

Флуидни включения в опаловите силицити от района на с. Светослав, Хасковско

Юлия С. Христова

Геоложко предприятие за лабораторни изследвания, 1113 София

J. Christova — *Fluid inclusions in opal siliceous rocks from Svetoslav village, district of Haskovo.*

Fluid inclusions with specific content and structure were observed in the opal, being a basic mineral component in the opal silicites of Svetoslav region. Peripheral gel mass and a central part containing liquid, gas or gas-liquid fill were formed in the vacuoles. According to the phase content, the inclusions observed were divided into three groups: I group — three-phase, gas-liquid-gel; II group — two-phase, liquid-gel; III group — two-phase, gas-gel. The presence of such inclusions is characteristic for minerals with colloidal genesis. The inclusion peculiarities find a logical explanation in the mechanism of gelation and transformation of SiO_2 solution with colloidal degree of dispersion. A possible model of the inclusion formation was trapping small portions of the solution with colloidal dispersity in the vacuoles amid the opal matter. This solution, being subjected to gelation, syneresis and heterogenization, served for the formation of the phases observed: gel, syneretic liquid, gas. Microthermometric heating and freezing studies of the gas-liquid-gel 0.005–0.05 mm inclusions were carried out. The gas-liquid central part have a low salinity ($\leq 1.7\%$ eq. NaCl) and homogenizes under a prevailing temperature of 320–280°C. Mean homogenization temperature of the central part of 97 inclusions was 303.4°C. The results obtained reflect the temperature conditions under which the gel-liquid equilibrium was achieved with the gel syneresis inside the vacuoles. These results suggest that the primary colloidal system might have had even a higher temperature. Thus, it can be concluded that the opal silicite layers, developed in the East Rhodope Paleogenic volcano-sedimentary complex have been formed as a result of gelation of high temperature (over 300°C) hydrotherms containing SiO_2 with a possible primary colloidal degree of dispersion which penetrated to the bottom of a sea basin. The data obtained add to the formation of a possible model of the mechanism and the temperature regime of opal formation under natural condition. They serve as an indirect proof for the high temperature character of a concrete stage of the underwater hydrothermal activity, enetically connected to the Oligocene acid volcanism in the East Rhodopes.

Увод

Разкритията на пластове и лещи от пълтни опалови силицити в палеогенския вулканогенно-седиментен комплекс на Източните Родопи са установени от Г о г а н о в & Т о д о р о в а (1985). Известни са две находища — при с. Светослав, Хасковско, и при с. Перперек, Кърджалийско. По-добре са представени силицитите в района на с. Светослав. Те са разположени сред риолитови туфи — продукт на олигоценския кисел вулканизъм.

Пластовете от силицити са изградени от млечнобели, сиви или различно петнесто оцветени кремъчни маси. Микроскопски, рентеноструктурни и диференциално-термични изследвания показват, че в минералния им състав преобладава опалът, но е установено и присъствието на халцедон, кристобалит и микрозърнест кварц. Наблюдават се и спикולי от гъби и останки от диатомеи. Като най-вероятен механизъм на образуването на силицитите се приема отлагането на гелни маси от силициев двуокис в плиткоморски условия (Г о р а н о в, 1988).

При микроскопски изследвания на няколко образеца-силицити от находището при с. Светослав бе установено присъствието на специфични по морфология, строеж и фа-

зов състав флуидни включения. Те се отличават с особености, които в литературата се описват като характерни за образувания от разтвори с колоиден характер (Е р м а к о в, Д о л г о в, 1979). Този вид включения са сравнително слабо изучени и върху тях твърде рядко се провеждат специализирани микротермометрични изследвания. Причина за това са типичните за всички колоидни системи спонтанни процеси на преобразуване, които естествено се проявяват и във флуида във вакуолите след тяхното обособяване в минерала. Този факт усложнява интерпретацията на микротермометричните изследвания на включения с колоидни разтвори.

Флуидните включения, установени в опаловите силицити от находището при с. Светослав, представляват подходящ обект за по-детайлно комплексно изучаване, включващо микроскопски, електронмикроскопски и микротермометрични изследвания. В това именно се състои предметът на настоящата работа, резултатите от която биха могли да допълнят сравнително оскъдната информация за тези специфични флуидни включения, както и да се използват за тълкуване на някои генетични особености на минерални образувания, съдържащи подобни включения (в конкретния случай — опалови силицити).

Методика на изследване

Изследванията са проведени върху 8 образеца от опалови силицити от находището при с. Светослав, по 4 образеца от I и II тяло. Образците са изучавани микроскопски в дюншлифи, а установените в тях флуидни включения са изследвани от специално изготвени двустранно полирани пластинки с дебелина 0,3—0,5 mm. Описани са морфологията, фазовият състав и вътрешният строеж на включенията.

На специализирани микротермометрични изследвания са подложени 97 флуидни включения. Приложени са методът на хомогенизацията при нагряване и криометричният метод (замразяване).

Измерването на температурите на хомогенизация, замръзване и топене на фазите е извършено посредством микротермометричен апарат Chaixmesa, който има температурен диапазон от -180°C до $+600^{\circ}\text{C}$. Апаратът е калибриран периодично, като за контрол са използвани резултатите за температурите на топене на чисти вещества, препоръчани от фирмата производител или изпитани в практиката на този вид изследвания. Според контролните измервания, провеждани системно в продължение на четири години, точността на използвания апарат е, както следва: до $+300^{\circ}\text{C}$ — $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$, над 300°C — $\pm 1-5^{\circ}\text{C}$.

Общата соленост на флуида е изчислявана като проценти еквивалент натриев хлорид на базата на температурата на топене на последния кристал лед във включенията по формула, приведена от Р ъ д д е р (1987) и проверена по методики, използвани от други автори (P o t y et al., 1974).

Проведени са изследвания на повърхността на образците със сканиращ електронен микроскоп Jeol JSM 35-CF.

Характеристика на изследваните силицити

Изследваните образци от находище Светослав макроскопски представляват плътни, крехки, значително напукани кремъчни маси с мидест лом и стъклен блясък. На цвят са светло- до тъмносиви и кремавобели до сивобели. Съдържат организмови останки, представени главно от спикули от силициспонгии, които в отделни образци или участъци от тях са в значително количество (табл. I, I). Наблюдават се и останки от диатомеи и радиоларии.

Структурата на опаловите силицити е коломорфна до коломорфно-флуидална в участъци с ориентировка на спикулите. В минералния им състав преобладава опалът,

който е почти напълно изотропен, рядко в отделни участъци личат слаби белези на начална разкristализация. По фини пукнатини и в празнини се наблюдава халцедон с влакнест строеж. Много рядко се установява присъствието на кластични съставки — кварц, фелдшпати, мусковит. По някои пукнатини са отложени железни хидроокиси.

По степен на кристалинност опаловата маса е аморфна. При изследването ѝ със сканиращ електронен микроскоп при увеличения от 20 000 пъти не се наблюдават кристалоструктурни елементи. Това може да се обясни с микроглобулярната структура на опалите въобще, която се разглежда като изградена от глобули с размери 10—100 до 250 нанометра (Г о д о в и к о в и др., 1987). Тази структура се поддава на изследвания с трансмисионен електронен микроскоп, чрез който по метода на репликите са заснети микроглобули в опал (Э л у э л л, 1986).

Микросондовите анализи, проведени в няколко точки в късчета от изследваните опалови силицити, показват усреднен състав, близък до приведения от G o g a n o v & T o d o g o v a (1985) за силицити от същото находище. Главен компонент е SiO_2 95,0—97,66 (в тегл. %), в малки количества се установяват Al_2O_3 1,35—1,43, K_2O 0,04—0,19, MgO 0,16—0,25, CaO 0,32—0,34, TiO_2 0—0,06, MnO 0—0,05, FeO 0—0,16. Съдържанието на вода е непостоянно и сравнително ниско — 1—3%.

Особености и вероятен механизъм на образуване на флуидните включения

Флуидните включения в опаловите силицити са в малко количество, развити предимно поединично, почти изключително сред опаловата маса. В халцедона се установяват много редки и съвсем дребни (0,003 mm) газово-течни включения, които не притежават особеностите, характерни за включенията в опала, и не са обект на изследването.

Вакуолите, наблюдавани сред опаловото вещество, имат предимно сферична, по-рядко бъбрековидна и неправилнозаоблена форма. Размерите им варират от 0,005 до 0,05 mm, най-често — около 0,02 mm. Като илюстрация на морфологията на включенията интерес представлява твърде рядката находка на разрушени вакуоли, наблюдавани при изследване на повърхността на прясно отломено късче от опалов силицит със сканиращ електронен микроскоп (табл. I, 4). На стените на разхерметизираните, загубили съдържанието си вакуоли личи вътрешен релеф. В литературата са описани случаи на електронмикроскопски находки и изследвания на вакуоли от флуидни включения (Б о я р с к а я и др., 1977; М и н ч е в а - С т е ф а н о в а, В е с е л и н о в, 1981).

Включенията в опала имат специфичен вътрешен строеж. Те са сходни с т. нар. „ресничести“ включения, установени в кварц от Среден Урал и експериментално получени от колоидни разтвори на силикатна основа от Д о л г о в (1959).

В периферията на вакуолите в опаловите силицити се наблюдава ивица, която повтаря очертанията на външния контур и има характерна структура, наподобяваща ресни. Наличието на подобна ивица във включения в ахати, халцедон, кварц се описва и от други автори и се приема като резултат от отлагането на гел от SiO_2 по стените на вакуолите (Д о л г о в, 1959; Е р м а к о в, Д о л г о в, 1979; Х а к и м о в, 1968). Настоящите изследвания, съпоставени с наблюденията и изводите на цитираните автори, дават основания периферната ивица във включенията в изследваните опалови силицити да се разглежда като гелна маса от SiO_2 .

Гелната ивица има дебелина 0,0015—0,006 mm и жълтеникав до жълтеникавокафяв цвят. Фазовата ѝ граница с вътрешната част на вакуолата е ясна, рязка, често с фестонподобен контур, който при нагряване до 200—250°C става още по-рязък и слабо се деформира. Може да се предполага, че по неравната вътрешна повърхност на включенията, представени на електронмикроскопска снимка (табл. I, 4), е фиксиран обезводнен, засъхнал след разрушаването на вакуолите гел. Качественото микросондово определяне на състава на вътрешната повърхност изявява като основен компонент SiO_2 .

Централната част на вакуолите има различно запълнение, според фазовото състояние на което включенията се разделят на три групи. В едни от тях централната част представлява типично газово-течно включение — безцветна течност, сред която е обособено тъмно слабоподвижно газово мехурче с размери 0,002—0,003 mm. Втората група вакуоли е с течна запълнение на вътрешността, което при криометричен анализ замръзва; газова фаза липсва. Наблюдават се и трети вид включения, изградени от гелна периферна ивица и тъмна непрогледна централна част. Допустимо е в този случай вътрешността на вакуолите да е изпълнена с газова фаза и включенията да съдържат изходна субстанция, подобна на описаните от Е р м а к о в (1972) аерогели.

Количествено преобладават включенията от първата група, по-редки са тези от втората. Третият вид включения се установява много рядко, и то не във всички образци.

Според съвременните схващания класифицирането на флуидните включения се основава на състава и агрегатното състояние на фазите в момента на изучаването им при обикновена температура (Е р м а к о в, 1972). При описания строеж, фазов състав и съотношение на фазите трите групи включения в опаловите силицити могат да се класифицират по следния начин: I група — трифазови, газово-течно-гелни (табл. I, 2 и 3); II група — двуфазови, течно-гелни; III група — двуфазови, газово-гелни, за присъствието на които следва да се направи известна уговорка, тъй като газовият характер на запълнението на централната им част не може да се докаже със сигурност.

Изследваните включения не показват признаци на аномалност. Липсват данни за разхерметизация на вакуолите — не се установяват формиращите са в такива случаи ореоли от глобулярни включения, описани от Е р м а к о в (1972) и Р ъ д д е р (1987).

Особеностите на флуидните включения в опаловите силицити, както и цитираните дотук изследвания на други автори върху подобни по вид включения дават основания да се приеме, че флуидът, захванат в наблюдаваните вакуоли, има колоиден характер. Е р м а к о в (1972) разглежда такива включения като индикатор за колоидно минералообразуване. Генезисът им се определя като псевдовторичен секреторен (Е р м а к о в, Д о л г о в, 1979). Те се приемат за субсингенетични по отношение на минерала и не характеризират самия момент на образуването му, а проявите на някои по-късни процеси, които именно обуславят съвременния вид на включенията. Обяснението на тези процеси трябва да се търси в особеностите на разтворите на SiO_2 .

Чрез експериментални изследвания е доказано, че разтворите на силициевата киселина в колоидно състояние имат специфични свойства. Понятието „колоиден разтвор“ за тях се употребява само в смисъл на колоидна степен на дисперсност. Те са близки до разтворите на високомолекулните съединения и коагулират по механизъм, който най-точно се определя от термина „желиране“. Образуваната при желирането субстанция (желе или гел) има особени свойства. Тя е нееднородна, нееластична и при загуба на дисперсна среда рязко и необратимо променя физическите си характеристики. Желирането се осъществява постепенно в процеса на т. нар. „узряване“ на системата. То се влияе от концентрацията на дисперсната фаза, температурата и присъствието на някои аниони, най-вече сулфатни и хлоридни. Образуваният гел спонтанно губи част от дисперсната среда (вода) в процеса на синерезиса (Б а л е з и н и др., 1975; Р о н к о в, 1985).

Някои от изложените накратко особености на колоидните разтвори на SiO_2 и различните схващания за тяхната същност се разглеждат по-подробно в изследвания върху образуването на ахати, като специално се подчертават разликите между типичните колоиди и разтворите на SiO_2 (Г о д о в и к о в и др., 1987). Колоидната степен на дисперсност се свързва с наличието на хидратирани макромолекули SiO_2 (Г о д о в и к о в и др., 1987; Э л у э л л, 1986).

В конкретния случай специфичният вътрешен строеж и фазов състав на вакуолите в опаловите силицити от Светослав дават основания да се приеме, че изследваните включения са обособени в хода на охлаждането и обезводняването на гел, получен при желирането на разтвор на SiO_2 . Допустимо е този разтвор да се е отличавал с първично колоидна степен на дисперсност. Така например доказан първично колоиден характер имат системите със SiO_2 , от които се получават изкуствени опали (Э л у э л л, 1986).

По класическия за образуването на флуидни включения механизъм в микроскопични вакуоли сред отложеното опалово вещество са се запазили малки порции от изходния разтвор, които също са претърпели процеси на преобразуване.

Предполагаемият модел на формиране на съвременния вид на изследваните включения може да се представи като резултат от желиране и обезводняване на законсервираната във вакуолите колоидна субстанция. По периферията е отделена гелна маса, а централната част е изпълнена със синеретична течност, която след охлаждане е хетерогенизирана. Така са оформени газово-течно-гелните включения. Поради подчертания първично нееднороден характер на гела на SiO_2 може да се допусне съществуването на участъци с по-ниска температура, в които съответно синеретичната течност е по-силно охладена и газова фаза не се обособява — включенията се формират като течногоелни. Доколкото в опаловите силицити присъствуват и газово-гелни включения, те вероятно са формирани в участъци с висока температура в началния стадий на процеса на опалообразуване, когато е възможно съществуването на т. нар. аерогели.

Включения със състав и строеж, подобни на наблюдаваните в опаловите силицити при с. Светослав, са установени в ахати от Иджеванското находище в Армения. И в този случай се приема, че изходните разтвори на SiO_2 са имали колоиден характер и „достатъчно висока температура“ (Х а к и м о в, 1968).

Микротермометрични изследвания

Пряка измерителна информация за включения с белези на колоиден генезис не е публикувана до момента в специализираната литература по флуидни включения.

При нагряване на 97 газово-течно-гелни включения се наблюдава хомогенизация на централната им част в течна фаза. Пълна хомогенизация, която да обхваща и гелната ивица, не се постига при нагряване до 550°C и вероятно въобще не е възможна, като се има предвид схващането за необратимия характер на преобразуванията в гелите на SiO_2 (Р о н к о в, 1985).

Към измерената температура на хомогенизация на централната газово-течна част не е въведена поправка за влиянието на налягането. Това е възприето на основание на схващането на G o r a n o v & T o d o r o v a (1985) за отлагане на силицитите в плиткоморски условия. По данни на автори, цитирани от Р ъ д д е р (1987), при наляганя по-ниски от $250 \cdot 10^5$ Pa (2500 m воден стълб) тази поправка не надвишава 20°C .

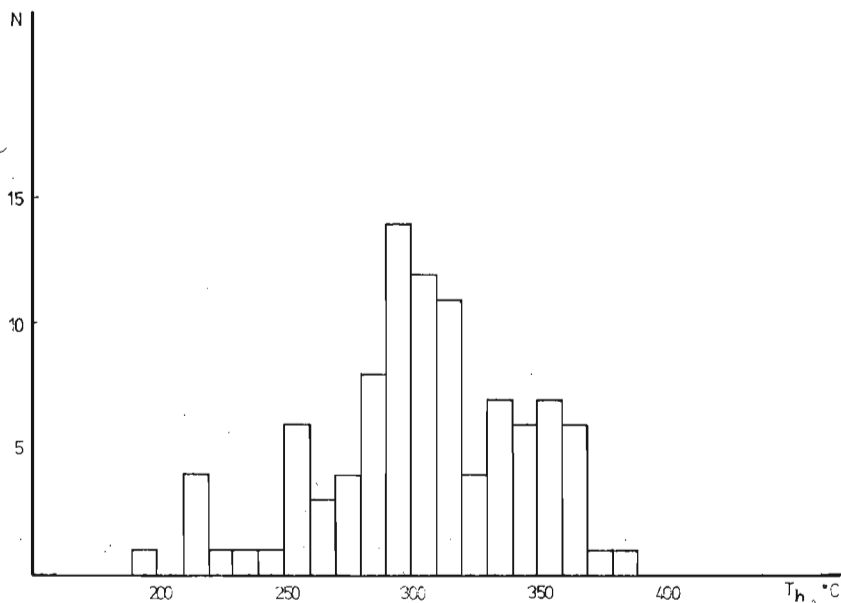
По време на нагряването на пластинките по каналите на някои спикюли се наблюдава движение на течност, която вероятно е отделена или се отделя в момента на анализа при дехидратация на опала. Този процес обаче не се отразява върху затворените микросистеми на вакуолите и не влияе върху резултатите от изследването. Доказателство за това е фактът, че при охлаждане на включенията след хомогенизацията им те възстановяват първоначалния си вид в интервал $8\text{—}30^\circ\text{C}$, след което е възможно повторно измерване на температурата на хомогенизация при много добра възпроизводимост на резултатите, средно $\pm 0,8^\circ\text{C}$.

При нагряване до 530°C на няколко включения с тъмно ядро, разглеждани като газово-гелни, в централната част не настъпват никакви видими промени, докато гелната ивица се деформира подобно на тази в газово-течно-гелните включения.

Данните от измерванията на температурата на хомогенизация на централната част на газово-течно-гелни включения са обобщени в хистограмата на фиг. 1. Откроява се модален интервал в областта $320\text{—}280^\circ\text{C}$. Средната T е $303,4 \pm 8,5^\circ\text{C}$ при стандартно отклонение $42,1^\circ\text{C}$.

На основата на изложения по-горе модел на обособяване на фазите във вакуолите следва да се приеме, че регистрираната T отразява минималната температура, при която е възникнало равновесието гел — течна фаза при синерезиса. Такова тълкуване на температурата на хомогенизация на колоидни включения е възприето от Е р м а к о в и Д о л г о в (1979).

Налага се изводът, че в разглеждания случай равновесието гел—течна фаза във вакуолите се е установило при сравнително висока температура. Това подсказва, че началната температура на изходния разтвор следва да е била още по-висока. Така получените данни косвено характеризират минералообразуващата система, в която са формирани опаловите силицити, като високотемпературна.



Фиг. 1. Хистограма на температурите на хомогенизация на газово-течната централна част на газово-течно-гелни включения в опалови силицити от находището при с. Светослав

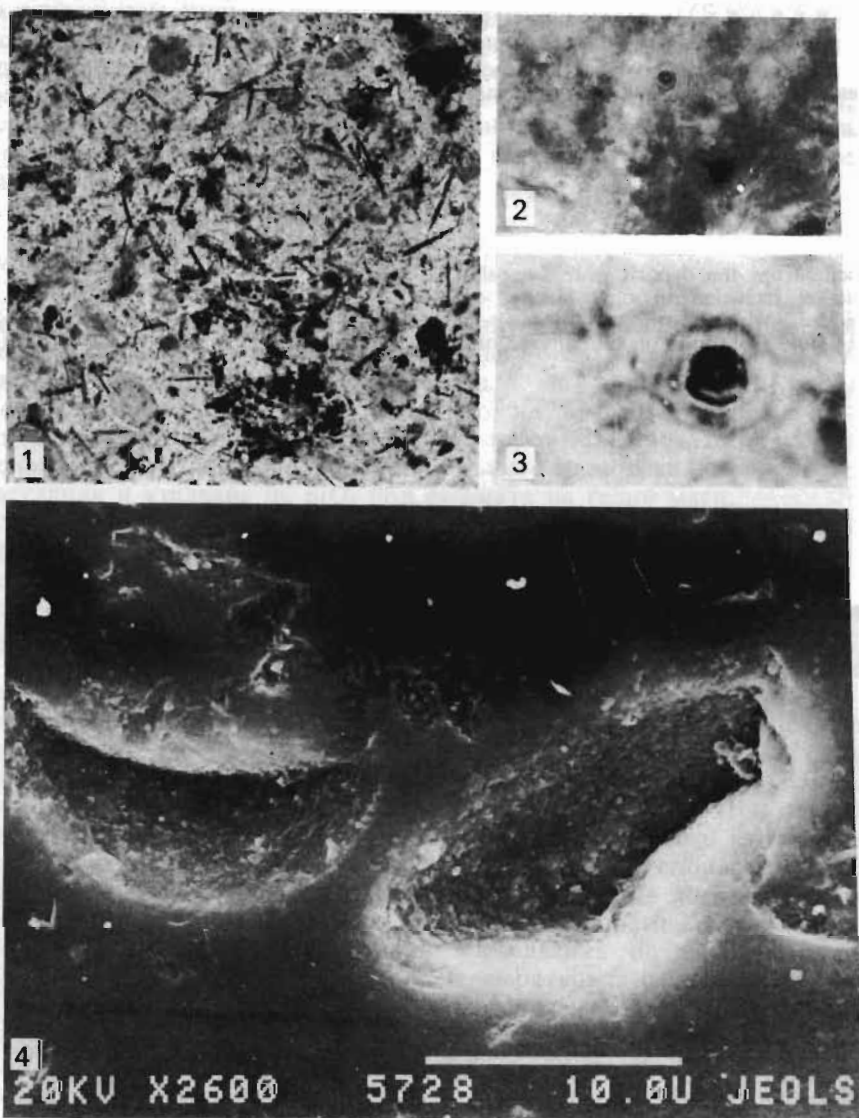
Fig. 1. Histogram of homogenization temperatures of the gas-liquid-gel central part of the gas-liquid-gel inclusions in opal silicites from the deposit near Svetoslav village

Изследванията на други автори дават примери, които кореспондират с получените данни. Според Г о д о в и к о в и др. (1987) образуването на кремъчни отложения (ахати, опал и др.) се осъществява в широк температурен интервал, чиято горна граница достига 400—420°C. Е р м а к о в (1972) привежда данни за наличието сред кварц на ивици от гели, за които по косвен път е установена температура на отлагане 240—230°C. При доказаното формиране на опаловите силицити в морски басейн (G o r a n o v, T o d o g o v a, 1985) е уместно да се отбележи, че според директни измервания температурата на изхода на съвременни подводни хидротермални системи е около 350°C (Р ъ д д е р, 1987; К у л ц о в, 1990).

Изложеното дотук дава основания да се приеме, че резултатите от проведените микротермометрични изследвания чрез хомогенизация на включенията в опаловите силицити реално отразяват температурния режим на синеретичните процеси в силициевия гел, от който са образувани силицитите. Оттук следва, че долната температурна граница на отлагане на опаловото вещество е била не по-ниска от измерените температури (около 300°C).

Проведеният криометричен анализ (замразяване на флуидни включения) има за цел установяването на общата соленост на синеретичната течност във вакуолите.

Централната част на подложените на този анализ 6 включения замръзва при -30/-40°C. Топенето на последния кристал лед се осъществява при -1,0 до 0,0°C, което отговаря на соленост на течната фаза от 1,7 до 0% экв. NaCl. Синеретичната течност



Сп. на Българското геологическо д-во, кн. 3

Ю л и я Х р и с т о в а — Флуидни включения в опаловите силицити от района на с. Светослав, Хасковско.

ТАБЛИЦА I

1. Опалов силицит от находището при с. Светослав, $\times 60$
2. Газово-течно-гелно включение в опалов силицит, $\times 300$
3. Газово-течно-гелно включение в опалов силицит, $\times 800$
4. Разрушени флуидни включения по повърхността на опалов силицит, SEI, $\times 2600$. Снимка—Кр. Рекал

PLATE I

1. Opal silicite from the deposit near Svetoslav village, $\times 60$
2. Gas-liquid-gel inclusion in opal silicite, $\times 300$
3. Gas-liquid-gel inclusion in opal silicite, $\times 800$
4. Destroyed fluid inclusions on the surface of the opal silicite. SEI, $\times 2600$. Photo — K. Rekalov

се характеризира с минимална или практически нулева соленост. Тя почти не съдържа разтворени соли, което съответства на механизма на обезводняване на гела — отделената синеретична течност представлява разреден разтвор (Б а л е з и н и др., 1975).

Конкретни количествени данни за солеността на самия изходен разтвор не могат да бъдат получени поради значителните преобразувания, които той е претърпял в качеството си на колоидна система. Г о д о в и к о в и др. (1987) считат, че опалът се образува от колоидни разтвори с ниска концентрация, за които е характерен глобуларен строеж, присъщ и на самия опал. От такива разтвори е осъществено изкуствено получаване на опали (Элуэлл, 1986).

Заклучение

Въз основа на изследванията на установените специфични флуидни включения могат да се направят изводи за някои особености на образуването на опаловите силицити от находището при с. Светослав, Хасковско.

Потвърждава се по принцип схващането на G o r a n o v & T o d o r o v a (1985), според което отлагането на силицитите най-вероятно е свързано с изливането на богати на силициев двуокис термални води на дъното на морски басейн, което е последвано от коагулация и утаяване на SiO_2 под формата на гелни маси.

Изследванията на флуидните включения в опаловото вещество дават основания да се приеме, че опалообразуването е осъществено в система с колоидна степен на дисперсност на SiO_2 . За това свидетелствуват специфичният фазов състав и строеж на включенията, които намират логично обяснение в механизма на желиране и последващо преобразуване на гелите на SiO_2 .

С оглед общите особености на разтворите на SiO_2 не може да се изключи вероятността колоидната дисперсност да е била характерна за самите първични хидротерми, постъпващи на дъното на морския басейн. Тяхното утаяване се е осъществило под влияние на електролитните свойства на морската вода, съдържаща аниони, улесняващи желирането, както и на рязкото охлаждане и спадане на налягането. В хода на тези процеси колоидният разтвор коагулира с отлагане на гел от SiO_2 . При последващото обезводняване на гела е образувано опаловото вещество, в което са обособени единични вакуоли, законсервирани малки количества от изходния колоиден разтвор. Преобразуването на колоидната субстанция във вакуолите е довело до формирането на включения, съдържащи гелна маса и хетерогенизирана синеретична течност.

Проведените микротермометрични изследвания на наблюдаваните включения дават възможност за косвена оценка на температурния режим на отлагане на силицитите. Измерените температури на хомогенизация на формираната при синерезис газово-течна централна част на газово-течно-гелни включения в опала — около 300°C — са указание, че температурата на изходните хидротерми е надвишавала 300°C . В този смисъл проведените изследвания са косвено указание за високотемпературния характер на един конкретен етап от подводната хидротермална дейност, генетично свързана с олигоценския кисел вулканизъм в Източните Родопи.

Данните, получени при комплексното изследване на флуидните включения в опаловите силицити от находище Светослав, допълват сведенията за сравнително слабо изучените включения от колоидни системи. Същевременно те допринасят за изграждането на представите за възможния механизъм и температурен режим на опалообразуването в природни условия.

Л и т е р а т у р а

- Балезин, С. А., Б. Е. Ерофеев, Н. И. Подобаев. 1975. *Основны физической и коллоидной химии*. М., Просвещение. 398 с.
- Боярская, Р. В., Е. И. Доломанова, Л. П. Носик, Е. М. Фадюков. 1977. Сканирующая электронная микроскопия и масс-спектрометрия как методы исследования многофазных включений в кварце. — В: *Неоднородность минералов и тонкие минеральные смеси*. М., Наука, 133—138.
- Годовиков, А. А., О. И. Рипинен, С. Г. Моторин. 1987. *Агаты*. М., Недра. 368 с.
- Горанов, Ал. 1988. Силицити. — В: *Неметални полезни ископаеми в България, 1*. С., Техника, 141—145.
- Долгов, Ю. А. 1959. Роль коллоидов в образовании кварца колчеданных месторождений Среднего Урала. — В: *Проблемы геохимии, 1*.
- Ермаков, Н. П. 1972. *Геохимические системы включений в минералах*. М., Недра. 376 с.
- Ермаков, Н. П., Ю. А. Долгов. 1979. *Термобарогеохимия*. М., Недра. 271 с.
- Купцов, В. М. 1990. Гидротермальный радон в придонных водах рифтовой зоны Хуан-де-Фука. — *Геохимия, 2*, 285—289.
- Минчева-Стефанова, Й., И. Веселинов. 1981. Морфология и генезис на негативните кристалли в сфалерита от находище Кенан дере, Централни Родопи. — *Геохим., минерал, петрол., 14*, 47—66.
- Реддер, Э. 1987. *Флюидные включения в минералах, 1, 2*. М., Мир, 560 с., 632 с.
- Ронков, Б. 1985. *Обща химия*. С., Техника. 410 с.
- Хакимов, А. Х. 1968. Генетические типы включений агатовых миндалин и жил Иджеванского месторождения Армении. — В: *Минералогическая термометрия и барометрия, 2*. М., Наука, 230—236.
- Элуэлл, Д. 1986. *Искусственные драгоценные камни*. М., Мир, 160 с.
- Гоганов, А., Т. Тодорова. 1985. Opal siliceous rocks from the Eastern Rhodopes. — *C. R. Bulg. Acad. Sci.*, 38, 3, 353-356.
- Poty, V. P., H. A. Stalder, A. M. Weisbrod. 1974. Fluid inclusions studies in quartz from fissures of Western and Central Alps. — *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, 54, 2/3, 717—752.
- (Постъпила на 22. 10. 1991 г.)