CO_2 набагато сильніше, що підкреслює більшу залежність цих летких сполук від зміни термодинамічних параметрів. Важливо, що спостерігається різна направленість ліній аж до протилежної. Як показують жирні штрихові лінії на діаграмі, для одних комплексів збільшення кількості CO_2 відбувається з підвищенням температури піролізу, для інших — зі зниженням. Ще інші лінії свідчать про рівномірне виділення CO_2 зі зміною температури. З діаграми видно, що визначення вмісту CO_2 в одному температурному діапазоні, навіть дуже широкому, не

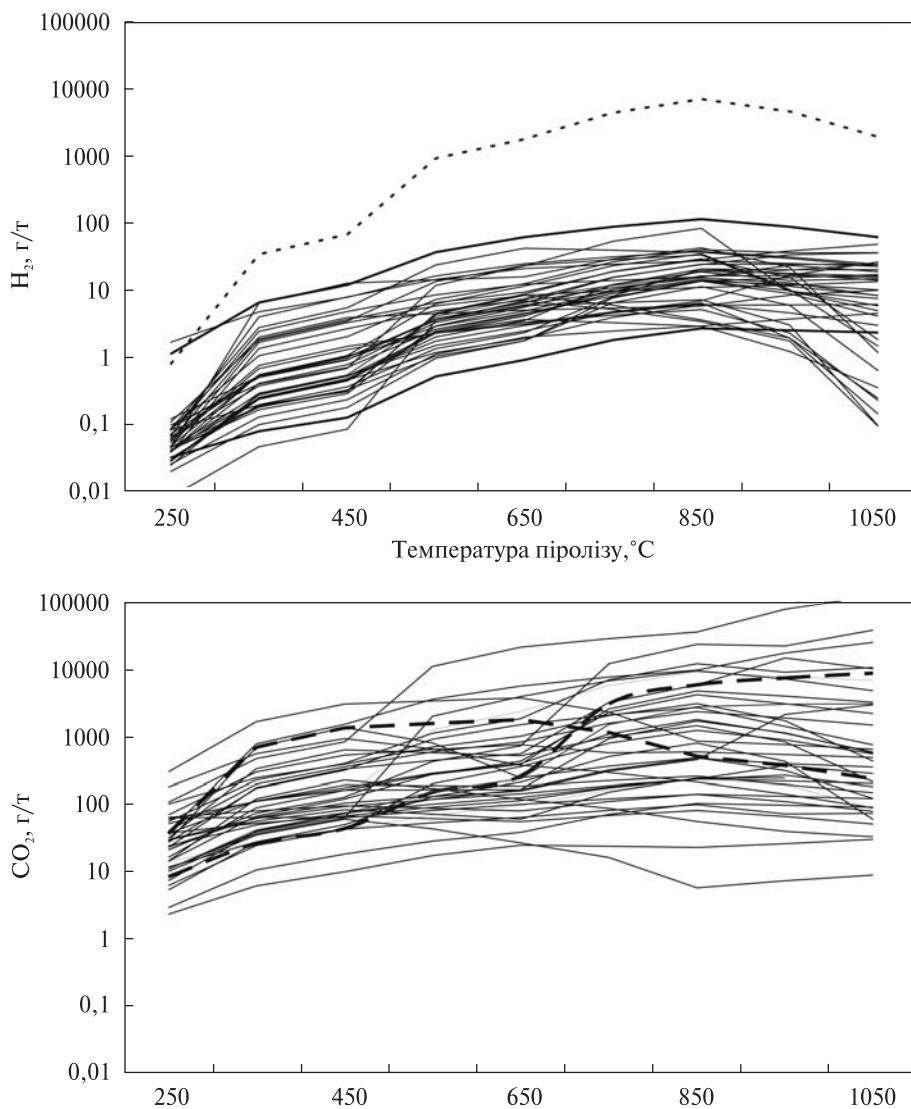


Рис. 4. Криві вмісту H_2 і CO_2 , які характеризують середній хід виділення цих компонентів під час нагрівання кожного з 40 мінеральних комплексів

відображає складності тих процесів, які керують входженням летких компонентів у мінерал, і не може бути використаним для їх порівняння. Ще складніша поведінка води. Максимум виділення води, так само як CO_2 , в одних мінеральних комплексах спостерігається за низької температури, в інших за високої, що пов'язано з неоднаковим її знаходженням у мінералах, з різними джерелами води.

Відповідно до виявлених джерел [5, 7], ліва, низькотемпературна, частина спектра характеризує молекулярні гази, що виділяються з відкритих (адсорбовані гази) і закритих (флюїдні включення) пор, якщо такі існують всередині мінеральних індивідів або між ними. Температура виділення адсорбованих газів не перевищує $250\text{ }^\circ\text{C}$, максимум виділення флюїдів

із включень зазвичай припадає на $450\text{ }^\circ\text{C}$. Права, високотемпературна ($>650\text{ }^\circ\text{C}$), частина спектра ілюструє динаміку виділення продуктів дисоціації і конденсації хімічних груп, до складу яких входять леткі елементи. Центральна частина спектра (між 450 і $650\text{ }^\circ\text{C}$) формується одночасно із двох джерел. З одного боку, це мікроскопічні флюїдні включення, розмір яких наближається до кількох молекул, з іншого — точкові дефекти у вигляді окремих атомів летких елементів, хімічно зв'язаних з мінералом. Сила взаємодії молекул зі стінками мікрочлукнення настільки велика, що вони уподібнюються за властивостями до точкових дефектів.

На рис. 5 показано спектр віртуального мінералу з флюїдними включеннями, в якому близько $450\text{ }^\circ\text{C}$ виражений чіткий максимум

виділення H_2O , CO_2 і CH_4 . Реальний мінерал аналогічного складу не траплявся. Лише наявність подібного максимуму дозволяє припускати, що виділення відповідних сполук пов'язане з флюїдними включеннями. Якщо такий максимум відсутній, питання про наявність включень цього флюїду у мінералі залишається відкритим. Вигляд спектра дозволяє оцінити частку компонентів флюїдних включень на тлі газоподібних надходжень з інших джерел, чого не можна зробити, коли отримані дані обмежені одним температурним інтервалом, нехай саме тим, у якому декрепітують флюїдні включення. Лише окремі мінеральні індивіди, насамперед кварц, мають властивість утримувати у включеннях сильно стиснені гази, звільнення яких за відповідної температури формує чіткі максимуми в спектрах. Зазвичай криві виділення H_2O , CO_2 і CH_4 на цьому температурному відрізку субгоризонтальні або нахилені донизу, що свідчить про вкрай малу частку газів, законсервованих у включеннях.

Ймовірність збереження цілісності включень вище 650°C стрімко падає. Права частина спектра формується виключно за рахунок хімічних груп з леткими елементами, які входять до складу дефектів у мінералі — від точкових до тримірних, або є компонентами його структури. Поверхня зерен чи уламків мінералу з такої точки зору також належить до площинних дефектів. Найпоширенішими у мінеральному царстві є дві хімічні групи: OH^- і CO_3^- — гідроксильна і карбонатна. Вони, відповідно, є головним джерелом H_2O і H_2 та CO_2 і CO у продуктах піролізу мінералів, що ілюструють спектри. У правій частині багатьох спектрів криві виділення H_2 і H_2O паралельні, що, вочевидь, є наслідком десорбції OH -груп як спільного джерела Гідрогену (рис. 6). Це саме можна відзначити для пари CO_2 — CO , що утворюється за рахунок карбонатних груп. Корелятивний зв'язок між CO_2 і CO підкреслюють графіки на рис. 2 і 3, між H_2O і H_2 він проявлений слабше. Якщо у правій частині спектра вказані пари кривих синхронно ускладнені максимумом, то це ознака того, що біля одного з катіонів утримується найбільше хімічних груп. За температурою такого максимуму можна визначити цей катіон. У центральній і лівій частинах спектра окрім продуктів розкладання OH - і CO_3 -груп відображаються продукти розкладання органічних, карбо-

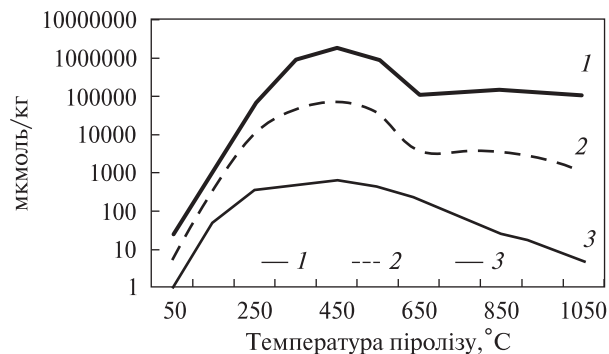


Рис. 5. Газопіролітичний спектр віртуального мінералу з включеннями H_2O , CO_2 і CH_4 . Спектр скомбіновано за результатами піролізу трьох різних мінералів. 1 — H_2O , 2 — CO_2 , 3 — CH_4

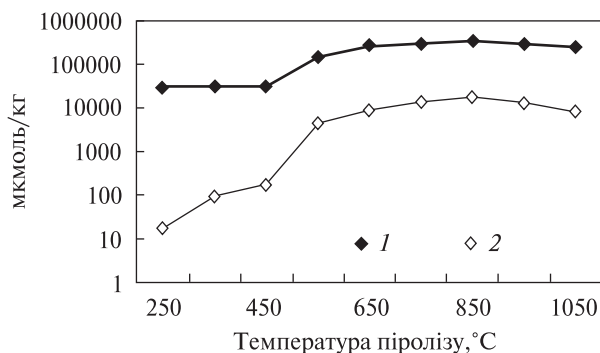


Рис. 6. Синхронна поведінка кривих H_2O (1) і H_2 (2) у високотемпературній частині спектра як наслідок десорбції гідроксильних груп

кисильних і гідрокарбонатних груп та молекулярні гази, на тлі яких внесок OH - і CO_3 -груп нівелюється.

Всі частини спектра взаємопов'язані, що підтверджує плавна зміна кривих у спектрах. Про тісний зв'язок між флюїдами включень і хімічними групами у мінералі наголошувалось раніше [7, 8]. Проведені дослід з бентонітовою глиною показали, що спостерігається також зв'язок між хімічними групами і адсорбованими газами. Просушування глини за температури 150°C , що супроводжується видаленням адсорбованої води, призводить до помітних змін у високотемпературній частині спектра — змінюється кількість H_2O , CO_2 і H_2 . Сукупність фізичних (відкритої і закритої пористості) та хімічних (катіонного і аніонного складу) властивостей визначає тип газопіролітичного спектра даного мінералу.

На підставі результатів зіставлення даних щодо різноманітних мінералів раніше зроблено висновок, що на рівні з іншими ознаками

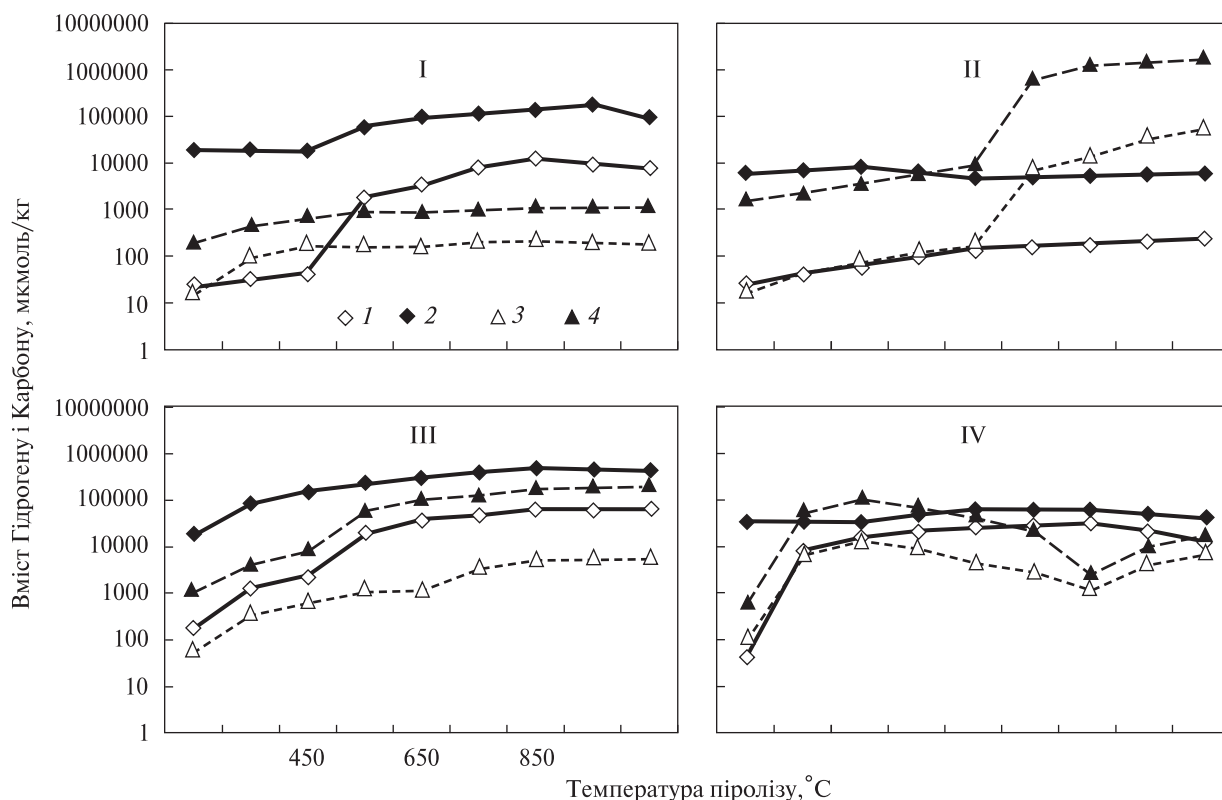


Рис. 7. Найпоширеніші типи газопіролітичних спектрів мінеральних асоціацій. 1 — H_2 , 2 — H_2O , 3 — CO , 4 — CO_2

газопіролітичний спектр належить до розряду типоморфних [6]. Він характеризує мінерал певного складу, який утворився в певних умовах, бо леткі домішки найбільш чутливо реагують на зміну фізико-хімічних параметрів середовища мінералоутворення. Спектри того самого мінерального виду, але утвореного в різних умовах, помітно відрізняються. Для карбонатів оригінальність спектра підкреслюють сполуки Гідрогену, для гідроксидів — сполуки Карбону. Так само відрізняються спектри постійних мінеральних асоціацій, тобто однотипних гірських порід.

Створений банк даних дозволив звести все різноманіття газопіролітичних спектрів мінералів, порід і руд до кількох найпоширеніших типів (рис. 7). Тип I характеризується горизонтальним розміщенням кривих CO_2 і CO , тоді як криві H_2 і H_2O розташовані під кутом до осі абсцис. H_2O , як правило, домінує над CO_2 . Цей тип зафіксований для поверхневих і малоглибинних геологічних утворень — жил, дайок і навіть для деяких гранітних масивів. Тип II, навпаки, характеризується майже горизонтальним розміщенням кривих H_2 і H_2O , тоді як криві CO_2 і CO носять січний характер.

Для всіх карбонатонесних порід — від гідротермальних карбонатних жил до карбонатитів, отримано такий тип спектра. До проміжного між двома першими можна зачислити тип III — всі криві нахилені до осі абсцис. Його особливість полягає ще у тому, що криві CO_2 і H_2 паралельні між собою або близькі до цього. Породи інтрузивних масивів Українського щита — від кислих до лужних, найчастіше характеризує III тип спектра. Для багатьох пегматоїдних і пегматитових утворень спостерігається IV тип спектра. Він вирізняється високим вмістом H_2 , що зберігається у правій і лівій частинах спектра. Для цього типу також характерне збільшення частки CO_2 у лівій частині спектра.

Попри відмінності, пов'язані зі складом мінералів, спостерігаються певні закономірності зміни типу спектра залежно від умов формування мінерального парагенезису. Завдання полягає у тому, щоб описати ці закономірності за допомогою геологічних термінів, тобто пов'язати форму кривих на графіках зі змінами параметрів мінералоутворення.

П'ять чинників середовища мінералоутворення визначають кількість і розміщення лет-

ких сполук у мінералі: температура, тиск літостатичний, тиск гідростатичний (флюїдний), активність іонів Гідрогену (кислотність) і активність іонів Оксигену (ступінь окиснення). На жаль, вміст і розміщення летких компонентів у мінералах прямо не корелюють з геологічними чинниками. Криві виділення летких сполук з мінералу фіксують лише перевищення впливу одних чинників над іншими, дія яких зазвичай різнонаправлена: якщо дія температури сприяє зменшенню кількості летких компонентів, то дія тиску направлена протилежно — на їх зв'язування в мінералі. Однак ті чи інші сполуки летких елементів порізногому реагують на зміну термодинамічних параметрів, через що можливе часткове розмежування їхнього впливу.

Порівняння численних спектрограм, отриманих для окремих мінералів та їх парагенетичних асоціацій, сформованих у різних геологічних умовах, зіставлення їх з даними мінералогічних і термобарометричних досліджень дозволили зробити висновок, що форма кривих у спектрах найпомітніше залежить: кривої H_2O — від температури і літостатичного тиску, кривої CO_2 — від температури, літостатичного і флюїдного тиску, кривої H_2 — від кислотності і флюїдного тиску, кривої CO — від ступеня окиснення і флюїдного тиску. Температура найпомітніше впливає на хімічно зв'язані леткі компоненти, що призводить до змін у правій частині спектра. Тиск більше впливає на молекулярні гази, що виявляється у лівій частині спектра. Температура впливає на загальну кількість леткої сполуки, тобто на положення відповідної кривої на діаграмі, тиск визначає її нахил на діаграмі. Перехід хімічно зв'язаних летких компонентів у молекулярні сполуки за умов високої температури і перехід молекулярних газів у хімічні групи за умов високого тиску відображається в спектрах як збільшення кількості летких компонентів, відповідно, то у лівій, то у правій їх частинах.

Залежність вмісту води в мінеральному комплексі від літостатичного тиску чітко виявляється, якщо температура формування комплексу невисока. Глибокий мінімум у лівій частині спектра корелює з величиною літостатичного навантаження (рис. 8). Це пов'язано зі зменшенням пористості порід і, відповідно, кількості води, що утримується у відкритих і закритих порах. Зі збільшенням температури формування порід мінімум розширяється, за-

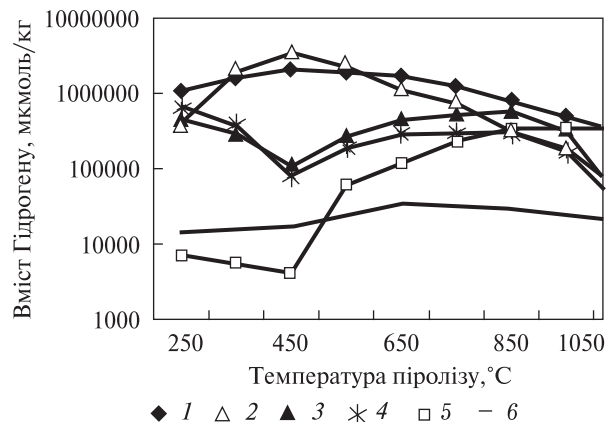


Рис. 8. Зміна форми кривих Гідрогену в H_2O в спектрах різних порід: 1 — глина бентонітова, 2 — перліт, 3 — сланець аргілітовий, 4 — базальт протерозойський, 5 — сланець хлоритовий, 6 — граніт протерозойський

хоплюючи центральну частину спектра. У спектрах високотемпературних утворень мінімум нівелюється, крива H_2O вирівнюється, займаючи при цьому на діаграмі крайнє нижнє положення, відображаючи рівновагу впливу на вміст H_2O у породі, яка встановилась між температурою й тиском (рис. 8, крива 6). Якщо тиск підпорядковується дії температури, то сконденсована вода гідроксилів переміщується у пори мінералу, що проявляється в спектрі через відповідний максимум у лівій частині (рис. 8, крива 2). Вплив флюїдного тиску на форму кривої H_2O не так помітний, оскільки закриті чи відкриті пори на поведінці води мало відбиваються.

CO_2 як неполярний газ не може утримуватися у відкритих порах. За аналогічних умов (коли величина літостатичного тиску поступається дії температури) подібний максимум на кривій CO_2 буде лише тоді, коли пори закриті, тобто збереглися флюїдні включення. Якщо пори відкриті, кількість CO_2 у мінералі урівноважена флюїдним тиском і піролітичне утворення CO_2 відбувається без максимумів і мінімумів. Відповідна крива в спектрах паралельна осі абсцис. За умови переважання впливу тиску над температурою на кривій виділення CO_2 також фіксується мінімум у лівій частині спектра, який порівняно з кривою H_2O зміщений в інтервал 50—250 °C (в область відкритих пор), так що присутнє тільки одне плече мінімуму. На спектрограмі це виглядає як нахилення кривої CO_2 до осі абсцис справа наліво.

Вміст H_2 і CO у піролітичній суміші залежить від температури утворення мінералу опо-

середковано, через кількість збережених за даної температури ОН- і CO_3 -груп. За рівнозначного їх поширення утворення H_2 і CO в продуктах піролізу буде залежати від характеру дисоціації цих груп. Про існування ОН-груп з кислотними і основними властивостями повідомлялося раніше [3, 7]. Водню утворюється тим більше, чим кисліший характер ОН-груп. Для утворення CO має значення надлишок чи нестача Оксигену в мінералі. Це залежить не лише від фугітивності кисню (f_{O_2}), а також від f_{CO_2} і $f_{\text{H}_2\text{O}}$ у середовищі мінералоутворення. Мінерал, що утворився у відновних умовах, генерує більше CO з карбонатних груп. Окрім того, його джерелом навіть у силікатних мінералах можуть бути інші групи (карбоксильна, органічна тощо), які домінують в органічних мінералах і слугують головним джерелом H_2 і CO в продуктах піролізу цих мінералів.

Висновки. Леткі компоненти мінералів — це не лише газ і рідина із включень. Під час нагрівання мінералів у піролізний газ надходять леткі сполуки з різних джерел, що утримуються там з різною силою. Оцінити внесок кожного із джерел дозволяє запропонована методика ступінчастого опробування піролізної суміші. Дискретні порції газів, що виділяються поступово під час збільшення температури, формують газопіролітичний спектр мінералу як типоморфну ознаку певного мінерального виду, що утворився в певних термодинамічних умовах. Спектр кожного мі-

нералу містить як мінімум чотири криві лінії, що характеризують динаміку виділення H_2 , H_2O , CO і CO_2 . У лівій, низькотемпературній, частині спектра відображено внесок молекулярних газів, що утримуються у відкритих і закритих порах мінералу, високотемпературна частина ($>650^\circ\text{C}$) формується з продуктів дисоціації і конденсації хімічних груп, домінантна роль серед яких належить гідроксильним і карбонатним групам. Обидві частини спектра взаємопов'язані як органічне ціле.

Леткі компоненти нерівномірно розподіляються між парагенетичними мінералами, тому для реконструкції флюїдного режиму мінералоутворення доцільніше використовувати дані для мінеральних парагенезисів, а не окремих мінералів. Зіставлення даних дозволило зробити висновок, що на характер кривих, отриманих внаслідок ступінчастого піролізу, найпомітніше впливають такі чинники мінералоутворення: для H_2O — температура і літостатичний тиск, для CO_2 — температура, літостатичний і флюїдний тиск, для H_2 — кислотність і флюїдний тиск, для CO — ступінь окиснення і флюїдний тиск. Температура впливає на хімічно зв'язані леткі компоненти, від неї залежить будова високотемпературної частини спектра, тиск більше впливає на молекулярні гази, які представляє низькотемпературна частина спектра. Наступне завдання полягає у тому, щоб інтегрувати складові цього процесу.

1. Калініченко А.М., Пасальська Л.Ф., Прошко В.Я., Матяш І.В. Флюїдні включення у кварці за даними ПМР і газової хроматографії // Доп. АН УРСР. Сер. Б. — 1985. — № 4. — С. 23—26.
2. Калюжний В.А., Сворень І.М. Основы рационального применения методов анализа газовых компонентов флюидных включений (проблема определения водорода) // Минерал. сб. Львов. ун-та. — 1979. — № 33, вып. 1. — С. 35—41.
3. Кульчицкая А.А. Дифференциация кремнезема и летучие компоненты // Кварц. Кремнезем: Материалы Междунар. сем. (Сыктывкар, Республика Коми, Россия, 21—24 июня 2004 г.). — Сыктывкар: Геопринт, 2004. — С. 68—70.
4. Кульчицкая А.А., Возняк Д.К., Галабурда Ю.А., Павлишин В.И. Некоторые результаты высокотемпературной пиролитической газовой хроматографии минералов пегматитов // Минерал. журн. — 1992. — 14, № 6. — С. 88—99.
5. Кульчицкая А.А., Возняк Д.К., Павлишин В.И., Галабурда Ю.А. Природа газов в продуктах пироллиза силикатов // Минералогические музеи. Материалы IV Междунар. симп. по истории минералогии и минералогических музеев, геммологии, кристаллохимии и кристаллогенезиса. — СПб. : Изд-во Санкт-Петербург. ун-та, 2002. — С. 228—229.
6. Кульчицкая Г., Возняк Д. Піроліз мінералів // Мінерал. зб. Львів. ун-ту. — 2004. — № 54, вип. 2. — С. 87—93.
7. Кульчицкая Г.О., Возняк Д.К. Леткі компоненти мінералів як індикатори умов мінералоутворення // Мінерал. журн. — 2005. — 27, № 2. — С. 86—92.
8. Летников Ф.А., Шкарупа Т.А. Методическое руководство по хроматографическому анализу воды и газов в горных породах и минералах. — Иркутск, 1977. — 25 с.
9. Миронова О.Ф., Салазкин А.Н. Источники ошибок при деструктивном газовом анализе флюидных включений и пути их преодоления // Геохимия. — 1993. — № 5. — С. 697—709.

РЕЗЮМЕ. Газы и летучие жидкости, которые содержатся в открытых и закрытых порах, а также продукты диссоциации и конденсации гидроксильной, карбонатной и других химических групп в минерале формируют газопиролитический спектр данного минерала, который образовался в определенных термодинамических условиях. Спектр характеризует динамику выделения дискретных порций газообразных веществ по мере повышения температуры — от адсорбированных газов до химически связанных групп в зависимости от силы, с которой они удерживаются в минерале. Самые распространенные из них — H_2 , H_2O , CO , CO_2 и CH_4 — обнаруживаются в продуктах пиролиза любого минерала. Все части спектра взаимосвязаны. Полученные спектры позволяют кроме общего содержания летучих компонентов в минерале определить вклад каждого из источников газообразных соединений. Спектры минеральных парагенезисов более информативны, чем таковые отдельных минералов. Статистически обработано 600 спектров минеральных парагенезисов, отражающих разнообразие минерального мира. Содержание самых распространенных летучих компонентов в продуктах пиролиза силикатных минералов составляет от 10—1000 г/т для H_2 и CO до 100—100 000 г/т для H_2O и CO_2 . Содержание CH_4 не превышает 100 г/т. Сравнительный анализ нескольких тысяч газопиролитических спектров с данными минералогического и термобарического исследований позволил установить некоторые закономерности изменения состава продуктов пиролиза в температурных интервалах в связи с условиями минералообразования.

SUMMARY. Gases and volatile liquids retained in open and closed pores along with products of dissociation and condensation of chemical groups in a mineral form gas pyrolytic spectrum. The gas pyrolytic spectrum is a typomorphic attribute of the mineral, crystallized in certain thermodynamic conditions. The spectrum defines the dynamics of discrete portions of volatile component emission with temperature increase, depending on the force of their retention in the mineral. The most prevailing components are H_2 , H_2O , CO , CO_2 and CH_4 . All parts of the spectrum are organic. Fluid components of inclusions are only some fragments of the integral gas pyrolytic spectrum. Spectrums of mineral paragenesis are more informative than those of separate minerals. Statistical analysis of 600 spectrums of different minerals and mineral paragenesis demonstrated that the content of the most prevailing volatile components in the products of pyrolysis of silicate minerals makes from 10 to 1000 g/t for H_2 and CO , from 100 to 100 000 g/t for H_2O and CO_2 . Content of CH_4 does not exceed 100 g/t. A comparative analysis of several thousands of gas pyrolytic spectrums with mineralogical and thermobaric research data enabled to determine some regular change of pyrolysis products' composition with conditions of mineral formation.