

Úvod do studia plynokapalných inkluzí

J. Zachariáš



2000

**Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů
UK PŘF – Praha**

OBSAH:

<u>1.</u>	<u>ÚVOD</u>	3
<u>2.</u>	<u>Metodický postup studia plynokapalných inkluzí</u>	4
<u>3.</u>	<u>Výskyt inkluzí v přírodních materiálech</u>	4
<u>4.</u>	<u>Klasifikace inkluzí</u>	5
<u>5.</u>	<u>Morfologie inkluzí</u>	9
<u>5.1</u>	<u>Zachycení (vznik) a růst inkluzí</u>	9
<u>5.2</u>	<u>Necking down</u>	10
<u>5.3</u>	<u>Stupeň zaplnění</u>	11
<u>6.</u>	<u>Aparatura</u>	14
<u>6.1</u>	<u>mikrotermometrický stolek</u>	14
<u>6.2</u>	<u>mikroskop</u>	14
<u>6.3</u>	<u>destičky</u>	14
<u>7.</u>	<u>Základy mikrotermometrie</u>	14
<u>7.1</u>	<u>Vodné roztoky (bez přítomnosti plynů typu CO₂, N₂, CH₄, ...)</u>	15
7.1.1	Fázové vztahy za nízkých teplot (kryometrie)	15
7.1.1.1	H ₂ O–NaCl	15
7.1.1.2	H ₂ O–NaCl–CaCl ₂	18
7.1.1.3	Stručné shrnutí a praktické rady	19
7.1.2	Fázové změny za vyšších teplot (homogenizace)	21
7.1.2.1	homogenizace plynné a kapalně fáze	21
7.1.2.2	homogenizace inkluzí obsahujících plynnou, kapalnou a pevnou fázi	23
7.1.2.3	Salinita inkluzí s dvěma dceřinými minerály (H ₂ O–NaCl–KCl systém)	25
<u>7.2</u>	<u>Bezvodý systém CO₂ ± CH₄ – N₂</u>	26
7.2.1	jednosložková soustava – čistý CO ₂	26
7.2.2	Další jednosložkové soustavy – CH ₄ , N ₂ , aj.	27
7.2.3	Binární soustavy CO ₂ – CH ₄ a CO ₂ – N ₂	28
7.2.4	ternární soustava CO ₂ – CH ₄ – N ₂	30
<u>7.3</u>	<u>Binární H₂O – CO₂ a vícesložkový H₂O – CO₂ – NaCl (± CH₄ – N₂) systém</u>	30
7.3.1	Mikrotermometrická měření	31
7.3.2	Určování salinity	33
<u>8.</u>	<u>Presentace mikrotermometrických dat</u>	34
<u>9.</u>	<u>Interpretace mikrotermometrických dat</u>	35
<u>9.1</u>	<u>Výpočet isochor</u>	35
<u>9.2</u>	<u>Odhad PT podmínek zachycení inkluzí a vzniku minerálů</u>	36
<u>9.3</u>	<u>Interpretace vývojových trendů na diagramech typu Th x salinita (T_m)</u>	37
<u>9.4</u>	<u>Interpretace inkluzí zachycených v prostředí heterogenního fluida</u>	38
<u>9.5</u>	<u>Litostatický vs. Hydrostatický režim, přepočet tlaku fluid na paleohloubku</u>	40
<u>10.</u>	<u>Seznam citované a doporučené literatury</u>	42
<u>11.</u>	<u>Seznam použitých symbolů a zkratk</u>	44

1. ÚVOD

Inkluze (uzavřenina) reprezentuje část krystalu, která z hlediska látkového neodpovídá jeho zákonité struktuře, je během růstu či rekrystalizace krystalu hermeticky izolována a vytváří s ním fázovou hranici.

Podle složení lze inkluze rozdělit na pevné (solid inclusions) a plynokapalné (fluid inclusions). Jako další samostatnou skupinu někteří autoři vyčleňují inkluze tavenin (melt inclusions), které jsou zachyceny (uzavřeny v krystalu) ve stavu kapalném (tavenina), ale za normální teploty se s nimi setkáme ve stavu pevném (vykrytalizovaná tavenina nebo sklo).

Tento text je zaměřen pouze na plynokapalné inkluze, nevěnuje se inkluzím tavenin a ani pevným (minerálním) inkluzím. Jeho cílem je podat základní přehled o tom co jsou plynokapalné inkluze, jakým způsobem vznikají a jakým způsobem se studují. Z metod studia jsou popisovány pouze metody základní: mikrotermometrie a standardní mikroskopické studium.

Mikrotermometrie zahrnuje určení teploty a typu fázových změn v inkluzi během řízeného zahřívání/ochlazování. Získané teploty fázových přeměn se interpretují na základě aproximace s experimentálními, co do složení většinou jednoduššími systémy. V ideálním případě lze získat následující údaje:

- teplota vzniku minerálu
- tlak při vzniku minerálu
- látkové složení fluida z něhož minerál vznikl
- přibližnou koncentraci jednotlivých složek v tomto fluidu
- stav fluida ze kterého minerál vznikl (homogenní x heterogenní)

Mikrotermometrická měření a jejich interpretace jsou založeny na několika základních předpokladech, jejichž platnost se předpokládá od okamžiku vzniku inkluze až po současnost:

- Hostitelský krystal je „chemicky nepropustný“.
- Inkluze představují chemicky uzavřený (isopleťový) systém.
- Objem inkluze je konstantní, tzn. isochorický systém.

Výše zmíněné předpoklady neplatí absolutně za všech podmínek, pro vysvětlení základních principů chování plynokapalných inkluzí jsou však užitečné. Odchytky od ideálního chování lze v mnoha případech zanedbat, např. mnohonásobně menší tepelná roztažnost hostitelského minerálu oproti fluidní fázi v inkluzi umožňuje posuzovat fluida v inkluzi jako isochorický systém.

K určení PT podmínek vzniku minerálu se využívají isochory fluid. Isochora je křivka (v omezeném PT rozsahu se blíží přímce) popisující chování homogenní fluidní fáze (o konstantním chemickém složení a hustotě) v PTX prostoru. Studium plynokapalných inkluzí se získávají údaje nutné pro výpočet isochor.

Tento text reprezentuje jen základní koncept studia inkluzí. K doplnění informací mohou posloužit vynikající a přehledná kompendia: De Vivo a Frezzotti (1995), Goldstein a Reynolds (1994), Parnell (1994), Roedder (1984) a Shepherd et. al. (1985). Pravidelně každé dva roky se konají střídavě na evropském a americkém kontinentě konference zaměřené na vše kolem inkluzí:

ECROFI (European Current Research On Fluid Inclusions) – liché roky

PACROFI (Pan American Current Research On Fluid Inclusions) – sudé roky

Vybrané články z těchto konferencí bývají posléze publikovány v monotematických číslech časopisů Acta Geochimica et Cosmochimica (PACROFI) a European Journal of Mineralogy (ECROFI).

Seznam všech symbolů a zkratk užitých v textu je uveden samostatně (kap.).

2. Metodický postup studia plynokapalných inkluzí

1. **Výběr vzorků ke studiu:** Vzorky pro mikrotermometrické studium se nesbírají nahodile, ale vždy se vychází ze znalosti dané geologické situace, minerální paragenese, strukturního či metamorfního vývoje atd.. Na tomto podkladě se vyberou nejvhodnější vzorky, obvykle tak aby zahrnovaly celý PT vývoj v čase, resp. všechny procesy. Přítomnost, velikost a typ inkluzí ve studijním materiálu lze posoudit již ze standardních přikrytých či nepřikrytých petrografických výbrusů.
2. **Podrobné mikroskopické studium destiček:** Stanoví minerální složení vzorku, vzájemné vztahy minerálů a zejména pak rozliší (či alespoň naznačí možné) genetické typy inkluzí ve vzorku (tj. primární, sekundární, ...). Toto stádium nelze přeskočit, ani uspěchat (byť snahou každého začátečníka je konečně už začít měřit). Kvalita výsledných závěrů celé práce závisí na tom, jak dobře se podaří odlišit jednotlivé generace fluid. Dále se vyberou v každém vzorku nejvhodnější místa pro mikrotermometrická měření. Je užitečné si je dobře označit (např. nákres, fotografie, fixem, tuší). Když se destička oddělá od podložního skla, často se rozpadne na více kousků.
Mikroskopické studium zahrnuje (dle technické dostupnosti):
 - Studium v procházejícím polarizovaném světle
 - Studium v ultrafialovém světle (důležité pro inkluze obsahující uhlovodíky)
 - Katodová luminescence (na optickém mikroskopu): pro stanovení minerální zonálnosti a rozlišení minerálních generací (zejména u karbonátů)
 - Katodová luminescence (na elektronovém mikroskopu): pro rozlišení jednotlivých generací sekundárních inkluzí
3. **Mikrotermometrické studium:** Pečlivé určení teplot fázových změn v inkluzi a jejich typů. Naměřené teploty je zapotřebí opravit dle pravidelně aktualizované kalibrační křivky pro příslušnou aparaturu. Celkový minimální počet studovaných inkluzí závisí na typu vzorku (transparentnosti vzorku, četnosti inkluzí), celkové variabilitě ve složení inkluzí a na vypovídací schopnosti naměřených údajů. Obvykle postačí okolo 30 detailně proměřených inkluzí pro charakteristiku jedné generace fluid.
4. **Interpretace mikrotermometrických dat:** Výpočet salinity, koncentrace jednotlivých složek, celkové hustoty fluida. Utřídění, sumarizace a grafická prezentace dat. Výpočet reprezentativních, či hraničních isochor pro jednotlivé typy fluid. Vše slouží jako podklady pro geologickou interpretaci.
5. **Geologická interpretace výsledků měření:** Kombinací všech dostupných geologických, mineralogických a geochemických metod se stanoví PT vývoj fluid v čase a jejich zdroje.
6. **Nadstavba:** Teprve až po provedení kroků 1-5 je smysluplné pokoušet se o speciální analytická stanovení – např. chemického, či izotopového složení inkluzí.

3. Výskyt inkluzí v přírodních materiálech

Plynokapalné inkluze jsou ve variabilních množstvích přítomny ve většině horninotvorných či hydrotermálních (žilných) minerálů. Pro standardní optické a mikrotermometrické studium jsou nejvhodnější transparentní, bezbarvé, či světle zabarvené minerály (křemen, fluorit, halit, kalcit, apatit, dolomit, sfalerit, baryt, topaz, kasiterit aj. – řazeno přibližně sestupně dle nejčastějšího využití). U měkkých, snadno štěpných minerálů (baryt, kalcit) může během přípravy vzorku, či mikrotermometrického měření dojít k porušení hermetičnosti inkluze (projeví se náhlou změnou stupně zaplnění).

Velikost inkluzí kolísá od několika mm (vzácně) až po cca 1 μm , či méně. Obvyklá velikost je pod 0.1 mm (100 μm), nejčastěji však 30 až 5 μm . Inkluze menší než 2 μm již obvykle nejsou vhodné pro mikroskopické studium.

Distribuce inkluzí ve vzorku závisí na podmínkách růstu minerálu (primární inkluze) a částečně na postkrystalizační historii vzorku (sekundární inkluze). Inkluze často vytváří shluky (klustry), či planární uspořádání. V přírodních materiálech zaujímají inkluze cca 0.1 – 0.5 % celkového

objemu minerálu, v syntetických materiálech bývají vzácnější. V jednom krychlovém centimetru "průměrného" přírodního křemene lze tak očekávat (při četnosti 0.1 obj. %) výskyt cca 1 inkluze velikosti 1 mm nebo cca 10^3 inkluzí o velikosti 100 μm , či 10^6 inkluzí o velikosti 10 μm .

4. Klasifikace inkluzí

V praxi se používá členění inkluzí jak podle jejich obsahu (popisné), tak dle časové posloupnosti jejich vzniku (genetické).

Popisná klasifikace se řídí typem a množstvím fází přítomných v inkluzi za pokojové teploty (Tab. 1).

Tab. 1. Klasifikace inkluzí podle jejich obsahu za pokojové teploty (podle Shepherd et al. 1985)

Česky/anglicky	Význam termínu
Jednofázové kapalně Monophase liquid	Obsahují pouze kapalnou fázi (většinou H_2O , případně může jít též o CO_2 o vyšší hustotě).
Dvoufázové kapalinou bohaté Liquid-rich, two phase	Obsahují převahu kapalné fáze nad plynnou.
Dvoufázové plynem bohaté Vapour-rich, two phase	Obsahují převahu plynné fáze nad kapalnou.
Jednofázové plynné Monophase vapour	Obsahují pouze plynnou fázi (např. CO_2 , H_2O), pokud je přítomna kapalná fáze (nejčastěji H_2O), pak tvoří velmi tenký (mikroskopicky nerozlišitelný) povlak na stěnách inkluze.
Multifázové (Polyfázové) Multiphase solid	Vedle kapalné a plynné fáze obsahují i jednu či více pevných fází. Celkové množství pevných fází je však nižší než 50 obj. %.
Multisolid (český ekvivalent mne nenapadá)	Výrazně převažují pevné fáze (více než 50 obj. %).
Nemísitelné kapaliny Immiscible liquid	Za pokojové teploty obsahují dvě koncentrické „bubliny“ – obvykle se jedná o nemísivost mezi H_2O a CO_2 nebo H_2O a uhlovodíky.
Inkluze tavenin Melt inclusions	Obsahují bezvodou nebo hydratovanou skelnou fázi. Vedle ní mohou obsahovat krystalické minerální fáze, fluidní fázi a dilatační bublinu (tzv. shrinkage bubble) vyplněnou vakuem a vzniklou během chladnutí taveniny.

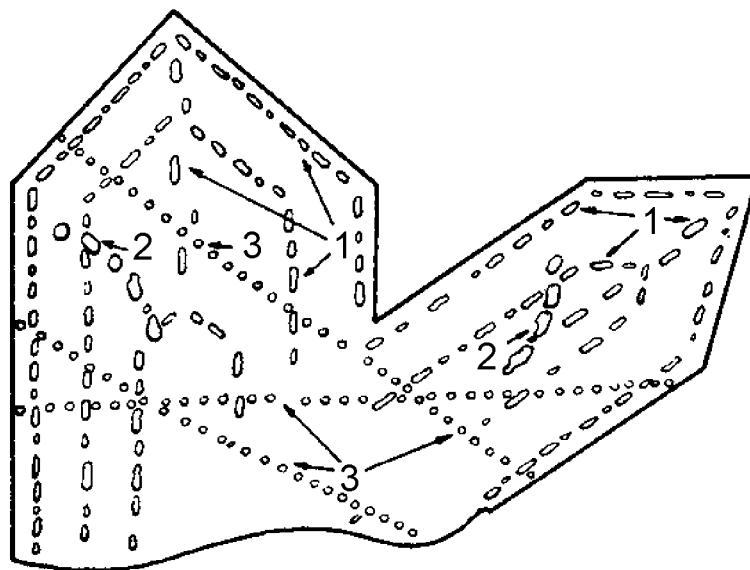
Genetická klasifikace dělí inkluze podle doby jejich vzniku a vztahu k hostitelskému minerálu na primární a sekundární, případně pseudosekundární inkluze. Rozdíl mezi uvedenými typy je sice dobře patrný ze schématického obrázku (Obr. 1), v praxi nemusí být ale použití příslušných kritérií (Tab. 2) vždy jednoduché a jednoznačné. Ve vzorku je často je přítomno více generací sekundárních inkluzí. K určení jejich časové posloupnosti se s úspěchem používá katodová luminescence instalovaná na elektronovém mikroskopu.

Primární inkluze – vznikly společně (současně) s hostitelským minerálem. Jejich složení víceméně reprezentuje prostředí ze kterého daný minerál vznikl. Bývají vázány na růstové plochy (zóny) minerálu nebo na jeho krystalizační centra.

Sekundární inkluze – vznikají později než hostitelský minerál a reprezentují druhotné vyhojené mikrotrhliny v hostitelském minerálu. Tvoří proto často planární uspořádání, která protínají

hranice sousedních minerálních zrn a bývají označovány jako "fluid inclusion trails (FIT)", či "fluid inclusion planes (FIP)". Složení sekundárních inkluzí vypovídá o procesech mladších, než je vznik samotného hostitelského minerálu. V posledních 20 letech je mikrotermometrické studium FIP často kombinováno se studiem jejich prostorové orientace a vazbou na strukturně-tektonické studie.

Pseudosekundární inkluze – reprezentují zvláštní kategorii definovatelnou pouze v krystalech se zřetelnými růstovými zónami. Tvoří krátké planární útvary (FIT), které vůči vnitřní části krystalu jsou pozdější (tj. sekundární), ale vůči vnější růstové zóně jsou současné či starší (primární charakter). V rusky psané literatuře jsou označovány jako primárně-sekundární.



Obr. 1. Lokalizace různých genetických typů plynokapalných inkluzí uvnitř hostitelského krystalu: 1-primární typy, 2-pseudosekundární typy, 3-sekundární typy (Podle Benešová a Ďurišová 1980).

V prostředí s dlouhodobou, resp. s krátkodobou ale opakovanou, hydrotermální aktivitou může být množství inkluzí ve vzorku tak velké, že jejich vzájemné genetické vztahy jsou zastřené (nelze od sebe rozlišit jednotlivé generace). Důsledkem pak je široký interval (cca 100 - 200 °C) teplot konečné homogenizace inkluzí. Prece a Beane (1982) poskytují návod jak lze v některých takovýchto případech postupovat: Máme tři typy křemenných žil (A, B, C) různého stáří, které reprezentují tři epochy hydrotermální aktivity (Obr. 2). Nejstarší žíla (A) obsahuje inkluze spjaté se všemi hydrotermálními epizodami: tzn. primární inkluze /A(P)/ související se vznikem žíly A, ale též i sekundární inkluze /B(S)/, /C(S)/ spjaté s fluidy z nichž vznikly žíly B a C. Mladší žíla B však nemůže již obsahovat inkluze typu A(P), ale jen vlastní primární B(P) a pozdější sekundární C(S). Nejmladší žíla C obsahuje inkluze spjaté pouze s jejím vznikem – tedy primární /C(P)/. Vzájemným porovnáním histogramů teplot homogenizací z různě starých žil A, B, C lze pak v ideálním případě dešifrovat původně nepřehlednou situaci starších žil a odlišit jednotlivé generace fluid.

Tab. 2. Kritéria pro rozlišení genetických typů inkluzí (podle Roedder 1984).

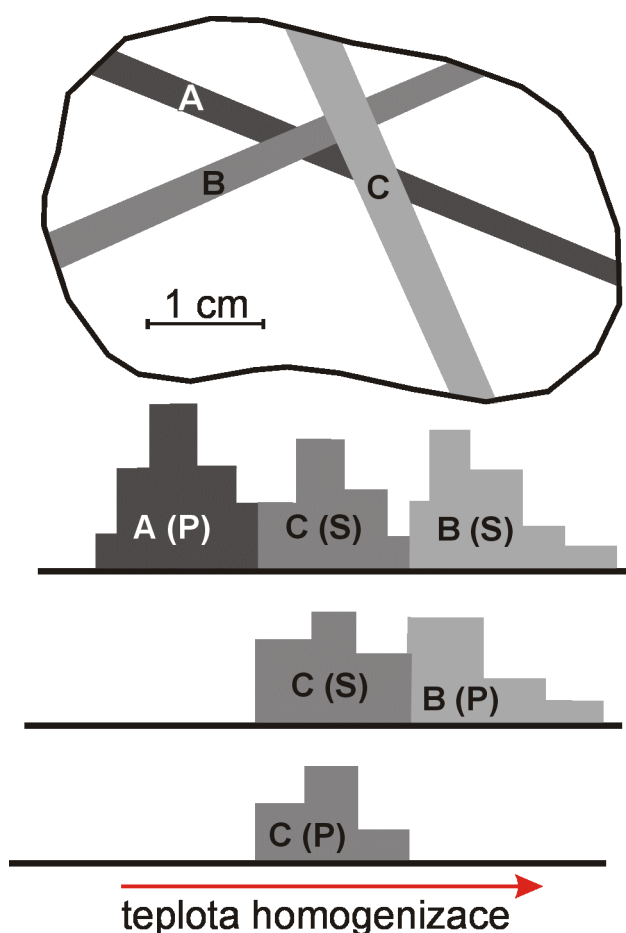
1) PRIMÁRNÍ INKLUZE:
1) v jednotlivém krystalu: <ul style="list-style-type: none">a) výskyt jako jednotlivá inkluze (či malá prostorová skupina inkluzí) v krystalu, který jinak neobsahuje žádné další inkluzeb) jedna či více inkluzí relativně velkých velikostí (≥ 0.1 velikosti krystalu)c) izolované výskyty inkluzí daleko od ostatních inkluzí (ve vzdálenosti větší než 5^{ti} násobek průměru inkluze)d) inkluze jsou náhodně prostorově rozmístěny v celém krystalue) výskyt dceřiného krystalu (či náhodné pevné inkluze) stejného složení jako minerální syngenetické inkluze v hostitelském krystaluf) výskyt inkluzí podél rovin zdvojití (možná záměna se sekundárními či pseudosekundárními inkluzemi)
2) v jednotlivém krystalu s jasně definovaným orientovaným směrem růstu: <ul style="list-style-type: none">a) výskyt za (ve směru růstu) a často též těsně před externí pevnou fází tam, kde došlo k nedokonalému uzavření hostitelského krystalu (Inkluze může být „přilepena“ na pevnou fází, nebo i v určité vzdálenosti za ní.)b) výskyt za vyhojenou trhlinou v dřívějším růstovém stádiu (tj. tam, kde nový růst krystalu nebyl dokonalý)c) výskyt mezi subparalelními částmi složeného krystalud) výskyt na průsečíku několika růstových spirál, či ve středu růstové spirály viditelné na vnějším povrchue) výskyt jako relativně velké ploché inkluze paralelní s vnějším krystalovým omezením, nebo vyskytující se blízko středu krystalové plochyf) výskyt ve středu tyčinkovitých krystalů (např. beryl)g) výskyt jako skupina inkluzí podél hranice mezi dvěma růstovými zónami
3) v jednotlivém krystalu s jasně definovanou růstovou zonalitou: <ul style="list-style-type: none">a) výskyt v náhodné prostorové distribuci, s různými koncentracemi v sousedních zónách (důsledek "vln" náhlého dendritického či „prstovitého, pérovitého, palmovitého“ růstu.)b) výskyt jako subparalelní skupiny inkluzí orientované v růstových směrech. Koncentrace inkluzí může být různá v sousedících zónách – viz. ad a.c) mnohonásobný výskyt v podobě planárních uspořádání zvýrazňujících růstové zónyd) výskyt na ploše vzniklé během periody naleptání při níž byl narušen normální růst krystalu
4) Na základě růstu z heterogenního nebo měnícího se fluida: <ul style="list-style-type: none">a) planární uspořádání (jako v 3c) či další výskyty v růstových zónách ve kterých je složení inkluzí v sousedních zónách odlišné (např. plynné inkluze v jedné a kapalně ve druhé zóně, nebo uhlovodíky a voda apod.)b) planární uspořádání (jako v 3c) v zrnech kde nemísitelné fáze jsou zachyceny na povrchu následujících růstových zón či v novotvořených minerálechc) jakékoli jakoby primárně vypadající inkluze fluidní fáze u nichž je nepravděpodobné, že by byly fluidem z něhož minerál vznikl (např. rtuť v kalcitu, či ropa ve fluoritu).
5) v prostředí jiném než v jednotlivém krystalu („interkrystalinní inkluze“): <ul style="list-style-type: none">a) výskyt na „kompromisní“ růstové ploše mezi dvěma nerovnoběžnými krystalami (tyto inkluze jsou většinou porušené, mohou ale být též i sekundárního původu).b) výskyt uvnitř polykrystalických materiálů – např. jako póry v jemnozrnném dolomitu, dutiny v chalcedonových geodách, vesikuly v basaltech.c) výskyt v nekrystalických materiálech (vesikuly ve vulkanických pumách, ...)
6) podle velikosti a tvaru inkluzí: <ul style="list-style-type: none">a) v daném vzorku větší a pravidelnější inkluze jsou obvykle primárního charakterub) inkluze tvaru negativních krystalů (mohou být též sekundární či pseudosekundární)

II.) PSEUDOSEKUNDÁRNÍ INKLUZE:

- a) stejný výskyt jako sekundární inkluze, avšak vnější konec fraktury zřetelně končí na růstové ploše uvnitř krystalu. Velikost inkluzí se často zužuje (kónický tvar). Největší inkluze bývají blízko vnějšího konce fraktury (dále od středu krystalu).
- b) vzhledem k sekundárním inkluzím (v daném vzorku) mají výraznější tendenci k pravidelným tvarům či tvarům negativních krystalů (nespolehlivé kritérium, pouze pomocné!)

III.) SEKUNDÁRNÍ INKLUZE:

- a) výskyt se jako planární skupiny vyplňující vyhojené trhliny (plochy štěpnosti či jiné), které vychází na povrch krystalu.
- b) velmi úzké a ploché inkluze vzniklé v procesu „necking down“. (Může nastat jak při poklesu či vzrůstu teploty, tak i během isotermálního vývoje – a to ve všech typech inkluzí).
- c) výskyt mezi plochami, které se složením liší od zbývajících částí krystalu
- d) primární inkluze, které jsou zaplněny fluidy typickými pro sekundární inkluze:
 - 1) lokalizované na sekundárně vyhojených trhlinách a tudíž pravděpodobně vyhojené pozdními fluidy
 - 2) inkluze dekrepitované či znovu vyhojené po vystavení vyšším teplotám nebo nižším externím tlakům než jaké byly podmínky v době zachycení inkluzí
- e) teploty homogenizací inkluzí jsou výrazně nižší než teploty předpokládané/určené pro primární inkluze v téže růstové zóně minerálu.



Obr. 2. Vliv opakovaných mineralizačních procesů na čitelnost mikrotermometrických dat (viz. text): (P)-primární typy inkluzí, (S)-sekundární typy inkluzí, A, B, C – různě staré hydrotermální žíly (podle Preace a Beane, 1982).

Dceřiné minerály (daughter minerals, DM) – reprezentují pevnou krystalickou fází vzniklou krystalizací solí rozpuštěných ve fluidní fázi při poklesu teploty (chladnutí inkluze). Fluida, ze kterých takto krystalizují pevné fáze, představují z hlediska obsahu rozpuštěných složek přesycené roztoky. Základní diagnostické rysy DM:

- vyskytují se ve všech inkluzích téže generace
- relativní velikost DM je stejná ve všech inkluzích
- při zahřívání (homogenizaci) by se DM měly postupně rozpouštět (platí pro chloridy, nemusí však platit pro sulfidy a jiné minerály jejichž rozpustnost je závislá na fugacitě vodíku, který z inkluze za vyšší teploty obvykle unikne difuzí skrze stěny).
- od každého typu sole (např. NaCl, KCl aj.) je za normálních podmínek v inkluzi přítomen vždy pouze jeden krystal.

Zachycené minerály (trapped minerals, TM) – představují pevnou fází, která v roztoku existovala již v době před vznikem samotné inkluze (nejčastěji ve formě suspenze pevných částic). TM představují proto pouze mechanicky zachycené pevné částice (tzn. nekrystalizují z roztoku uzavřeného v inkluzi). K jejich rysům patří, že se nevyskytují ve všech inkluzích, mají proměnlivou relativní velikost a během homogenizace se nerozpouští.

Vedle optické mikroskopie lze k identifikaci dceřiných či zachycených minerálů využít elektronovou mikroskopii a mikroanalýzu, Ramanovu mikrospektrometrii, infračervenou spektroskopii, případně rentgenografickou identifikaci.

5. Morfologie inkluzí

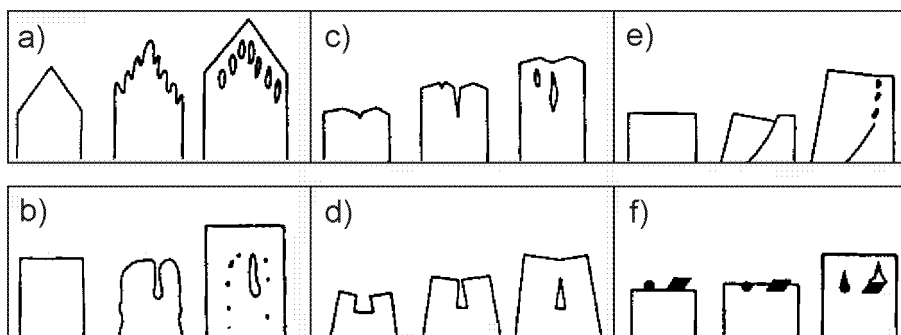
Morfologie inkluzí je silně proměnlivá, často podřízená krystalografii hostitelského minerálu (tyčinkovité inkluze v prismatických minerálech, kubické v halitu, klencovité v kalcitu apod.). Velmi časté bývají inkluze ve tvaru negativního krystalu hostitelského minerálu či tvaru sféroidálního. Ve snaze o dosažení ideálního tvaru soupeří mezi sebou dva mechanismy: 1) snaha o co nejmenší povrchové napětí (sférické tvary); 2) snaha o co nejmenší povrchovou energii (negativní krystaly). Zcela nepravidelné rozeklané inkluze, které vznikají při nízkých teplotách, jsou z tohoto hlediska nerovnovážné. Nepravidelný, často ostrohranný tvar, může však vzniknout i při částečném/úplném porušení jakékoli inkluze.

5.1 Zachycení (vznik) a růst inkluzí

Intrakrystalinní inkluze (jsou uzavřeny uvnitř jednotlivého krystalu/minerálního zrna): Nejčastější příčiny vzniku těchto inkluzí shrnuje Obr. 3. Jedná se zejména o nerovnoměrný růst krystalu, krystalové defekty a přítomnost cizorodých fází na růstové ploše krystalu, které umožňují zachycení fluida na povrchu krystalu a následný vznik inkluze během pokračujícího růstu krystalu. Při normálním růstu hrany a rohy krystalu přirůstají obvykle rychleji než středy krystalových ploch. Nerovnoměrný růst krystalu je dále ovlivňován přítomností a koncentrací složek v roztoku (dokonce i minoritních složek), dále dynamikou prostředí (statické x dynamické), přesyceným stavem roztoku (např. v důsledku poklesu teploty, či úniku plynné fáze).

Zvláštním případem je zachycení fluida ve "stínu" pevné cizorodé částice na povrchu krystalu. V ideálním případě lze rozpoznat směr růstu krystalu, neboť fluidní fáze je orientována ven ve směru růstu krystalu (vzhledem k pevné inkluzi; může pomoci odlišit dceřiné a zachycené minerály). Inkluze tohoto typu jsou někdy označovány jako "**composite inclusions**".

Není známo, proč určité krystaly téhož minerálu obsahují inkluze, zatímco jiné ne. Neobvyklý není proto ani výskyt jednoho inkluzemi bohatého zrna mezi stovkou syngenetických zrn téhož minerálu, ale bez inkluzí. V některých minerálech mohou být inkluze hojnější než v jiných. Např. inkluze tavenin jsou mnohem hojnější (a též i větší) ve vyrostlicích olivínu, než např. ve vyrostlicích pyroxenu či plagioklasu.



Obr. 3. Různé mechanismy zachycení primárních typů inkluzí: A) Rychlý dendritický růst krystalu následovaný homogenním růstem. B) Částečné rozpouštění preexistujícího krystalu produkuje nerovnosti na jeho povrchu. Při obnoveném růstu krystalu se zde zachytí zbytky roztoku. C) Inkluze zachycené mezi jednotlivými růstovými spirálami, či v jejich centrech. D) Zachycení inkluze mezi subparalelně rostoucími krystalovými bloky. E) Fraktura krystalu jako příčina jeho dalšího nepravidelného růstu spolu se zachycením inkluzí. F) Cizorodé částice na povrchu krystalu, později uzavřené jako pevné inkluze, mohou na sobě též zachytit část fluida (podle Roedder 1984).

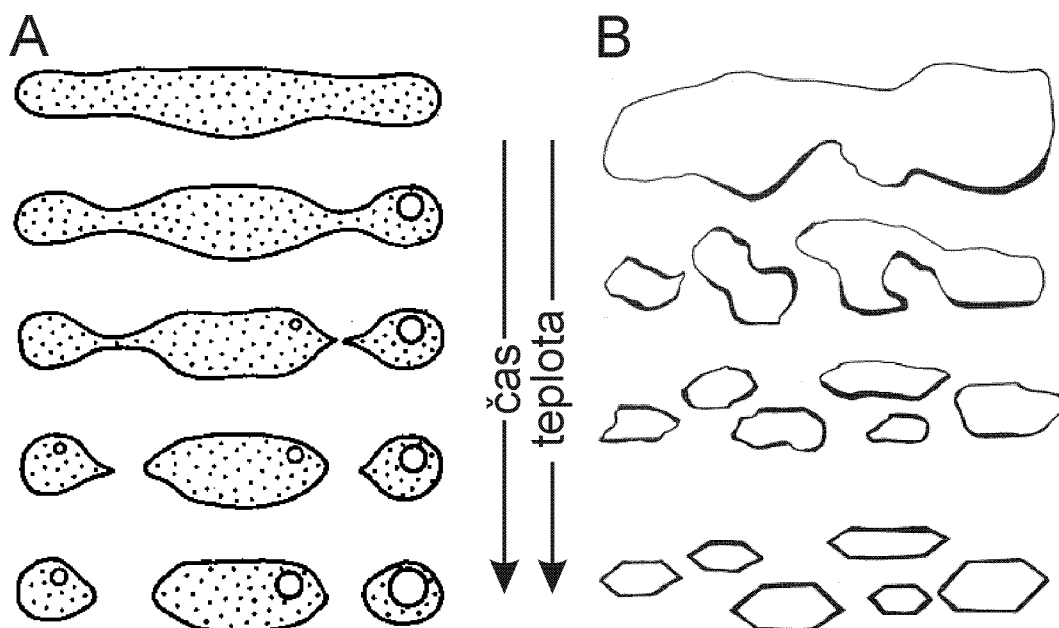
Interkrystalinní (intergranulární) inkluze (vyskytují se na kontaktu mezi krystaly/zrny): Tento typ inkluzí je hojný zejména ve vzorcích postižených metamorfózou. Vlivem povrchového napětí dochází při rekrystalizaci minerálů s H_2O-CO_2 fluidy k selektivnímu zachycení CO_2 -bohatých fluid (inkluzí) v trojných bodech (společný roh styku tří zrn) a H_2O -bohatých fluid (inkluzí) na hranicích (plochách) mezi minerálními zrny.

5.2 Necking down

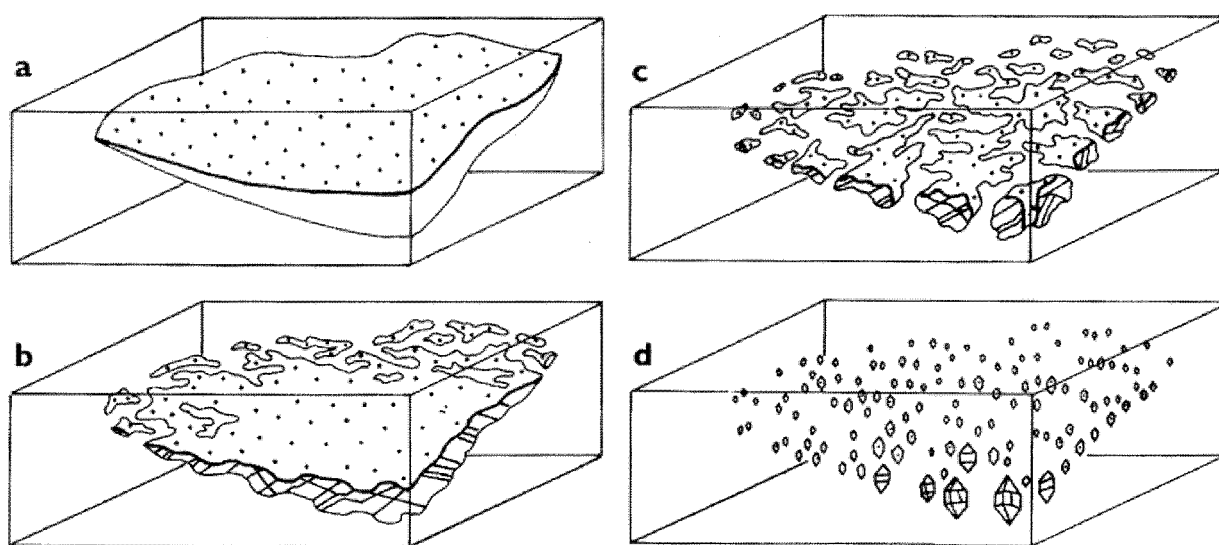
Necking down představuje změnu tvaru inkluze spojenou se vznikem více inkluzí z jedné původní, a to vlivem rekrystalizace hostitelského minerálu (Obr. 4-5).

Tímto procesem z velkých inkluzí nepravidelného tvaru vznikají inkluze energeticky, či tvarově výhodnější, ale menších rozměrů (Obr. 4). Pokud proces "necking down" postihne heterogenní inkluzi (např. s oddělenou plynou a kapalnou fází), nebo během tohoto procesu dojde k heterogenizaci fluida v inkluzi, nově vzniklé inkluze nemají shodný stupeň zaplnění (Obr. 4a) a celková hustota jejich fluida není identická s hustotou fluida původní inkluze. Teploty homogenizace (a v určitých případech i salinity) takovýchto inkluzí nelze použít pro výpočet isochor a ani jinak geneticky interpretovat. Pokud během procesu "necking down" nedojde k heterogenizaci fluida (Obr. 4b), složení a vlastnosti fluida se nezmění a lze jich použít pro další interpretace.

Stejným procesem vznikají i sekundární typy inkluzí (Obr. 5): v případě, že krystal je křehce porušen v přítomnosti fluida, ve kterém je omezeně rozpustný, dojde po vniku fluida do fraktury k rozpouštění krystalu, které je doprovázeno jeho rekrystalizací ve fraktuře. Při rekrystalizaci jsou oblé (zakřivené) plochy a plochy s vysokými millerovými symboly zatlačovány plochami s nízkými millerovými symboly. Postupně se tak redukuje množství nově vytvořených krystalových ploch, až vznikne generace zřetelně oddělených sekundárních inkluzí.



Obr. 4. Rekrystalizace inkluzí procesem „necking down“: A) s heterogenizací fluida (oddělením plynné fáze) během procesu rekrystalizace. B) se zachováním homogenního stavu fluida. (Podle Roedder 1984 a Shepherd et al. 1985)



Obr. 5. Schématické znázornění vzniku sekundárních typů inkluzí při vyhojování fraktury v krystalu (podle Roedder 1984): A) Fraktura vyhojená roztokem. B) Rozpouštění krystalu a rekrystalizace materiálu na plochách fraktury formou dendritického růstu. C) Pokročilejší stádium rekrystalizace – vznik dutin zaplněných roztokem. D) Finální stádium – vznik energeticky a tvarově výhodných dutin (inkluzí) sférického tvaru, nebo tvaru negativních krystalů.

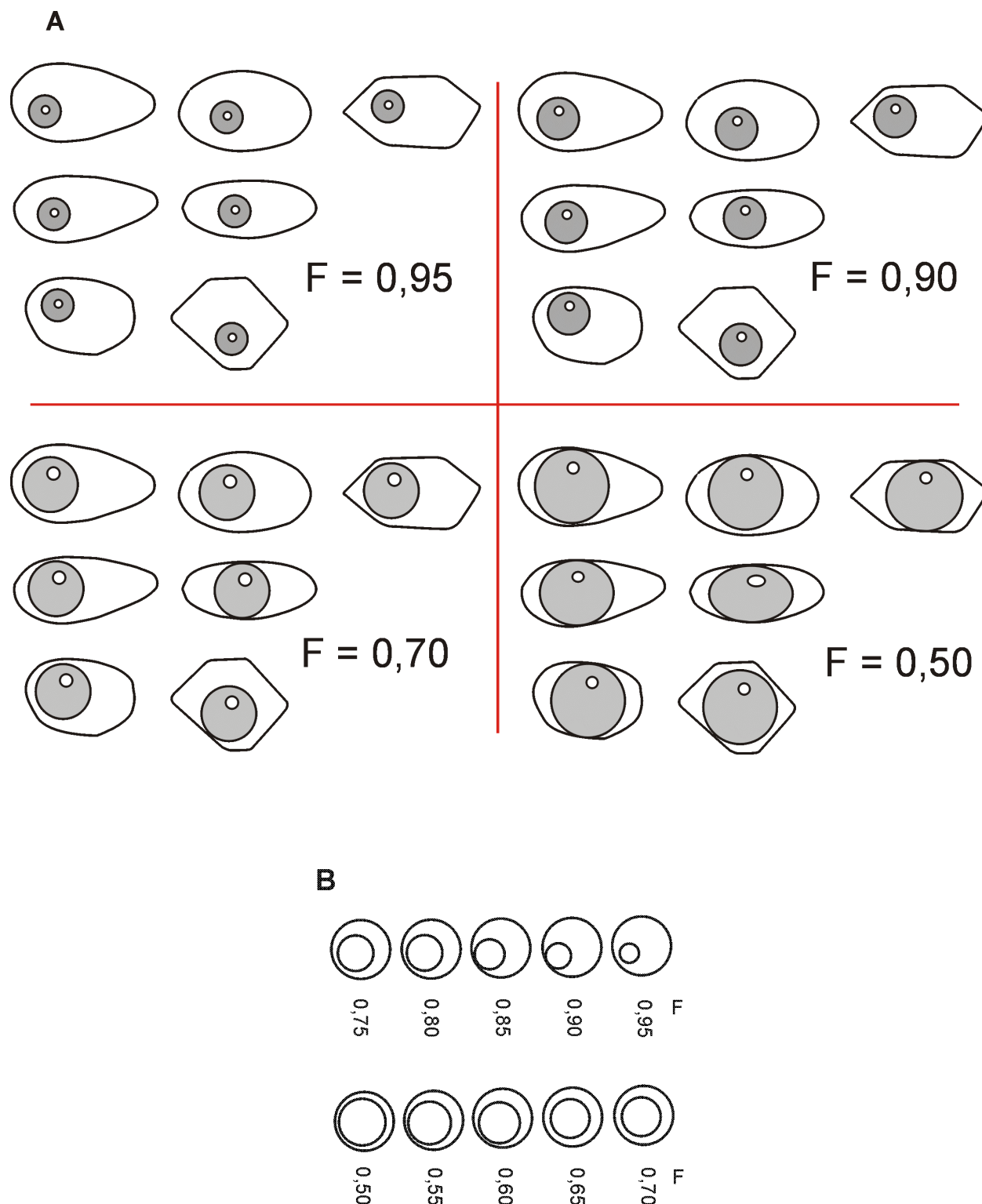
5.3 Stupeň zaplnění

Stupeň zaplnění (F , degree of fill) je definován jako poměr objemu jedné fáze v inkluzi (nejčastěji kapaliny, V_L) vůči objemu celé inkluze (V_{TOT}):

$$F = V_L / V_{TOT}$$

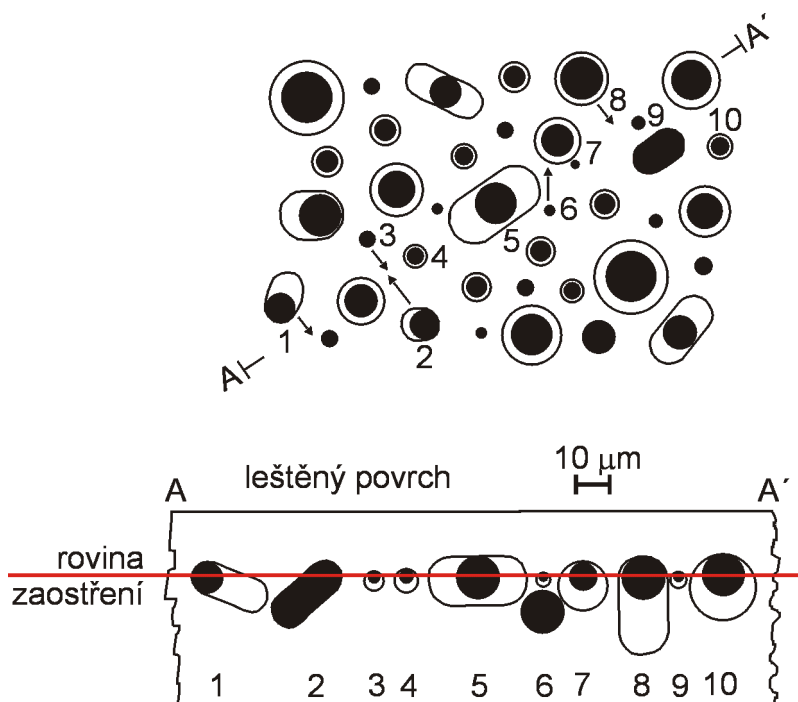
Nabývá hodnot od 0 do 1. Jeho přesné stanovení je však téměř nemožné, zatížené zejména chybou v odhadu/výpočtu objemu celé inkluze.

V praxi se stupeň zaplnění odhaduje na základě porovnání se normovanými řezy (Obr. 6), nebo pomocí výpočtu. V druhém případě se objem trojrozměrné inkluze nejčastěji aproximuje prolátním sférickým modelem ($V = 4/3\pi r_{\max} r_{\min}^2$; r_{\max} = dlouhá osa, r_{\min} = krátká osa inkluze).



Obr. 6. Srovnávací nákresy pro odhad stupně zaplnění plynokapalných inkluzí: A) pro trojrozměrné inkluze (podle Shepherd et. al. 1985). B) pro inkluze inkluze sférického tvaru (podle Roedder 1984).

Při použití obou přístupů existuje navíc možnost špatného odhadu/výpočtu F vyplývající ze zkreslení poměru fází v inkluzi vzhledem k odlišnosti její prostorové orientace a orientace roviny pozorování (Obr. 7). V případě srovnávacích obrázků je u plochých inkluzí chyba v odhadu stupně zaplnění obvykle nižší, než u inkluzí prostorového tvaru.



Obr. 7. (Nahoře:) Zdánlivý poměr plynné (černá) a kapalně fáze (bílá) fáze v inkluzích tak jak se jeví při pozorování v mikroskopu. Všechny inkluze v tomto pohledu mají shodný stupeň zaplnění – obsahují 25 obj. % plynné fáze. (Dole:) Příčný řez po linii A-A' vzorkem (pohled z boku). Jednotlivé inkluze mají rozdílný stupeň zaplnění.

Stupeň zaplnění je důležitým kritériem pro rozlišení inkluzí vzniklých z homogenního fluida (všechny mají obdobný F), či z heterogenního fluida (např. mechanická směs CO₂ a H₂O; proměnlivý F), či pro určení inkluzí druhotně porušených (F výrazně odlišný v porušených inkluzích).

Co nejpřesnější stanovení F je důležité pro výpočet celkové hustoty fluida v inkluzi a tím i pro výpočet isochor. Vždy musí být provedeno u inkluzí, které obsahují vedle H₂O další plynnou fázi (např. CO₂). U vodných inkluzí (pouze H₂O) není přesné stanovení F důležité, neboť k výpočtu isochor plně postačují mikrotermometrické údaje.

Stupeň zaplnění je v přímém vztahu k celkové hustotě fluida v inkluzi (ρ_{TOT}):

Dvoufázové vodné inkluze (systém H ₂ O)	Systém H ₂ O-CO ₂
$\rho_{TOT} = \rho_L F + \rho_V (1 - F)$	$\rho_{TOT} = \rho_{H_2O} (1 - F) + \rho_{CO_2} F$
$V_L + V_V = V_{TOT}$	$F = V_{CO_2} / V_{TOT}$ $V_{H_2O} + V_{CO_2} = V_{TOT}$
Hustotu vody (ρ_{H_2O}) lze aproximovat hodnotou cca 1 g/cm ³ , hustota CO ₂ se vypočte z teploty homogenizace CO ₂ (Th-CO ₂).	

6. Aparatura

6.1 mikrotermometrický stolek

Mikrotermometrický stolek (heating-freezing stage) by měl umožňovat řízené ochlazování či zahřívání úlomku studovaného vzorku za současného mikroskopického pozorování. Rychlost ochlazování nebo zahřívání nutná pro spolehlivé a přesné určení teplot fázových změn se pohybuje od 0.5 do 10 °C/min (nižší pro kryometrii, vyšší pro homogenizaci za vyšších teplot). Pokud se nacházíme mimo teplotní interval očekávaných fázových změn je možné postupovat i rychleji (10-30°C/min). Několik stupňů před očekávanou fázovou změnou je pak ale nutné na určitou dobu ohřívání zastavit a nechat ustanovit teplotní rovnováhu jak ve vzorku, tak mezi vzorkem a stolkem.

V současnosti se nejčastěji používají stolky tří konstrukcí od firem Chaimexa, Linkam a typ „USGS“.

Každý stolek je zapotřebí alespoň 1x za měsíc okalibrovat v celém rozsahu používaných teplot. Užívají se přírodní a syntetické standardy, jejich seznam uvádí každá příručka. Standardy mají formu buď inkluzí (CO₂, H₂O-CO₂), nebo chemikálií položených/kápnutých mezi dvě krycí sklíčka, či vlivem povrchového napětí nasátých do skleněné mikrokapiláry (vytažené v plameni ze skleněné trubičky).

6.2 mikroskop

Kvalitní optický systém je velmi důležitý, a to nejen pro studium malých inkluzí. Nutné jsou objektivy s dlouhou pracovní vzdáleností (> 5 mm), kondenzor s dlouhou pracovní vzdáleností (s výjimkou stolku Chaimexa, který má vestavěnou kondensorovou čočku) a okuláry zvětšující alespoň 10 - 12.5 x (v ideálním případě typu "wide-field"). Výhodné je mít dva objektivy (20x a 40x či 50x) a možnost fotografické dokumentace z mikroskopu.

6.3 destičky

Ke studiu plynokapalných inkluzí se obvykle používají oboustranně leštěné destičky o tloušťce 200 až 300 μm. Jen v případě velmi malých inkluzí, či špatně transparentních materiálů jsou nutné preparáty o výrazně nižší tloušťce (~ 30-50μm). Jejich příprava je však obtížnější a dražší. Destičky jsou připevněny na podložní sklo buď termoplastickým tmelem (Lakeside®) nebo chemicky rozpustným lepidlem.

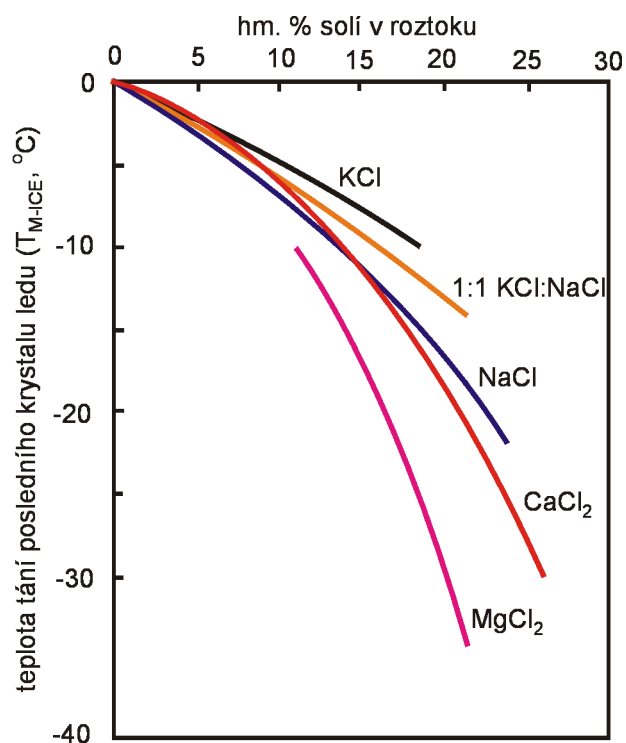
7. Základy mikrotermometrie

Mikrotermometrie zahrnuje identifikaci fázových změn v inkluzi a přesné určení teplot těchto změn. Tepelný rozsah měření je předurčen použitým chladicím médiem (nejčastěji kapalný dusík, ~ -190 °C) a typem aparatury (obvykle do +600 °C, ve speciálních případech až 1500 °C).

Pozorování v oblasti nízkých teplot (< 0 °C) se označují souborně termínem kryometrie, v oblasti vyšších teplot jako homogenizace. Obvykle se nejdříve provádí pozorování při nízkých teplotách a později při vyšších. Pouze v případě snadno štěpných minerálů (karbonáty, baryt, fluorit) je vhodné postup obrátit, neboť při vymrazování může dojít k částečnému porušení hermetičnosti inkluze vlivem tlaku vzniklého ledu. Následně měřené teploty homogenizace by byly pak vyšší než skutečné.

Měření teplot fázových změn při kryometrii se neprovádí při procesu vymrazování, ale teprve až při následném zahřívání již vymrazené inkluze. Důvodem je, že při vlastním vymrazování mají fázové změny většinou metastabilní charakter (tzn., že teplota nukleace fáze při vymrazování se nerovná teplotě jejího tání/homogenizace při ohřívání).

Koncentrace solí rozpuštěných (salinita) se obvykle udává v hm. % $\text{NaCl}_{\text{ekv.}}$ (NaCl -ekvivalent). Je definována jako koncentrace NaCl určená podle teploty tání posledního krystalu ledu ($T_{\text{M-ice}}$). Tzn., že je zanedbán vliv ostatních elektrolytů (solí) na tání ledu ($T_{\text{M-ice}}$). Pro většinu solí, zejména v případě jejich nízké koncentrace, je rozdíl mezi koncentrací solí odhadnutou jako hm. % $\text{NaCl}_{\text{ekv.}}$ a koncentrací skutečnou minimální (Obr. 8). Většina přírodních vodných roztoků obsahuje obvykle směs solí, z nichž jedna je téměř vždy NaCl . Proto mohou být kryometrická měření aproximována binární soustavou $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$, případně ternárními soustavami $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ či $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{KCl}$.



Obr. 8. Vliv koncentrace a různých typů elektrolytů ve vodném roztoku na teplotu tání posledního krystalu ledu ($T_{\text{M-ice}}$), resp. rovnovážnou teplotu tuhnutí roztoku.

7.1 Vodné roztoky (bez přítomnosti plynů typu CO_2 , N_2 , CH_4 , ...)

7.1.1 Fázové vztahy za nízkých teplot (kryometrie)

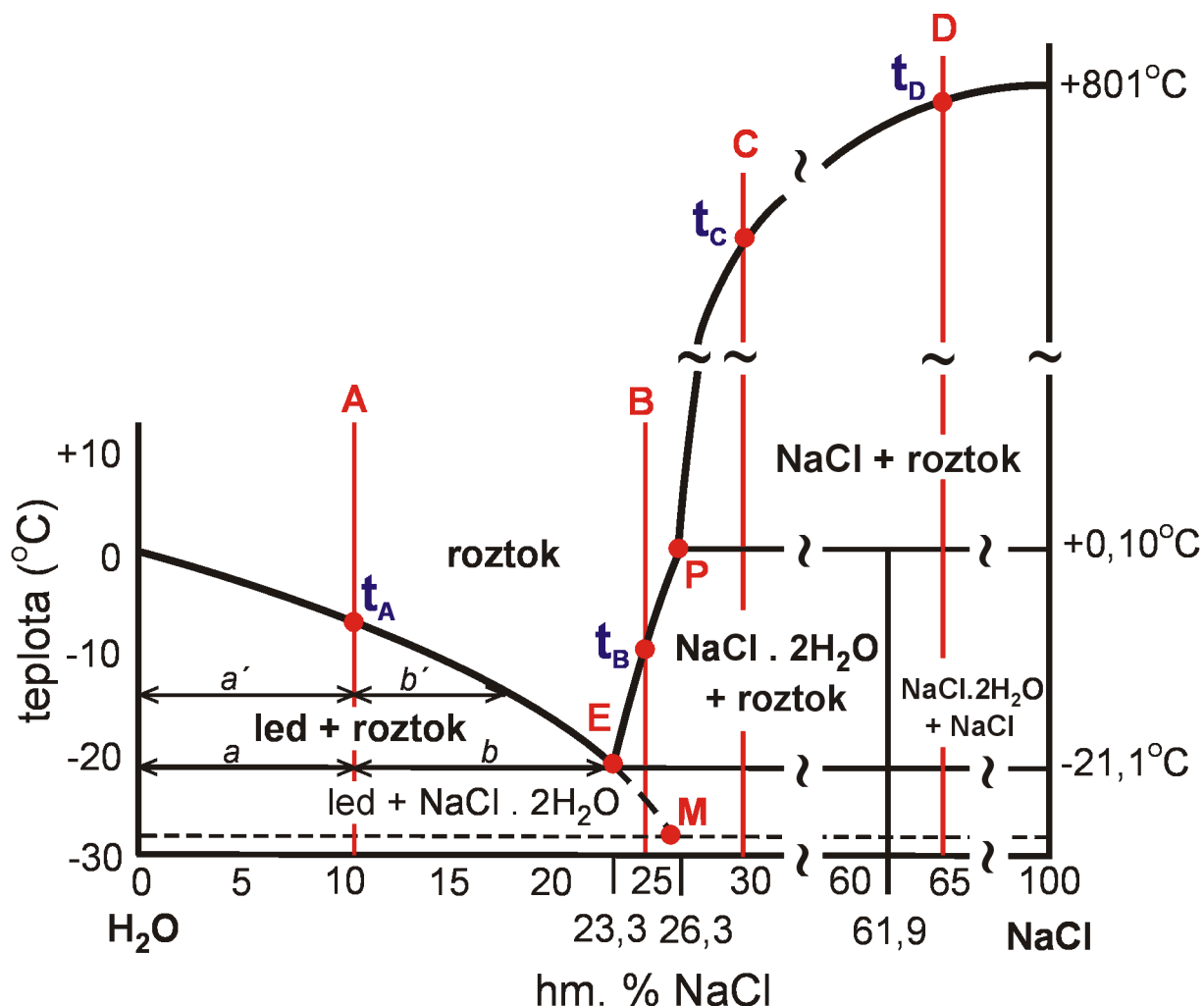
7.1.1.1 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$

Fázové vztahy ve vodném roztoku NaCl v závislosti na jeho teplotě a koncentraci uvádí Obr. 9. Vzhledem k sledu fázových změn a typu fází lze diagram rozdělit na čtyři intervaly podle salinity (0-23.3; 23.3-26.3; 26.3-61.9; >61.9 hm. % NaCl). Plynná fáze (vodní pára) není v diagramu a ani v textu uvedena, ale je vždy přítomna. Fázové vztahy shrnuje též tab. 3.

Při teplotě nižší než je teplota eutektika ($-21.2\text{ }^\circ\text{C}$) existují v systému pouze pevné fáze a pára. Pro rozsah salinit od 0 do 61.9 hm. % NaCl jsou to led a hydrohalit [$\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], při salinitě větší než 61.9 hm. % je to halit (NaCl) a hydrohalit. Při teplotách vyšších spolu koexistují kapalina a pevná fáze (led, hydrohalit, nebo halit). Po roztání pevných fází zůstane kapalina a pára.

Fázové změny v inkluzi (během ochlazování/zahřívání) probíhají v uzavřeném systému. Na uvedeném diagramu odpovídají změnám na liniích paralelních s teplotní osou. Pro výše uvedené

intervaly salinit jsou tyto změny schematicky znázorněny liniemi A, B, C, D (koncentrace 10, 25, 30 a 65 hm. % NaCl). Fázové změny budou popsány v sledu jak následují při zahřívání zcela vymrazeného roztoku.



Obr. 9. Fázové vztahy v párou nasyceném systému $H_2O-NaCl$. Linie A, B, C, D představují čtyři inkluze o různé salinitě a odlišném sledu fázových změn (viz. text.). Body v grafu: E-eutektikum, P-peritektikum, M-metastabilní eutektikum ($-28^\circ C$).

linie A)

Při teplotě $-21.2^\circ C$ (Te) náhle roztaje všechen hydrohalit. V inkluzi zbude led a voda, jejich vzájemný poměr udává pákové pravidlo (poměr vzájemného množství ledu a vody odpovídá poměru úseček a/b). Po krátkou dobu tání hydrohalitu (Te) spolu koexistují tři fáze: led, hydrohalit a voda. Koncentrace NaCl ve vzniklé kapalině odpovídá salinitě eutektického složení (23.3 hm. % NaCl).

Při dalším zahřívání postupně roztává led a narůstá množství vody. Jejich vzájemný poměr stále udává pákové pravidlo (a'/b') a koncentrace NaCl v kapalně fázi se postupně snižuje. Při teplotě (t_A) roztaje poslední krystal ledu a zbude pouze kapalina. Podle teploty t_A se určí koncentrace NaCl v roztoku (inkluzi).

Bodnar (1993) navrhl revidovanou rovnici pro výpočet salinity v systému $H_2O-NaCl$ podle teploty tání ledu (T_{m-ice}):

$$\text{Salinita (hm. \% NaCl)} = 0.00 + 1.78 \theta - 0.0442 \theta^2 + 0.000557 \theta^3$$

kde $\theta = |T_{m-ice}|$

Rovnice platí pro rozmezí salinit 0 až 23.2 hm. % a teplotu tání ledu 0 až $-21.2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Používá se též obecně pro výpočet hm. % $\text{NaCl}_{\text{ekv.}}$.

line B)

Při teplotě $-21.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_e) náhle roztaje všechen led a v inkluzi zůstane hydrohalit a voda. Vzájemné množství vody a hydrohalitu odpovídá poměru úseček c/d. Při dalším zahřívání postupně taje hydrohalit a narůstá množství vody. Při teplotě (t_B) roztaje poslední krystal hydrohalitu a zůstává pouze voda.

linie C)

Tato inkluze se odlišuje od obou předchozích přítomností krychlového různě velkého krystalu halitu za teploty $> +0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ v inkluzi. Při teplotě $-21.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_e) roztaje všechen led a zůstane hydrohalit a voda. Při dalším zahřívání postupně roztává malé množství hydrohalitu až náhle při teplotě $+0.10\text{ }^{\circ}\text{C}$ roztaje všechen hydrohalit. Nad touto teplotou existuje vodný roztok nasycený NaCl. Množství NaCl, které za dané teploty převyšuje rozpustnost NaCl ve vodě, tvoří krystal halitu (NaCl). Krystal halitu se při zvyšování teploty postupně rozpouští, až za teploty t_C je v inkluzi přítomna pouze kapalná a plynná fáze.

Salinita roztoku se určuje podle teploty rozpuštění halitu ($T_s\text{-NaCl}$), podle rovnice, kterou navrhli Sterner et al. (1988):

$$\text{Salinita (hm. \% NaCl)} = 26.242 + 0.4928 \Psi + 1.42 \Psi^2 - 0.223 \Psi^3 + 0.04129 \Psi^4 + 6.295 \times 10^{-3} \Psi^5 - 1.967 \times 10^{-3} \Psi^6 + 1.1112 \times 10^{-4} \Psi^7$$

(Kde $\Psi = T_s\text{-NaCl (}^{\circ}\text{C)}/100$)

Linie D)

V této inkluzi za pokojové teploty je přítomen velký krystal halitu. Při úplném vymrazení jsou v inkluzi přítomny hydrohalit a halit. Při teplotě $-21.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_e) a ani při dalším zahřívání se nic neděje. Teprve při teplotě peritektika ($+0.10\text{ }^{\circ}\text{C}$) roztaje všechen hydrohalit, zůstane halit a kapalina. Halit se při dalším zvyšování teploty postupně rozpouští, až za teploty T_D je v inkluzi přítomna pouze kapalná (a plynná) fáze. Salinita se určuje dle rovnice uvedené u linie C.

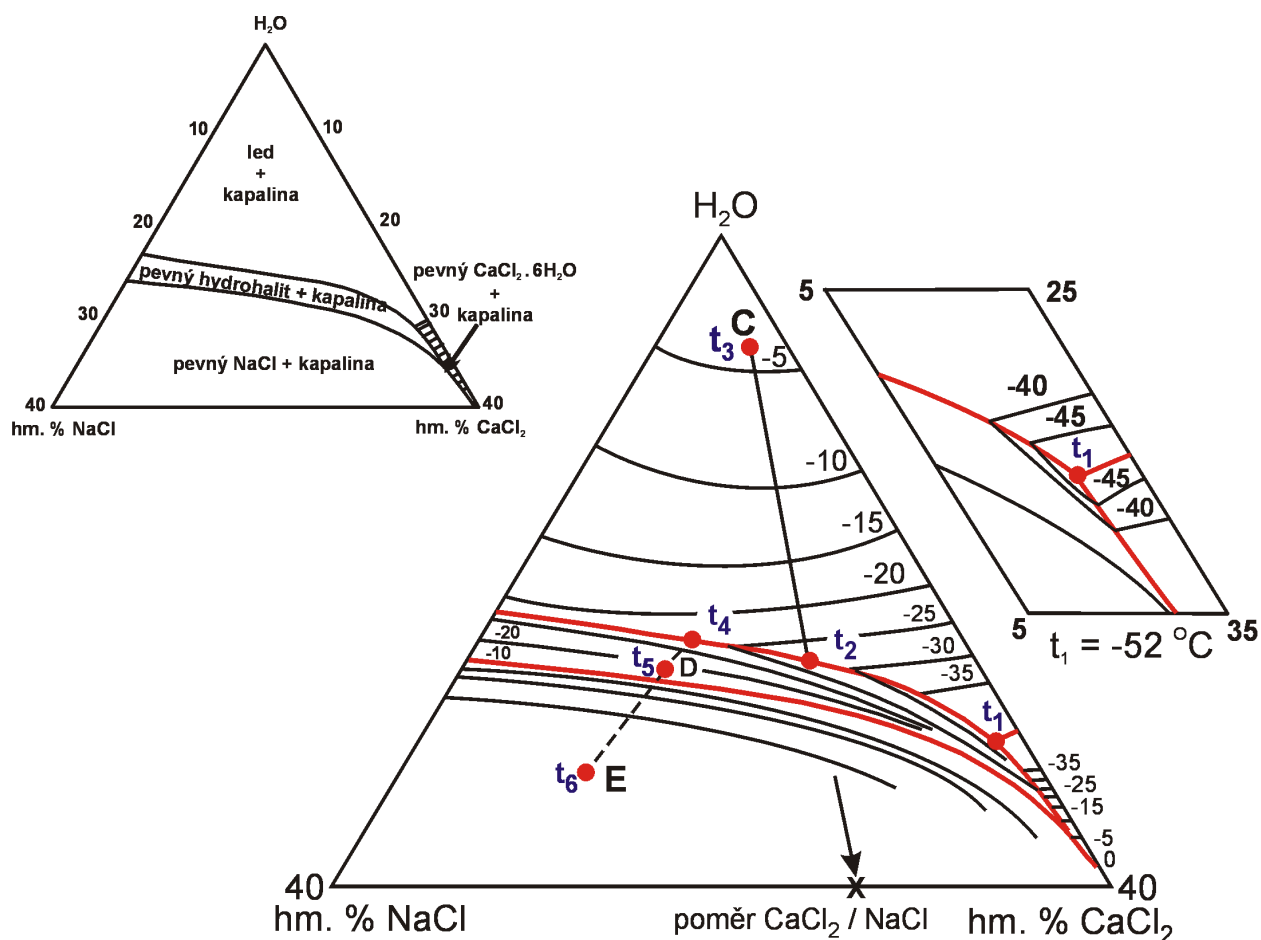
Většina inkluzí v přírodních vzorcích odpovídá typu A, nebo typu C. Typy B i D jsou poměrně vzácné. Rozlišení typů A a B spočívá pouze v identifikaci pevné fáze která existuje nad eutektickou teplotou (T_e), zda led či hydrohalit. Vybrané charakteristiky pevných fází sloužící k jejich mikroskopické identifikaci uvádí Tab. 5. Podobně lze popsat i chování dalších systémů, např. $\text{H}_2\text{O-CaCl}_2$, fázové změny však mohou být komplikovanější (více typů pevných fází).

Tab. 3. Sled fázových změn v párou nasyceném $\text{H}_2\text{O-NaCl}$ systému. Použité symboly: I (led), H (halit), HH (hydrohalit), L (kapalina), V (vodní pára), L_e (kapalina o složení eutektika, = 23.3 hm. % NaCl), L_p (kapalina o složení peritektika, = 26.3 hm. % NaCl). Kurzívou a podtržením označené asociace spolu koexistují pouze za jedné určité teploty a tudíž prakticky po velmi omezenou dobu.

Salinita (S) (hm. % NaCl)	Sled fázových změn (z podmínek úplného vymrazení)
$S = 0$	$I+V \rightarrow \underline{I+L+V} (0\text{ }^{\circ}\text{C}) \rightarrow L+V$
$0 < S < 23.2$	$I+HH+V \rightarrow \underline{I+HH+L_e+V} (-21.2\text{ }^{\circ}\text{C}) \rightarrow I+L+V \rightarrow L+V$
$S = 23.2$	$I+HH+V \rightarrow \underline{I+HH+L_e+V} (-21.2\text{ }^{\circ}\text{C}) \rightarrow L+V$
$23.2 < S < 26.3$	$I+HH+V \rightarrow \underline{I+HH+L_e+V} (-21.2\text{ }^{\circ}\text{C}) \rightarrow HH+L+V \rightarrow L+V$
$S = 26.3$	$I+HH+V \rightarrow \underline{I+HH+L_e+V} (-21.2\text{ }^{\circ}\text{C}) \rightarrow HH+L+V \rightarrow \underline{HH+L_p+V} (+0.1\text{ }^{\circ}\text{C}) \rightarrow L+V$
$26.3 < S < 61.9$	$I+HH+V \rightarrow \underline{I+HH+L_e+V} (-21.2\text{ }^{\circ}\text{C}) \rightarrow HH+L+V \rightarrow \underline{HH+L_p+V} (+0.1\text{ }^{\circ}\text{C}) \rightarrow H+L+V \rightarrow L+V$
$S > 61.9$	$HH+H+V \rightarrow \underline{HH+H+L_p+V} (+0.1\text{ }^{\circ}\text{C}) \rightarrow H+L+V \rightarrow L+V$

7.1.1.2 $H_2O-NaCl-CaCl_2$

Příklad fázových změn v ternárním systému. Za podmínek odpovídajících Obr. 10. jsou při úplném vymrazení (za teplot nižších než $T_e = -55\text{ }^\circ\text{C}$) přítomny 3 pevné fáze (led / H_2O /, hydrohalit / $NaCl \cdot 2H_2O$ / a antarkticit / $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ /). Při dosažení teploty eutektika (T_e) jedna z nich roztaje. Podle toho která to je a která fáze taje jako další v pořadí mohou nastat situace 1 až 4 pro nenasyčené roztoky a 5 pro přesycené roztoky s přítomností pevné fáze za pokojové teploty:



Obr. 10. Fázové vztahy v systému $H_2O-NaCl-CaCl_2$ (párou nasyceném) spolu se schematickým znázorněním tání v inkluzích rozdílného složení (C,E,D). (Podle Shepherd et al. 1985)

1. antarkticit \rightarrow hydrohalit \rightarrow led: Po roztání antarkticitu zůstává led, hydrohalit a kapalina. Při dalším zvyšování teploty postupně taje hydrohalit a složení vzniklého roztoku se vyvíjí podél kotektické linie z bodu t_1 (T_e) až do bodu t_2 , kdy roztaje poslední hydrohalit. Nyní zůstává již jen vodný roztok a led. Při dalším zahřívání led taje a složení roztoku se vyvíjí po spojnici mezi bodem t_2 a bodem reprezentujícím složení fáze, která taje (tj. ledu; H_2O). Poslední krystal ledu roztaje při teplotě t_3 (T_m -ice). Bod t_3 ležící na průsečnici izolinie teploty t_3 a spojnice t_2-H_2O udává přesné složení (salinitu) kapalně fáze inkluze (v daném případě bod C: 2.5 hm. % NaCl a 5 hm. % $CaCl_2$). Způsob tání uvedený v tomto příkladě je v praxi nejběžnější.
2. antarkticit \rightarrow led \rightarrow hydrohalit: Po roztání antarkticitu (t_1) v inkluzi zůstává led, hydrohalit a kapalina. Při dalším zvyšování teploty však netaje hydrohalit, ale led. Složení roztoku se opět vyvíjí podél stejné kotektické linie (jako v případě ad 1) z bodu t_1 až do bodu t_4 , kdy roztaje poslední zbytek ledu. Dále zůstává jen vodný roztok a hydrohalit (pevná fáze). Při dalším zahřívání taje hydrohalit a složení roztoku se vyvíjí po spojnici mezi t_4 (roztál led) a bodem na

spojnici $H_2O - NaCl$ který odpovídá hydrohalitu ($NaCl \cdot 2H_2O$). Průsečnice izolinie teploty při které roztál poslední krystal hydrohalitu (t_5), se spojnicí $t_4 - NaCl \cdot 2H_2O$ udává přesné složení kapalné fáze inkluze (v daném případě bod D: 16 hm. % $NaCl$ a 10 hm. % $CaCl_2$).

3. hydrohalit → antarkticit → led: Po roztání hydrohalitu (t_1) v inkluzi zůstává led, antarkticit a kapalina. Dále taje antarkticit a nakonec jako poslední pevná fáze taje led.
4. hydrohalit → led → antarkticit: Po roztání hydrohalitu (t_1) v inkluzi zůstává led, antarkticit a kapalina. Dále taje led a nakonec jako poslední pevná fáze taje antarkticit.
5. antarkticit → led → hydrohalit → halit: Po roztání antarkticitu (t_1) v inkluzi zůstává led, hydrohalit, kapalina. Při dalším zvyšování teploty jsou změny podobné jako v bodě 2 (led → hydrohalit). Po roztání hydrohalitu (t_5) se objeví krystal halitu. Při dalším zahřívání dochází k rozpouštění halitu ($NaCl$). Průsečnice izolinie teploty při které roztál halit (t_6) se spojnicí $t_5 - NaCl$ udává přesné složení kapalné fáze inkluze (v daném případě bod E: 23 hm. % $NaCl$ a 10 hm. % $CaCl_2$).

7.1.1.3 Stručné shrnutí a praktické rady

Teplota eutektika (Te) je charakteristická pro každý jednotlivý systém (Tab. 4). Závisí pouze na typu rozpuštěných solí a nikoli na jejich koncentraci, či vzájemných poměrech. Slouží proto k přibližné identifikaci typu solí přítomných v inkluzi. Teploty eutektika lze pro praktické účely shrnout do několika skupin:

	Te (°C)
1. roztoky obsahující Li	-74.8 až -78.0
2. roztoky obsahující $CaCl_2$	-49.8 až -55.0
3. roztoky obsahující $MgCl_2$, $FeCl_2$, $FeCl_3$	-35.0 až -38.0
4. roztoky obsahující $NaCl$ (bez $LiCl$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $FeCl_2$, $FeCl_3$)	-21.2 až -23.5
5. $KCl - H_2O$ systém	-10.6
6. sulfátové a karbonátové roztoky	-1.2 až -5.8

Ne vždy lze Te změřit zcela přesně a velmi často ji nelze změřit vůbec (velmi malé inkluze, obtížně průhledné vzorky, apod.). Změřená teplota může být proto i mírně vyšší než skutečná Te. V případě metastabilního tání však může být naměřená teplota naopak nižší než rovnovážná Te (zejména teploty nižší než $-60\text{ }^\circ\text{C}$ mohou představovat metastabilní tání roztoků s $CaCl_2$).

Pokud je Te při prvním zahřívání vymrazené inkluze obtížně určitelná lze postupovat následovně: inkluzi zahřát až na teplotu jen o málo nižší, než je teplota tání posledního krystalu ledu (T_{m-ice}), tak aby v ní zbyl pouze jediný krystal ledu. Při opětovném ochlazení nový led netvoří samostatná krystalizační centra, ale krystalizuje na povrchu starého ledového krystalu. Při úplném vymrazení může takto dojít k výraznému prostorovému oddělení krystalů ledu a pevných hydrátů v inkluzi. Při novém zahřívání je pak prvé tání (Te) omezeno pouze na část objemu inkluze a tudíž i lépe pozorovatelné.

Teplota tání hydrátů solí (T_{m-h}) je často obtížněji rozeznatelná než Te. Je důležitá pro přibližnou interpretaci poměru solí ve vícesložkových systémech (viz. příklad $H_2O - NaCl - CaCl_2$). Teploty tání hydrátů je zapotřebí měřit vždy na co nejmenších krystalech/zrnech (vzniknou při prudkém ochlazení). Velké krystaly hydrátů se při zahřívání chovají metastabilně a tají při vyšších teplotách než odpovídá skutečnému složení roztoku.

Teplota tání posledního krystalu ledu (T_{m-ice}) ve většině případů slouží k určení salinity roztoku. K snadnému a přesnému určení T_{m-ice} je možno vypěstovat si velké krystaly ledu: vymrazená inkluze se zahřeje tak aby roztála většina ledových krystalků a zbyly pouze 1-2 krystaly ledu. Pak se znovu ochladí, zpočátku pomaleji, později lze i rychleji.

Tab. 4 Charakteristické teploty eutektika (T_e) vodných roztoků

Systém:	T_e (°C)	Odkaz
H ₂ O-NaCl	-21.1	Borisenko 1977
H ₂ O-KCl	-10.6	Borisenko 1977
H ₂ O-NaCl-KCl	-23.0	Borisenko 1977
H ₂ O-MgCl ₂	-33.6	Borisenko 1977
H ₂ O-FeCl ₂	-35.0	Borisenko 1977
H ₂ O-NaCl-MgCl ₂	-35.0	Borisenko 1977
H ₂ O-NaCl-FeCl ₂	-37.0	Borisenko 1977
H ₂ O-CaCl ₂	-49.5	Borisenko 1977
H ₂ O-KCl-CaCl ₂	-50.5	Borisenko 1977
H ₂ O-NaCl-CaCl ₂	-52.0	Crawford 1981
H ₂ O-NaCl-CaCl ₂	-55.0	Borisenko 1977
NaCl-Na ₂ CO ₃ -H ₂ O	-21.4	Borisenko 1977
NaCl-Na ₂ SO ₄ -H ₂ O	-21.5	Borisenko 1977
NaCl-NaHCO ₃ -H ₂ O	-21.8	Borisenko 1977
Na ₂ CO ₃ -NaHCO ₃ -H ₂ O	-3.3	Borisenko 1977
Na ₂ CO ₃ -H ₂ O	-2.1	Borisenko 1977
NaHCO ₃ -H ₂ O	-2.3	Borisenko 1977
Na ₂ SO ₄ -H ₂ O	-2.1	Borisenko 1977
Na ₂ SO ₄ -K ₂ SO ₄ -H ₂ O	-2.7	Borisenko 1977

Tab. 5 Mikroskopické charakteristiky sloužící k identifikaci pevných fází:

Fáze (název)	kryst. soustava, vzhled	charakter (index lomu)	Pozn.:
NaCl · 2H ₂ O (hydrohalit)	monoklinický; jemnozrnná zrna skvrnitého vzhledu	isotropní (1.461)	vzhledem k ledu má vysoký reliéf
CaCl ₂ · 6H ₂ O (antarkticit)	? podobný hydrohalitu, vzácněji též zaoblená zrna		bezbarvý
MgCl ₂ · 12H ₂ O	? podobný hydrohalitu		
KCl · H ₂ O	?	anizotropní (?)	
Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O	Rombický	(1.440-1.406)	
Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	izometrický	(1.395-1.392)	
NaCl (halit)	Kubický	izotropní (1.544)	
KCl (sylvín)	Kubický	izotropní (1.490)	
NaHCO ₃	jehličkovitý	(1.583-1.377)	

7.1.2 Fázové změny za vyšších teplot (homogenizace)

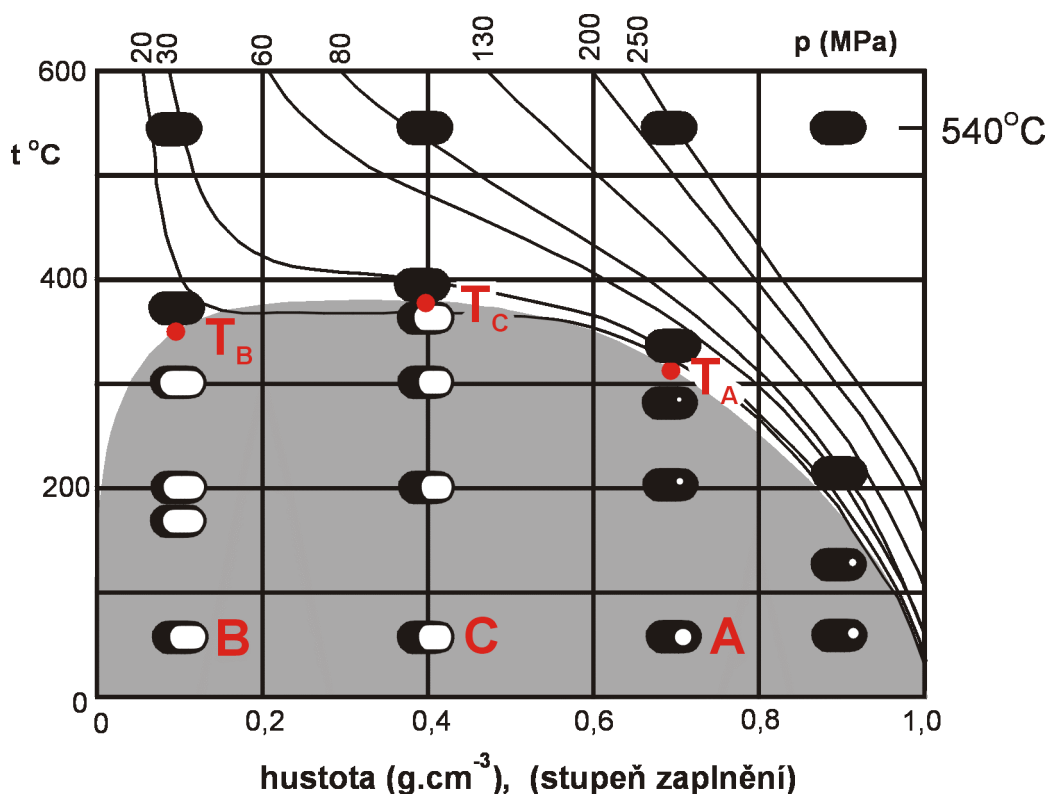
7.1.2.1 homogenizace plynné a kapalné fáze

Rozeznávají se tři způsoby homogenizace plynokapalné fáze: na kapalinu, na plyn (páru) a kritický způsob.

Nejlépe lze změny během homogenizace znázornit na diagramu (Obr. 11) teplota (či tlak) versus hustota fluidní fáze (resp. molární objem – jež je reciprokou hodnoty hustoty, nebo složení fluidní fáze vyjádřené v molárních procentech/zlomku – např. u $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ fluid). V této projekci probíhají všechny změny v inkluzi po linii (dle dané hustoty/složení), která je paralelní s teplotní (tlakovou) osou.

V PT projekci (Obr. 12) vývoj v inkluzi sleduje nejprve křivku koexistence kapalné a plynné fáze; v okamžiku homogenizace se od této křivky odděluje a pokračuje dále po příslušné isochoře.

Z obou typů diagramů je patrné, že inkluze homogenizující na plyn, bývají zachyceny za podstatně nižších tlaků, než inkluze homogenizující na kapalinu.

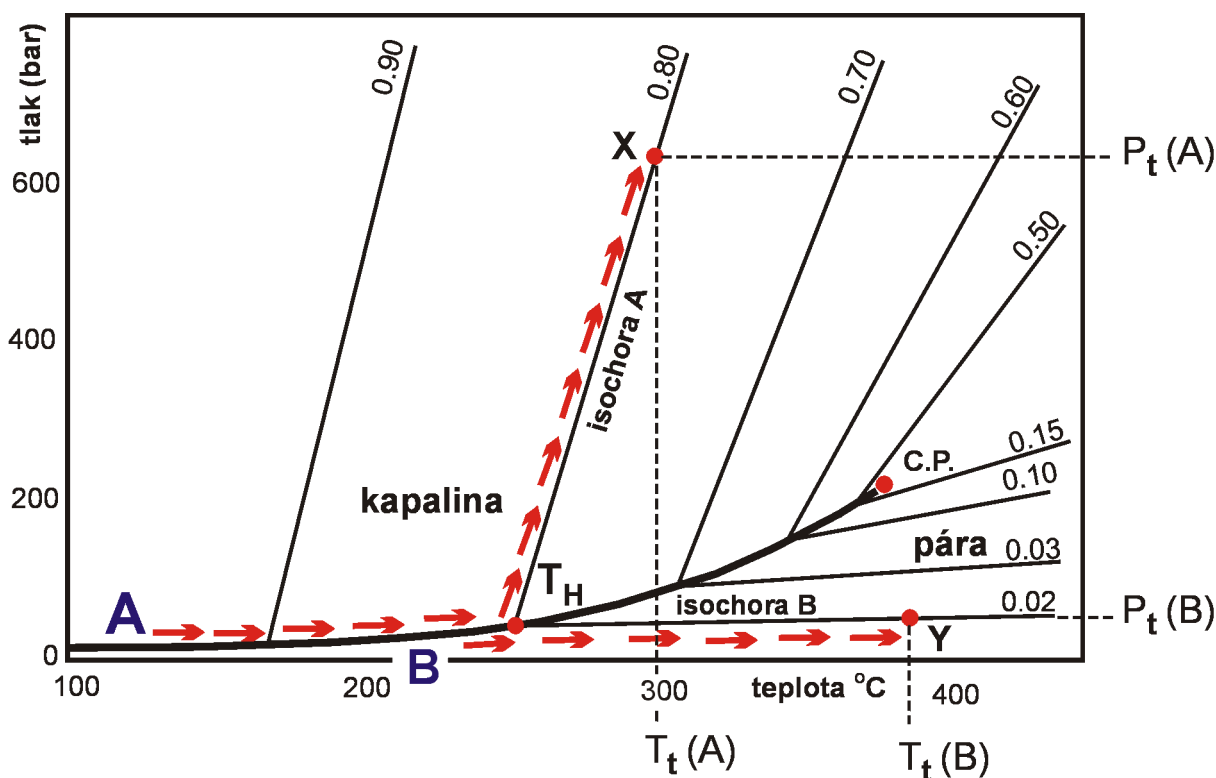


Obr. 11. Schematické znázornění fázových změn v inkluzích uzavřených za stejné teploty (540°C), ale při rozdílném tlaku (podle Roedder 1984). Při pokojové teplotě se inkluze liší stupněm zaplnění a celkovou hustotou uzavřeného fluida. Inkluze typu A homogenizují na kapalinu, typu B na plyn, typu C kritickým způsobem. Šedé pole značí oblast nemísivosti plynné a kapalné fáze. V tomto poli znamená černá barva inkluzí kapalinu a bílá plyn. Nad polem nemísivosti černá barva inkluzí znamená homogenní fázi (nadkritickou tekutinu).

- 1) homogenizace na kapalinu: Inkluze A obsahuje za pokojové teploty malou bublinu plynné fáze (vodní páry) a převahu kapalné fáze (vody). Během zahřívání se velikost plynné bubliny postupně zmenšuje, až při dosažení teploty T_A bublina zcela zmizí. Tato teplota se označuje jako teplota homogenizace (T_h), neboť v inkluzi je dále přítomna jen jedna – homogenní fáze. V uvedeném případě "zmizela" plynná fáze a zůstala fáze kapalná, proto se tento způsob

označuje jako homogenizace na kapalinu. Značí se nejednotně, např.: Th (L); Th (to L); Th (L+V → L).

- 2) homogenizace na plyn: Inkluze B obsahuje za pokojové teploty velkou bublinu plynné fáze (vodní páry), lemovanou malým množstvím kapalné fáze (vody). Během zahřívání se velikost plynné bubliny postupně zvětšuje, až při dosažení teploty T_B zcela vyplní objem inkluze. Tento způsob se označuje jako homogenizace na plyn, neboť došlo k expanzi plynné fáze a vymizení fáze kapalné. Značí se např.: Th (V); Th (to V); Th (L+V → V).
- 3) homogenizace kritickým způsobem: Inkluze C (o celkové hustotě fluida která se blíží hustotě fluida v okolí kritického bodu /C.P./ systému) obsahuje za pokojové teploty bublinu plynné fáze (vodní páry) uzavřenou ve fázi kapalné. Během dalšího zahřívání se téměř nemění ani velikost plynné bubliny, ani poměr plynné a kapalné fáze. Dochází pouze k postupnému snižování optického kontrastu na rozhraní plynné a kapalné fáze (tj. v lemu bubliny). Příčinou tohoto jevu je postupné sblížování se hustoty plynné a kapalné fáze během zahřívání a tudíž i jejich indexů lomu. Viditelnost fázového rozhraní však stále dlouho přetrvává. Teprve několik stupňů ($^{\circ}\text{C}$) před okamžikem homogenizace, se rozhraní mezi plynnou a kapalnou fází stává téměř nezřetelným až nakonec zcela zmizí. Značí se obvykle: Th (C); Th (to C).



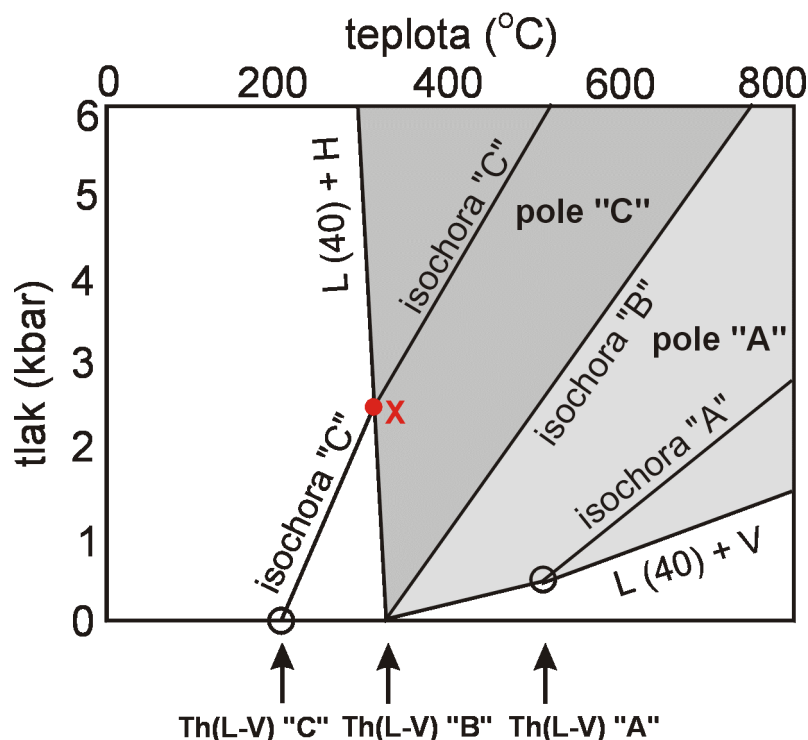
Obr. 12. Schematické znázornění vztahů v H_2O systému. Tučná linie značí křivku koexistence plynu (páry) a kapaliny, tenké linie reprezentují isochory pro fluida o příslušné hustotě (g/cm^3), C.P. = kritický bod. Šipkami je znázorněn PT vývoj během homogenizace inkluzí typu A (homogenizuje na kapalinu) a typu B (homogenizuje na plyn). Původní podmínky vzniku inkluzí A a B reprezentují body X a Y. Z obrázku vyplývá i rozdíl mezi podmínkami vzniku (T_t , P_t) a homogenizace (T_h , P_h) inkluze.

Teplota (T_t) a tlak při vzniku (zachycení) inkluze z homogenní fluidní fáze je vždy vyšší než teplota její homogenizace; PT podmínky zachycení inkluze leží na příslušné isochore ($T_t > T_h$). Pouze v případě zachycení inkluzí z heterogenního fluida, např. za podmínek varu roztoku, se teplota homogenizace rovná teplotě vzniku inkluze ($T_h = T_t$). Inkluze vzniklé v podmínkách varu roztoku se vyznačují koexistencí plynných, resp. plynem bohatých a kapalinou bohatých

inkluzí. Přitom teploty obou způsobů homogenizace inkluzí (na plyn a kapalinu) by měly být více, či méně identické.

7.1.2.2 homogenizace inkluzí obsahujících plynnou, kapalnou a pevnou fázi

Rozeznávají se tři základní způsoby homogenizace inkluzí obsahujících kromě plynné a kapalně též pevnou fázi (dceřiný minerál). Vztahy budou vysvětleny na příkladu systému $H_2O-NaCl$ (Bodnar 1994). Symbol pevné fáze (S) reprezentuje v tomto případě halit (NaCl). Jednotlivé způsoby homogenizace se liší sledem fázových změn (Obr. 13):



Obr. 13. PT diagram zobrazující tři možné způsoby homogenizace inkluze obsahující roztok o koncentraci 40 hm. % NaCl, v závislosti od toho při jakých PT podmínkách byla zachycena (podle Bodnar a Vityk in De Vivo a Frezzotti (1995)). V inkluzi typu „A“ se nejprve rozpustí halit ($323^{\circ}C$), pak zhomogenizují plynná a kapalná fáze na kapalinu ($500^{\circ}C$). V inkluzi typu „C“ dojde nejprve k homogenizaci plynné a kapalně fáze (za přítomnosti halitu) na kapalinu ($\sim 200^{\circ}C$) a posléze k rozpuštění halitu ($\sim 300^{\circ}C$, bod X). V inkluzi typu „B“ všechny fáze zhomogenizují v jednom okamžiku (při $323^{\circ}C$).

- A) $L + V + S \rightarrow L + V \rightarrow L$: Během zahřívání dojde nejdříve k rozpuštění pevné fáze (Ts). Při dalším zahřívání zhomogenizují kapalná a plynná fáze na kapalinu /Th(L-V) „A“/. PT vývoj již homogenní inkluze sleduje isochoru „A“. Inkluze tohoto typu jsou v přírodě nejběžnější. Možné PT podmínky jejich vzniku (pro danou salinitu, ale různé teploty konečné homogenizace $L+V \rightarrow L$) leží v poli „A“, vymezeném zleva hraniční isochorou ($T_s = T_h$, isochora „B“), zprava pak isopleťou odpovídající salinitě ($L(40)+V$).
- B) $L + V + S \rightarrow L$: Během zahřívání dojde v jednom okamžiku jak k rozpuštění pevné fáze, tak k homogenizaci kapalně a plynné fáze na kapalinu /Th(L-V) „B“ = T_s /. Tento způsob homogenizace je však relativně vzácný.
- C) $L + V + S \rightarrow L + H \rightarrow L$: Během zahřívání dojde nejdříve k homogenizaci plynné a kapalně fáze a to na kapalinu /Th(L-V) „C“/. Při dalším zahřívání se postupně rozpouští pevná fáze. K úplnému rozpuštění halitu dojde při protnutí křivky likvidu /L(40)+H/ odpovídající dané salinitě inkluze (bod X). Další vývoj, nyní již homogenní inkluze, probíhá po isochore „C“. K

zachycení tohoto typu inkluzí dochází obecně v poli „C“ vymezeném zleva příslušným likvidem, zprava hraniční isochorou ($T_s = T_h$, isochora „B“).

Konkrétní PT podmínky zachycení jakékoli inkluze leží na odpovídající isochoře. Přesný průběh isochor (resp. iso- T_h linií) je však znám pouze pro inkluze homogenizující prvním (resp. druhým) způsobem a pouze pro roztoky NaCl a koncentrace ≤ 40 hm. %. Experimentální data pro třetí způsob homogenizace jsou ojedinělá (40 hm. % NaCl – Bodnar 1994, 35 hm. % NaCl – Bodnar a Vityk in De Vivo a Frezzotti (1995) a zahrnují pouze sklon isolinií parciální homogenizace (mezi body X a $T_h(L-V)$ „C“). Nad bodem X jejich přesný průběh není zatím znám.

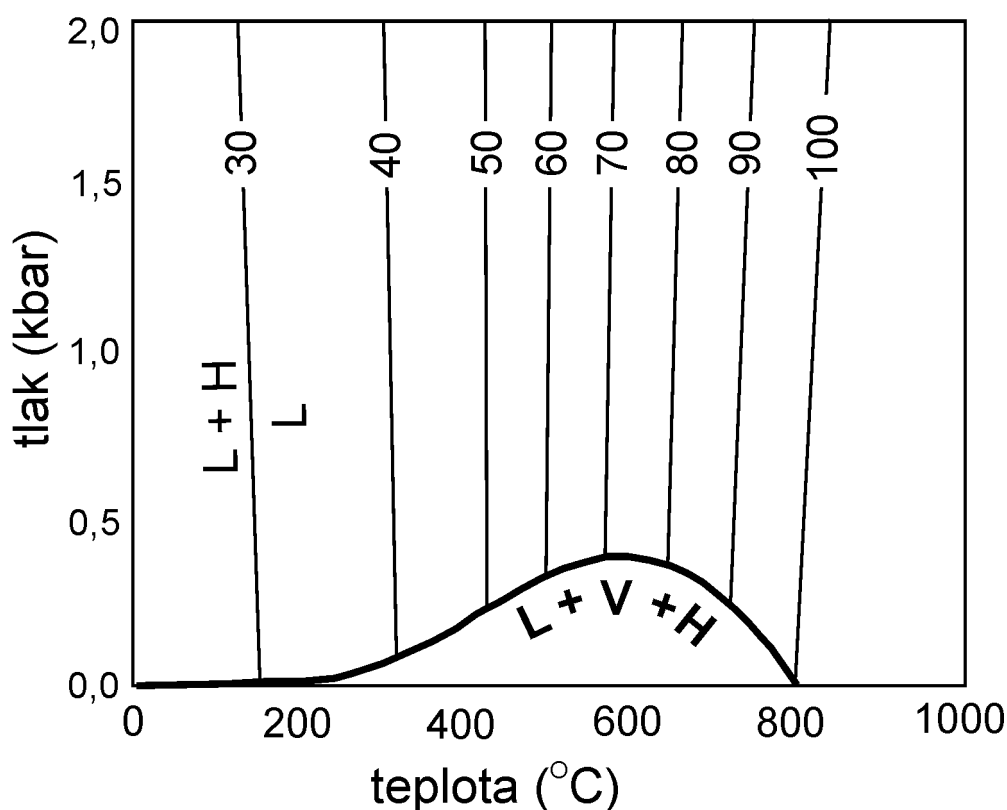
Salinita fluidní fáze se ve všech třech případech určuje podle teploty tání (rozpuštění) pevné fáze (T_s). Pro systém $H_2O-NaCl$ platí následující rovnice (Sterner et al. 1988) pro rozpustnost NaCl ve vodě v rozmezí teplot od peritektika ($+0.1$ °C) po trojný bod NaCl ($+801$ °C):

$$\text{Salinita (hm. \% NaCl)} = 26.242 + 0.4928 \Psi + 1.42 \Psi^2 - 0.223 \Psi^3 + 0.04129 \Psi^4 + 6.295 \times 10^{-3} \Psi^5 - 1.967 \times 10^{-3} \Psi^6 + 1.1112 \times 10^{-4} \Psi^7$$

(Kde $\Psi = T_s - NaCl$ (°C)/100)

Rovnici nelze aplikovat na systémy, kde vedle NaCl je přítomen ještě jiný dceřiný minerál. V případě homogenizace typu ad A, ad B se vypočtená salinita vždy rovná salinitě skutečné. V případě ad C toto platí pouze pro roztoky o salinitě 50 hm. % (resp. blízké tomuto složení). Pro roztoky o salinitě nižší než 50 hm. % je skutečná salinita nižší než vypočtená, pro roztoky o salinitě vyšší je vyšší než vypočtená. Rozdíl může být až několik hm. %. Důvodem je rozdílný sklon linií likvidu ($L+S \rightarrow L$) pro různé koncentrace NaCl (Obr. 14). Sklon linií likvidu je dán vztahem (Bodnar 1994):

$$dT/dP$$
 (°C/kbar) = $-38.38 + 0.90 S - 0.0029 S^2$ (Kde S = salinita v hm. % NaCl)

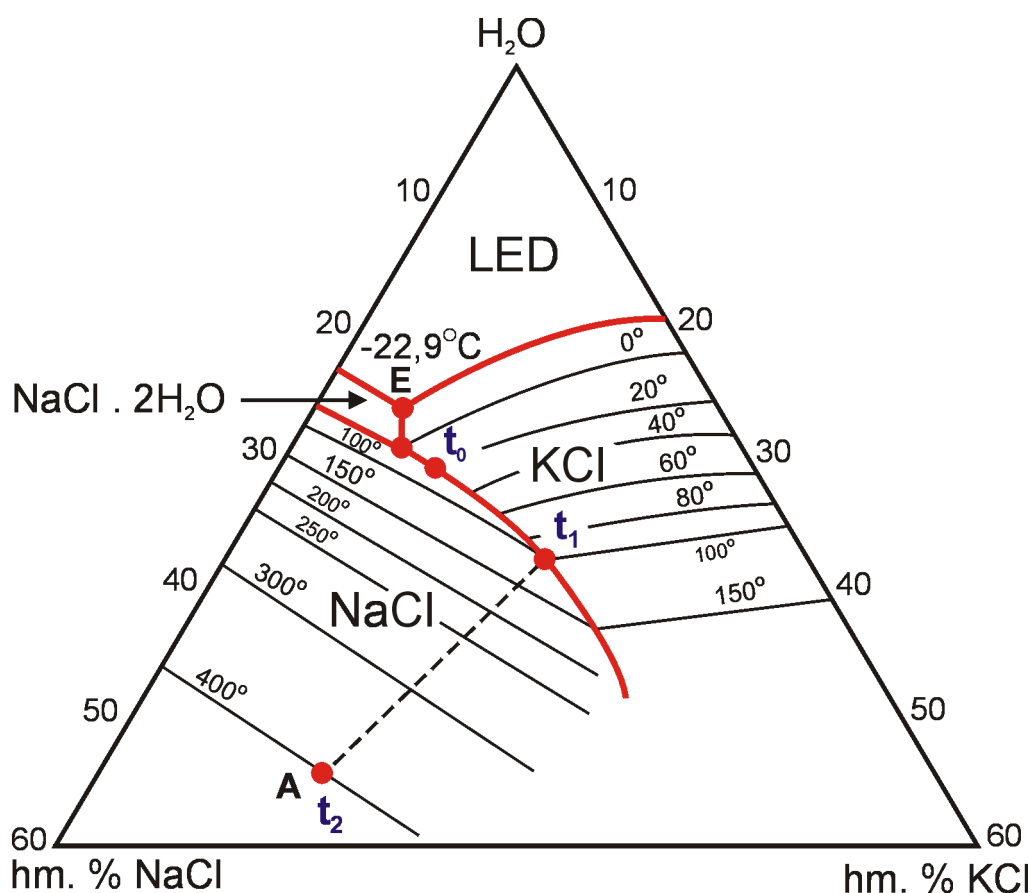


Obr. 14. Průběh křivek likvidu halitu v systému $H_2O-NaCl$ (pro 30 až 100 hm. % NaCl), podle Bodnar a Vityk in De Vivo a Frezzotti (1995).

7.1.2.3 Salinita inkluzí s dvěma dceřinými minerály (H_2O -NaCl-KCl systém)

Fázové vztahy v párou saturovaném systému H_2O -NaCl-KCl uvádí Sterner et al. 1988. Za vyšších teplot jsou v inkluzi přítomny dvě pevné fáze – halit (NaCl) a sylvín (KCl). Plynná a kapalná fáze homogenizují vždy za teplot vyšších než je teplota rozpuštění halitu (T_s -NaCl) i sylvínu (T_s -KCl). Popisované vztahy jsou analogické situaci „A“ (systém H_2O -NaCl, obr. 13).

Fázové vztahy za nízkých teplot jsou v následujícím popisu vynechány, pro určení salinity nejsou podstatné. Za vyšších teplot dochází k rozpouštění obou pevných fází (Obr. 15). Do doby než dojde k úplnému rozpouštění jedné z nich, se složení (salinita) kapalná fáze vyvíjí podél kotektické linie mezi polem KCl a NaCl (z bodu t_0 do t_1). Od okamžiku roztání jedné z fází (v daném případě KCl, bod t_1) se složení roztoku dále vyvíjí po spojnici mezi fází která taje (v našem případě NaCl; NaCl vrchol však leží mimo zobrazenou oblast, spojnice proto nesměruje do vrcholu zobrazeného trojúhelníka) a bodem roztání první pevné fáze (t_1). K určení toho, která z obou kubických fází taje, může pomoci skutečnost, že sylvín taje rychleji než halit a že krystaly sylvínu mívají často zaoblené okraje. V okamžiku, kdy roztaje i zbývající pevná fáze (NaCl, bod t_2), je salinita kapalná fáze již neměnná. V našem případě odpovídá 40 hm. % NaCl a 15 hm. % KCl.



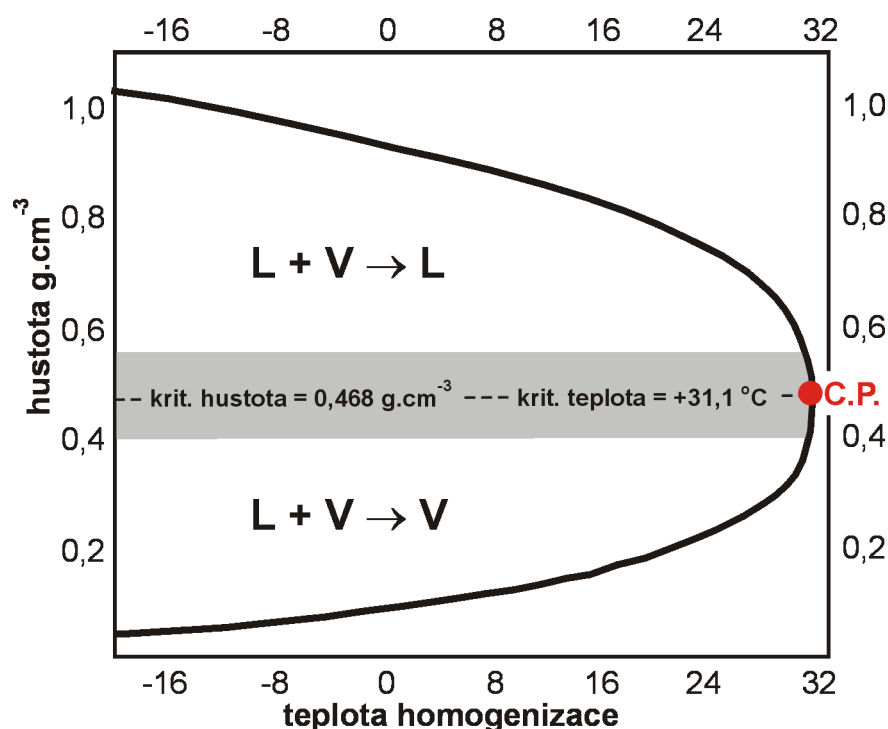
Obr. 15. Výřez z projekce párou nasyceného povrchu systému H_2O -NaCl-KCl. Zobrazeny jsou isotermy rozpouštění pevných fází (NaCl, KCl) a eutektický bod systému (E). Vývoj inkluze se dvěma dceřinými kubickými minerály a koncentrací 40 hm. % NaCl a 15 hm. % KCl během zahřívání z pokojové teploty na $400^\circ C$ zahrnuje cestu $t_0 \rightarrow t_1 \rightarrow t_2$. (Podle Shepherd et. al. 1985)

7.2 Bezvodý systém $\text{CO}_2 \pm \text{CH}_4 - \text{N}_2$

7.2.1 jednosložková soustava – čistý CO_2

Inkluze obsahující CO_2 mohou být v závislosti na celkové hustotě CO_2 za pokojové teploty jednofázové (L či V), nebo dvoufázové (L+V). Mikrotermometrické měření zahrnuje obvykle nejprve homogenizaci CO_2 fáze, teprve později pak určení teploty tání pevného CO_2 .

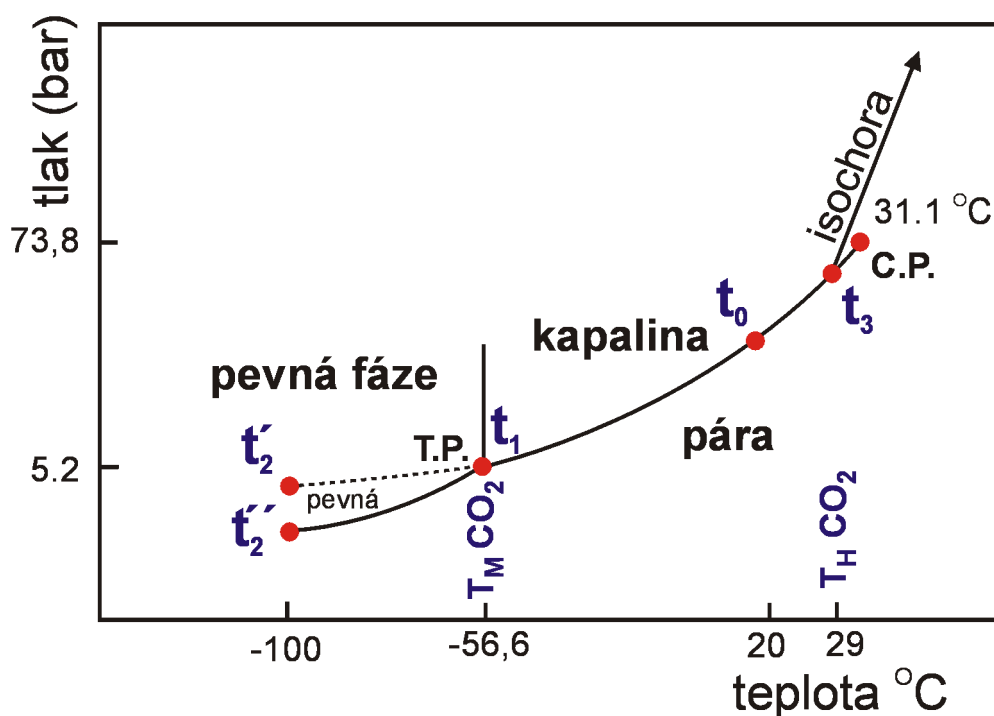
Analogicky s vodnými inkluzemi (viz. výše) se rozeznávají tři způsoby homogenizace CO_2 : na kapalinu /Th- CO_2 (L)/, na plyn /Th- CO_2 (V)/ a kritickým způsobem /Th- CO_2 (C)/. Pokud je inkluze za pokojové teploty jednofázová, je zapotřebí ji nejprve ochladit pod teplotu kdy dojde k nukleaci druhé fáze. Pak je možno ji teprve homogenizovat. Maximální možná teplota homogenizace CO_2 (+31.1 °C) je teplota kritického bodu CO_2 . Vzhledem k relativně plochému průběhu dvoufázového rozhraní v oblasti okolo kritického bodu (Obr. 16), je rozsah kritického způsobu homogenizace CO_2 poměrně široký (cca od +30.5 do +31.1 °C).



Obr. 16. Vztahy mezi teplotou homogenizace kapalného a plynného CO_2 (Th- CO_2) a hustotou homogenní CO_2 fáze. Šedě označené pole reprezentuje rozsah hustot s kritickým způsobem homogenizace. (Podle Shepherd et. al. 1985, upraveno)

Chování CO_2 inkluze během vymrazování a následného zahřívání popisuje obr. 17. Za pokojové teploty (t_0) jsou v inkluzi přítomny kapalná a plynná CO_2 . Vymrazování probíhá podél univariantní křivky koexistence kapalná a plynná fáze a to až do trojného bodu CO_2 (t_1). Zde by se měl objevit pevný CO_2 , ale není tomu tak. Při pokračujícím ochlazení PT vývoj probíhá podél prodloužení univariantní L-V křivky z bodu t_1 až do bodu t_2' . V tomto úseku jsou v inkluzi přítomny metastabilní kapalná a metastabilní plynná fáze CO_2 (jsme v poli stability pevného CO_2). V bodě t_2' náhle vymrzne kapalná CO_2 na pevný CO_2 a fázové vztahy se posunou zpět na univariantní křivku, v tomto případě rovnovážné koexistence plynná a pevná CO_2 -fáze (bod t_2''). V okamžiku vzniku pevného CO_2 dojde k náhlé deformaci plynné fáze a vzniku jemnozrné tříště velmi drobných krystalků pevného CO_2 . Po určité době (při zachování stejné teploty), nebo za současného mírného oteplování, původně velké množství drobných krystalků pevného CO_2 postupně rekrystalizuje na jeden jediný velký krystal/zrno. Při zahřívání inkluze z bodu t_2'' do

bodů t_1 v ní nedochází k žádným výrazným změnám. Při dosažení teploty trojného bodu CO_2 (t_1 , $-56.6\text{ }^\circ\text{C}$) dojde k náhlému roztání pevného CO_2 na kapalný CO_2 , který při dalším zahřívání koexistuje s plynným CO_2 . Kdyby bylo technicky možné udržet v mikrotermometrické komoře stabilní teplotu odpovídající trojnému bodu, bylo by možné pozorovat časově neomezenou koexistenci tří fází CO_2 (L, S, V). Takovéto podmínky však nejsou reálné. Koexistence tří fází je proto omezena (u jednosložkového systému) jen na velmi krátký okamžik (cca $< 0.1^\circ\text{C}$). Při zahřívání z teploty t_1 na t_0 a následně na t_3 v inkluzi koexistují kapalný a plynný CO_2 . Jejich vzájemný poměr a optický fázový kontrast mezi nimi se mění v závislosti na celkové hustotě CO_2 (typu homogenizace), podobně jako je tomu u homogenizace vodných roztoků. V bodě t_3 inkluze homogenizuje, v daném případě na kapalné CO_2 . Další PT vývoj fluida v inkluzi probíhá podle příslušné isochory.



Obr. 17. Schematické vztahy a fázové změny v CO_2 inkluzi během ochlazování z pokojové teploty (t_0) až do vymrazení pevného CO_2 (t_2) a během následného ohřívání (t_1 - tání pevného CO_2 , t_3 - homogenizace plynného a kapalného CO_2 na kapalinu). Podle Shepherd et. al. 1985.

7.2.2 Další jednosložkové soustavy – CH_4 , N_2 , aj.

Fázové změny jsou analogické systému s CO_2 , pouze jejich konkrétní teploty jsou odlišné – předurčené PT podmínkami kritického (C.P.) a trojného bodu (T.P.) – Tab. 6:

Tab. 6. teploty a tlaky trojného a kritického bodu vybraných sloučenin.

	CO_2	N_2	CH_4	H_2S	H_2O
$T_{\text{C.P.}} (^\circ\text{C})$	31.06	-146.95	-82.60	100.05	374.15
$p_{\text{C.P.}} (\text{bar})$	73.86	34.00	45.95	89.40	220.50
$T_{\text{T.P.}} (^\circ\text{C})$	-56.57	-210.01	-182.15	-82.90	0.01
$p_{\text{T.P.}} (\text{bar})$	5.19	0.16	0.12	0.25	0.06

Teploty homogenizace plynné a kapalné fáze (na V, L, C) jsou nižší, nebo identické s teplotami kritickými. Teploty tání pevných fází jsou identické s teplotami trojných bodů (T.P.). Teplota tání pevného N_2 , a většinou i pevného CH_4 je prakticky mimo technické možnosti

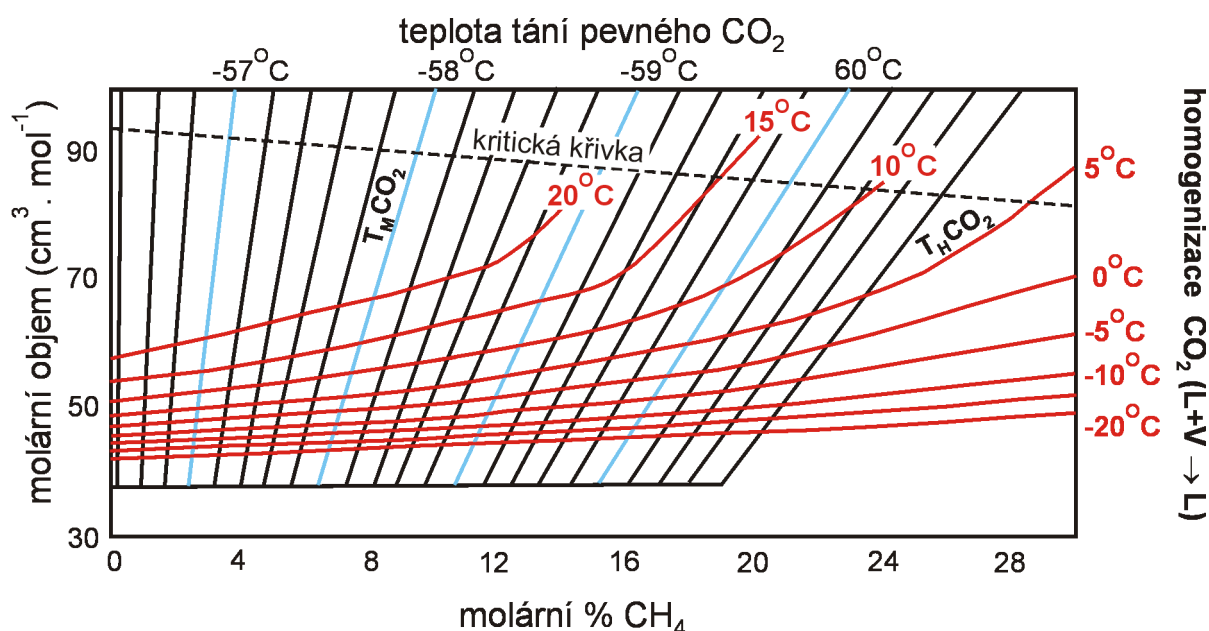
mikrotermometrického stolku, neboť užití kapalného dusíku jako chladicího média neumožňuje inkluzi dostatečně podchladiť (aby došlo k nukleaci pevné fáze).

7.2.3 Binární soustavy CO₂ – CH₄ a CO₂ – N₂

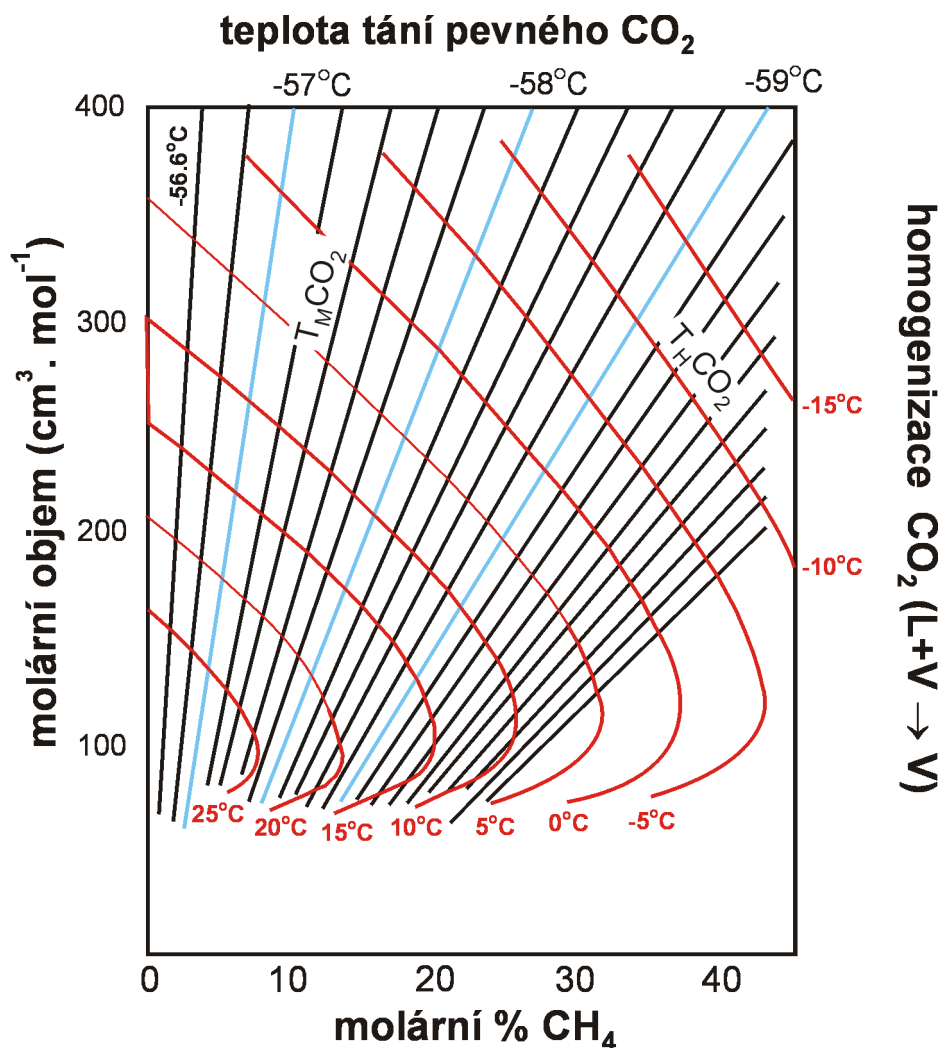
Inkluze obsahující vedle CO₂ také příměs dalších plynů jsou za pokojové teploty neodlišitelné od inkluzí obsahujících pouze čisté plyny (CO₂, CH₄, nebo N₂). V závislosti na celkové hustotě plyné směsi jsou tyto inkluze za pokojové teploty jednofázové (L či V), nebo dvoufázové (L+V). Mikrotermometrické měření zahrnuje homogenizaci plyné fáze a určení teploty tání pevného CO₂.

Příměs dalších plynů v CO₂ se projeví jak ve snížení teploty tání pevného CO₂ ($T_m\text{-CO}_2 < -56.6^\circ\text{C}$), tak prodloužením PT intervalu koexistence všech tří fází (L, V, S). Čím vyšší je příměs plynů, tím výraznější je jak snížení teploty $T_m\text{-CO}_2$, tak i prodloužení PT intervalu koexistence S+L+V fází v inkluzi.

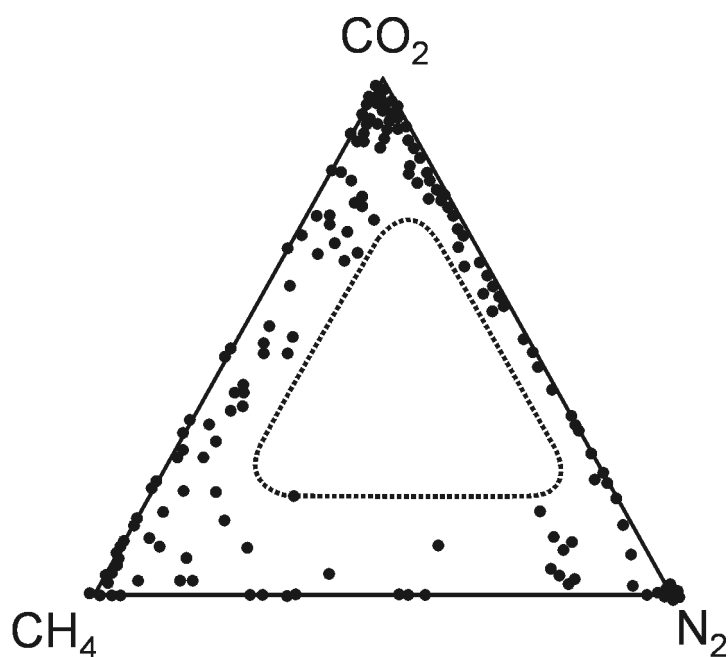
Z vhodných diagramů (Obr. 18-19) lze pro jednotlivé binární směsi (CO₂-CH₄, CO₂-N₂) na základě znalosti teplot $T_m\text{-CO}_2$ a $T_h\text{-CO}_2$ odhadnout velikost příměsi daného plynu (v molárních %, či molárním zlomku) a celkový molární objem (hustotu) homogenní plyné směsi. Oba údaje jsou nezbytné pro výpočet isochor.



Obr. 18. Diagram pro výpočet molárního složení a objemu CO₂-CH₄ směsi na základě znalosti teploty tání pevného CO₂ (černé linie) a teploty homogenizace kapalného a plyného CO₂ na kapalinu (červené linie). Podle Heyen et al. 1982 in Shepherd et al. 1985.



Obr. 19. Diagram pro výpočet molárního složení a objemu CO₂-CH₄ směsi na základě znalosti teploty tání pevného CO₂ (černé linie) a teploty homogenizace kapalného a plynného CO₂ na plyn (červené linie). Podle Heyen et al. 1982 in Shepherd et al. 1985.



Obr. 20. Složení plynné fáze metamorfních fluid z 8 oblastí v ternárním grafu CO₂-CH₄-N₂ (podle Kerkhof 1988).

7.2.4 ternární soustava CO₂ – CH₄ – N₂

Pro přesné určení složení troj- a vícesložkového systému již nepostačují mikrotermometrická data (T_m-CO₂, Th-CO₂), ale je nutné použít speciálních analytických metod (např. Ramanovy mikrospektrometrie). Na druhou stranu praxe ukazuje (Obr. 20), že ve vícesložkových přírodních soustavách jsou často pouze dvě složky výrazně dominantní, zatímco ostatní jsou spíše minoritní, či stopové. Pro velmi hrubou orientaci lze proto i zde použít k interpretaci mikrotermometrických dat experimentálních binárních soustav, avšak s určitými omezeními. V rámci jedné lokality (jednoho hydrotermálního systému) může však vzájemný poměr jednotlivých složek ve směsi – a to jak v prostoru, tak i v čase – výrazně kolísat (systematicky i nahodile).

7.3 Binární H₂O – CO₂ a vícesložkový H₂O – CO₂ – NaCl (± CH₄ – N₂) systém

Fázové vztahy v těchto systémech jsou výrazně složitější ve srovnání se systémy obsahujícími jen H₂O (± soli) či jen CO₂ (± plyny). Příčinou je výrazný rozdíl v charakteru molekul (CO₂: velká, nepolární molekula; H₂O: malá, dipolární molekula) a velké PT rozdíly v kritických a trojných bodech H₂O a CO₂.

Systém H₂O-CO₂ zahrnuje celkem šest fází (led, pevný CO₂, klatrát-CO₂, páru, kapalinu bohatou H₂O (L_{AO}), kapalinu bohatou CO₂ (L_{CAR})). Klatrát je pevná hydratovaná fáze CO₂ o přibližném složení CO₂ · 7.5 H₂O. Systém obsahuje tři čtverné body (invariantní body, kde koexistují čtyři fáze) značené obvykle Q₁ až Q₃ (Tab. 7) a dva kritické body nad nimiž (ve smyslu PT podmínek) existují pouze nadkritická fluida/tekutiny (dolní a horní kritický bod; lower critical end-point /LCEP/ and upper critical end-point /UCEP/).

Tab. 7. PT podmínky významných bodů v systému H₂O-CO₂

	PT podmínky:	koexistující fáze:
Q ₁	-1.5 °C; 10.3 bar	pára + klatrát + L _{AO} + led
Q ₂	+10.0 °C; 45.1 bar	pára + klatrát + L _{AO} + L _{CAR}
Q ₃	-56.6 °C, 5.2 bar	pevný CO ₂ + pára + klatrát + L _{CAR}
LCEP	+31.05 °C; 73.9 bar	L _{AO} + L _{CAR} + pára ↔ SCF _{CAR} + L _{AO}
UCEP	přesné PT podmínky nejsou známy, p > 50 kbar	L _{AO} + L _{CAR} + klatrát (?) ↔ SCF
pozn:	SCF _{CAR} = nadkritická CO ₂ tekutina (angl. fluid) SCF = nadkritická H ₂ O-CO ₂ tekutina (angl. fluid)	

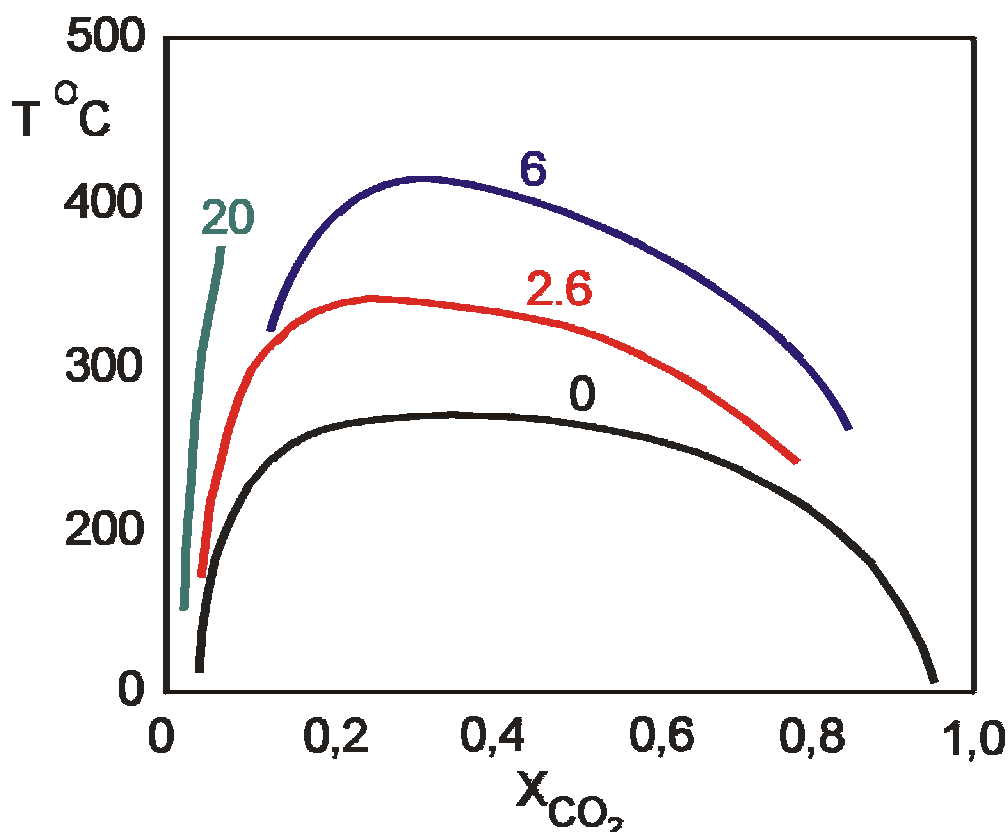
Při mikrotermometrickém studiu H₂O-CO₂ inkluzí lze měřit teploty následujících fázových změn: tání pevného CO₂ (T_m-CO₂), tání ledu (T_m-ice), tání klatrátu CO₂ (T_m-CLA), homogenizaci CO₂ fáze (Th-CO₂, někdy označovaná jako parciální homogenizace) a teplotu celkové (konečné) homogenizace (Th-tot) nad níž existuje již jen nadkritická tekutina.

PT podmínky tří z těchto pěti fázových změn jsou v čistém H₂O-CO₂ systému pevně určeny čtvernými body (tzn.: T_m-CO₂ = Q₃; T_m-CLA = Q₂; T_m-ice = Q₁; viz. výše). Pokud jsou však ve vodě rozpuštěny nějaké elektrolyty (např. NaCl), či v CO₂ je přítomna příměs dalších plynů (např. CH₄, N₂), pak uvedené vztahy již neplatí (tzn.: T_m-CO₂ ≠ Q₃; T_m-CLA ≠ Q₂; T_m-ice ≠ Q₁). Příměs jakéhokoli dalšího plynu snižuje teplotu tání pevného CO₂ (T_m-CO₂) – viz. kap. 7.2.3. V případě CH₄, N₂, H₂ a CO se snižuje i maximální možná teplota homogenizace CO₂ fáze (Th-CO₂), ve zbývajících (v praxi velmi vzácných) případech (H₂S, SO₂, NH₃) se Th-CO₂ může i zvýšit.

Teplota tání ledu (T_m-ice), podle které se ve vodných systémech určuje salinita, se u smíšených systémů H₂O-CO₂-soli neměří a k určování salinity nepoužívá. Důvodem je vazba části H₂O

během vymrazování/tání inkluze do struktury klatrátu ($\text{CO}_2 \cdot 7.5 \text{H}_2\text{O}$). Zbývající voda v inkluzi je proto relativně obohacena o rozpuštěné sole (nevstupují do klatrátu). Salinita určená podle tání ledu v těchto případech by byla proto vyšší než skutečná a tudíž i chybná. Teplota tání klatrátů ($T_m\text{-CLA}$) je úměrná množství rozpuštěných solí (podobně jako $T_m\text{-ice}$) a používá se proto k určování salinity (viz. níže).

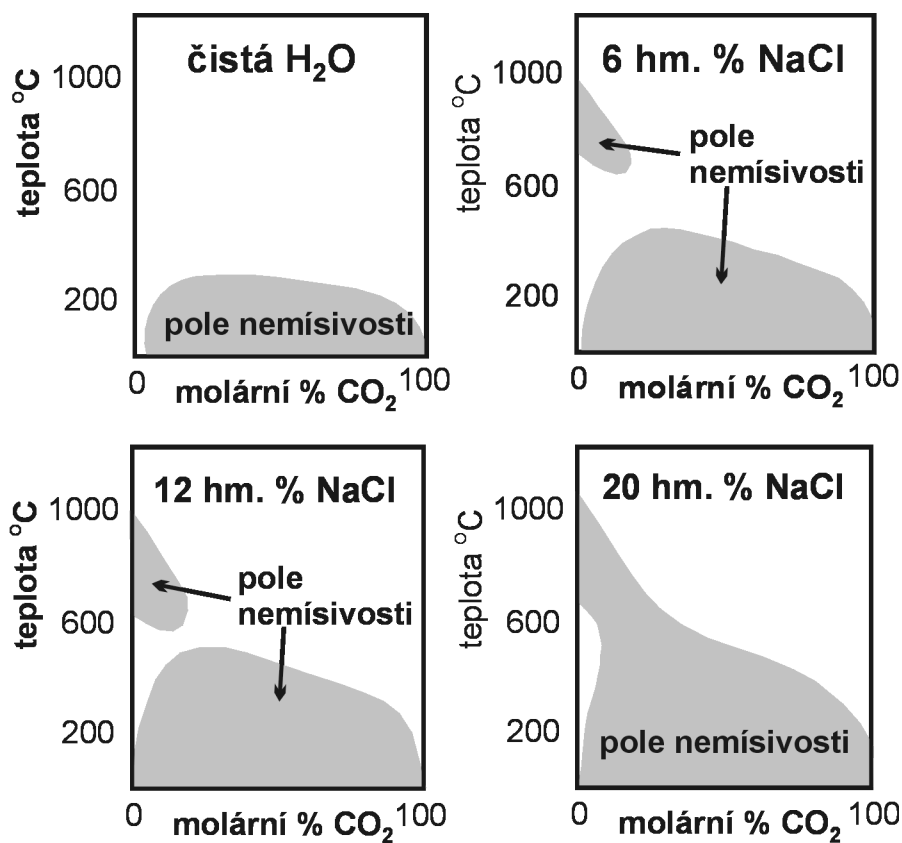
Dalším významným rysem systému $\text{H}_2\text{O}\text{-CO}_2\pm\text{soli}$ je poměrně rozsáhlá oblast vzájemné nemísivosti mezi H_2O a CO_2 bohatými kapalinami (L_{AQ} a L_{CAR}). Rozsah nemísivosti je funkcí mnoha parametrů z nichž nejvýznamnější jsou: koncentrace rozpuštěných solí (Obr. 21, 22), tlak (Obr. 23), teplota a příměs dalších plynů (hl. CH_4).



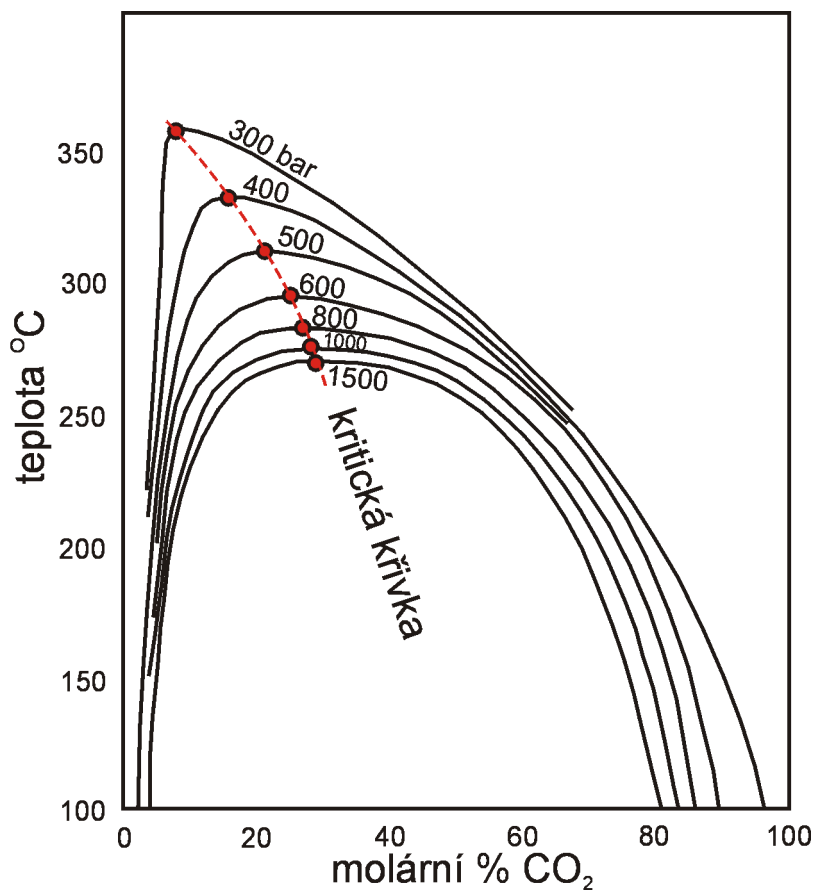
Obr. 21. Vliv koncentrace rozpuštěných solí (čísla u křivek znamenají hm. % NaCl) na tvar a rozsah $\text{H}_2\text{O}\text{-CO}_2$ solvu a vzájemné nemísivosti H_2O a CO_2 bohatých fluid.

7.3.1 Mikrotermometrická měření

Pro účely mikrotermometrie je vhodné rozdělit $\text{H}_2\text{O}\text{-CO}_2$ ($\text{H}_2\text{O}\text{-CO}_2\text{-NaCl}$) systém na 4 části s vymezenými variacemi molárního zlomku $X_{\text{H}_2\text{O}}$ ($X_{\text{CO}_2} = 1 - X_{\text{H}_2\text{O}}$). Níže uvedená tabulka (Tab. 8) uvádí sled fázových změn v inkluzích s vymezeným obsahem vodné fáze:



Obr. 22. Vliv koncentrace rozpuštěných solí na tvar a rozsah H₂O-CO₂ solvu a vzájemné nemísivosti H₂O a CO₂ bohatých fluid.



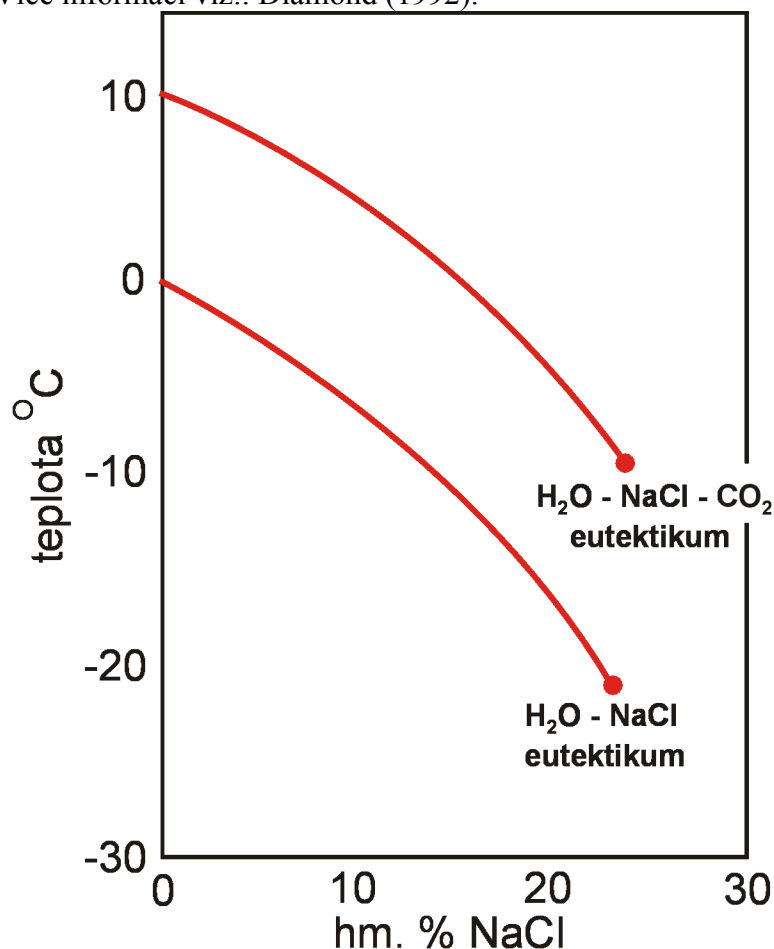
Obr. 23. Vliv tlaku na rozsah nemísivosti v H₂O – CO₂ systému.

Tab. 8. Sled měřitelných fázových změn v inkluzích typu H_2O-CO_2 (Existuje více možných sledů fázových přeměn (zejména za nízkých teplot), níže uvedené jsou však nejčastější.).

	X_{H_2O}	sled měřitelných fázových změn	teplot	pozn.
I.	> 0.985	Tm-ice → Th-tot		Existence CO_2 je mikrotermometricky neidentifikovatelná, soustava se chová jako H_2O systém. Epitermální fluida.
II.	0.985 - 0.852	Tm-ice → Tm-CLA → Th- CO_2 → Th-tot		Nízko až středně metamorfní fluida a mesotermální hydrotermální fluida. Může být i Th- CO_2 → Tm-CLA.
III.	0.852 - 0.002	Tm- CO_2 → Tm-CLA → Th- CO_2 → Th-tot		Výše metamorfní fluida, intrusivní prostředí, pegmatity. Může být i Th- CO_2 → Tm-CLA.
IV.	< 0.002	Tm- CO_2 → Th- CO_2		Existence H_2O je mikrotermometricky neidentifikovatelná, soustava se chová jako CO_2 systém

7.3.2 Určování salinity

Jak již bylo řečeno k určování salinity se u smíšených H_2O-CO_2 roztoků nepoužívá teplota tání posledního krystalu ledu (Tm-ice), ale teplota tání klatrátu (Tm-CLA). V soustavě H_2O-CO_2 bez jakýchkoli dalších příměsí je teplota tání klatrátu určena teplotou čtvorného bodu Q_2 (Tm-CLA = +10.1 °C). Přítomnost solí snižuje Tm-CLA: čím vyšší koncentrace solí, tím nižší je Tm-CLA. Podobně jako Tm-ice ve vodných systémech je Tm-CLA funkcí nejen koncentrace (Obr. 24), ale i typu sole (solí). Více informací viz.: Diamond (1992).



Obr. 24 Vliv koncentrace NaCl na teplotu tání klatrátu CO_2 . Pro srovnání je uvedena i křivka pro tání ledu ve vodném systému.

Při mikrotermometrickém měření teploty klatrátu je nutno rozlišovat mezi 4-složkovou asociací (CO₂-klatrát + CO₂(L) + CO₂(V

+ L_{AQ}) a 3-složkovými asociacemi ve kterých dochází k tání klatrátu za absence buď kapalného /CO₂(L)/, nebo plynného /CO₂(V)/ CO₂. Ve tříložkové asociaci je totiž teplota homogenizace CO₂ nižší než teplota tání klatrátu (Th-CO₂ < Tm-CLA). Diamond (1992) navrhl proto postup, kdy je nutné nejdříve změřit Th-CO₂ (za podmínek podchlazení inkluze a to do teploty než dojde k metastabilní nukleaci klatrátu CO₂ – což v praxi znamená asi do -20 °C), později pak Tm-CLA (během zahřívání). V případě trojsložkové asociace je nutno rozlišovat zda CO₂ homogenizuje na plyn či kapalinu. Rovnice pro výpočet salinity shrnuje tabulka 9.

Problémem, který je neřešený bez speciálních analytických metod, je podstatnější příměs dalších plynů v CO₂. Tyto plyny zvyšují teplotu Tm-CLA, tzn. že působí opačně proti vlivu koncentrace rozpuštěných solí ve vodné fázi. Pro nízkokonzentrované roztoky tohoto typu, může být Tm-CLA i vyšší než +10.1 °C. Pokud příměs dalších plynů v CO₂ je značná, nebo pokud Tm-CLA > +10.1 °C (v případě 4-složkové asociace), nelze použít pro výpočet salinity použít rovnic uvedených v tab. 10 (Pozn.: Příměs dalších plynů v CO₂ je zřejmě již z nižší hodnoty Tm-CO₂, která není závislá na koncentraci solí.).

Tab. 9. Rovnice pro výpočet salinity na základě tání klatrátu CO₂.

Systém	Rovnice pro výpočet salinity (S) v hm. % příslušné soli:	Platnost (hm. %)
4-složkové asociace tání klatrátu (CO₂-klatrát + CO₂(L) + CO₂(V) + L_{AQ})		
NaCl-H ₂ O-CO ₂	$S = 15.6192 - 1.1406 Tm-CLA - 0.035 (Tm-CLA)^2 - 0.0007 (Tm-CLA)^3$	0 - 24.2
CaCl ₂ -H ₂ O-CO ₂	$S = 19.16 - 1.102 Tm-CLA - 0.0754 (Tm-CLA)^2$	0 - 21.0
KCl- H ₂ O-CO ₂	$S = 20.30 - 1.519 Tm-CLA - 0.0511 (Tm-CLA)^2$	0 - 18.5
3-složková asociace tání klatrátu (CO₂-klatrát + CO₂(L) + L_{AQ}), homogenizace CO₂ na kapalinu		
NaCl-H ₂ O-CO ₂	$S = 15.6151 - 0.03627 X + 0.00164 X^2 - 0.9491 Tm-CLA - 0.00287 X Tm-CLA - 0.02464 (Tm-CLA)^2 - 0.00107 X (Tm-CLA)^2 - 0.00222 (Tm-CLA)^3$ (X = metastabilní Th-CO ₂ (L): -20 až +10°C, měřená za absence klatrátu) (pro Tm-CLA v rozmezí -5 až +13°C)	0 - 21.0
3-složková asociace tání klatrátu (CO₂-klatrát + CO₂(V) + L_{AQ}), homogenizace CO₂ na plyn		
NaCl-H ₂ O-CO ₂	$S = 15.5131 - 0.065705 X - 0.00778 X^2 - 1.05135 Tm-CLA + 0.02687 X Tm-CLA - 0.04717 (Tm-CLA)^2 + 0.00138 X (Tm-CLA)^2 - 0.00411 (Tm-CLA)^3$ (X = metastabilní Th-CO ₂ (V): -20 až +10°C, měřená za absence klatrátu) (pro Tm-CLA v rozmezí -8 až +10°C)	0 - 21.0

8. Presentace mikrotermometrických dat

Nejběžnější způsoby prezentace dat představují:

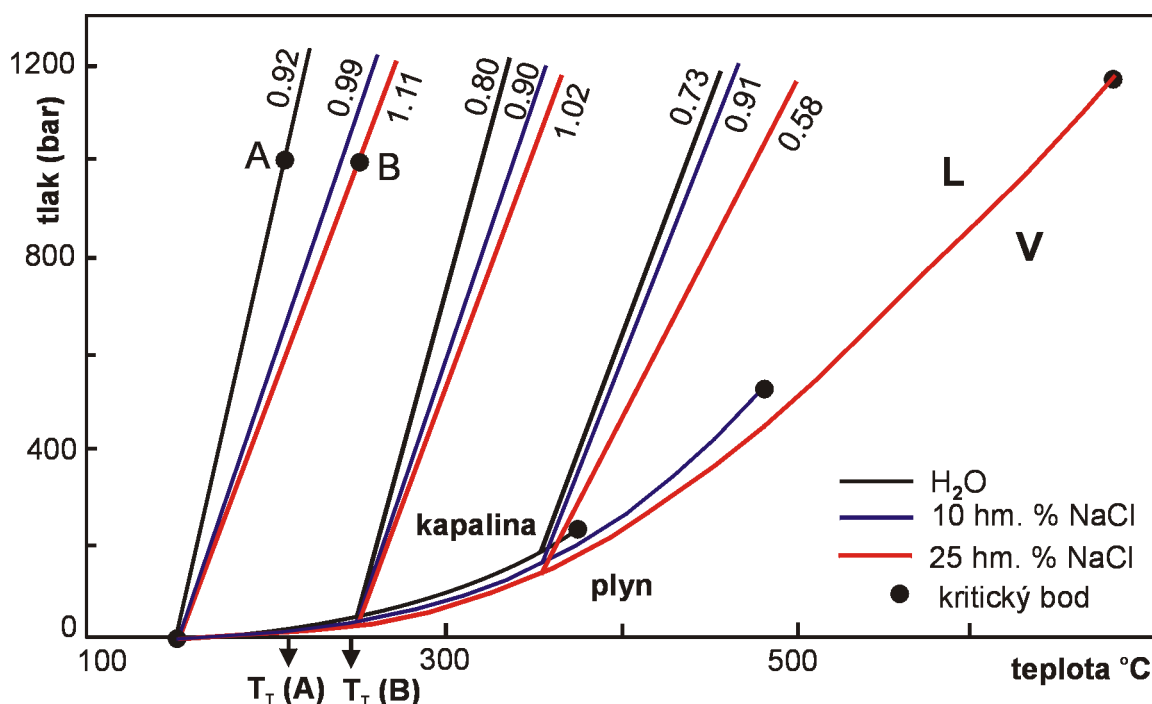
- histogramy (Th, salinita, atd.)
- X-Y grafy (Th vs. Tm; Th vs. salinita; Tm-CO₂ vs. Th-CO₂; aj.)
- nákresy (fotografie) inkluzí včetně jejich mikrotermometrických charakteristik
- shrnující tabulky

9. Interpretace mikrotermometrických dat

Složení a vlastnosti fluida uzavřeného v inkluzi vypovídají nejen o PT podmínkách vzniku inkluze (minerálu), ale i o typu prostředí ze kterého fluida pochází, případně o jeho interakcích s horninovým prostředím kterým pronikalo. Níže uvedené příklady samozřejmě nepředstavují úplný přehled všech možností a způsobů interpretací.

9.1 Výpočet isochor

Znalost průběhu isochor v PT projekci (Obr. 12, 25) je nezbytným předpokladem pro další interpretace. Průběh isochor lze buďto převzít z příslušného publikovaného grafu, nebo vypočítat z publikovaných stavových rovnic (častější případ). Vždy je nutné znát podmínky pro jaké je daná stavová rovnice platná. Existuje též řada softwarových programů pro tento účel (Flinco, MacFlinco, Linkam, aj.).



Obr. 25 Vliv koncentrace NaCl na sklon isochor vodných systémů.

Pro vodné roztoky (H_2O , $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{KCl}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCl}_2$) se nejčastěji užívá rovnice odvozená autory Zheng a Frantz (1987), která definuje vztah mezi tlakem (P) a teplotou (T) fluid v závislosti na teplotě homogenizace inkluze (T_h) a jejím složením (m). Rovnice níže uvedená platí pouze pro způsob homogenizace na kapalinu:

$$P(\text{bar}) = A_1 + A_2 T(^{\circ}\text{C})$$

$$A_1 = 6.100 \cdot 10^{-3} + (2.385 \cdot 10^{-1} - a_1) T_h - (2.855 \cdot 10^{-3} - a_2) T_h^2 - (a_3 T_h + a_4 T_h^2) m$$

$$A_2 = a_1 + a_2 T_h + 9.888 \cdot 10^{-6} T_h^2 + (a_3 + a_4 T_h) m$$

$$m = 1000 (\text{hm. \%}) / \text{MH} [100 - (\text{hm. \%})]$$

Hodnoty koeficientu a_1 až a_4 :

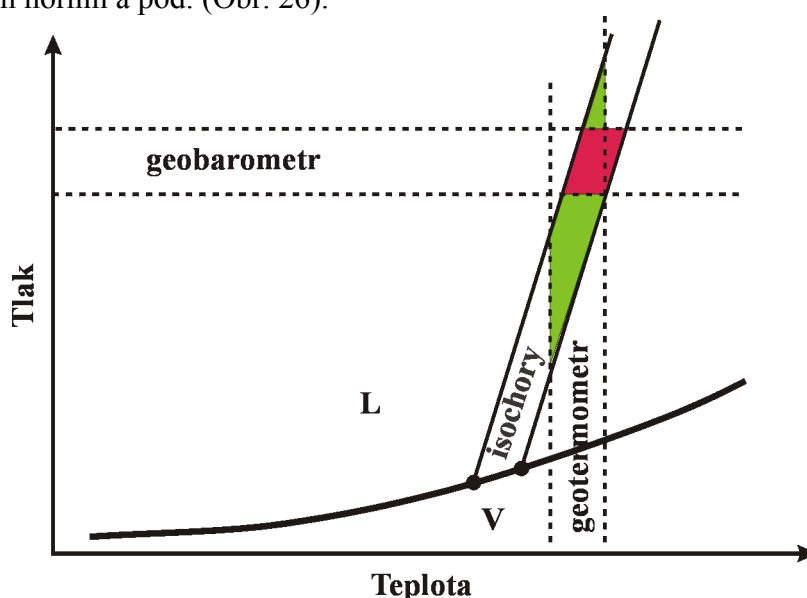
	a_1	a_2	a_3	a_4
H_2O	$2.857 \cdot 10^1$	$-6.509 \cdot 10^{-2}$		
CaCl_2	$2.848 \cdot 10^1$	$-6.445 \cdot 10^{-2}$	$-4.159 \cdot 10^{-1}$	$7.438 \cdot 10^{-3}$
KCl	$2.846 \cdot 10^1$	$-6.403 \cdot 10^{-2}$	$-2.306 \cdot 10^{-1}$	$3.166 \cdot 10^{-3}$
NaCl	$2.873 \cdot 10^1$	$-6.477 \cdot 10^{-2}$	$-2.009 \cdot 10^{-1}$	$3.186 \cdot 10^{-3}$

(m = molalita roztoku; MH = molekulová hmotnost elektrolytu, např. NaCl)

9.2 Odhad PT podmínek zachycení inkluzí a vzniku minerálů

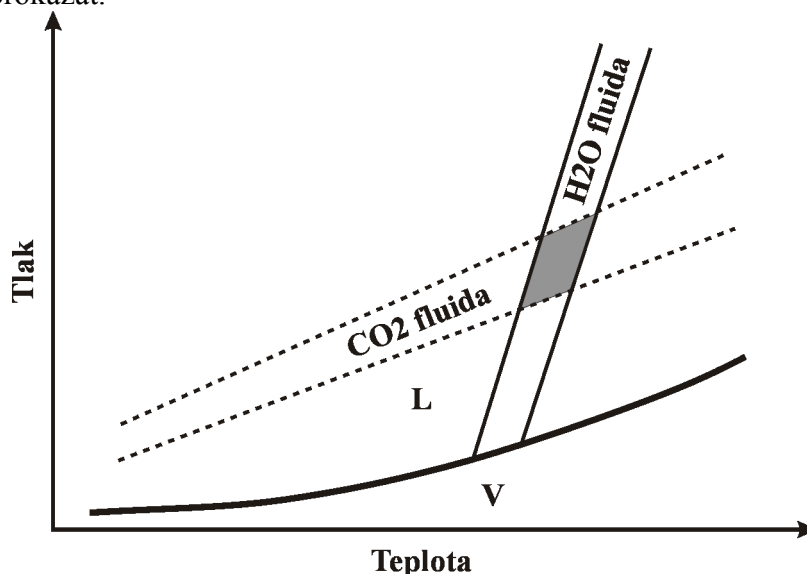
V případě zachycení inkluzí z homogenního fluida, teplota (T_h) a tlak (P_h) při homogenizaci inkluze představují minimální možnou teplotu/tlak při jejich vzniku. Skutečná teplota/tlak vzniku inkluzí (T_t , P_t) jsou však většinou vyšší (Obr. 11-12).

- a) Nejčastějším způsobem vymezení PT podmínek vzniku minerálů je kombinace isochor a jiného nezávislého určení teploty (minerální geotermometry, izotopová geotermometrie), nebo tlaku (minerální geobarometry) vzniku minerálů. Využit lze i obecně známých PT podmínek existence určitých minerálů (minerálních asociací), průběhu křivek solidu magmatických hornin a pod. (Obr. 26).



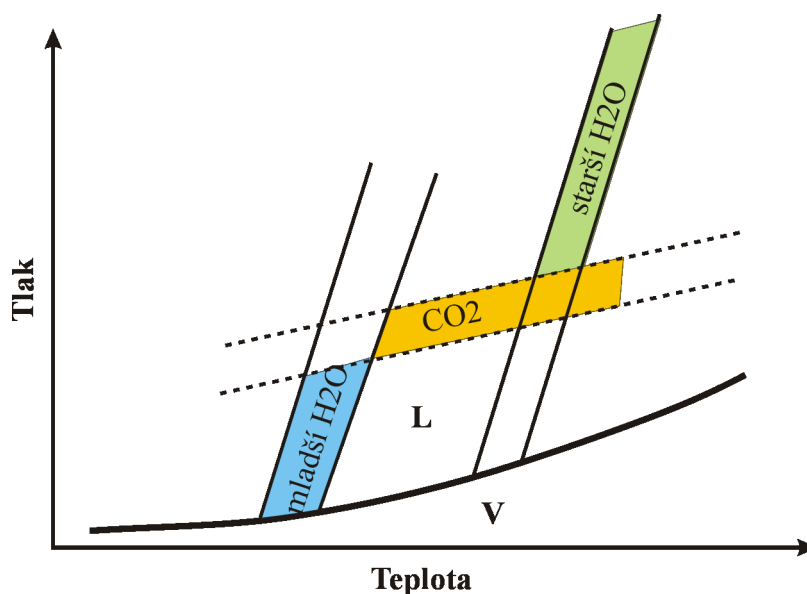
Obr. 26. Kombinace isochor a minerálních geotermo/barometrů. Přesnost PT odadu závisí na sklonu isochor a přesnosti nezávislého P/T odhadu. Z obrázku je patrné, že kombinace strmých isochor (vodné roztoky) a geotermometru nese s sebou velkou variace v odhadu tlaku.

- b) Zvláštním případem omezení PT podmínek pouze na základě studia inkluzí je případ kogenetického zachycení dvou fluid různého složení a výrazně odlišného průběhu (sklonu) isochor (Obr. 27). Jedním z nich jsou obvykle vodné roztoky, druhým pak plynná fluida (CO_2 , CH_4 , N_2 , ...), nebo přírodní uhlovodíky. Kogenetický vznik inkluzí obou typů fluid často ale není snadné prokázat.



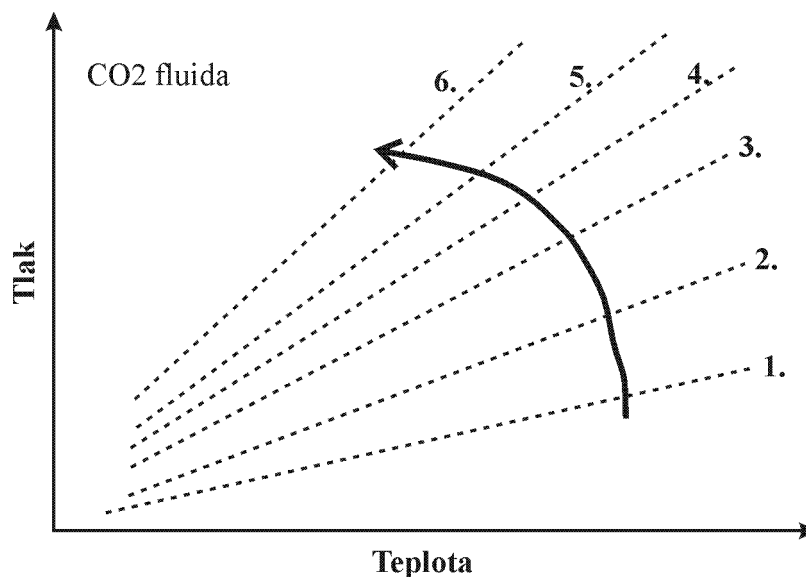
Obr. 27. Kombinace isochor dvou kogenetických fluid. Šedé pole = podmínky zachycení fluid.

- c) Pokud je ve vzorku přítomno více generací inkluzí (primární, sekundární) lze pokud jsme si jisti jejich časovou posloupností přibližně vzájemně omezit možné PT podmínky jejich zachycení (Obr. 28).



Obr. 28. Kombinace isochor a časové posloupnosti zachycení jednotlivých typů fluid. Stáří fluid na obr.klesá v řadě: starší H₂O, CO₂, mladší H₂O.

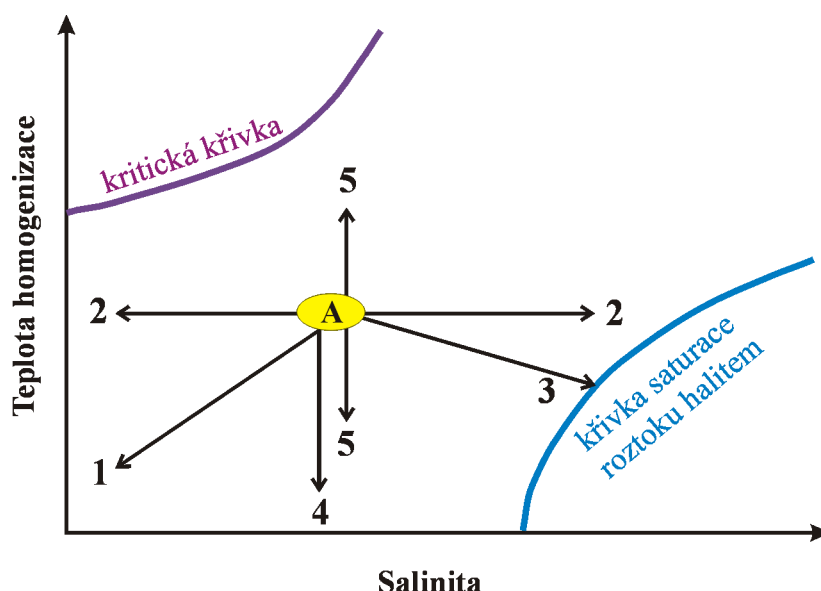
V případě CO₂-bohatých fluid lze tímto způsobem v metamorfovaných horninách určit i smysl PT vývoje vzorku v čase (Obr. 29)



Obr. 29. Stáří metamorfních CO₂ fluid klesá od 1 (nejstarší) k 6 (nejmladší). Průběh isochor indikuje PT cestu proti směru hodinových ručiček – pohřbení (nárůst mocnosti nadloží v čase).

9.3 Interpretace vývojových trendů na diagramech typu $T_h \times \text{salinita} (T_m)$

Řada trendů na diagramech tohoto typu (Obr. 30) je vysvětlitelná mísením více typů fluid, kombinovaná s procesy chladnutí a varu fluid, případně porušení (reekvilibrace) inkluzí. Trendy mísení nemusí být vždy ideálně zaznamenány, neboť inkluze reprezentující koncové složení fluid bývají častější než přechodné (směsné) typy.

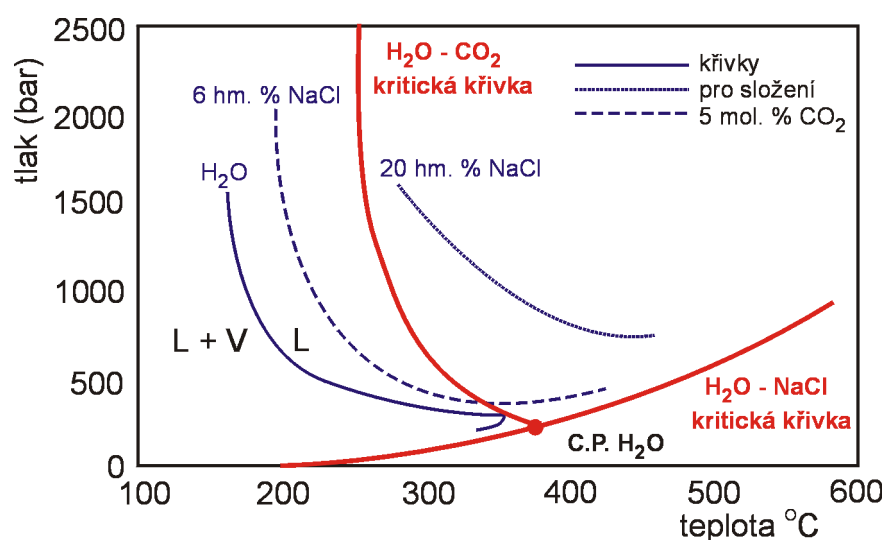


Obr.30. Nejběžnější trendy a jejich interpretace na diagramu salinita vs. Teplota. Trendy:

1	míšení s chladnějšími, méně saliními rozt.	4	prosté ochlazení roztoků
2	isotermální míšení s roztoky různé salinity	5	porušení inkluzí během homogenizace
3	var doprovázený mírným ochlazením	6	vliv procesu necking-down

9.4 Interpretace inkluzí zachycených v prostředí heterogenního fluida

Inkluze zachycené v prostředí heterogenního fluida se vyznačují silně variabilním stupněm zaplnění, variabilní hustotou a variabilním složením. Vznik heterogenního fluida souvisí jednak s procesy varu fluid (vodné roztoky), jednak s vzájemnou nemísivostí mezi dvěma členy výrazně odlišných vlastností - např. mezi H_2O a CO_2 (Obr. 21-23, 31), nebo H_2O a CH_4 . PT-podmínky nemísivosti vyznačuje křivka solvu (Obr. 32). Pod ní neexistuje jedna homogenní fáze, ale dvě fáze odlišných hustot a složení (jedna se hustotou blíží plynu, druhá kapalině, jejich konkrétní složení však závisí na tvaru solvu).

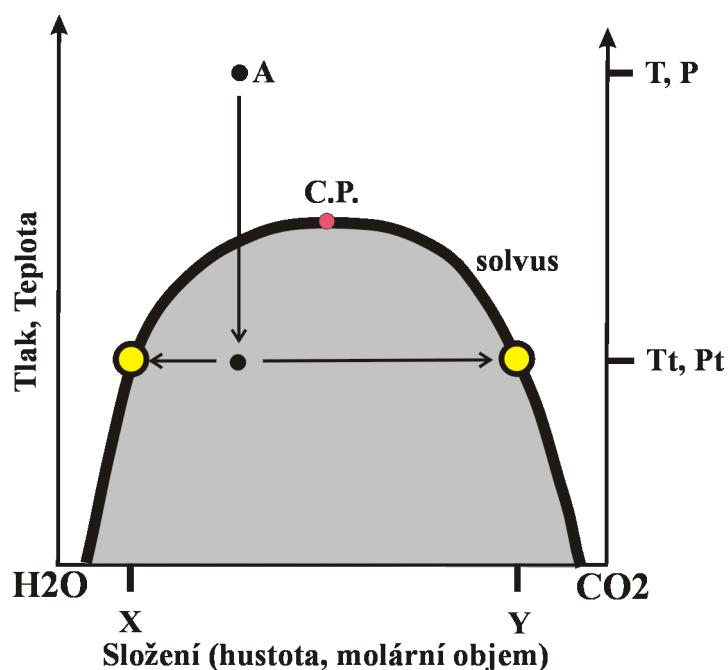


Obr.31. Vliv koncentrace rozpuštěných solí na nemísivost v systému H_2O-CO_2 .

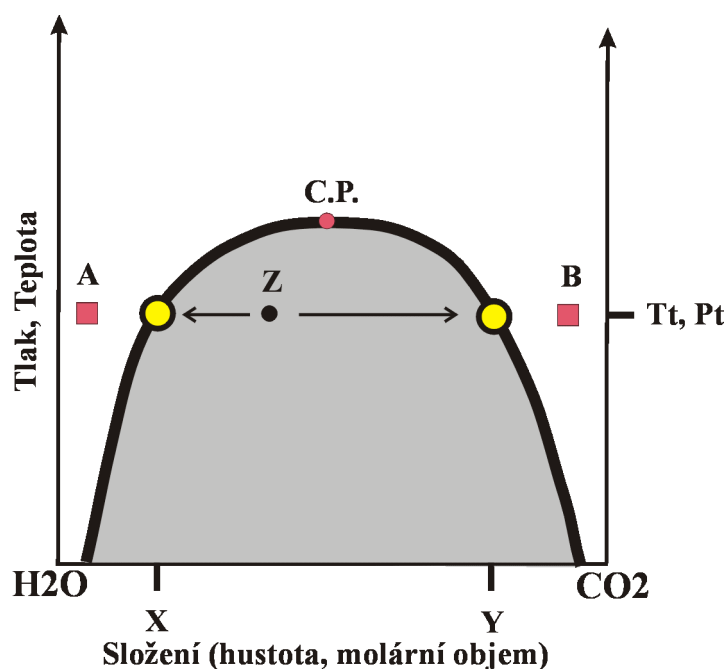
K rozpadu homogenního fluida na dva vzájemně nemísitelné členy může dojít vlivem několika procesů:

1. změnou PT podmínek (Obr. 32)
2. změnou chemismu fluida (Obr. 33)
3. mísením dvou fluid odlišného chemického složení (Obr. 34)

K varu vodných roztoků dochází vlivem změny PT podmínek, k nemísivosti v H₂O-CO₂ systému dochází vlivem všech tří procesů.

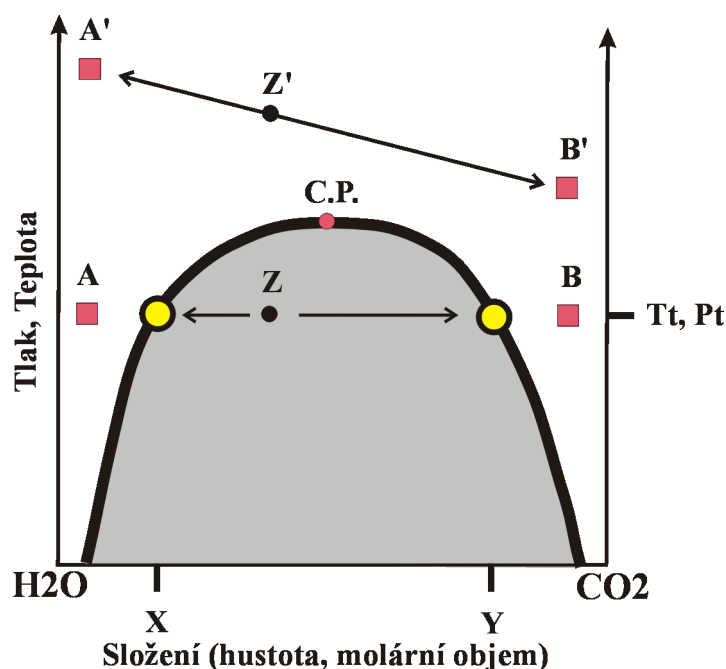


Obr.32. Schematické znázornění solvu v H₂O-CO₂ systému a oblasti nemísivosti (šedě). Bod A reprezentuje homogenní tekutinu. Při poklesu PT podmínek pod hranice solvu (černý bod) dojde k rozpadu homogenního fluida na plynem a kapalinou bohaté členy (žluté body, X, Y). V okamžiku kdy dojde k heterogenizaci (T_t, P_t) jsou přítomny fluida o složení nejen krajních členů, ale též jejich mechanické v libovolném poměru (o složení ležícím mezi body X, Y).



Obr.33. Schematické znázornění vzniku nemísivosti v důsledku reakce fluida (A) s horninou (B). Pokud reakcí ovlivněné složení roztoku leží v poli nemísivosti, dojde k heterogenizaci fluida.

Inkluze zachycené v heterogenním prostředí se vyznačují velkou variabilitou stupně zaplnění (od plynem bohatých až po kapalinou bohaté inkluze). Tato variabilita je dána vznikem mechanických směsí, které mohou tvořit (z hlediska složení) téměř plynulou řadu mezi oběma koncovými, vzájemně nemísivými členy. Inkluze zachycené bezprostředně během procesu heterogenizace fluida mají přesně tyto rysy. Z diagramů je patrné, že pouze teploty homogenizace obou krajních členů, mají geologický význam – odpovídají teplotě (a tlaku) za které došlo k heterogenizaci. Teploty homogenizace všech inkluzí o směsném složení mají, vzhledem k tvaru solvu, teploty homogenizace vždy vyšší než byla teplota heterogenizace. V praxi to znamená, že pouze nejnižší naměřené teploty (T_h) z celé populace inkluzí, považujeme za ty, které by mohly odpovídat koncovým členům. Teploty homogenizace obou členů (tj. jak na kapalinu, tak na plyn) by měly být obdobné (teploty homogenizace na plyn mohou být mírně odlišné vzhledem k obtížněji rozeznatelnému okamžiku kdy došlo ke skutečné homogenizaci). Čím více se v prostoru (čase) vzdalujeme od místa (okamžiku) kde (kdy) došlo k heterogenizaci fluida, pak se v heterogenní směsi projevuje vzrůstající tendence vytvořit dvě oddělená homogenní fluida. Inkluze zachycené za takových podmínek již nemají tak rozsáhlé variace ve složení, hustotě, stupni zaplnění (nebo je nemají vůbec).



Obr.34. Schematické znázornění vzniku nemísivosti v důsledku mísení dvou fluid odlišného složení (A , B) a (A' , B'). Pokud výsledná směs (Z) padne do pole nemísivosti, dojde k rozpadu fluida na dva členy o složení X , Y . Pokud výsledná směs (Z') leží mimo oblast nemísivosti, složení výsledné směsi odpovídá přesně poměru a složení původních členů (A' , B').

9.5 Litostatický vs. Hydrostatický režim, přepočít tlaku fluid na paleohloubku

V mnoha případech se může zdát užitečné konvertovat tlak určený ze studia inkluzí na možnou hloubku vzniku daného minerálu (vzorku) pod zemským paleopovrchem. V zásadě je možno uvažovat tři krajní varianty:

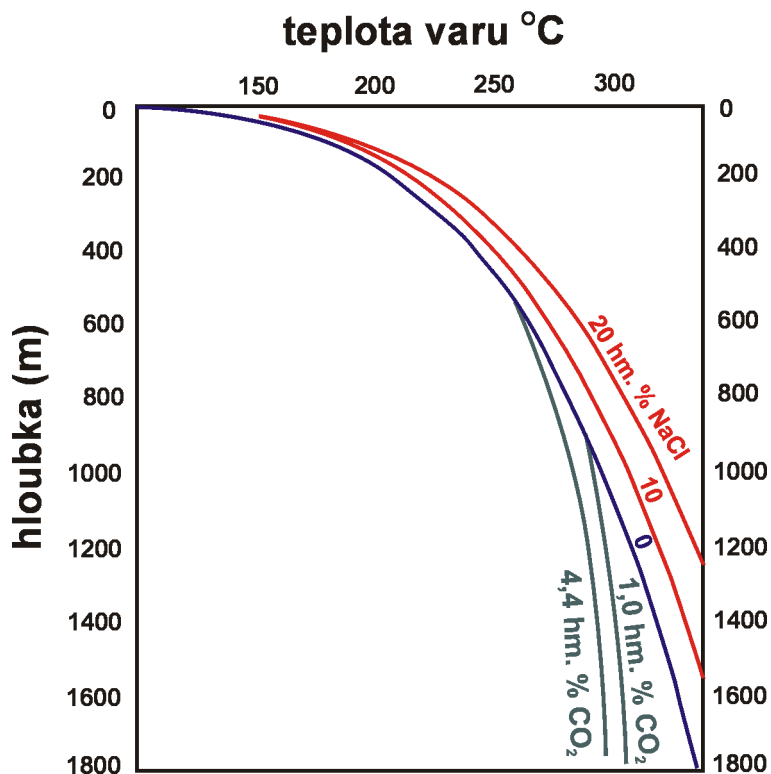
- 1) tlak fluid reprezentuje hydrostatický tlak (kontinuální vodní sloupec až k zemskému povrchu)
- 2) tlak fluid reprezentuje litostatický tlak (tlak fluid odpovídá tlaku nadložního sloupce hornin)
- 3) tlak fluid reprezentuje podmínky varu roztoku (tzn. Od místa varu až k zemskému povrchu existuje jen vodní pára)

V prvních dvou případech hloubka pod zemským povrchem (h) se vypočte jako:

$$h = P/\rho g$$

kde ρ = hustota nadložního materiálu (1.00 g/cm³ pro vodu; 2.70 g/cm³ pro průměrné horniny zemské kůry), g = gravitační zrychlení (9.81 Nm⁻¹).

Ve třetím případě se hloubka varu vodného roztoku určí podle teploty varu. Naneštěstí PT podmínky varu roztoku jsou také funkcí obsahu solí či plynů (např. CO₂) v roztoku (Obr. 35). Zejména velmi malá příměs CO₂ nemusí být mikrotermometricky detekovatelná, ale přesnost výpočtu hloubky může zásadně ovlivnit.



Obr.35. Závislost hloubky ve které může dojít k varu vodných fluid v závislosti na složení roztoku. Přítomnost rozpuštěných solí zvyšuje teplotu varu, přítomnost rozpuštěných plynů ji naopak snižuje. Křivka pro čistou vodu je označena symbolem 0 a je modrá.

10. Seznam citované a doporučené literatury

- Benešová, Z., and Ďurišová, J., 1980, Plynokapalné uzavřeniny a jejich význam pro geologii: Praha, ÚÚG, 80 p.
- Bodnar, R. J. (1994): Synthetic fluid inclusions: XII. The system H₂O-NaCl. Experimental determination of the halite liquidus and isochores for a 40 wt% NaCl solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58: 1053-1063
- Bodnar, R. J. (1993): Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O-NaCl solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57: 683-684
- Bodnar, R. J., Sterner, S. M., and Hall, D. L. (1989): Salty: A fortran program to calculate compositions of fluid inclusions in the system NaCl-KCl-H₂O. *Computers and Geosciences* 15: 19-41
- Bodnar, R. J., Binns, P. R., and Hall, D. L. (1989): Synthetic fluid inclusions – VI. Quantitative evaluation of the decrepitation behaviour of fluid inclusions in quartz at one atmosphere confining pressure. *Journal of Metamorphic Geology* 7: 229-242
- Bodnar, R. J. (1983): A method of calculating fluid inclusion volumes based on vapor bubble diameters and P-V-T-X properties of inclusion fluids. *Economic Geology* 78: 535-542
- Bodnar, R. J., Burnham, C. W., and Sterner, S. M. (1985): Synthetic fluid inclusions in natural quartz. III. Determination of equilibrium properties in the system H₂O-NaCl to 1000°C and 1500 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49: 1861-1873
- Bodnar, R. J., and Sterner, S. M. (1985): Synthetic fluid inclusions in natural quartz. II. Application to PVT studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49: 1855-1859
- Bodnar, R. J., Reynolds, T. J., and Kuehn, C. A. (1985): Fluid inclusions systematics in epithermal systems, *in* Berger, B. R., and Bethke, P. M., eds., *Economic Geology*: New York, Society of Economic Geology, pp 73-97
- Borisenko, A. S. (1977): Izučenie solevogo sostava rastvorov gazovožidkikh vključenij v mineralach metodom kriometrii. *Gologija i Geofizika* 8: 16-27. Novosibirsk
- Bowers, T. S., and Helgeson, H. C. (1983): Calculation of the thermodynamic and geological consequences of nonideal mixing in the system H₂O-CO₂-NaCl on phase relations in geologic systems: Equation of state for H₂O-CO₂-NaCl fluids at high pressures and temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47: 1247-1275
- Bowers, T. S., and Helgeson, H. C. (1983): Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system H₂O-CO₂-NaCl on phase relations in geologic systems: metamorphic equilibria at high pressures and temperatures. *American Mineralogist* 68: 1059-1075
- Bowers, T. S., and Helgeson, H. C. (1985): Fortran programs for generating fluid inclusion isochores and fugacity coefficients for the system H₂O-CO₂-NaCl at high pressures and temperatures. *Computers and Geosciences* 11: 203-213
- Bowers, T. S. (1991): The deposition of gold and other metals: Pressure-induced fluid immiscibility and associated stable isotope signatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55: 2417-2434
- Brown, P. E., and Lamb, W. M. (1989): P-V-T properties of fluids in the system H₂O+/-CO₂+/-NaCl: New graphical presentations and implications for fluid inclusions studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53: 1209-1221
- De Vivo, B., and Frezzotti, M. L., 1995, Fluid inclusions in minerals: Methods and applications: Blacksburg, Virginia Polytechnic Institute and State University, 377 pp. Objednat ji lze na adrese: bubbles@vt.edu za 25 US\$.
- Diamond, L. W. (1992): Stability of CO₂ clathrate hydrate + CO₂ liquid + CO₂ vapour + aqueous KCl-NaCl solutions: Experimental determination and application to salinity estimates of fluid inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56: 273-280

- Ďurišová, J., and Hurai, V. (1991): Fluid inclusions in minerals (in Czech): Praha, Academia, 105 p.
- Goldstein, R. H., and Reynolds, T. J. (1994): Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals, 199 pp.
- Hollister, L. S., and Crawford, M. L. (1981) Fluid inclusions: Applications to petrology, MAC Short Course Volume 6, Mineralogical Association of Canada, p. 304.
- Parnell, J. (1994): Geofluids: Origin, migration and evolution of fluids in sedimentary basins, Geol. Soc. London.
- Roedder, E. (1984): Fluid inclusions, Mineralogical Society of America, 646 p.
- Shepherd, T. J., Rankin, A. H., and Alderton, D. H. M. (1985): A practical guide to fluid inclusion studies: Glasgow and London, Blackie, 239 p.
- Sterner, S. M., Hall, D. L., and Keppler, H. (1995): Compositional re-equilibration of fluid inclusions in quartz. *Mineralogy and Petrology* 119: 1-15
- Sterner, S. M., and Bodnar, R. J. (1984): Synthetic fluid inclusions in natural quartz: I. Compositional types synthesized and applications to experimental geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48: 2659-2668
- Sterner, S. M., Hall, D. L., and Bodnar, R. J. (1988): Synthetic fluid inclusions. V. Solubility relations in the system NaCl-KCl-H₂O under vapour-saturated conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52: 989-1005
- Sterner, M. S., and Bodnar, R. J. (1989): The synthetic fluid inclusions – VII. Re-equilibration of fluid inclusions in quartz during laboratory-simulated metamorphic burial and uplift. *Journal of Metamorphic Geology* 7: 243-260
- Sterner, S. M., and Bodnar, R. J. (1989): Synthetic fluid inclusions – VII. Re-equilibration of fluid inclusions in quartz during laboratory-simulated metamorphic burial and uplift. *Journal of Metamorphic Geology* 7: 243-260
- Sterner, M. S., Chou, M. I., Downs, R. T., and Pitzer, K. S. (1992): Phase relations in the system NaCl-KCl-H₂O: V. Thermodynamic-PTX analysis of solid-liquid equilibria at high temperatures and pressures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56: 2295-2309
- Sterner, S. M., Chou, I. M., Downs, R. T., and Pitzer, K. S. (1992): Phase relations in the system NaCl-KCl-H₂O: V. Thermodynamic-PTX analysis of solid-liquid equilibria at high temperatures and pressures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56: 2295-2309
- Sterner, S. M., Hall, D. L., and Wheller, J. R. (1993): Post-entrapment compositional changes in synthetic and natural fluid inclusion: diffusional and re-equilibration of water. *Archivum Mineralogiczne* 49: 201-202
- Sterner, M. S., Hall, D. L., and Keppler, H. (1995): Compositional re-equilibration of fluid inclusions in quartz. *Mineralogy and Petrology* 119: 1-15
- Vityk, M. O., and Bodnar, R. J. (1995): Do fluid inclusions in high-grade metamorphic terranes preserve peak metamorphic density during retrograde decompression? *American Mineralogist* 80: 641-644
- Vityk, M. O., and Bodnar, R. J. (1998): Statistical microthermometry of synthetic fluid inclusions in quartz during decompression reequilibration. *Mineralogy and Petrology* 132: 149 – 162
- Zhang, Y. G., and Frantz, J. D. (1987): Determination of the homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system NaCl-KCl-CaCl₂-H₂O using synthetic fluid inclusions. *Chemical Geology* 64: 335-350

11. Seznam použitých symbolů a zkratk

C.P.	Kritický bod	(critical point)
F	Stupeň zaplnění	
H	Halit	NaCl
HH	Hydrohalit	NaCl * 2 H ₂ O
hm. % NaCl _{ekv.}	Salinita	Vyjádření salinity pomocí NaCl ekvivalentu
I	Led (Ice)	
L	Kapalná fáze	
L _{AO}		Kapalná fáze bohatá H ₂ O (v H ₂ O-CO ₂ systému)
L _{CAR}		Kapalná fáze bohatá CO ₂ (v H ₂ O-CO ₂ systému)
P	Tlak	
Pt		Tlak při vzniku inkluze
S	Pevná fáze	
T nebo t	Teplota	
Td	teplota dekrepitace	Teplota při níž došlo k porušení inkluze
Te	teplota eutektika	teplota prvního rozeznatelného vzniku kapalné fáze v kompletně vymražené inkluzi. Bývá též označována jako teplota prvního tání (first melting, T _{FM}).
Th	Teplota homogenizace	Vždy je nutné blíže specifikovat jaká fáze homogenizuje a jakým způsobem (např.: L – na kapalinu, V-na plyn, C-kriticky)
Th-CO ₂		Teplota homogenizace CO ₂ -fáze
Th-tot		Celková (konečná) teplota homogenizace
Tm	Teplota tání	Ačkoli ve vodných nenasycených roztocích tato teplota znamená většinou tání ledu, v jiných případech tomu tak být nemusí. Proto se doporučuje vždy připojit označení fáze, která taje, či se rozpouští, např.: Tm-NaCl, Tm-ice, Tm-CO ₂ apod.
Tm-CLA	Teplota tání klatrátů	Určuje se podle ní salinita v H ₂ O-CO ₂ systému
Tm-CO ₂	Teplota tání pevného CO ₂	
Tm-h	Teplota tání hydrátu	
Tm-ice	Teplota tání ledu	
T.P.	Trojný bod	(triple point)
Ts	Teplota rozpuštění dceřinného minerálu	Např. Ts-NaCl
Tt	Teplota zachycení	Teplota při níž došlo ke vzniku inkluze (zachycení /uzavření/ fluida v inkluzi)
V	Plynná fáze (pára)	
X	Molární zlomek	Např. X _{CO2}