ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И МИНЕРАЛОГИИ им. В.С. СОБОЛЕВА
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

СМИРНОВ Сергей Захарович

ФЛЮИДНЫЙ РЕЖИМ МАГМАТИЧЕСКОГО ЭТАПА РАЗВИТИЯ РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ ГРАНИТНО-ПЕГМАТИТОВЫХ СИСТЕМ, ОБОГАЩЕННЫХ ФТОРОМ И БОРОМ: ПЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ

25.00.04 - петрология и вулканология

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора геолого-минералогических наук

НОВОСИБИРСК – 2015

Введение ... 8

Глава 1. Фазовые превращения в магматических системах, содержащих летучие компоненты: теоретические концепции эволюции флюидонасыщенных гранитных магм ... 16

1.1. Введение ... 16

1.2. Экспериментальные и теоретические модели пегматитообразования ... 18

1.3. Физико-химический анализ процессов эволюции водонасыщенных гранитных магм ... 28

1.3.1. Фазовые взаимоотношения в бинарных системах нелетучий (малолетучий) компонент–вода ... 28

1.3.1.1. Особенности поведения бинарных систем, содержащих вещества первого типа ... 29

1.3.1.2. Особенности поведения бинарных систем, содержащих вещества второго типа ... 38

1.3.2. Фазовые взаимоотношения в трехкомпонентных водно-солевых системах ... 49

1.3.2.1. Система SiO_2–B_2O_3–H_2O ... 57

1.3.2.2. Системы SiO_2–Na_2O–H_2O ... 59

1.3.2.3. Система SiO_2–NaF–H_2O ... 64

1.3.2.4. Трехкомпонентные системы с участием силикатов ... 69

1.3.3. Системы гранит–вода с добавлением солевых и других летучих компонентов ... 82

1.3.3.1. Системы гранит–вода с добавлением HF и HCl ... 83

1.3.3.2. Системы гранит–вода с добавлением хлоридов ... 86

1.3.3.3. Системы гранит–вода с добавлением фторидов ... 87

1.3.3.4. Системы гранит–вода с добавлением щелочей и щелочных силикатов ... 91

1.3.3.5. Общие закономерности фазовых преобразований в системах типа гранит–вода с добавлением солей, кислот и щелочей ... 92

1.4. Заключение к 1 главе ... 99

Глава 2. Геохимия борсодержащих магматогенных флюидов ... 103

2.1. Введение ... 103

2.2. Включения борнокислых и боратных водных флюидов в минералах пегматитов ... 106

2.2.1. Борнокислые флюиды в пегматитах Кукуртского самоцветного узла 106
2.2.1.1. Диагностика борсодержащих дочерних фаз во флюидных включениях и методы определения составов растворов 111
2.2.1.2. Поведение растворов включений с сассолином при нагревании и охлаждении 127
2.2.1.3. Определение концентраций борной кислоты в растворах включений на основе данных микротермометрии 130
2.2.1.4. Возможные погрешности методики при оценке концентрации борной кислоты 133
2.2.2. Борнокислые флюиды в пегматитах Малханского поля, Ц. Забайкалье 134
2.2.2.1. Миароловые пегматиты Малханского поля с драгоценными камнями (ювелирным турмалином, воробьевитом, гамбергитом и данбуритом) 134
2.2.2.2. Пегматитовые ассоциации, минералы которых содержат включения борнокислых флюидов 137
2.2.2.3. Включения борнокислых флюидов в минералах миарол 137
2.2.3. Борнокислые флюиды в пегматитах Юго-Западного Памира 150
2.2.3.1. Миароловые пегматиты Юго-Западного Памира 150
2.2.3.2. Флюидные включения в минералах жилы Шахдаринская 153
2.2.3.3. Флюидные включения в кварце жилы Лесхозовской 156
2.2.3.4. Флюидные включения в миароловом кварце жилы Вездаринская 158
2.2.3.5. Состав дочерних фаз флюидных включений при комнатной температуре 158
2.2.3.6. Поведение включений при нагревании и охлаждении 166
2.3. Составы борнокислых и боратно-борнокислых пегматитовых флюидов 179
2.3.1. Бор и его соединения в пегматитовых флюидах 179
2.3.2. Состав пегматитообразующих флюидов по данным анализа индивидуальных включений в пегматитовых минералах 186
2.4. Экспериментальное исследование форм растворения бора в процессах гидротермального минералообразования 211
2.4.1. Экспериментальные и аналитические методы 211
2.4.1.1. Система $Na_2O–B_2O_3–H_2O$ 211

2.4.1.2. Система $NaF–H_3BO_3–H_2O$ 212

2.4.1.3. Методы аналитических исследований 214

2.4.2. Результаты экспериментальных исследований 216

2.4.2.1. Система Na_2O-B_2O_3-H_2O 216

2.4.2.2. Система NaF-H_3BO_3-H_2O 236

2.5. Заключение к главе 2 253

Глава 3. Водно-силикатные жидкости и их роль в формировании поздне- и постмагматических парагенезисов гранитных пегматитов 260

3.1. Введение 260

3.2. Водно-силикатные жидкости в пределах исследуемых составов и постановка задач исследования 264

3.3. Методики гидротермальных экспериментов и анализа их продуктов 267

3.3.1. Стратегия экспериментов 267

3.3.2. Снаряжение экспериментов и методы исследования их продуктов 269

3.3.2.1. Особенности снаряжения экспериментов по исследованию процесса образования ВСЖ в системе Na_2O-SiO_2-H_2O и влияния на него добавления минерализаторов и других петрогенных компонентов 271

3.3.2.2. Методы исследования продуктов эксперимента 275

3.3.2.3. Особенности снаряжения экспериментов по исследованию характера распределения различных элементов между ВСЖ и водным флюидом и анализа их продуктов 278

3.3.2.4. Методы исследования продуктов экспериментов 278

3.4. Описание результатов экспериментов 279

3.4.1. Система Na_2O-SiO_2-H_2O и исследование добавления NaF, NaCl и Al_2O_3 на процессы образования ВСЖ 279

3.4.1.1. Результаты экспериментов в системе Na_2O-SiO_2-H_2O с добавлением NaF, NaCl 279

3.4.1.2. Результаты экспериментов в системе Na_2O-SiO_2-H_2O с добавлением Al_2O_3 289

3.4.1.3. Результаты экспериментов в системе гранит–Na_2O–SiO_2–H_2O и исследование влияния NaF и NaCl на образование в ней ВСЖ 298

3.5. Водно-силикатные жидкости, как среда переноса и осаждения редких металлов 308
3.5.1. Система Na_2O-SiO_2-H_2O с добавлением Ta 308
3.5.1.1. Состав и свойства стекловатых продуктов эксперимента 310
3.5.2. Система гранит-Na_2O-SiO_2-H_2O с добавлением редких металлов, NaCl и NaF 315
3.5.2.1. Составы стекловатых продуктов экспериментов 315
3.6. Образование водно-силикатных жидкостей и их характеристика как агентов переноса вещества и сред минералообразования 321
3.6.1. Водно-силикатные жидкости в системе Na_2O-SiO_2-H_2O и их роль в переносе и накоплении редких металлов 322
3.6.1.1. Влияние добавления NaF и NaCl на образование водно-силикатных жидкостей 324
3.6.2. Образование и физическая природа ВСЖ, полученной в системе Na_2O-SiO_2-H_2O 325
3.6.3. Изменение состава и свойств водно-силикатных жидкостей при усложнении системы от Na_2O-SiO_2-H_2O до (Na, K, Li)$_2O$-Al_2O_3-SiO_2-H_2O 327
3.6.4. Механизм образования водно-силикатной жидкости и ее эволюция в системе гранит-Na_2O-SiO_2-H_2O 333
3.6.5. Процесс образования водно-силикатных жидкостей при взаимодействии щелочного водного флюида с кварцем и гранитом 335
3.7. Поведение редких металлов на примере Ta при образовании ВСЖ 342
3.8. Особенности распределения редких металлов между ВСЖ и водным флюидом в системе гранит-Na_2O-SiO_2-H_2O 346
3.8.1. Характер распределения металлов между алюмосиликатными расплавами и водным флюидом по литературным данным 346
3.8.1.1. Щелочные металлы 346
3.8.1.2. Переходные металлы 350
3.9. Характер распределения редких металлов между водным флюидом и водно-силикатными жидкостями по экспериментальным данным 353
3.9.1. Характер перераспределения щелочных металлов 355
3.9.2. Характер перераспределения переходных металлов 359

3.10. Заключение к главе 3 362

Глава 4. Пегматитовые расплавы и позднемагматическая кристаллизация редкометалльных гранитоидов. 367

4.1. Введение 367

4.2. Методика термометрического исследования расплавных включений с применением внешнего давления 368

4.2.1. Предыдущие исследования и формулировка экспериментального подхода 369

4.2.2. Объекты исследований, методические подходы и оборудование 371

4.2.3. Результаты экспериментов 377

4.2.3.1. Преобразование включений в кварце в результате прогрева 377

4.2.3.2. Результаты исследования включений методом ИК-спектроскопии 378

4.2.4. Преобразование включений в результате прогрева в автоклаве 383

4.2.4.1. Изменение формы и фазового состава включений 383

4.2.4.2. Массообмен между включениями и внешней средой по данным ИК-спектроскопии 385

4.2.5. Применение методики прогрева и гомогенизации расплавных включений в автоклавах с заполнением тяжелой и обычной водой 387

4.3. Методы исследования вещества расплавных включений 388

4.4. Расплавы позднемагматического этапа образования пегматитовых жил Малханского поля (Ц. Забайкалье) (на примере жил Октябрьская и Моховая) 392

4.4.1. Результаты исследования расплавных включений в кварце различных комплексов жилы Октябрьская 392

4.4.1.1. Характеристика ассоциаций расплавных и флюидных включений 397

4.4.1.2. Фазовый состав расплавных включений при комнатной температуре 400

4.4.1.3. Результаты микротермометрических исследований расплавных включений .. 402

4.4.1.4. Составы закалочных стекол расплавных включений 402

4.4.2. Результаты исследования расплавных включений в миароловом кварце из жилы Моховая 406

4.4.2.1. Характеристика ассоциаций расплавных и флюидных включений. Фазовый состав включений 406

4.4.2.2. Результаты микротермометрических исследований 408
4.4.2.3. Составы закалочных стекол расплавных включений 408
4.5. Расплавы позднемагматического этапа формирования пегматитов Юго-Западного Памира (на примере жил Лесхозовская, Шахдаринская и Вездаринская) 412
4.5.1. Результаты исследования расплавных включений кварц-двуполевошпатового комплекса жилы Лесхозовской 412
4.5.1.1. Характеристика ассоциаций расплавных и флюидных включений 412
4.5.1.2. Фазовый состав расплавных включений при комнатной температуре 412
4.5.1.3. Результаты микротермометрических исследований 414
4.5.1.4. Составы закалочных стекол расплавных включений 418
4.5.2. Результаты исследования расплавных включений в кварце околомиаролового кварц-слюдисто-альбитового комплекса жилы Шахдаринской 421
4.5.2.1. Характеристика ассоциаций флюидных и расплавных включений 422
4.5.2.2. Фазовый состав расплавных включений при комнатной температуре 424
4.5.2.3. Результаты микротермометрических исследований расплавных включений .. 424
4.5.2.4. Составы закалочных стекол расплавных включений 427
4.5.3. Результаты исследования расплавных включений в миароловом кварце жилы Вездаринская 428
4.5.3.1. Характер ассоциаций флюидных и расплавных включений 429
4.5.3.2. Фазовый состав расплавных включений при комнатной температуре 429
4.5.3.3. Результаты микротермометрических исследований 433
4.5.3.4. Составы закалочных стекол расплавных включений 433
4.6. Расплавы редкометалльных гранитоидов на примере Li-F гранитоидов Sn-W месторождений Тигриного (Приморье) и Пиа Оак (Сев. Вьетнам) 436
4.6.1. Результаты исследования расплавных включений в кварце протолитионит-мусковитовых лейкогранитов Sn месторождения Пиа Оак (Сев. Вьетнам) 436
4.6.1.1. Характеристика ассоциаций расплавных и флюидных включений 439
4.6.1.2. Микротермометрия и состав расплавных и флюидных включений в кварце лейкогранитов 439

4.6.2. Результаты исследования расплавных включений в кварце Li-F гранитов Sn-W месторождения Тигриное (Приморье) 443
4.6.2.1. Характеристика ассоциаций расплавных и флюидных включений 444
4.6.2.2. Результаты термометрических экспериментов 444
4.6.2.3. Составы закалочных стекол расплавных включений 446
4.6.2.4. Составы исходных расплавов и флюидный режим образования Li-F гранитов и пегматитов месторождения Тигриное (Приморье) 449
4.7. Заключение к главе 4 452
4.7.1. Позднемагматическая эволюция редкометалльно-гранитных расплавов 454
4.7.2. Эволюция пегматитовых расплавов 459
4.7.2.1. Эволюция составов силикатных жидкостей. Главные компоненты 462
4.7.2.2. Эволюция составов расплава. Редкие и рассеянные элементы 468
Глава 5. Флюидный режим кристаллизации гранитных и пегматитовых магм 478
5.1. Введение 478
5.2. Фазовый состав среды пегматитообразования и его эволюция 479
5.2.1. Происхождение редкометалльных гранитных и пегматитовых магм 479
5.2.2. Температура и давление завершающих этапов кристаллизации силикатных пегматитовых жидкостей 480
5.2.3. Реконструкция фазового состава среды пегматитообразования по результатам исследования флюидных и расплавных включений в минералах пегматитов 484
5.3. Совместная эволюция водной и силикатной фаз в процессе образования турмалиноносных гранитных пегматитов 498
5.4. Развитие очагов флюидонасыщенных гранитных магм в рудно-магматических системах: гранитный и пегматитовый сценарии 505
5.5. Заключение к главе 5 513
Заключение 515
Список литературы 523

Введение

Актуальность работы. Летучие компоненты оказывают большое влияние на перераспределение вещества в недрах Земли. Наиболее важную роль они играют в пневматолито-гидротермальном минералообразовании. Для понимания происхождения флюидных фаз, циркулирующих в недрах, и их геохимической роли необходимо хорошо представлять поведение летучих в процессах метаморфизма и магматизма. Гранитоидный магматизм занимает важное место в преобразовании вещества земной коры. Участие в нем летучих компонентов, особенно воды, определяет как P-T параметры генерации и кристаллизации кислых магм, так и особенности перераспределения вещества в областях развития магматических процессов. Исследование поведения летучих (здесь и далее – *флюидного режима*) в областях развития гранитоидного магматизма, таким образом, является источником ключевой информации об особенностях преобразования вещества и его миграции как в ходе магматической кристаллизации, так и в постмагматическом минерало- и рудообразовании.

Для заключительных стадий формирования гранитных интрузий характерно накопление в расплаве значительного количества редких и рассеянных элементов, а также летучих компонентов, которые после отделения флюидной фазы принимают участие в формировании постмагматической гидротермальной минерализации и рудных месторождений. Из этого следует, что исследование эволюции флюидонасыщенных гранитных магм может дать ответ на вопросы происхождения постмагматической рудной минерализации. Наиболее продуктивным инструментом для определения составов магматических расплавов и флюидов являются включения минералообразующих сред. Для термобарогеохимического изучения составов и свойств расплавов и сопутствующих им флюидов в качестве модельных объектов выбирались месторождения различных типов, в которых очаг кислой магмы и постмагматическая рудная минерализация совмещены пространственно (Рейф, 1990; Audetat et al., 2000а, 2000б; Поцелуев и др., 2008; Владимиров и др., 2012; Смирнов и др., 2014;). Включения в минералах метасоматических и жильных тел позволяют реконструировать эволюцию составов флюида в ходе пневматолито-гидротермального минералообразования, а нахождение групп сингенетичных флюидных и расплавных включений в минералах магматических пород дает информацию о составе магматогенного флюида. Таким образом, возникает возможность

реконструировать эволюцию составов флюидных фаз в ходе развития постмагматических процессов. Несмотря на большой интерес к составам собственно магматогенных флюидов, информации по ним достаточно мало. Дискуссионными остаются вопросы механизма отделения флюидной фазы, взаимодействия между отделившимся флюидом, остаточным расплавом и образовавшимися из него минералами. В этой связи актуальным является получение новой информации о флюидно-магматических процессах в очагах остаточных гранитных расплавов.

Адекватной моделью эволюции флюидонасыщенной гранитной магмы в закрытой системе и протекающих в ней взаимодействий между расплавом и флюидной фазой является образование миароловых гранитных пегматитов (Загорский и др., 1999). К этой категории относится большой спектр пегматитовых тел, различающихся по геологической позиции, степени дифференцированности и составу второстепенных и акцессорных минералов. На примере таких пегматитов можно проследить характер изменения составов и свойств сосуществующих остаточных расплавов и флюидов от магматической кристаллизации до последующих гидротермальных процессов. Экспериментальные исследования поведения летучих и флюсующих компонентов при дегазации и кристаллизации силикатных расплавов (Wyllie, Tuttle, 1960, 1961, 1965; Кадик и др., 1971; Анфилогов, 1973; Рябчиков, 1975; Коваленко, 1979; Webster, 1992, 1997; Holtz et al., 1993, 1995; Papale, 1997, 1999; Dingwell et al., 1996 и др.), проведенные с начала 60-х годов XX века, создали теоретическую основу, позволяющую провести физико-химический анализ этих процессов. Следующие за ними результаты геолого-минералогических, геохимических и термобарогеохимических исследований позволили разработать несколько различных моделей образования пегматитов. Однако анализ публикаций показывает, что среди современных моделей развития флюидонасыщенных гранитных и пегматитовых систем много противоречий и взаимных исключений. В частности, нет единого мнения о том, при каких параметрах и степенях закристаллизованности расплава происходит обособление собственной флюидной фазы, сколько флюидных (некристаллических) фаз сосуществует на завершающих стадиях кристаллизации гранитных и пегматитовых расплавов, какова роль этих фаз в минералообразовании и перераспределении вещества, каковы причины различной рудогенерирующей активности различных гранитоидных магм. Решение этих проблем позволит на новом уровне построить модели поведения летучих компонентов и рудогенеза в областях развития гранитоидного магматизма в земной коре. Все выше сказанное определяет актуальность представленного исследования и его результатов.

Цели и задачи работы. Целью исследований является **реконструкция эволюции фазового и химического состава минералообразующих сред при P-T параметрах завершения магматической кристаллизации гранитных и пегматитовых систем**. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Анализ современных физико-химических моделей водно-солевых, а особенно водно-силикатных систем с оценкой возможных путей эволюции гранитных магм, обогащенных летучими и флюсующими компонентами.

2. Разработка методов исследования включений в минералах гранитов и пегматитов для получения ключевой информации по температурам, давлениям и составам наиболее поздних порций силикатных жидкостей.

3. Исследование сингенетичных включений силикатных расплавов и сосуществующих с ними флюидов в минералах различных петроструктурных комплексов для определения поведения летучих и флюсующих компонентов на разных стадиях образования миароловых турмалиноносных гранитных пегматитов с редкометалльной минерализацией.

4. Исследование сингенетичных включений силикатных расплавов и сосуществующих с ними флюидов в минералах редкометалльных гранитов и гранит-порфиров из редкометалльных рудномагматических систем для определения поведения летучих и флюсующих компонентов на завершающих стадиях кристаллизации гранитной магмы.

5. Проведение экспериментальных исследований механизмов взаимодействия водного флюида и силикатов при P-T параметрах перехода от магматической кристаллизации к гидротермальной, определение агрегатного состояния результирующих фаз и характера перераспределения вещества между ними.

6. Обобщение полученных данных и их интерпретация с позиций современных представлений о поведении многокомпонентных систем, содержащих силикаты, летучие и флюсующие компоненты.

Научная новизна представляемой работы заключается в новых подходах к обоснованию моделей эволюции гранитных магм, обогащенных летучими и флюсующими компонентами. В ходе исследований, результаты которых легли в основу данной работы, впервые было обосновано существование в природе водно-борнокислых флюидов. Получены новые принципиальные данные о составе наиболее поздних порций силикатных жидкостей, участвующих в образовании гранитов и гранитных миароловых пегматитов, обогащенных B, F и редкими металлами, установлено их агрегатное состояние и обоснована роль этих жидкостей

в гранито- и пегматитообразовании. Впервые экспериментально установлен механизм образования водно-силикатных жидкостей (тяжелого флюида) в системах гранит–соль–вода, установлена роль флюсующих компонентов в формировании водно-силикатных жидкостей и перераспределении рудного вещества между водно-силикатными жидкостями и водным флюидом. Впервые показано, что в пегматитовых системах реализуется постепенная трансформация силикатного расплава в водно-силикатную жидкость. Обосновано, что водно-силикатные жидкости являются разновидностью ультрадисперсных коллоидных систем. Впервые показаны особенности поведения бора во флюидно-магматических системах, богатых щелочными металлами и фтором.

Теоретическая и практическая значимость. Работа является значимым вкладом в развитие теории эволюции флюидонасыщенных гранитных магм. Расширены представления о химизме и генезисе магматогенных флюидов, а также о характере перераспределения вещества между ними. Предложены новые подходы в интерпретации последовательности фазовых превращений при образовании гранитных пегматитов.

Сделанные в диссертации выводы позволяют развивать теоретические представления об эволюции коровых кислых магм, о происхождении, агрегатном состоянии и составе минералообразующих сред, образующихся при переходе флюидно-магматических систем от кристаллизации силикатных расплвов к минералообразованию из водных флюидов. Данные по генезису водно-силикатных жидкостей и характеру распределения породообразующих и рудных элементов между ними и водными флюидами при температурах 500-600 °С и 1,5 кбар позволяют использовать их при построении моделей рудно-магматических систем.

Фактический материал и методы исследований. Основой для работы послужили материалы, собранные автором в ходе полевых работ на Малханском месторождении турмалина в 1998 и 2002 гг., гранитоидах и пегматитах Памиро-Шугнанского комплекса (Ю-З Памир) в 2004 г., редкометалльных дайках Восточно-Калгутинского комплекса (Южный Алтай) в 2007, 2009 и 2011 гг. Кроме этого, были использованы образцы и коллекции гранитных пегматитов, - предоставленные В.Е. Загорским и И.С. Перетяжко (ИГХ СО РАН, Иркутск), С.И. Коноваленко (ТГУ, Томск); редкометалльных гранитов, - любезно предоставленные А.Г. Владимировым, И.Ю. Анниковой и Н.Н. Круком (ИГМ СО РАН), Н.В. Гореликовой и, Н.С. Бортниковым (ИГЕМ РАН, Москва), В.Г. Гоневчуком (ДВГИ ДВО РАН). Кроме природного материала в качестве фактического материала были использованы кристаллы кварца, стекловатые фазы и другие вещества, полученные в ходе экспериментальных исследований, выполненных З.А. Котельниковой (ИГЕМ РАН, Москва), А.Р. Котельниковым (ИЭМ РАН,

Черноголовка), М.Ю. Михайловым и В.Г. Томасом (ИГМ СО РАН) и С.П. Деминым (СП «Тайрус», Новосибирск).

Методической основой является исследование включений минералообразующих сред в минералах. Включения являются микропорциями вещества, из которого или при участии которого происходило образование тех или иных минералов. Исследование ассоциаций флюидных и расплавных включений в минералах различных парагенезисов позволяет реконструировать P-T-X особенности гранитно-пегматитовых систем. В данной работе были изучены ассоциации флюидных и расплавных включений в минералах турмалиноносных миароловых гранитных пегматитов и редкометалльных Li-F гранитов. Перед изучением флюидных и расплавных включений проводилось минералого-петрографическое исследование пород с целью установления парагенетических взаимоотношений минералов.

Флюидные и расплавные включения изучались методами термометрии с применением микротермокамер (при атмосферном давлении) и методом закалки с применением прогрева в автоклаве (с внешним сдерживающим давлением). Для обеспечения достоверности информации, получаемой с применением автоклавной методики, в соавторстве с В.Г. Томасом и Е.Н. Соколовой был разработан специальный метод контроля герметичности расплавных включений после прогрева. Технические детали применявшихся методов изложены в соответствующих главах диссертации.

Составы газовых, жидких, стекловатых и кристаллических фаз включений определялись различными методами, включающими спектроскопию комбинационного рассеяния света (рамановская спектроскопия), рентгеноспектральный микроанализ (EDS и WDS), микроанализ методами вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ЛА-ИСП-МС). Эти же методы были использованы для микроаналитического исследования продуктов экспериментов. Кроме этого, в отдельных случаях для определения составов продуктов экспериментов были использованы методы «мокрой» химии.

Защищаемые положения.

1. Борная кислота и ее солевые производные являются важнейшими компонентами магматогенных пегматитовых флюидов. Низкие концентрации в растворах включений хлора и фтора и наличие дочерних кристаллов пентаборатов предполагает, что среда при высоких P-T параметрах имела слабощелочной характер. Экспериментально установлено, что в зависимости от температуры, щелочности флюида и наличия в нем фтора, бор в гидротермальных растворах

может присутствовать в виде борной кислоты, щелочно-боратно-силикатных, щелочно-полиборатных и фторзамещенных щелочно-боратных комплексов.

2. Водно-силикатные жидкости в экспериментах образуются либо путем постепенной трансформации из силикатных расплавов, либо осаждением из водного флюида, богатого щелочами, фтором и бором, имеют консистенцию коллоидных растворов – гелей, и обладают способностью к экстремальному концентрированию редких литофильных элементов, фтора и бора. Водно-силикатные жидкости являются средой кристаллизации кварца и силикатов, не обладают способностью к быстрой закалке и могут существовать при параметрах, характерных для низкотемпературных гидротермальных процессов.

3. Наиболее поздние силикатные жидкости заключительных стадий магматической кристаллизации редкометалльных гранитов и турмалиноносных миароловых гранитных пегматитов экстремально обогащены водой, фтором, бором и редкими литофильными элементами. Они формируют преимущественно слюдистые парагенезисы, богатые рудной минерализацией (касситерит, тантало-ниобаты, лепидолит, поллуцит и др.), приуроченные к миароловым полостям.

4. Образование миароловых пегматитов, богатых фтором, бором и редкими щелочами, происходит в гетерогенной среде, состоящей из силикатной жидкости и водного или углекислотно-водного флюида. Кристаллизация пегматоидных агрегатов, околомиароловых ассоциаций и друзового комплекса миарол происходит при 600-650 °С и 2,8 – 3,8 кбар из водно-силикатной жидкости, имеющей консистенцию геля, и водных флюидов, имеющих борнокисло-хлоридный, боратно-борнокислый или более сложный состав. Рудный потенциал этих парагенезисов определяется тем, что водно-силикатные жидкости аккумулируют F, Ca, K, Ta, Nb, в то время как водный флюид концентрирует B, Sb, As, W, а Na, Be и Cs могут накапливаться как в водной, так и в силикатной фазе.

Публикации и апробация работы. Результаты исследований, на основании которых сформулированы защищаемые положения, изложены в 70 научных публикациях, среди которых 17 статей, опубликованы в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК. Полученные результаты были представлены на отечественных и международных совещаниях: IV Пегматитовом совещании (Миасс, 1991); Конференции «Геология, геофизика и геохимия на рубеже XX и XXI века (Иркутск, 2002); Конференциях по термобарогеохимии (XIII (Москва, 2008), XIV (Новосибирск, 2010) и XV (Москва, 2012), XVI (Иркутск, 2014)); Конференции «Граниты и процессы рудообразования», посвященной памяти академика В.И. Коваленко (Москва, 2011); Европейской конференции по современным исследованиям флюидных

включений (ECROFI) (XV (Потсдам, Германия, 1999), XVII (Будапешт, Венгрия, 2003), XVIII (Сиена, Италия, 2005), XXI (Леобен, Австрия, 2011), XXII (Анталья, Турция, 2013)); Международном геологическом конгрессе (32 (Флоренция, Италия, 2004), 33 (Осло, Норвегия, 2008) и 34 (Брисбен, Австралия, 2012)); Международной Гольдшмидтовской конференции (Мельбурн, Австралия, 2006 и Флоренция, Италия, 2013); 20 Генеральном конгрессе Международной минералогической ассоциации (IMA) (Будапешт, Венгрия, 2010); Азиатской конференции по современным исследованиям флюидных включений (ACROFI) (I (Нанкин, Китай, 2006); III (Новосибирск, Россия, 2010); IV (Брисбен, Австралия, 2012), V (Сиань, Китай, 2014)); Промежуточной конференции IAGOD (Владивосток, 2004); Симпозиуме по гранитным пегматитам (Porto, 2007).

Работа выполнялась в рамках планов НИР ИГМ СО РАН и была поддержана грантами: РФФИ (03-05-64436, 09-05-01153, 13-05-00471), - где соискатель был руководителем; а также внутренним грантом Centre of Excellence in Ore Deposits (CODES) (Университет Тасмании, Австралия); грантами РФФИ (96-05-64950, 01-05-64675, 01-05-64677, 06-05-65137), - где соискатель был исполнителем; грантами в рамках программ повышения конкурентоспособности Новосибирского и Томского государственных национальных исследовательских университетов.

Личный вклад автора. Автором выполнен комплекс микроаналитических работ по включениям, проведена обработка и интерпретация полученных результатов. При проведении экспериментов в системах Na_2O-SiO_2-H_2O, гранит-Na_2O-SiO_2-H_2O и Na_2O-B_2O_3-SiO_2-H_2O автором выполнены микроаналитические исследования твердых продуктов, проведен анализ и интерпретация полученных данных. При проведении экспериментов в системе NaF-H_3BO_3-SiO_2-H_2O автором выполнен комплекс исследований включений методом рамановской спектроскопии, анализ стекловатых продуктов и включений, проведена интерпретация полученных результатов в рамках задач диссертации. Таким образом, все ключевые данные, необходимые для обоснования выводов данной работы, были получены автором лично.

Структура и объем диссертации. Диссертация объемом 556 страниц, состоит из введения, пяти глав и заключения, включает 41 таблицу, 108 рисунков. Список литературы содержит 436 наименований.

Благодарности. Особую благодарность выражаю И.Т. Бакуменко, А.А. Томиленко и В.С. Шацкому, на разных этапах побуждавших интерес и оказывавших содействие в выполнении исследований включений в минералах гранитных пегматитов. Глубокую признательность и

искреннюю благодарность хочется выразить И.С. Перетяжко, познакомившему меня с разнообразием гранитных пегматитов, их петрологией и минералогией. С ним обсуждались основные положения и выводы многих исследований пегматитов Малханского хребта и экспериментальных работ. За большую поддержку, полезные советы и консультации благодарю А.Г. Владимирова, энтузиазм которого в значительной степени способствовал продвижению работы. Благодарность хочется выразить С.И. Коноваленко, оказавшую большую помощь при исследовании пегматитов Ю.-З. Памира. Развитие идей относительно роли водно-силикатных жидкостей в природном минералообразовании было бы невозможно без поддержки В.С. Каменецкого. За административную поддержку и предоставление возможности работы с материалами данного исследования на базе CODES (Университет Тасмании, Австралия) благодарность хотелось бы выразить его руководителю - профессору Р. Ларджу. Многие полевые исследования редкометалльных гранитов и пегматитов были бы невозможны без помощи С.В. Хромыха, П.Д. Котлера, И.Ю. Анниковой, О.П. Герасимова и В.А. Зырянова. Огромную благодарность выражаю В.Г. Томасу, С.П. Демину и М.Ю. Михайлову за помощь в проведении экспериментальных исследований. Часть экспериментальных работ были выполнены З.А. Котельниковой. Ее консультации по интерпретации фазовых превращений в гидротермальных экспериментах позволили улучшить аргументацию выводов и интерпретаций.

Автор выражает благодарность Л.В. Данюшевскому за консультации и помощь в овладении методом ЛА-ИСП-МС. В различное время в проведении исследований методами рамановской и ИК (FTIR) спектроскопии автору помогали А.П. Шебанин, Б.А. Колесов, С.В. Горяйнов, Р.И. Машковцев и И.Н. Куприянов. За помощь в выполнении анализов методом ВИМС выражается благодарность Е.В Потапову и С.В. Симакину. Помощь и консультации при проведении электронно-микрозондовых анализов оказывали Л.Н. Поспелова, Д.В. Кузьмин, В.А. Королюк, Е.Н. Нигматулина, Н.С. Карманов. За ценные советы и комментарии при подготовке публикаций и текста диссертации я благодарю Ю.Н. Пальянова, Д.А. Фурсенко, Л.И. Панину, А.Э. Изоха, В.П. Чупина. В разное время словом, примером и действием формировали мой взгляд на проблему и помогали ее решать Ф.Г. Рейф, В.Е. Загорский, Ю.А. Долгов и В.И. Коваленко, чью память я чту особенно глубоко.

Выполнение работы было бы невозможно без помощи моих учеников: Е.Н. Соколовой, Е.И. Астрелиной, О.В. Томас, И.А. Мадюкова, И.А. Владимировой, М.Ю. Петрушиной. Я выражаю благодарность всем сотрудникам лабораторий 436 и 453, которые оказывали содействие в выполнении исследований. Отдельно благодарю за моральную поддержку и помощь в подготовке текста диссертации Т.В. Смирнову и Д.С. Смирнова.

Глава 1. Фазовые превращения в магматических системах, содержащих летучие компоненты: теоретические концепции эволюции флюидонасыщенных гранитных магм

1.1. Введение

Термин “пегматит” был введен в научную номенклатуру в 1801 году знаменитым минералогом и кристаллографом Р. Ж. Гаюи и означал “…пластинчатый полевой шпат с включениями кристаллов кварца”. Сам ученый отнес термин только к определенной разновидности гранитного пегматита, который сегодня носит название “графический пегматит” или “письменный гранит”. Позднее, в работах А. Делесе (Delesse, 1853) появляется углубленный анализ парагенетических ассоциаций пегматитов, и выстраивается последовательность формирования пегматитовых минералов. Здесь же показано, что графические структуры в пегматитах отражают лишь часть процесса в целом. Более поздние исследования, которые вкратце описываются А. Е. Ферсманом (Ферсман, 1940, 1960), подчеркнули важную роль водных растворов в процессах пегматитообразования и характерное для пегматитов зональное строение.

К началу XX века оформились две важнейшие научные концепции, объяснявшие происхождение гранитных пегматитов и особенности их минералогии:

1) происхождение пегматитов из остывающей магмы (Delesee, 1853; Brogger, 1890);

2) пневматолитовое происхождение пегматитов (Rosenbusch, 1901, 1907).

К началу XX века формируется одно из важнейших направлений в исследованиях процессов флюидно-магматического взаимодействия при кристаллизации магм – направление физико-химического анализа. Первыми объектами исследования в этом направлении были гранитные пегматиты (Vogt, 1930).

Приблизительно в это же время А. Е. Ферсманом формулируются основные черты пегматитового процесса, и дается определение пегматита. Под пегматитовым процессом в гранитных магмах он понимает “… их конечную, остаточную кристаллизацию, начиная с

высокотемпературной аплитовой фазы и кончая последними выделениями гидротермальных геофаз…". В своей знаменитой обобщающей работе "Гранитные пегматиты" (Ферсман, 1940) он указывает на промежуточное положение пегматитового процесса между собственно кристаллизацией гранитной магмы и образованием продуктов осаждения из отделяющихся от нее флюидов. Им особенно подчеркивается, что провести определенную границу между пегматитовым и магматическим процессом и пегматитовым и гидротермальным процессом невозможно. В то же самое время им подчеркивается, что пегматиты могут образовывать обособленные от материнского гранита тела и пространственно обосабливаться от гидротермальных (пневматолитовых) образований, генетических с ними связанных.

Итак, накопление знаний о составе, строении и геологических обстановках, в которых встречаются пегматиты, определило особое отношение петрологов к их генезису. В своих "Гранитных пегматитах" А. Е. Ферсман пишет, что с геохимической точки зрения пегматитовый процесс "…характеризуется накоплением в остаточном расплаве трех типов элементов: основных элементов остатка, элементов летучих, но по условиям равновесия сохранившихся в расплаве, и элементов рассеянных, которые остались в конечных стадиях, не выпали в более ранние стадии затвердевания гранита". Таким образом, с точки зрения петрологии, пегматитовый процесс иллюстрирует именно те магматические процессы, которые связаны с возникновением и развитием фазы, основой состава которой являются легколетучие компоненты: H_2O, CO_2, F, Cl и B. Параллельное накопление в протопегматитовом веществе рассеянных элементов, среди которых большую роль начинают играть компоненты редкометалльных руд (Li, Cs, Be, Ta, Nb, Mo, W и Sn), ставит очевидную задачу - на примере пегматитов исследовать процесс накопления и отделения флюидной фазы, обогащенной рудными элементами. Таким образом, пегматиты фактически являются уникальным природным объектом, позволяющим исследовать ту часть магматических процессов, которые непосредственно ведут к формированию рудообразующих сред и систем.

Еще в работах А. Е. Ферсмана было замечено, что пегматитообразование характерно не только для гранитной магмы. Не менее масштабными являются процессы пегматитообразования при кристаллизации щелочно-сиенитовых расплавов. В то же время с кристаллизацией основных и ультраосновных магм связано менее масштабное пегматитообразование. Опыт исследования и эксплуатации пегматитовых месторождений показал, что наиболее значимыми в практическом плане являются гранитные пегматиты. По этой причине именно этому классу пород посвящены наиболее глубокие научные изыскания. Не умаляя роли других пегматитов в понимании эволюции флюидно-магматических систем, все

дальнейшее повествование в данной работе будет посвящено исключительно гранитным пегматитам.

1.2. Экспериментальные и теоретические модели пегматитообразования

Гранитные пегматиты представляют собой класс пород, характеризующийся многообразием минерального и химического состава. Как следствие различные типы пегматитов резко различаются и P-T параметрами кристаллизации и флюидным режимом. Признаком насыщенности пегматитообразующей среды летучими и в частности водой является наличие в пегматитах минерализованных полостей – миарол. Пегматиты, содержащие миаролы, относят к миароловой фации гранитных пегматитов (Загорский и др., 1999; Перетяжко, 2010). Они встречаются в различных формациях, но наиболее характерны для пегматитов малых и умеренных глубин (Загорский и др., 1999).

Главной особенностью, которая позволяет процесс образования миароловых пегматитов рассматривать как модель кристаллизации насыщенных летучими кислых расплавов, является то, что для них характерен этап совместной эволюции силикатного расплава и флюидной фазы. Под *флюидной* здесь и далее будет подразумеваться фаза, основу которой составляют легколетучие компоненты: H_2O и CO_2. С развитием гетерогенных флюидно-магматических гранитоидных систем связано накопление рудных элементов. В миароловых пегматитах с редкометалльной минерализацией это проявляется в образовании парагенезисов, обогащенных минералами Li, Be, Ta, Nb, Sn и др. Таким образом, анализ процессов образования миароловых пегматитов позволяет понять особенности накопления и обособления флюидной фазы, обогащенной рудными элементами при дифференциации гранитоидных расплавов. Миароловые пегматиты фактически являются уникальными природными примерами проявления тех магматических процессов, которые непосредственно ведут к формированию рудообразующих сред и систем в ареалах развития гранитоидного магматизма.

Учитывая многообразие составов миароловых пегматитов (Загорский и др., 1999) можно отметить, что их образование является результатом кристаллизации кислых расплавов, в которых значительную роль играли не только вода и углекислота, но и другие компоненты, снижающие температуры их кристаллизации. К последним относятся B, F, Cl и P. При рассмотрении поведения кислых расплавов эти элементы и их соединения принято называть флюсующими компонентами.

Упомянутое многообразие гранитных пегматитов демонстрирует, насколько разнообразными должны быть процессы эволюции кислых магм, обогащенных или насыщенных летучими и флюсующими компонентами.

Несмотря на то, что происхождению пегматитов посвящено огромное количество работ, до сих пор объектами горячих дискуссий петрологов и экспериментаторов остаются вопросы происхождения и эволюции пегматитообразующих сред, P-T параметров процессов пегматитообразования и последовательность фазовых превращений при формировании пегматитовых тел.

Основываясь на детальных исследованиях структурно-текстурных особенностей пегматитовых тел, геохимии и последовательности минералообразования в них, А. Е. Ферсман разработал теорию пегматитообразования, опирающуюся на два фундаментальных положения. Одним из них и является фазовая диаграмма системы нелетучий компонент – вода, предложенная в трудах И. Фогта и П. Ниггли (Niggli, 1920; Vogt, 1926а, 1926б, 1926в). Вторым положением является реакционный принцип Боуэна (Bowen, 1928) из которого следует, что "*…процесс кристаллизации пегматитов, … для магматических выделений, идет отдельными этапами, связанными с изменением, иногда довольно резким, физико-химического равновесия системы и с растворением ранее выделившихся компонентов*" (Ферсман, 1960, стр. 37). Комбинация этих положений позволила выделить основные этапы образования пегматитовых тел, которые в целом можно применить к кристаллизации водосодержащей гранитной магмы (Валяшко, Валяшко, 1972).

Работы А. Е. Ферсмана начинают последовательное развитие идеи формирования гранитных пегматитов из специфического по составу магматического расплава. Вслед за П. Ниггли А. Е. Ферсман называл его огненно-жидким, подчеркивая одновременную высокую подвижность и высокие температуры кристаллизации. Он разделил весь процесс на пять этапов – магматический, эпимагматический, пневматолитический, гидротермальный и гипергенный.

Первые два этапа А. Е. Ферсман связывал с кристаллизацией силикатной магмы до (магматический этап) и в процессе (эпимагматический этап) обособления газовой фазы. По мнению А. Е. Ферсмана, главными минералами, которые образуются на этом этапе, являются кварц и полевой шпат, а структуры ими образуемые соответствуют обычному граниту, аплиту (вдоль зальбандов жил) и графическому пегматиту, который в конце эпимагматического этапа переходит в пегматоидные структуры, окаймляющие полости в пегматитах. Пегматоидные структуры характеризуются как крупнозернистый беспорядочный агрегат одновременно выпадающих кварца и полевого шпата (Ферсман, 1960, стр. 38).

Третий этап соответствует кристаллизации силиката из надкритического водного раствора, который в зависимости от давления находится в газообразном или жидкообразном состоянии с постепенными переходами между этими состояниями при изменении температуры и давления или при изменении состава системы. По температурам этот этап соответствует диапазону между водонасыщенным солидусом гранита и критической точкой водных растворов. Надкритический флюид с понижением температуры постепенно трансформируется в жидкий или газообразный водный раствор. На этом этапе, по мнению А. Е. Ферсмана, происходит образование минералов, характеризующих пегматитовую специфику – крупных кристаллов шерла, берилла, топаза, крупнолистовых выделений мусковита, гигантских кристаллов калиевого полевого шпата и кварца. В тех случаях, когда в пегматите присутствуют миароловые полости, продуктом третьего пневматолитического этапа следует считать породу, непосредственно примыкающую к их стенкам и, по крайней мере, основания кристаллов друзового комплекса. Вслед за ними образуются минералы замещающих комплексов, к которым отнесены некоторые слюды, альбит, литиевые турмалины и слюды, последние генерации топаза, т. е. те минералы, которые нарастают на кристаллы друзового комплекса, замещают их и заполняют интерстициальное пространство.

Четвертый и пятый этапы по А. Е. Ферсману соответствовали кристаллизации силикатов из субкритических водных растворов. При давлениях превышающих критическую точку водного раствора кристаллизация должна была протекать из гомогенных растворов, в то время как при более низких – становится возможным сосуществование жидкой и паровой фаз в присутствии кристаллического силиката или кристаллизация из паровой фазы. Минералами этого этапа являются поздние слюды, хлориты, цеолиты и карбонаты, вслед за которыми следуют продукты гипергенного изменения всех ранее образованных парагенезисов – глинистые минералы, вторичный кальцит, халцедон и кварц.

Этапы были разбиты на геофазы, которым приписывались определенные минеральные парагенезисы. А. Е. Ферсман произвел температурную градуировку геофаз в соответствии с имевшимися тогда экспериментальными данными.

Дальнейшее развитие теоретических представлений о пегматитообразовании связано с большим количеством экспериментальных исследований и моделей магматической кристаллизации, некоторые из которых рассмотрены в разделах 1.3.2.4 и 1.3.3 данной главы.

Магматическая природа пегматитов была поддержана работами В. А. Николаева, А. И. Гинзбурга, И. Б. Недумова и др. (Николаев, Доливо-Добровольский, 1961; Гинзбург, 1960; Недумов, 1975; Ермаков, 1960 и др.). Однако в отличие от типичных магматических тел,

пегматиты довольно часто обладают четко выраженной зональностью, дифференцированы по минеральному составу и во взаимоотношениях минералов присутствуют признаки замещения. Эти черты послужили основой для предложения теоретических моделей, подразумевающих возникновение пегматитов в результате постмагматического или метасоматического замещения (Заварицкий, 1947; Коржинский, 1952; Никитин, 1960). Интенсивное исследование включений минералообразующих сред в минералах различных текстурно-структурных комплексов пегматитов однозначно показало, что образование пегматитовых тел начинается с кристаллизации силикатного расплава (Косухин и др., 1984), что утвердило магматическую модель образования пегматитов как основную на сегодняшний день.

Тем не менее, находки и результаты исследования включений оставили нерешенным еще один вопрос, который имеет принципиальное значение при моделировании флюидно-магматических взаимодействий в процессе кристаллизации богатых летучими компонентами гранитных магм. Это вопрос о соотношении в пегматитовом процессе магматической и гидротермальной кристаллизации.

Модель А. Е. Ферсмана основывается фактически на фазовой диаграмме водно-солевых систем 2 типа, которые будут разобраны ниже. В соответствии с этой диаграммой кристаллизация из силикатного расплава должна быть отделена во времени от кристаллизации из водного раствора (над- или субкритического). Из этого следует, что между магматическим этапом и этапами кристаллизации из водных растворов должен быть резкий переход. О возможности постепенного перехода от магматической кристаллизации к гидротермальной говорилось еще в работах П. Ниггли (Niggli, 1920). О возможности постепенного сближения составов и свойств водных растворов и силикатных расплавов рассуждает в своей модели А. Е. Ферсман. Однако все авторы сходятся на том, что этот переход требует исключительно высоких давлений, которые вряд ли характерны для кристаллизации гранитоидных интрузивов. В то же время, как было показано в работе (Таттл, 1961), накопление щелочей при кристаллизации водонасыщенного полевошпатового расплава может привести к постепенной трансформации его состава в щелочно-силикатный водный флюид, из которого полевой шпат может кристаллизоваться при температурах, близких к критической точке чистой воды. Эти результаты привели к возникновению моделей, предусматривающих постепенную трансформацию водосодержащего силикатного расплава в водонасыщенный, богатый летучими и флюсующими компонентами пегматитовый расплав (Jahns, 1953; Ермаков, 1960; Никитин, 1960; London, 2005, 2009). В работах (Никитин, 1960; London, 2005, 2009) высказывается мнение, что кристаллизация из водных растворов не имеет большого значения для образования

пегматитовых парагенезисов и структур. Такая точка зрения обосновывается тем, что отделяющийся от расплава водный флюид обладает малой растворяющей способностью и не может транспортировать большие количества труднорастворимых силикатных компонентов, необходимые для образования крупных кристаллов.

Результаты детальных исследований, которые характеризуют магматический этап пегматитообразования, изложены в работе (Косухин и др., 1984). Первичные нормальные включения силикатных расплавов были обнаружены в кварце всех структурно-текстурных комплексов гранитных пегматитов, включая основания кристаллов в друзах на стенках миарол, и, исключая заполнение их остаточных полостей. Это позволило авторам усомниться в правомерности завершения магматического этапа образованием графического пегматита и примыкающих к нему пегматоидных агрегатов, как это было предложено в модели А. Е. Ферсмана. Авторами предложено считать, что все ранние зоны пегматитовых тел образовались на магматическом этапе, а в качестве продуктов пневматолитового этапа (третий этап) рассматривать не блоковые выделения кварца и калиевого полевого шпата, а друзовый комплекс миароловых полостей. На основании большого числа измерений температур гомогенизации расплавных включений было показано, что магматическая кристаллизация в миароловых пегматитах протекает при температурах 700–500 °С. Позднее И. Т. Бакуменко и С. И. Коноваленко было установлено, что корневые части кристаллов кварца из камерных турмалиноносных пегматитов жилы Вездаринская (Ю.-З. Памир) кристаллизовались из силикатных расплавов при температуре 540–505 °С (Бакуменко, Коноваленко, 1988). В этой же работе установлено, что на характер флюидного режима, в частности на состав отделяющихся флюидов, оказывает существенное влияние наличие или отсутствие CO_2. В частности, авторы предполагают, что наличие CO_2 может способствовать накоплению в расплаве солевых компонентов и их последующего выделения посредством силикатно-солевой ликвации.

Роль ликвации в пегматитовом процессе также является предметом дискуссий. Отношение петрологов, изучающих процессы дифференциации насыщенных летучими и флюсующими компонентами магм, несколько различаются. Практические все пегматитовые жилы, свиты и серии, включая поля миароловых пегматитов, отличаются очень большой вариативностью минералого-геохимических признаков (Загорский и др., 1999). Так, например, в пределах полей редкометалльных сподуменовых пегматитов довольно часто встречаются жилы, которые не содержат сподумен, а литиевая минерализация в них представлена цветным турмалином и лепидолитом. В пределах соседних жил одного поля наблюдаются резкие различия в содержаниях и составе акцессорной минерализации. И даже в пределах одной жилы

наблюдаются резкие вариации валового химического состава комплексов и минералов их слагающих, которые нельзя объяснить простой кристаллизационной дифференциацией (Загорский, Перетяжко, 1992а; 2006; Перетяжко, 2010; Загорский, 2012, 2015).

Для объяснения резких различий в составе пегматитовых тел привлекают ликвацию силикатных расплавов. Первые работы, в которых ликвация рассматривается как один из процессов дифференциации кислых магм, появились в 70-х годах XX в. Так, например, И. Б. Недумов считал ликвацию ведущим видом дифференциации пегматитового расплава, приписывая практически каждому минеральному комплексу собственный ликват (Недумов, 1975). В. Е. Загорский и И. С. Перетяжко (Загорский, Перетяжко, 1992а; 2006) также предлагают ликвацию как возможную причину дифференциации пегматитовых тел с разделением участков с преобладанием плагиоклаза и калиевого полевого шпата. В этих работах предполагается, что ликвация происходит в остаточном очаге и связана с разделением пегматитового расплава на две силикатных жидкости, отличающиеся либо соотношением кремнезема и щелочей, либо только содержанием щелочных металлов. Экспериментальных исследований, подтверждающих такую ликвацию в ординарных гранитах нет, однако примеры имеются в текстурах вулканических пород.

Признаки силикат-силикатной несмесимости имеются в работах в системах гранит–щелочной силикат–вода (Анфилогов и др., 1972). Однако напрямую проецировать эти результаты на наблюдаемые в пегматитах неоднородности минерального и химического состава достаточно сложно. В любом случае, по-видимому, чтобы уверенно рассматривать возможность силикат-силикатной ликвации, похожей на ту, которая описывается в работах (Загорский, Перетяжко, 1992а; 2006; Загорский, 2012, 2015) необходимо детальное экспериментальное исследование.

Д. Лондон (London, 2005) рассматривает ликвацию как возможный вариант эволюции гранитной пегматитовой магмы, не отождествляя, однако, ее с процессом образования исходных пегматитовых расплавов или с возникновением каких-нибудь минеральных парагенезисов или структурных зон пегматитовых тел.

Исследованию роли ликвации в формировании пегматитов и вообще в процессах, сопровождающих переход от магматической кристаллизации к гидротермальной, посвящен ряд экспериментов и исследований включений минералообразующих сред И. Векслера и Р. Томаса. Экспериментальным работам предшествовало обнаружение несмесимых силикатных расплавов в виде включений в кварце штокшайдера (пегматита) из редкометалльных гранитов Еренфридерсдорф (Ehrenfriedersdorf) в Саксонии, Германия (Thomas et al., 2000). В этой работе

было показано, что кварц содержит два типа включений. Первый тип (A) при комнатной температуре представлен главным образом раскристаллизованными расплавными включениями и после гомогенизации закаливается в гомогенное стекло, в то время как второй тип (B) при комнатной температуре содержит наряду с агрегатом кристаллических фаз значительное флюидное обособление и после прогрева представляет собой включения, содержащие стекло, жидкость и газ. Стекловатые фазы включений были близки друг к другу по содержанию воды, щелочей, кремнезема и других важных компонентов (Thomas et al., 2000). Водная часть включений расплавов B-типа содержала значительные количества борной кислоты. Авторы посчитали, что гетерогенность включений расплавов B-типа является результатом того, что они не способны к закалке и расслаиваются при быстром охлаждении на силикатную и водную составляющие. На этом основании они объединили составы водной и силикатной частей, получив вещество, отвечающее водно-солевому расплаву (рассолу), в котором, однако, массовые доли воды и кремнезема были практически равны (31,8 и 37,98 соответственно). Содержание воды в расплавах типа A при этом составило около 10 мас.%, что превышает растворимость воды в гаплогранитном расплаве при 1 кбар, – давлении, которое считается соответствующим условиям образования пегматита.

Основываясь на составах расплавных включений, были проведены эксперименты по плавлению и кристаллизации этих составов (Veksler et al., 2002; Veksler, Thomas, 2002). Экспериментами, проведенными в камере с алмазными наковальнями и в быстрозакаливаемых автоклавах, было установлено, что диапазоне температур от 840 до 450–500 °C при давлениях 1 и 2 кбар в системе сосуществуют силикатный расплав, водно-солевой расплав и водный флюид. Расслаивание происходит уже при высоких температурах. В работе (Veksler et al., 2002) показано, что стабильное расслаивание наблюдается при температурах 830–810 °C и давлениях около 4 кбар и присутствует в системе до температур солидуса. В работе (Veksler, Thomas, 2002) не приводится температурного диапазона появления и существования водно-солевого расплава, но по тексту можно заключить, что он присутствует в системе уже при 750 °C и давлении 1 кбар.

Выбранный авторами состав характеризуется пересыщенностью глиноземом и недосыщенностью кремнеземом. Результатом этого является субликвидусная совместная кристаллизация топаза и берлинитового ($AlPO_4$) твердого раствора, к которым кварц присоединяется при более низких температурах. Такой химизм и последовательность кристаллизации не характерен для исходных пегматитовых расплавов, составы которых можно грубо оценить из валовых составов пегматитов (см. например, Загорский, Перетяжко, 1992б).

Он скорее моделирует финальные порции расплава, прошедшего глубокую дифференциацию. Из этого следует, что расслоение должно быть характерно для наиболее поздних стадий пегматитообразования, но не для всего пегматитового процесса в целом.

По составу водно-солевой расплав является боратно-алюмофторидным (Veksler, Thomas, 2002). Однако бросаются в глаза явно низкие содержания Na и K. Подсчет баланса зарядов, с учетом замещения кислорода на фтор, показывает, что представленные анализы характеризуются избытком отрицательного заряда. Кроме того, по атомным соотношениям количества кремния, алюминия и бора оказываются практически равными. Таким образом, второй расплав является по составу не силикатным, а сложным по составу водно-силикатно-боратно-алюмофторидным.

В работах, выполненных на рубеже XX и XXI столетий, вновь возник вопрос о роли водной флюидной фазы в процессах эволюции флюидонасыщенных гранитных магм и образовании пегматитов. Д. Лондон поставил под сомнение существенную роль водного флюида при формировании гигантозернистых структур в пегматитах (London, 2005, 2009). Основу предложенной им модели составляет тезис о том, что кристаллизация пегматитовых тел начинается при существенных переохлаждениях, достигающих нескольких сотен градусов (London, 2005). Вязкость гранитных расплавов, которые, по мнению автора, недосыщены на ранних стадиях водой, настолько велика, что основные летучие и флюсующие компоненты накапливаются на фронте роста, формируя диффузионный пограничный слой. Увеличение их концентраций приводит к тому, что вязкость в его пределах резко снижается, давая кристаллам возможность достигать довольно больших размеров. Автор признает, что на финальных стадиях кристаллизации диффузионные слои двух движущихся навстречу друг другу фронтов могут слиться, и тогда их вещество можно рассматривать как пегматитообразующее (London, 2009). Д. Лондон не считает, что водная флюидная фаза могла играть сколько-нибудь заметную роль в процессах минералообразования в пегматитах в силу низкой растворимости большинства силикатов в водных растворах.

Следует отметить, что учитывая высокую вязкость гранитных жидкостей, отрицать механизм, предложенный Д. Лондоном нельзя. Высокая вязкость препятствует осаждению кристаллов, и дифференциация гранитных расплавов будет определяться именно продвижением фронта кристаллизации. Весьма вероятно образование концентрационного градиента и формирования зоны более дифференцированных составов вблизи фронта роста. Однако мощность этой зоны будет настолько велика, что ее нельзя будет рассматривать как посредника, только обеспечивающего диффузию вещества к растущим кристаллам. Эта зона и

будет пегматитообразующей средой. Эти рассуждения подтверждаются результатами экспериментов, изложенными в работе (London, 2005). В этой статье на рис. 1.5 показано положение диффузионного слоя, размер которого составляет в максимуме до 50 мкм, при размерах кристаллических фаз 10–20 мкм.

Модель Д. Лондона, несмотря на некоторые положительные моменты, выглядит не достаточно адекватной для пегматитового процесса в целом. В ней игнорируются данные, полученные по флюидным включениям различными авторами, а термометрические оценки не согласованы. Например, температуры кристаллизации пегматита определяются по полевошпатовому геотермометру, температуры вмещающих пород предполагаются, исходя из представлений о глубине залегания горных пород (геотермический градиент), а исходная температура расплава – из общих представлений о плавлении гранитов.

Исходная гомогенность или гетерогенность пегматитообразующей среды является предметом не меньших дискуссий, чем роль ликвации или роли водного флюида в образовании пегматитов.

Обращаясь к модели А. Е. Ферсмана можно заключить, что образование пегматитов связано с самим процессом гетерогенизации магмы – ретроградным кипением. Если принять, что кристаллизация пегматита происходит в пределах материнского интрузивного тела (сингенетические пегматиты), то проблем с интерпретацией не возникает. Однако многие пегматитовые тела, даже те, которые характеризуются высокой степенью дифференцированности, сами являются интрузивными (эпигенетические пегматиты). У некоторых из них присутствуют участки, обладающие гранитной или аплитовой структурой, но у многих они отсутствуют.

Известно, что внедрение магматического расплава сопровождается декомпрессией. Декомпрессия насыщенного водой расплава должна привести к выделению ее в виде флюидной фазы, которая при удалении из магмы рассеивается в трещинном пространстве вмещающих пород. Удаление летучих должно привести к повышению температуры кристаллизации и быстрому затвердеванию расплава. В этой связи становится непонятным существование достаточно крупных пегматитовых тел и даже целых серий таких тел на значительном удалении от гранитных массивов.

Удаленность пегматитовых полей от материнских интрузивов может быть объяснена, если принять, что кристаллизация магмы начинается в ненасыщенных водой условиях. Эта модель реализована в работе (Jahns, Burnham, 1969), ее авторы опираются на общую последовательность процессов, изложенную А. Е. Ферсманом вслед за работами И. Фогта и П.

Ниггли. Накопление летучих и воды, в частности, в модели (Jahns, Burnham, 1969), происходит в результате кристаллизации безводных минералов гранита (кварц и полевые шпаты). Кристаллизация магмы в ненасыщенных водой условиях приводит к формированию аплитов или гранитов. Результатом насыщения водой становится ее обособление в виде флюидной фазы. Быстрая диффузия через водный флюид способствует росту более редких и крупных кристаллических индивидов, а также протеканию реакций замещения более ранних минералов поздними. По мнению Р. Джанса и В. Барнема, резкая граница между аплит-гранитными и крупнозернистыми частями пегматитовых тел является индикатором гетерогенизации системы и образования флюидной фазы. Различные соотношения гранитных и собственно пегматитовых структур в пегматитовых жилах они объясняют различной степенью дифференцированности внедряющейся магмы. Чем больше пегматитовая составляющая, тем раньше произошло вскипание, тем более дифференцированной была материнская гранитная магма.

Предложенная Р. Джансом и В. Барнемом модель (Jahns, Burnham, 1969) достаточно логично объясняла редкость гидротермальных изменений вокруг пегматитовых тел и обособление миарол, являющихся результатом гидротермальной кристаллизации в полости, во внутренних частях зональных пегматитов. Однако, как будет показано в последующих главах, степень гомогенности и ненасыщенность пегматитовых расплавов водой не всегда подтверждается исследованием флюидных и расплавных включений в пегматитовых минералах, а также модельными расчетами динамики роста и перемещения флюидных пузырей в толще пегматитового или гранитного расплава.

Последний вопрос рассмотрен в модельной работе И. С. Петеряжко (Перетяжко, 2010). На основании расчетов с учетом специфики составов пегматитовых минеральных комплексов им было показано, что даже в относительно маловязких пегматитовых расплавах при дегазации размер флюидных пузырьков не будет превышать первые сотни микрометров. Процесс коалесценции и конвекция в пегматитовых расплавах также не приводят к появлению в пегматитах минерализованных полостей, объем которых может составлять до десятков кубических метров. Проведенные расчеты дали возможность автору сделать вывод о том, что увеличение размеров и образование крупных флюидных обособлений происходит до внедрения пегматитовой магмы во вмещающие породы, то есть еще в очаге остаточного пегматитового расплава в пределах материнского гранитного интрузива. Причиной дегазации он считает сброс давления, а не насыщение вследствие кристаллизационной дифференциации. Внедрение магмы в соответствии с этими модельными расчетами будет происходить в гетерогенном состоянии. Причем фазовый состав внедрившейся магмы, по мнению И.С. Перетяжко, будет

надликвидусным. В то же время, следуя более ранним представлениям (Загорский, Перетяжко, 1992а) он считает, что при внедрении магма содержала не только обособления выделившегося флюида, но и продукты расслоения силикатного расплава.

Как видно, современные представления об образовании пегматитовых тел, его связи с явлениями дегазации и расслоения силикатных расплавов характеризуются отрывочностью и противоречивостью. Одним и тем же процессам и фазовым превращениям различными авторами приписываются разные роли. Со времени разработки первых моделей эволюции силикатных расплавов, обогащенных водой, в науке появилось много экспериментальных и природных данных, свидетельствующих о более сложных преобразованиях фазового состава, чем предполагалось ранее. Это определяет необходимость проведения физико-химического анализа образования пегматитов на основе фазовых диаграмм систем, в которых участвуют соединения различной летучести.

1.3. Физико-химический анализ процессов эволюции водонасыщенных гранитных магм

1.3.1. Фазовые взаимоотношения в бинарных системах нелетучий (малолетучий) компонент–вода

Растворимость и характер фазовых взаимоотношений в системах, содержащих нелетучий или малолетучий компонент и воду, очень сильно зависит от природы растворяющегося вещества. В этой связи различают вещества двух типов. К первому типу относятся те, растворимость которых возрастает с температурой во всем диапазоне давлений. Про них говорят, что они обладают положительным температурным коэффициентом растворимости (ТКР). Как правило, к первому типу относятся вещества хорошо растворимые в воде при нормальных условиях или же при повышенных температурах. Это, например, большинство хлоридов и боратов щелочных металлов. Второй тип веществ обладает отрицательным ТКР или ретроградной растворимостью в определенном диапазоне температур и давлений. Как правило, ретроградная растворимость проявляется при относительно низких давлениях. С увеличением давления ТКР веществ этого типа становится положительным. Для некоторых солей при невысоких температурах и низких давления сохраняется положительный наклон кривой растворимости. Он меняется на отрицательный при повышении температуры. Дальнейшее увеличение температуры усиливает эффект. Как следствие, при высоких температурах водные растворы этих веществ становятся все более разбавленными, постепенно приближаясь по составу к чистой воде. Примером веществ с ретроградной растворимостью является

большинство породообразующих силикатов, некоторые карбонаты, сульфаты, фториды и фосфаты.

1.3.1.1. Особенности поведения бинарных систем, содержащих вещества первого типа

Так как растворимость веществ первого типа непрерывно возрастает, зависимость давления пара насыщенных растворов от температуры имеет максимум по давлению. При низких концентрациях давление пара растет в соответствии с расширением, характерным для чистой воды и разбавленных растворов. Однако по мере увеличения количества растворенной соли, парциальное давление воды (растворителя) в системе понижается. Начиная с некоторой, достаточно высокой концентрации, оно снижается настолько, что тенденция к увеличению объема при повышении температуры уже не сказывается на изменении общего давления. Давление в системе начинает снижаться.

Концентрация насыщенных растворов в системах с веществами 1 типа при высоких температурах достигает высоких значений. Высокая растворимость таких солей в воде определяет крайне низкую концентрацию их в паровой фазе. В результате, во всем диапазоне P-T параметров, при которых возможно сосуществование насыщенного раствора и пара, составы и свойства жидкости и паровой фазы будут коренным образом различаться. Как следствие, критические явления в насыщенных растворах веществ 1 типа становятся невозможными.

Итак, значимыми для дальнейших рассуждений являются следующие свойства систем вода-нелетучий (слаболетучий) компонент 1 типа: непрерывно высокая растворимость соли в воде при невысоких температурах и давлениях, наличие максимума по давлению для насыщенных растворов и отсутствие критических явлений в насыщенных растворах.

На рис. 1.1 представлены схематические фазовые взаимоотношения в бинарной системе с солью 1 типа. На рисунке штриховкой выделена область кристаллизации при давлении насыщенного пара. В литературе, посвященной бинарным системам с летучими и нелетучими компонентами, эта фазовое равновесие называется *кривой трехфазового равновесия* или *кривой кристаллизации*. При фиксированном составе системы это равновесие является моновариантным и выражается в виде кривой, одна ветвь которой соединяет тройную точку нелетучего компонента с точкой бинарной эвтектики (E), а другая – тройную точку летучего компонента с точкой бинарной эвтектики. В трехмерном или полном выражении (Валяшко, 1990) это равновесие выражается искривленной поверхностью, ограниченной составами жидкости с одной стороны и составами насыщенного пара с другой (рис. 1.1а). На сечении T-состав видно (Рис. 1.1б), что с повышением температуры различие в составах жидкой и

паровой фаз в присутствии кристаллов становится все более существенным, причина чего объяснялась выше.

Для рассматриваемого в данной работе вопроса, именно эта кривая и ее взаимоотношение с критической кривой имеет особое значение. Как уже говорилось выше, поверхность кристаллизации в бинарных системах с солями первого типа не пересекается с критической кривой. Область двухфазового равновесия L+G ограничена куполовидной поверхностью, изотермические сечения которой имеют вид бинодали (рис. 1.1а) и называются *сольвусом*. Такая форма поверхности свидетельствует о том, что повышение температуры или давления при температурах выше критической точки воды будет приводить к сближению составов газовой и жидкой фаз. Гомогенизация газово-жидкой системы приведет к переходу в надкритическое состояние и образованию флюидной фазы.

Понятие флюида в геологии имеет очень широкое толкование. Так, вслед за зарубежной литературой, во многих областях геохимии, петрологии и теории рудообразования под флюидной фазой понимается любая некристаллическая фаза (пар, газ, водный раствор или силикатный расплав) переменного состава, независимо от ее агрегатного состояния, обладающая повышенной мобильностью (см. например, Реддер, 1987). Такое толкование вытекает из непосредственного значения английского слова *fluid* (текучий, подвижный). В то же время, уже на заре исследований физико-химических параметров систем, содержащих летучие и нелетучие компоненты, возникла необходимость для наименования особого надкритического состояния вещества. Здесь и далее *докритическим* мы называем состояние при P-T параметрах ниже критической кривой, а *надкритическим* – выше критической кривой. Однако четкое обозначение надкритической фазы сталкивается с определенными трудностями. Это связано с отсутствием отчетливых границ между докритическим и надкритическим состояниями. Иными словами, невозможно наблюдать фазовый переход из докритической жидкости в надкритическую, если отсутствует газовая фаза.

Во времена И. Д. Ван-дер-Ваальса надкритическую фазу, то есть вещество находящееся выше критической температуры при любых давлениях, принято было называть газом (см. Валяшко, 1990). Согласно критериям, предложенным Ф. Смитом (Смит, 1968), газом предложено называть раствор, плотность которого существенно ниже плотности воды вдоль критической изохоры (0,3 г/см^3), а жидкостью, соответственно, некристаллический раствор более высокой плотности. В большинстве случаев при рассмотрении фазовых диаграмм область существования гомогенного некристаллического вещества при P-T параметрах, превышающих его критическую точку, принято называть флюидом. Так в работе (Коротаев, Кравчук, 1985)

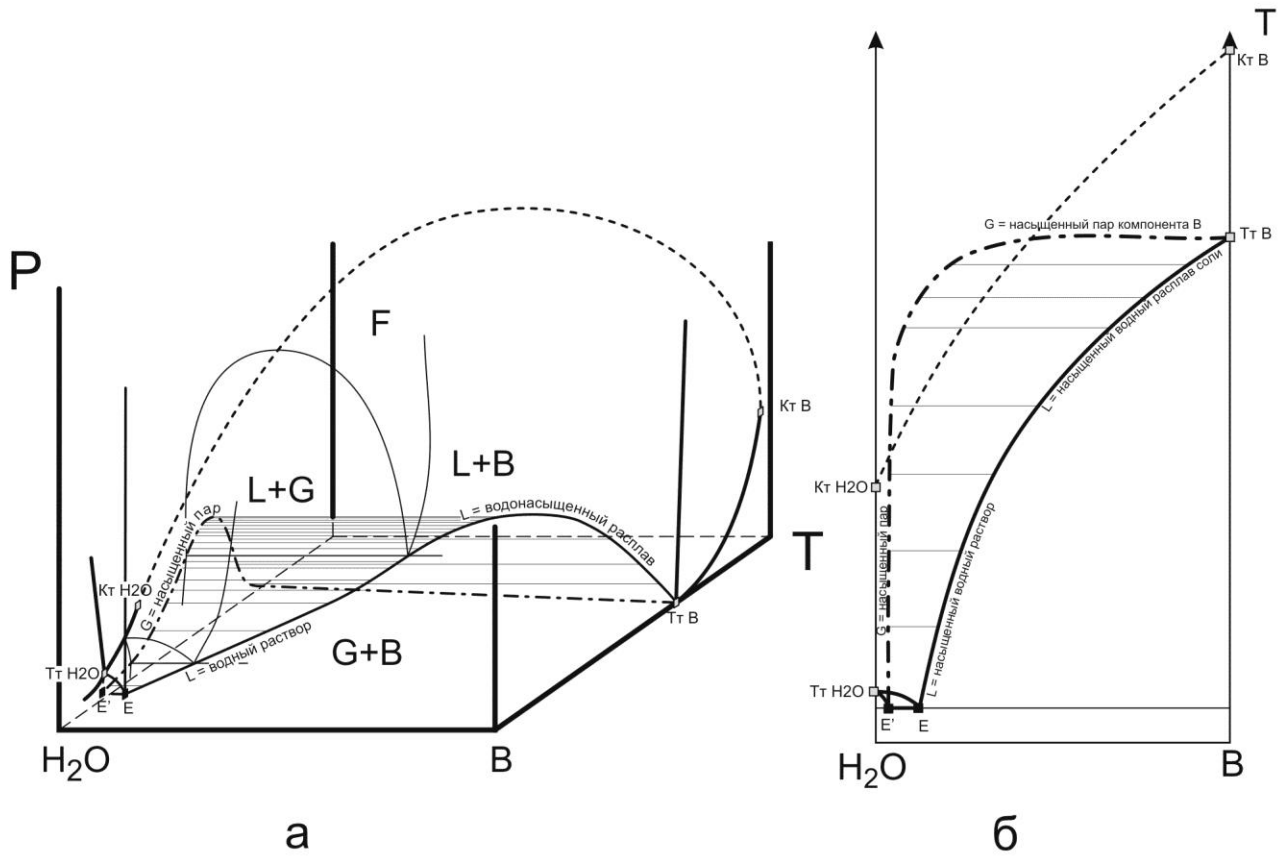


Рис. 1.1 Схема фазовых превращений в системах вещество 1 типа - вода (по Валяшко, 1990).
а - P-T-X диаграмма с изотермическими сечениями области гетерофазового равновесия жидкость - газ. L - жидкость, G - пар, B - кристаллы вещества B, F - надкритический флюид; б - проекция поверхности кристаллизации и критической кривой на плоскость T-X. Кт - критическая точка, Тт - тройная точка, E - эвтектика.

принято, что "…термин флюид соответствует переходному состоянию между жидкостью и газом или между разбавленными и концентрированными растворами в надкритической области параметров и не отражает какого-либо нового агрегатного состояния вещества". А. А. Заварицкий и В. С. Соболев (Заварицкий, Соболев, 1961) определяют область существования флюида как "… область температур, в которой ни при каких обстоятельствах, и ни при каком давлении не могут сосуществовать совместно раствор и пар. Образуется флюидная фаза, обладающая свойствами, приближающими ее при высоких давлениях к жидкости, а при низких – к газу, с постепенными переходами при промежуточных условиях". Обсуждая системы, содержащие силикаты и воду, эти авторы указали, что флюидная фаза в этом понимании обладает теми свойствами, которые обычно приписываются остаточному пегматитовому расплаву. Однако, как будет показано далее при развитии пегматитовых систем флюидная фаза может сосуществовать с остаточным расплавом и следовательно ее свойства должны отличаться.

Опираясь на приведенный выше краткий обзор, можно заключить, что в докритической области переход из жидкого в газовое состояние является фазовым переходом и характеризуется скачкообразным изменением свойств (например, парциального мольного объема). В надкритической области скачкообразного изменения свойств при переходе от жидкообразного к газообразному состоянию не происходит. Напротив, при изменении Т и Р происходит их постепенное превращение. Таким образом, в данной работе, для унификации понятий под *флюидной фазой* мы будем понимать только *вещество, находящееся в надкритическом состоянии* (Валяшко, 1990) независимо от его плотности и состава.

Важной особенностью описываемых систем является непрерывность кривой кристаллизации, вдоль которой сосуществуют кристаллическая, жидкая и газовая фазы. Это имеет большое значение для рассуждений об агрегатном состоянии минералообразующих сред при различных Р-Т параметрах. Как уже говорилось выше, в координатах Р-Т-Х кривая представляет собой криволинейную поверхность (рис. 1.1а). На проекции Т-состав (рис. 1.1б) видно, что низкотемпературная часть кривой, иллюстрирующей составы жидкой фазы, представляет собой по составу существенно водную среду – водный раствор соли, в то время как при повышении температуры, благодаря увеличению растворимости, этот раствор постепенно переходит в водосодержащий расплав соли. Состав газовой фазы или фазы насыщенного пара с повышением температуры сначала меняется несущественно. Но при приближении к температуре тройной точки нелетучего компонента практически скачком превращается в газ, соответствующий по составу нелетучему компоненту. Из приведенных

рисунков видно, что в бинарных системах, содержащих вещества 1 типа, нелетучий компонент концентрируется главным образом в жидкой фазе, в то время как газовая фаза в значительной степени остается обогащенной летучим компонентом до достаточно высоких температур.

Дальнейшие интерпретации фазовых равновесий в данной работе будут даваться в соответствии с принципами, изложенными в работе (Валяшко, 1990).

Несмесимость в системах вода–соль 1 типа

Для бинарных систем, содержащих вещества 1 типа, возможны и более сложные фазовые взаимоотношения, включающие в себя явления жидкостной несмесимости (расслаивания или ликвации). Рассматриваются 4 возможных варианта:

1. Ограниченное расслаивание в насыщенных и ненасыщенных растворах (Рис. 1.2);

2. Расслаивание в насыщенных и ненасыщенных растворах, постепенно переходящее в равновесие газ–жидкость (Рис. 1.3);

3. Расслаивание в ненасыщенных растворах, постепенно переходящее в равновесие газ–жидкость (Рис 1.4).

4. Ограниченное расслаивание растворов в ненасыщенной области;

Ограниченные равновесия расслаивания реализуются в тех случаях, когда P-T области существования несмешивающихся жидкостей не выходят за пределы критической точки летучего компонента. Благодаря этому, по-видимому, не происходит пересечения области расслаивания и критической кривой бинарной системы. В результате все равновесия области несмесимости располагаются в пределах области жидко-газовых равновесий. Исходя из формы областей расслаивания, можно заключить, что при изменении температуры и давления фигуративная точка системы должна покинуть эту область путем растворения одной из фаз в другой или вследствие критических явлений (L1 = L2[1]) и перейти в область равновесия жидкость–газ, либо остаться на поверхности кристаллизации (L + G + S). Считается, что для веществ неорганической природы характерен только первый вариант из этих двух типов несмесимости (Валяшко, 1990).

Примером систем с ограниченной областью расслаивания является бинарная система HgI_2–H_2O (Benrath et al., 1937; Коротаев, Кравчук, 1985; Валяшко, 1990). Расслоение в этой

[1] В данной работе приняты следующие обозначения фаз и фазовых равновесий: G – газ или пар, L – жидкость, L1 и L2 – жидкости в равновесиях расслаивания, F – фаза надкритического флюида, S – кристаллическая фаза, знак (+) означает равновесное сосуществование фаз, знак (=) означает критические явления.

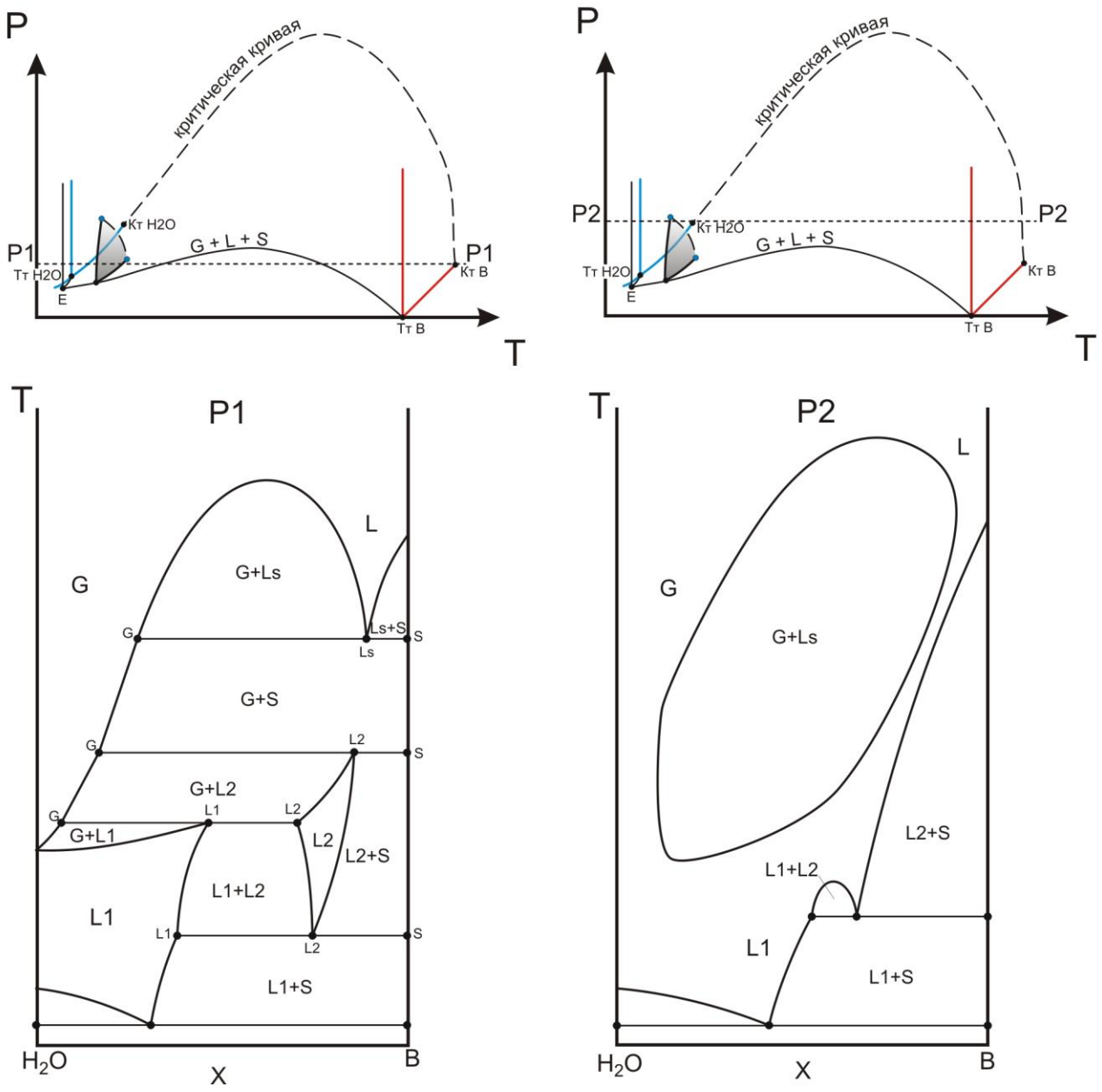


Рис. 1.2. Ограниченное расслаивание в насыщенных водных растворах солей 1 типа. Затонированная область на P-T проекциях - область расслаивания. P1 и P2 - изобарические сечения. G - пар, L, L1 и L2 - жидкости, S - кристаллы B.

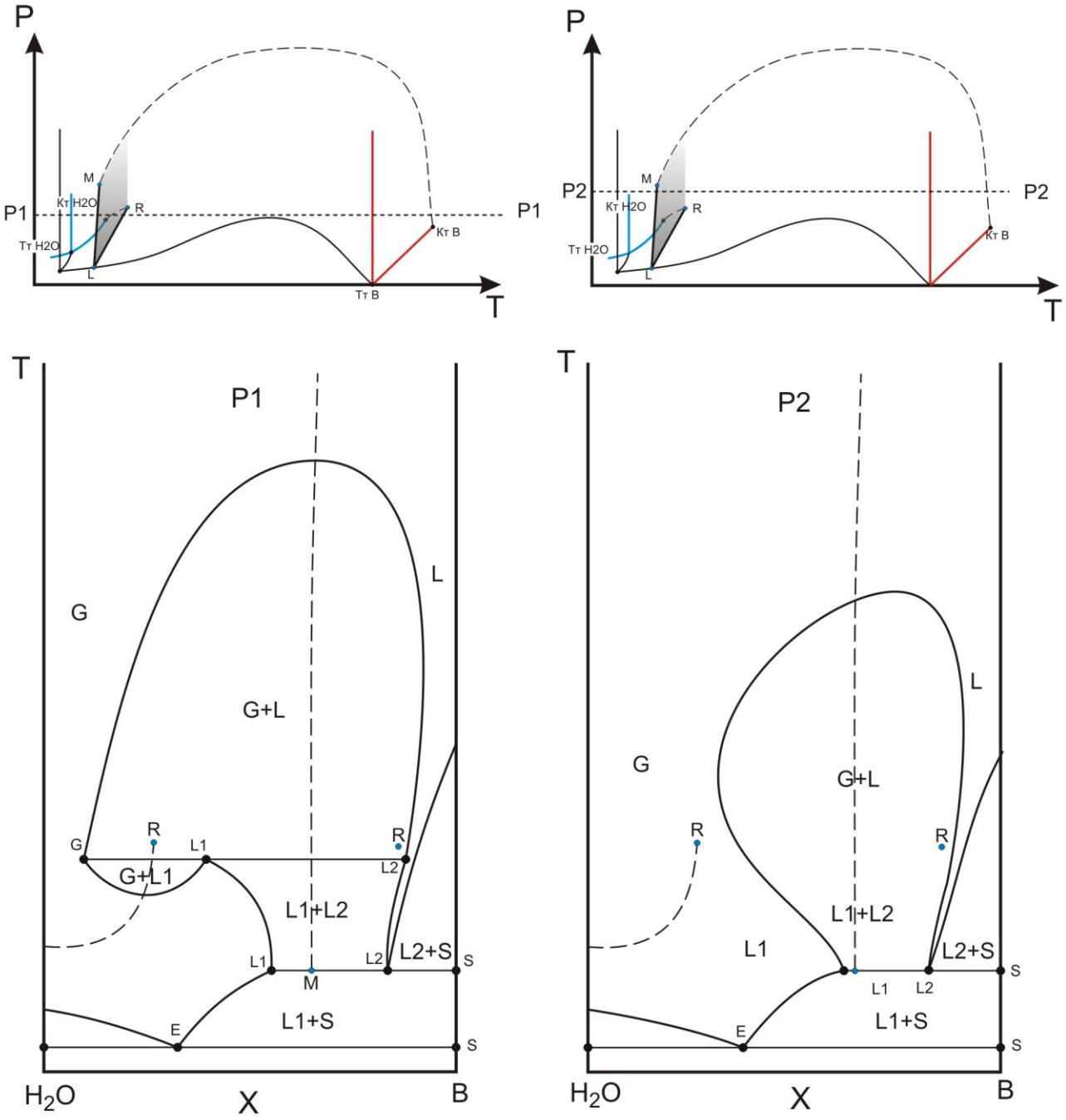


Рис 1.3. Расслаивание насыщенных и ненасыщенных жидких фаз постепенно переходящее в равновесие газ-жидкость по (Валяшко, 1990; Коротаев, Кравчук, 1985). Условные обозначения см. рис. 1.2. M - критическая точка L1=L2 в присутствии кристаллической фазы , R - равновесия, обусловленные переходами L1=G и L2=L.

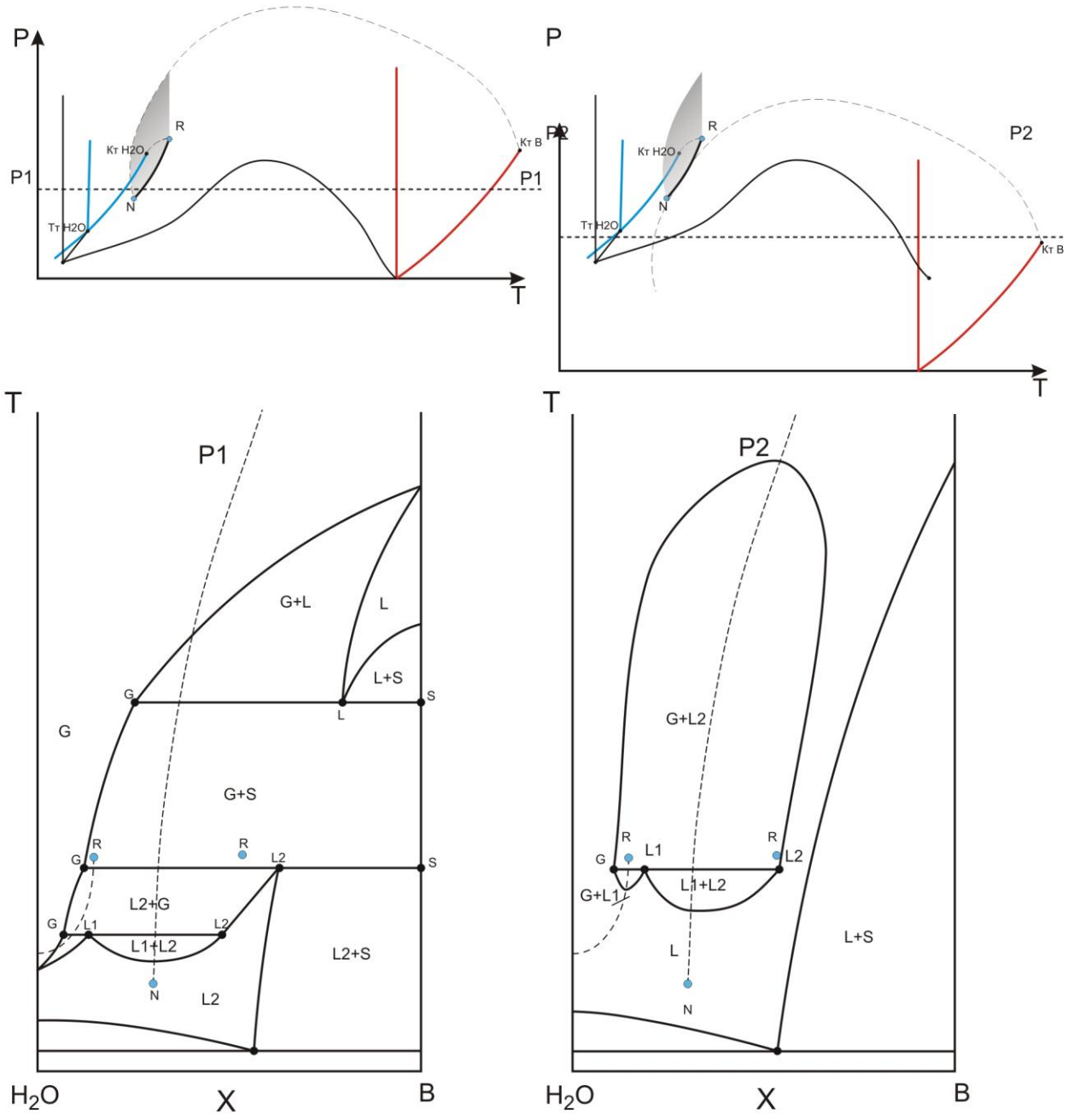


Рис 1.4. Расслаивание ненасыщенных жидких фаз постепенно переходящее в равновесие газ-жидкость по (Валяшко, 1990; Коротаев, Кравчук, 1985). Условные обозначения см. рис. 1.2. N - критическая точка L1=L2, R - равновесия, обусловленные переходами L1=G и L2=L.

системе происходит при температурах 240–340 °C с образованием концентрированного водного раствора с содержанием соли от ~10 до ~80 мас.% и водно-солевого расплава.

Постепенный переход равновесий расслаивания в равновесия L+G происходит, если P-T параметры области несмесимости выходят за пределы критической точки летучего компонента, что приводит к разрыву критической кривой областью расслаивания. В результате такой топологии фазовой диаграммы, в пределах области несмесимости, появляются критические точки. В одной из них, располагающейся в области составов, обогащенных летучим компонентом, происходит сближение составов одной из жидкостей (L1) и пара, а в другой, расположенной ближе к нелетучему компоненту, сближение составов двух сосуществующих жидкостей (L1 = L2). Последняя точка обладает особенным свойством. Она соединяется фрагментом критической кривой с критической точкой нелетучего компонента. Таким образом, увеличение температуры и давления относительно параметров этой точки приведет к постепенному переходу от состояния L1 = L2 к состоянию L = G. Рассматриваемая область расслаивания ограничена расходящимися кривыми L1-R и L2-R’ (рис. 1.3). Состав жидкости вдоль первой кривой приближается к составу пара, то есть обедняется нелетучим компонентом, в то время как состав второй обогащается этим компонентом и приближается к составу насыщенного раствора. В области обедненной нелетучим компонентом произойдет сближение составов жидкости и пара и дальнейший переход в надкритическое состояние. То же самое произойдет в этой области при повышении температуры. Несколько по-другому поведет себя система в области расслаивания обогащенной нелетучим компонентом. Нетрудно заметить, что повышение давления в этой области составов приведет к сближению составов жидкостей и переходу в надкритическое состояние. Повышение температуры приведет к все более сильному различию составов двух сосуществующих жидкостей. Одна из них (L1) будет приближаться по составу к пару, а вторая (L2) к насыщенному раствору. В направлении повышения температуры, в этой ситуации, область расслаивания не замыкается, а наоборот расширяется. Но, так как она находится в пределах области жидко-газовых равновесий, то постепенно трансформируется, переходя в нее. Одновременное повышение температуры и давления, таким образом, либо приведет к переходу в надкритическую область, либо – к равновесию жидкость–газ.

В описываемом случае расслоение может захватывать область кристаллизации, как, например, в системе $PbCl_2$–H_2O (Benrath et al., 1937), а может полностью располагаться в ненасыщенных растворах, как, например, в системах Na_2WO_4–H_2O и Na_2MoO_4–H_2O (Sekoy, 1950). Если расслоение начинается в области насыщенных растворов, то появление двух

несмешивающихся жидкостей обусловлено растворением кристаллического вещества. В области ненасыщенных растворов расслоение происходит в исходно гомогенной жидкости.

Во всех рассмотренных случаях расслоение происходит при относительно низких температурах в диапазоне 150–400 °С (Валяшко, 1990 и ссылки в ней). Из этого следует, что проявление расслоения в системах с веществами 1 типа следует ожидать при температурах ниже или незначительно превышающих критическую точку чистой воды. Иными словами, диапазон P-T параметров, в котором могут протекать такие процессы, характерен для природного гидротермального минералообразования. Однако для ряда систем проявление несмесимости может привести к формированию высококонцентрированных жидкостей, консистенция которых будет характерна для водно-солевых расплавов. Существование же последних обычно связывается с высокотемпературными процессами и явлениями.

В большинстве случаев вещества 1 типа, будучи хорошо растворимыми соединениями, составляют основу водных флюидов, принимающих участие, как в гидротермальных процессах, так и в процессах флюидно-магматического взаимодействия. К их числу относится хорошо изученная система $NaCl–H_2O$, а также водные растворы гидроксидов и хлоридов щелочных металлов, Ca и аммония (Валяшко, 1990). Для дальнейшего анализа очень важно подчеркнуть, что многие из участвующих в природных процессах соединений калия (KF, $KHSO_4$, K_2CO_3, а также некоторые силикаты) также являются солями 1 типа, в то время как аналогичные соединения Na относятся к солям 2 типа, о которых речь пойдет далее. Установлено, что в перечисленных выше системах отсутствуют области расслаивания, как в насыщенных, так и в разбавленных растворах. Однако явления расслаивания характерны для водных растворов галогенидов халькофильных элементов (Pb, Hg), фосфатов, вольфраматов и молибдатов Na и K. В гидротермальных растворах, содержащих такие соединения, возможно расслаивание с образованием водно-солевых расплавов, содержащих повышенные концентрации металлов, которые участвуют в формировании рудной минерализации. По этой причине, при рассмотрении процессов гидротермальной кристаллизации и флюидно-магматических взаимодействий с участием водных растворов, обогащенных халькофильными элементами, Mo, W и P, следует принимать во внимание возможность расслаивания водных растворов.

1.3.1.2. Особенности поведения бинарных систем, содержащих вещества второго типа

Вещества второго типа характеризуются ретроградной растворимостью в диапазоне температур ниже критической точки чистой воды. Это определяет принципиально иной тип фазовой диаграммы. На рисунке (рис. 1.5) показаны зависимости растворимости от температур для некоторых солей второго типа. Из этой диаграммы видно, что они могут обладать

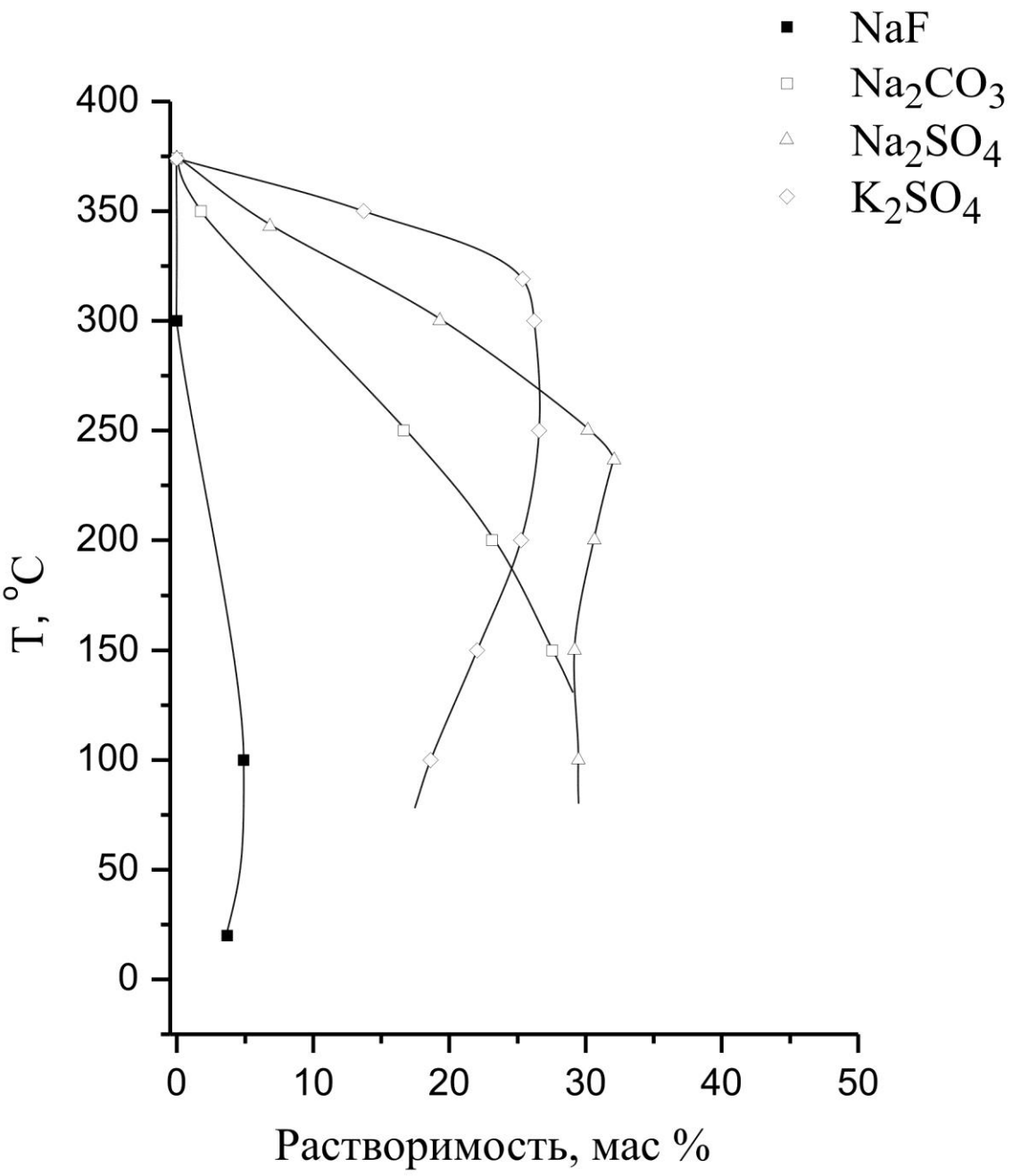


Рис. 1.5. Нижняя часть поверхности кристаллизации соли для систем 2 типа по (Равич, Валяшко, 1965; Равич, 1974; Валяшко, 1990).

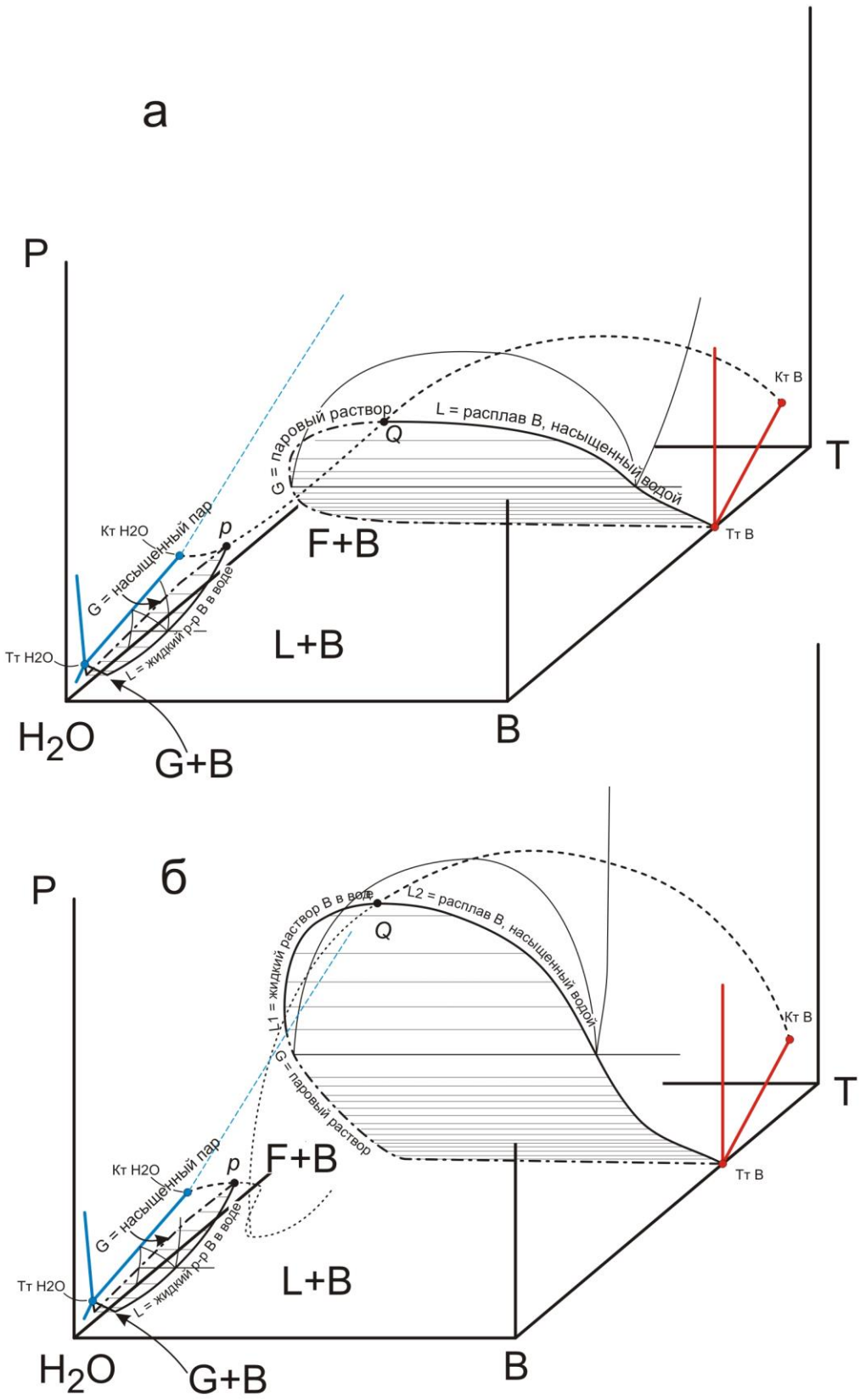


Рис. 1.6. Схемы фазовых превращений в системах соль 2 типа - вода (pQ) по (Валяшко, 1990): а - без области метастабильного расслаивания, б - с областью метастабильного расслаивания. Условные обозначения см. рис. 1.1.

различной растворимостью, иногда даже высокой. В низкотемпературной части кривая растворимости даже может иметь положительный наклон, как, например, кривые растворимости NaF, Na_2SO_4 и K_2SO_4 (рис. 1.5). Но с повышением температуры эта зависимость меняется на обратную, и растворимость понижается с приближением к критической точке чистой воды. Таким образом, в бинарных системах, содержащих воду и вещество второго типа, по мере повышения температуры происходит сближение кривой кристаллизации с кривой жидко-газового равновесия чистой воды и низкотемпературной частью критической кривой бинарной системы вплоть до их пересечения (рис. 1.6а). Пересечение критической кривой и кривой кристаллизации означает, что критические явления (L = G) становятся возможными в присутствии кристаллической фазы, соответствующей по составу нелетучему компоненту. Состав газовой фазы в этом интервале температур характеризуется низкой концентрацией нелетучего компонента, также как и в системах с веществами первого типа.

Точка пересечения низкотемпературного фрагмента критической кривой и трехфазовой кривой (кривой кристаллизации) называется нижней критической точкой *p*. При температурах, превышающих температуру нижней критической точки, сосуществование жидкой и газовой фаз становится невозможным. Экспериментальные исследования (Равич, 1974) показали, что параметры точки *p* близки и находятся несколько выше P-T параметров критической точки чистой воды. Повышение температуры в окрестностях точки *p* приводит к переходу из трехфазового равновесия в двухфазовое, где кристаллическая фаза сосуществует с фазой водного флюида. Однако при температурах существенно превышающих температуру точки *p* вновь становится возможным субкритическое состояние бинарной системы. Это обусловлено тем, что в таких системах высокотемпературная часть кривой кристаллизации тоже

пересекается с критической кривой бинарной системы. В предыдущих разделах было отмечено, что в составе жидкости в высокотемпературной части кривой кристаллизации преобладает нелетучий компонент. Иными словами, жидкости, соответствующие этой части кривой, представляют собой водонасыщенные расплавы соли, в то время как в низкотемпературной части трехфазной кривой они соответствуют насыщенным водным растворам соли. По этой причине верхнюю часть кривой кристаллизации в системах с веществами 2 типа принято рассматривать как солидус водонасыщенных расплавов.

Наиболее высокотемпературной точкой трехфазовой кривой является тройная точка чистого нелетучего компонента, в то время как наиболее высокотемпературной точкой критической кривой бинарной системы является критической точка нелетучего компонента. Следуя общей для систем с веществами 1 и 2 типа тенденции, увеличение содержания летучего

компонента в системе ведет к снижению температуры кристаллизации водосодержащего расплава и увеличению давления на кривой трехфазового равновесия. Как известно, вода в надкритическом состоянии обладает большей растворяющей способностью, чем в субкритическом. В безводной системе газ, находящийся в равновесии с жидкостью и кристаллами нелетучего компонента, содержит только нелетучий компонент. Однако добавление воды будет приводить к тому, что газовая фаза будет быстро обогащаться ею и при низких давлениях даже небольшое снижение температуры приведет к разделению на жидкость, содержащей, главным образом, нелетучий компонент и газ, содержащий, главным образом, воду. Повышение давления в описываемом типе систем приводит к увеличению растворимости нелетучего компонента в воде при температурах, превышающих нижнюю критическую точку *p*. Таким образом, с понижением температуры и приближением к области существования надкритической фазы флюида концентрация соли в газовой фазе начинает расти, а состав этой фазы сближается с составом жидкости. Такое изменение составов газовой и жидкой фаз принципиально отличает высокотемпературную часть диаграммы от систем с веществами 1 типа, в которых сближение составов газа и жидкости было возможно только при температуре, близкой к тройной точке чистого нелетучего компонента.

Сближение составов жидкой и газовой фазы с понижением температуры и повышением давления вдоль кривой кристаллизации и наличие области существования надкритической фазы флюида при температурах выше точки *p* говорят о том, что высокотемпературная часть кривой кристаллизации должна пересечь критическую кривую бинарной системы. Действительно, такое пересечение было установлено еще вначале XX в. А. Смитсом (Равич, 1974). Точка пересечения высокотемпературной части кривой кристаллизации с критической кривой бинарной системы называется верхней критической точкой *Q*.

Здесь уместно остановиться на агрегатном состоянии фазы летучего компонента при приближении к точке *Q* с понижением температуры. На рис. 1.6а и б видно, что левая граница трехфазового равновесия с понижением температуры сначала приближается к стороне летучего компонента H_2O, а затем поворачивает в направлении нелетучего компонента B. Если точка Q находится при давлении меньшем, чем давление соответствующее критической изохоре воды (рис. 1.6а), то тогда можно говорит о том, что водяной пар обогащается и становится более концентрированным. Однако, учитывая то, что в большинстве случаев давление, соответствующее точке Q, больше чем давление критической изохоры воды (рис. 1.6б), следует говорить, что начиная с некоторой температуры, вещество, состав которого находится левее

точки *Q*, приобретает характеристики жидкости, и вблизи точки *Q* следует рассматривать равновесие жидкость-жидкость, а не жидкость-газ (рис. 1.6б).

Если положение нижней критической точки *p* с достаточной достоверностью определено, то положение верхней критической точки *Q* является предметом экспериментальных исследований и оживленных дискуссий. Это связано, в частности, и с вопросом существования и составом водонасыщенных магм, а также с реконструкцией флюидно-магматических взаимодействий в природных системах при высоких температурах и давлениях.

Верхние критические точки систем, содержащих вещества 2 типа, обладающие высокой растворимостью, располагаются при относительно невысоких температурах 380–530 °С и давлениях 600–1900 бар (Равич, 1974; Валяшко, 1990). Здесь, легкорастворимыми считаются вещества, концентрация которых в водных растворах при низких температурах может достигать 5 и более мас.%. Оценке положения верхней критической точки в системе $NaF–H_2O$ были посвящены работы (Котельникова, Котельников, 2002, 2004, 2008). Этим исследователям удалось установить, что верхняя критическая точка в этой системе должна располагаться между 700 и 750 °С при давлениях превышающих 2000 бар.

Большинство породообразующих минералов земной коры и мантии Земли представляют собой соли или соединения второго типа. Большинство силикатных минералов относятся к веществам плохо растворимым или нерастворимым в воде при стандартных условиях. В этой связи можно утверждать, что у большинства породообразующих минералов нижняя двухфазовая область определяется крайне низкими концентрациями растворенного вещества, а положение нижней критической точки *p* максимально приближается к критической точке чистой воды.

При высоких P-T параметрах наиболее полно исследованы фазовые переходы в системе $SiO_2–H_2O$ (Kennedy, 1950; Kennedy et al., 1962; Stewart, 1967; Fournier, Potter, 1982) (рис. 1.7а-б). Верхняя критическая точка в этой системе, как было установлено в первых работах (Kennedy, 1950; Kennedy et al., 1962), имеет температуру 1080 °С и давление 10095 бар. Другой активно изучаемой является система альбит–H_2O (Goranson, 1938; Хитаров и др., 1963; Кадик, Лебедев, 1968; Shen, Keppler, 1997; Stalder et al., 2000; Sowerby, Keppler, 2002), являющаяся упрощенной моделью системы гранит-H_2O. Прямых оценок положения верхней критической точки для этой системы в доступной литературе не найдено. Однако большое количество экспериментальных исследований было проведено в окрестностях этой точки. Основываясь на работах (Кадик и др., 1971; Pailat et al., 1992; Shen, Keppler, 1997; Stalder et al., 2000), можно полагать, что верхняя критическая точка для системы альбит–H_2O расположена вблизи 750 °С и при давлениях

несколько превышающих 14000–16000 бар. Вероятно в этой же P-T области находится и верхняя критическая точка бинарной системы ортоклаз–H_2O (Кадик и др., 1972). Нетрудно заметить, что для кварца и альбита верхние критические точки расположены при достаточно высоких давлениях, достижимых в условиях основания земной коры или в верхней мантии. Оценки положения верхней критической точки для системы диопсид–H_2O показали, что она находится при давлениях превышающих 60 кбар (Eggler, Rosenhauer, 1978). Эти данные показывают, что для бинарных систем вода–породообразующий силикат параметры верхней критической точки характеризуются высокими температурами и крайне высокими давлениями.

Однако существуют силикатные соединения, обладающие повышенной (относительно породообразующих силикатов) растворимостью в воде. К таким относятся, например, силикат и дисиликат натрия. Согласно данным (Кравчук, 1979) верхняя критическая точка в бинарной системе Na_2SiO_3–H_2O имеет температуру около 520 °C и давление около 1900 бар. В системе $Na_2Si_2O_5$–H_2O она находится при температуре 380 °C и давлении около 2400 бар (Кравчук, 1979). В работе (Mustart, 1972) приводятся более низкие P-T параметры верхней критической точки для данной системы около 320 °C и 1000 бар. В любом случае, заметно, что эти соединения, являясь силикатами, близки по параметрам верхней критической точки к системам легкорастворимых солей, упоминавшихся ранее.

Итак, в отличие от растворов с веществами 1 типа, в рассматриваемых системах не существует непрерывной области кристаллизации в присутствии насыщенного пара и жидкого раствора. Напротив, в этих системах существуют две раздельные гетерофазовые области: верхняя и нижняя. Верхней области, расположенной по температуре выше верхней части поверхности кристаллизации (водонасыщенного солидуса), будет отвечать кристаллизации из водосодержащих расплавов, состоящих главным образом из нелетучего компонента. В бинарных диаграммах водонасыщенный солидус определяет P-T-X параметры, где кристаллизация фазы труднолетучего компонента происходит в присутствии водонасыщенного расплава и флюидной фазы, обогащенной водой. Последняя может находиться как в жидкообразном, так и газообразном состоянии. Нижняя гетерофазовая область, расположенная при температурах ниже точки *p*, предполагает кристаллизацию из водных растворов. Сопоставляя максимальные уровни концентраций водных фаз в верхней и нижней гетерофазовых областях, можно отметить, что в нижней области растворы будут более разбавленными, чем в верхней (рис. 1.6). Верхняя и нижняя гетерофазовые области разделены третьей, назовем ее переходной, где кристаллизация происходит из надкритического флюида.

Анализ фазовых преобразований, которые будут иметь место при снижении температуры в верхней гетерофазовой области, позволяет качественно оценить особенности составов флюида в ее пределах и в переходной области. Представим себе, что выше водонасыщенного солидуса происходит рост кристалла нелетучего компонента из ненасыщенного водосодержащего расплава m_0 (Т1, рис. 1.7в). Благодаря его росту, расплав обедняется нелетучим компонентом и обогащается водой. Очевидно, что к моменту касания поверхности кристаллизации (Т2, рис. 1.7в) расплав становится насыщенным водой, что приводит к ее обособлению в виде собственной фазы фазы l_i. При дальнейшем понижении температуры рост кристаллов продолжается, и составы сосуществующих водной фазы и расплава меняются вдоль поверхности солидуса. Расплав по мере кристаллизации обогащается водой от точки m_i к точке m_f, водная фаза, напротив, обогащается нелетучим компонентом от точки l_i к точке l_f (Т3, рис. 1.7в). Кристаллизация приводит к тому, что расплав расходуется полностью, и в равновесии с кристаллической фазой остается водный флюид, обогащенный нелетучим компонентом. С исчезновением последней порции расплава фигуративная точка покидает верхнюю гетерофазовую область и попадает в переходную. Таким образом, если кристаллизация начинается в верхней гетерофазной области, в переходной области флюидная фаза должна быть существенно водной, что соответствует переходу от состава водной фазы X_{lf} к составу флюида X_f (Т4, рис. 1.7в). На рис. 1.7г показано ход процесса в системе, где расплав исходно насыщен водой. В этой ситуации флюидная фаза l_0 исходно присутствует ней еще до начала кристаллизации и находится в равновесии с расплавом m_0 (Т1, рис. 1.7г). Исходя из формы изобар, следует ожидать, что по мере снижения температуры концентрация вещества S во флюидной фазе будет снижаться до l_i, а содержание воды в расплаве уменьшится до m_i (Т2, рис. 1.7г). Когда температура снизится до значений, соответствующих поверхности солидуса, начнется кристаллизация, и все закономерности изменения составов расплава и флюида будут соответствовать тем, которые рассмотрены выше для исходно ненасыщенной водой системы.

В приложении к системам типа породообразующий силикат–вода, принято верхнюю гетерофазовую область рассматривать как область магматической кристаллизации, переходную – как область пневматолитовой кристаллизации и нижнюю гетерофазовую область – как область гидротермальной кристаллизации (Ферсман, 1938, 1960).

Несмесимость в системах вода–вещество 2 типа

Для водных бинарных систем, содержащих вещества 2 типа, отсутствие несмесимости является крайне редким явлением. В конце XX века считалось, что единственным примером отсутствия несмесимости в них являются фазовые превращения в системе эфир–антрахинон

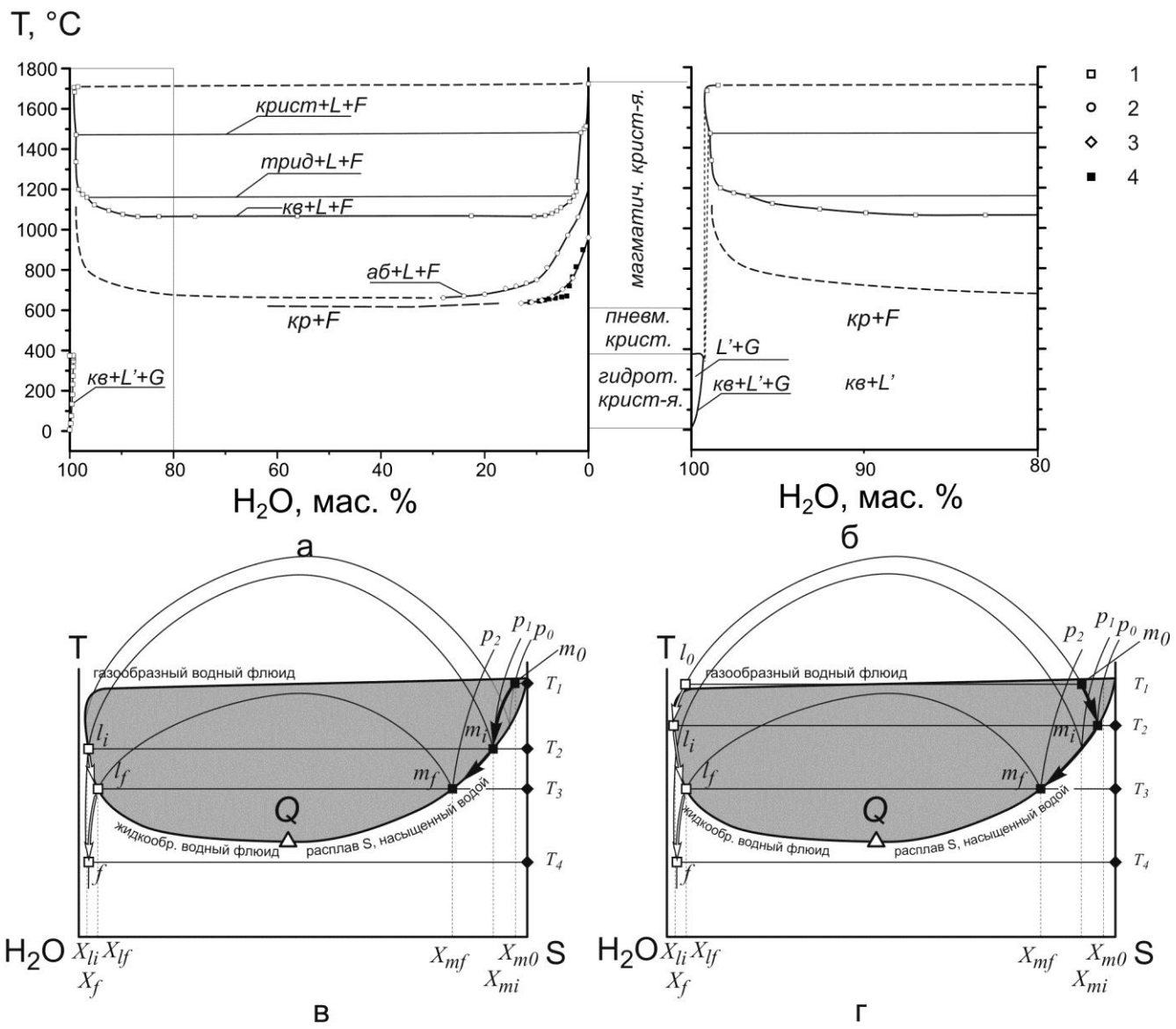


Рис. 1.7. T-X проекции поверхностей кристаллизации в водно-силикатных системах (а-б) и принципиальная схема эволюции составов силикатного расплава и водного флюида в процессах кристаллизации исходно недосыщенного (в) и насыщенного водой (г) расплавов: 1 - система SiO_2-H_2O (Kennedy et al., 1962); 2 - альбит - вода (Кадик и др., 1971); 3 - гаплогранит-вода (Holtz et al., 2001); 4 - гранит-вода (Кадик и др., 1971), пунктирные линии - предполагаемое продолжение равновесий. На рис 1.7 а-в выносками показаны равновесия на поверхности кристаллизации, без выносок - равновесия в двухфазовых полях; крист - кристобалит, трид - тридимит, кв - кварц, аб - альбит, кр - кристаллы. S - нелетучий компонент; ромб - состав кристаллической фазы, черный квадрат - состав расплава, белый квадрат - состав водного флюида; серым цветом показана проекция водонасыщенного солидуса Q - проекция верхней критической точки. Тонкими линиями показаны изобарические сечения верхней гетерогенной области для низких и умеренных давлений. Остальные обозначения указаны в тексте.

(Ниггли, 1947). Именно этот тип диаграмм был в начале XX века предложен в качестве примера поведения систем *породообразующий силикат–вода*. Однако позже было показано, что фазовые превращения и характер растворимости силикатов в воде при высоких температурах предполагает иной тип полной фазовой диаграммы, о котором речь пойдет далее.

Так же как и в водных системах с веществами 1 типа, в системах 2 типа возможно проявление несмесимости двух жидких фаз. Однако характер несмесимости принципиально отличается от разобранного выше.

В первую очередь, следует обратить внимание, что в пределах высокотемпературной части кривой кристаллизации при высоких давлениях возможно сосуществование двух жидкостей (рис. 1.6б). По мере увеличения давления составы этих жидкостей сближаются, что приводит к возникновению критических явлений L1 = L2 в точке *Q*. Таким образом, при высоких давлениях в окрестности точки *Q* возможно проявление стабильного расслаивания на две жидкости существенно водного и существенно силикатного состава. Принимая во внимание, что давления, контролирующие эти явления, превышают 10 кбар, можно считать, что процессы, рассматриваемые в данной работе, не попадают в эту область P-T параметров. По этой причине расслаивание подобного рода далее рассматриваться не будет.

Помимо рассмотренной выше высокотемпературной области сосуществования двух несмешивающихся жидкостей, для рассматриваемых систем характерно наличие более низкотемпературных метастабильных и стабильных областей расслаивания, соответствующих равновесиям L1+L2+S и L1+L2+G.

В системах с веществами 2 типа установлены только трехфазовые области расслаивания, предполагающие равновесие двух несмешивающихся жидкостей в присутствии пара.

Большинство известных на сегодняшний день неорганических бинарных систем с веществами 2 типа обладает метастабильной областью расслаивания, положение которой показано точечным пунктиром на рис 1.6б.

Причиной появления метастабильной области расслаивания является то, что низкотемпературный и высокотемпературный фрагменты критической кривой бинарной системы не являются продолжением друг друга и представляют равновесия, отличающиеся по типу и составам сосуществующих фаз. Низкотемпературный фрагмент критической кривой, соединяющий критическую точку чистой воды и нижнюю критическую точку бинарной системы *p*, отвечает равновесию L = G, где жидкость представлена водным раствором с относительно низкой концентрацией нелетучего компонента. Если параметры точки *p* близки к параметрам критической точки чистой воды и предполагают наличие в равновесии с

жидкостью газовой фазы – водяного пара, то давление в точке *Q* в рассматриваемых системах существенно превышает давление критической изохоры чистой воды при соответствующей температуре (см. рис. 1.6б), что исключает при этих параметрах наличие водной паровой фазы (Равич, 1974). В результате высокотемпературный фрагмент, исходящий из верхней критической точки *Q* в сторону критической точки нелетучего компонента, как уже упоминалось ранее, соответствует равновесию L1 = L2, в котором обе жидкости обладают высокой концентрацией нелетучего компонента. В случае, если система с солью 2 типа не обладает метастабильной областью расслаивания, оба фрагмента критической кривой являются продолжениями друг друга (рис. 1.6а).

Итак, стабильное расслаивание на две несмешивающиеся жидкости в рассматриваемых системах типа должно иметь место при наиболее высоких давлениях, при которых еще возможны гетерогенные равновесия некристаллических фаз. Верхний температурный предел области метастабильного расслаивания лежит в области низких температур и близок или несколько превышает температуру нижней критической точки *p*. Нижний предел находится при температурах существенно ниже точки *p* и критической точки чистой воды.

Стабильное расслаивание, осложняющее бинарные системы с солями 2 типа, было обнаружено в системах $BaCl_2$–H_2O и $UO_2F_2 \cdot H_2O$–H_2O. Помимо сосуществования двух жидких фаз в высокотемпературной части трехфазовой области, в этих системах присутствует более низкотемпературная область сосуществования двух жидкостей и пара. Так же как и в метастабильной области расслаивания рассмотренной выше системы, сосуществование двух жидкостей возможно при температурах ниже критической точки *p* (рис. 1.8). На рис. 1.8 приведена P-T проекция схематизированной фазовой диаграммы такой системы. Область проявления несмесимости опирается на линию трехфазового равновесия и распространяется в сторону ненасыщенных растворов нижней двухфазовой области. Границами области расслаивания являются равновесия L1+L2+G (кривая L-N) и L1+L2+S (кривая L-M). Точки M и N связаны критической кривой L1 = L2, расположенной в области ненасыщенных растворов. Характерной особенностью этой системы является то, что расслоение приводит к отделению более разбавленной жидкости от насыщенного раствора. Это отличает системы 2 типа со стабильным расслаиванием от систем 1 типа, где насыщенный раствор расслаивался с отделением более концентрированной жидкости (рис. 1.4). Такое проявление несмесимости выражается в том, что с понижением температуры, при давлениях выше точки N, область замыкается путем сближения составов сосуществующих жидкостей (проекция купола на плоскость TX оказывается вершиной вниз), иными словами, жидкость, в которой доминирует

летучий компонент, обогащается нелетучим, а та, в которой доминирует нелетучий компонент, им обедняется. С повышением температуры отделившийся разбавленный, но, тем не менее, насыщенный нелетучим компонентом раствор еще более обедняется им, переходя в ненасыщенную область, что приводит к появлению критических явлений G = L1. С повышением температуры область стабильного сосуществования двух жидкостей закрывается реакцией между ними с образованием двухфазовой ассоциации F+S, то есть с переходом в область насыщенного флюида. Повышение давления, так же как и в системах 1 типа с расслаиванием, приводит к критическим явлениям L1 = L2 вдоль кривой NM.

Нетрудно заметить, что аналогично системам с солями 1 типа, метастабильные и стабильные явления расслаивания, разобранные выше, располагаются в пределах и сопряжены с низкотемпературной двухфазовой областью или, иными словами, в пределах P-T параметров гидротермальных процессов. Имеющиеся в литературе примеры экспериментального изучения систем со стабильным расслаиванием не имеют аналогов в природе, поэтому трудно очертить геохимические рамки процессов, в которых можно было бы предполагать их проявление. В то же время, как уже говорилось выше, метастабильное расслаивание является характерной чертой бинарных систем кремнезем–вода и силикат–вода, которые являются ограничивающими для большинства природных минералообразующих систем.

1.3.2. Фазовые взаимоотношения в трехкомпонентных водно-солевых системах

Природные минералообразующие среды редко вписываются в бинарную систему с солями 1 или 2 типа. Чаще всего они имеют значительно более сложный состав. Исходя из принципа топологической трансформации фазовых диаграмм (Валяшко, 1990), можно полагать, что если обе пограничные бинарные системы относятся к одному и тому же типу, то набор фазовых преобразований в трехкомпонентной системе будет аналогичным каждой из пограничных. Однако если пограничные системы принадлежат к разным типам, то в трехкомпонентной системе следует ожидать все варианты фазовых переходов пограничных систем с постепенным переходом от набора преобразований одной бинарной системы к другой. В этом разделе, на примере трехкомпонентных систем, мы рассмотрим к каким изменениям в фазовых переходах может привести усложнение состава от бинарного до трехкомпонентного.

Добавление третьего нелетучего компонента к бинарной системе, содержащий нелетучий компонент и воду, приводит к изменению параметров фазовых равновесий. В области малых концентраций третьего компонента характер изменений может быть незначительным. Однако

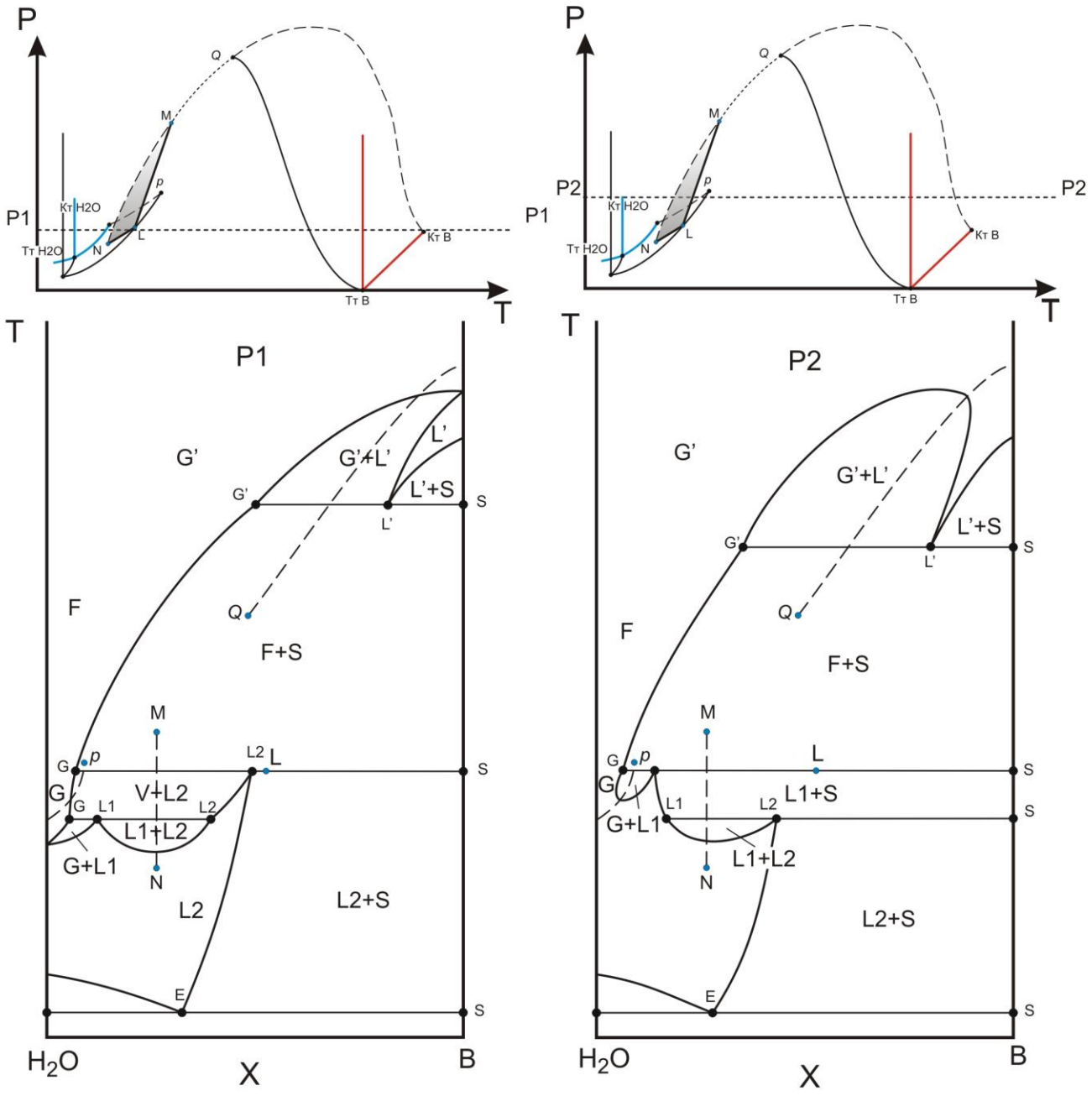


Рис. 1.8. Расслаивание насыщенных жидкостей в нижней гетерогенной области водных растворов веществ 2 типа (pQ), постепенно переходящее в равновесие газ-жидкость по (Валяшко, 1990; Коротаев, Кравчук, 1985). M - критическая точка L1=L2 в присутствии кристаллической фазы, N - критическая точка L1=L2 в присутствии пара, L - равновесие G+L1+L2+S, L' - водонасыщенный расплав B, G' - надкритический водный раствор B. Остальные условные обозначения см. рис. 1.2.

при увеличении его содержания они становятся значимыми и требуют особого рассмотрения. Наиболее важными следствиями добавления еще одного нелетучего компонента к бинарной системе, содержащей воду, являются следующие:

1. Прежде всего, увеличение количества компонентов, в соответствии с правилом фаз, приводит к тому, что в нонвариантных точках должны сосуществовать 5, а не 4 фазы. Следовательно, моновариантные равновесия могут включать совместную кристаллизацию двух или трех кристаллических фаз, или присутствие более двух некристаллических фаз. Таким образом, в трехкомпонентных системах становится возможным расслаивание жидкости в присутствии двух кристаллических фаз и критические явления между двумя некристаллическими фазами в присутствии третьей. Наиболее важно для настоящего исследования, что становится возможным сосуществование надкритических растворов, обогащенных летучим компонентом, с жидкостями, обогащенными нелетучим компонентом.

Если оба нелетучих компонента являются веществами 1 типа, характер их совместной растворимости будет идентичен бинарным системам первого типа. То есть, по мере увеличения температуры в присутствии пара растворимость соли будет непрерывно возрастать. На кривой совместной кристаллизации двух фаз в присутствии пара будет сохраняться максимум по давлению, однако, без пересечения критической поверхности тройной системы.

Для природных флюидных и флюидно-магматических систем наиболее интересным является добавление к бинарной системе с 2 типа вещества 1 типа. Экспериментальными исследованиями установлено, что добавление даже небольших количеств принципиально меняет характер совместной растворимости веществ и геометрию кривой кристаллизации.

Как уже говорилось ранее, главной особенностью бинарных систем второго типа является наличие ретроградной растворимости и пересечение кривой кристаллизации с критической кривой бинарной системы. Обзор некоторых тройных систем, содержащих вещества 1 и 2 типов (Валяшко, 1990), показал, что кривые кристаллизации в них обладают максимумом по давлению и не пересекают критическую поверхность, аналогично бинарным системам с веществами 1 типа.

Приведенные выше рассуждения можно проиллюстрировать схемой, построенной на примере системы SiO_2–B_2O_3–H_2O, которая будет рассмотрена ниже. На рис. 1.9а и в видно, что при добавлении компонента C (низкоплавкое, относительно легколетучее соединение) происходит постепенное снижение параметров точки Q и повышение точки *p* системы AB (SiO_2–H_2O). Эти точки сближаются и сливаются в точке NR, где происходят критические явления L1 = L2 = G (трикритическая точка по Valyashko, 2010). В трикритической точке

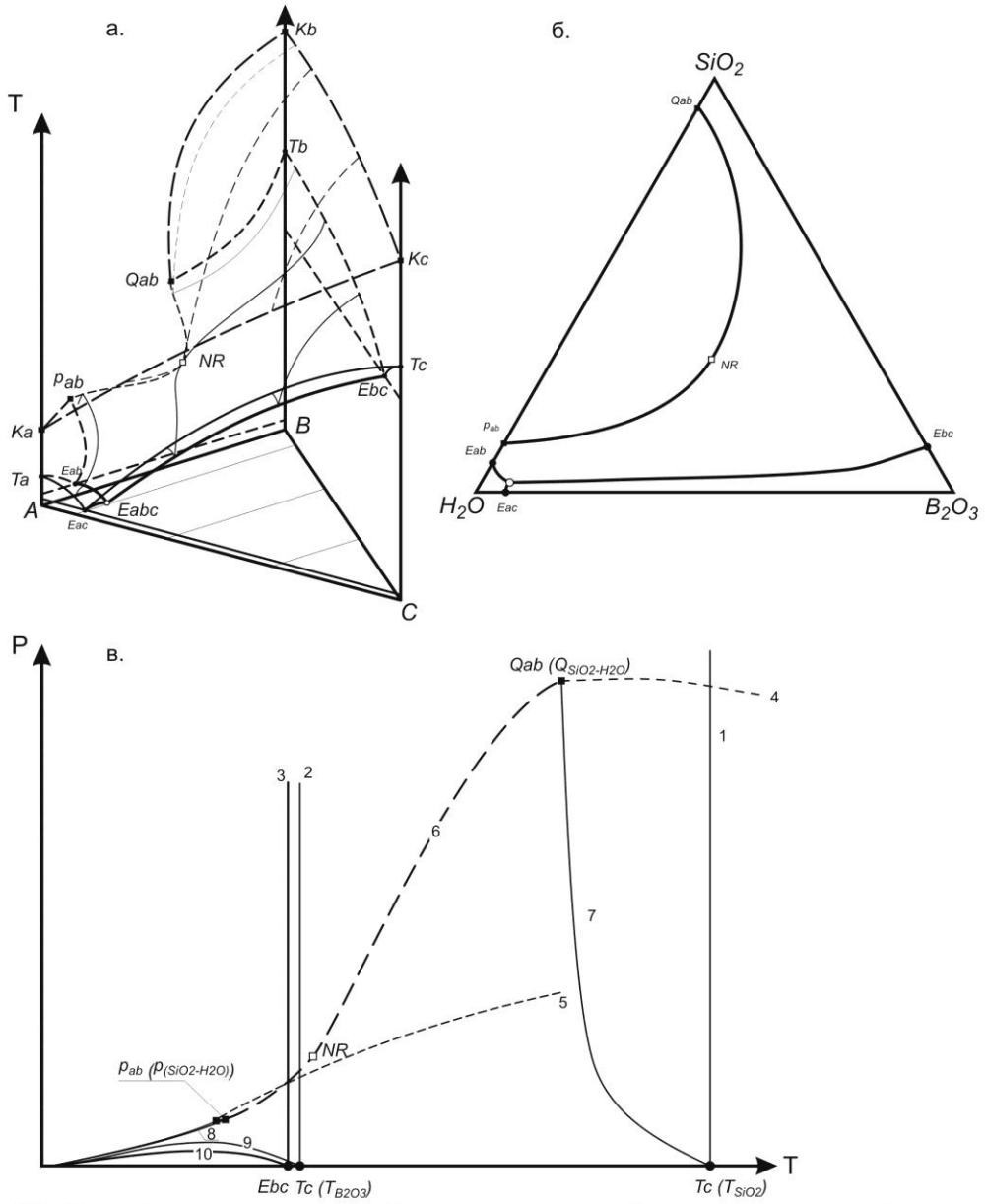


Рис. 1.9. Схема фазовых превращений в трехкомпонентной системе, содержащей вещества 1 и 2 типа: а - принципиальная схема фазовых преобразований в системе ABC, где A и C - нелетучие компоненты, тонкие сплошные линии - изоплеты поверхности кристаллизации, тонкие пунктирные линии - изоплеты критической поверхности; б - проекция линий гетерофазовых равновесий на плоскость составов системы SiO_2-B_2O_3-H_2O (Pichavant, 1983); в - проекция главных равновесий системы SiO_2-B_2O_3-H_2O на плоскость P-T (Pichavant, 1983; Tomashik, 2010). К - критические точки чистых компонентов, Т - тройные точки чистых компонентов, р - нижняя критическая точка бинарной системы 2 типа, Q - верхняя критическая точка бинарной системы 2 типа, Е - эвтектические точки бинарных и трехкомпонентной систем, NR - критическая точка равновесия L1=L2=G (трикритическая точка) трехкомпонентной системы. Линии на рис в.: 1 - безводный ликвидус SiO_2, 2 - безводный ликвидус B_2O_3, 3 - эвтектика в системе B_2O_3-SiO_2, 4 - бинарная критическая кривая SiO_2-H_2O, 5 - бинарная критическая кривая B_2O_3-H_2O, 6 - кривая равновесий расслаивания L1+L2+G в трехкомпонентной системе, 7 - водонасыщенный солидус системы SiO_2-H_2O, 8 - двухфазовая кривая L+G воды, 9 - трехфазовая кривая бинарной системы B_2O_3-H_2O, 10 - водонасыщенный солидус трехкомпонентной системы.

происходит соприкосновение непрерывной критической кривой с непрерывной поверхностью кристаллизации (рис. 1.9а). Дальнейшее увеличение содержания компонента С приводит к разделению непрерывной критической кривой и непрерывной поверхности кристаллизации, что характерно для систем с веществами 1 типа. На рис. 1.9а хорошо заметно, что после точки NR происходит изменение ТКР вещества 2 типа, с отрицательного на положительный. Так в системе K_2SO_4–KCl–H_2O изменение знака ТКР происходит при добавке около 15 мас.% KCl (Валяшко, 1973), а в системе NaF–NaCl + KCl–H_2O – при добавлении 20–30 мас.% KCl + NaCl в соотношении 1:2,2 (Равич, 1965).

2. Другим важным следствием является снижение давления насыщенного пара растворов (Равич, 1974; Валяшко, 1990), насыщенных одним из нелетучих компонентов. Вместе с этим происходит и снижение температуры кристаллизации этого компонента из раствора, содержащего второй нелетучий компонент. В конечном итоге, это приводит к тому, что области совместной кристаллизации двух фаз (котектики), содержащих нелетучие компоненты, располагаются при Т-Р параметрах более низких, чем кристаллизация каждой из этих фаз в пограничных бинарных системах. Следует заметить, что к таким же последствиям будет приводить добавление летучего компонента к бинарной системе, состоящей из двух нелетучих компонентов.

Общее снижение Р-Т параметров поверхности кристаллизации (равновесие L+G+S1, L+G+S2 и L+G+S1+S2) приводит еще к одному существенному следствию. Многие бинарные системы с веществами 2 типа, а особенно системы, содержащие породообразующие силикаты и воду, характеризуются наличием метастабильной области расслаивания, располагающейся в области пересыщенных водных растворов. Экспериментальными исследованиями (Валяшко, 1990; Valyashko, 2010 и ссылки в ней) показано, что добавление нового компонента к бинарным системам существенно снижает параметры эвтектических и эвтонических равновесий, в то время как его влияние на параметры критических равновесий и равновесий расслаивания менее выражены. Это приводит к тому, что метастабильные равновесия расслаивания, имеющие место в области пересыщенных растворов бинарных систем, при пересечении их поверхностью кристаллизации трехкомпонентной системы, могут превращаться в стабильные. Последний факт представляется очень важным для объяснения процессов минералообразования во водонасыщенных гранитных и пегматитовых системах.

На основании представлений о непрерывной топологической трансформации фазовых диаграмм при изменении компонентного состава системы, и используя псевдобинарный подход (Валяшко, 1990, 2006; Валяшко, Урусова, 2010), изобразим переход области расслаивания из

метастабильного состояния в бинарной системе AB, относящейся к 2 типу, в стабильное при добавлении третьего компонента C. На рис 1.10 изображены псевдобинарные разрезы системы ABC, изменяющиеся при добавлении компонента C к бинарной системе AB. Для объяснения трансформации фазовых превращений будут меняться соотношения компонентов B и C от максимального содержания B (сторона AB) до некоторого содержания C (сторона AC) (рис. 1.10).

Добавление компонента C приводит к снижению параметров поверхности кристаллизации вплоть до соприкосновения ее с областью метастабильного расслаивания N-R, изображенной на разрезе *а* (рис 1.10). Эту ситуацию иллюстрирует разрез *б*. В результате происходит разделение поверхности кристаллизации, простирающейся из бинарной системы AB, на две части. Низкобарическая часть системы представляет собой поверхность кристаллизации, в то время как высокобарическая – между точками pR и MQ является областью стабильного расслаивания. Точки pR и MQ представляют собой равновесия трехкомпонентной системы, включающие критические явления в присутствии кристаллической и некристаллической фаз. Точка pR символизирует равновесие $L1 = G + L2 + S_B$, а точка MQ – равновесие $L1 = L2 + G + S_B$.

Дальнейшее увеличение концентрации компонента C переводит часть метастабильной области расслаивания в стабильное состояние в области растворов, насыщенных компонентом B (участок между точками L и R на разрезе *в* рис.1.10). Фазовая диаграмма трансформируется из типичной диаграммы систем с солями 2 типа (с разрывом кривой кристаллизации) в диаграмму, характерную для систем с солями 1 типа, осложненную стабильным расслаиванием с двумя несмешивающимися жидкостями, постепенно переходящим в равновесие $G = L$ при повышении температуры (разрез *в* на рис. 1.10). Равновесие расслаивания начинается на кривой эвтонических растворов и продолжается в область растворов трехкомпонентной системы, насыщенных только компонентом B.

Разрез *г* на рис 1.10 соответствует такой концентрации компонента C, при которой вся область расслаивания переходит в стабильное состояние. При этом она вся, за исключением критической точки LN ($L1 = L2 + G + S_B + S_C$) тройной системы, располагается в области растворов, насыщенных только компонентом B.

Псевдобинарное сечение, изображенное на разрезе *д* (рис. 1.10), соответствует поведению бинарной системы 1 типа, осложненной стабильной областью расслаивания, постепенно переходящей в равновесие G+L в присутствии твердой фазы. Этот разрез служит иллюстрацией того, что в трехкомпонентных системах, в которых одной из пограничных бинарных систем является система 2 типа с метастабильной областью расслаивания, при добавлении третьего

компонента эта область может при определенных концентрациях компонента С полностью перейти в стабильное состояние. Так появляется не только возможность осуществления равновесий типа G+L или L+F, но и равновесий L1+L2 в присутствии газа или твердой фазы. Приведенный выше разбор поднимает вопрос о роли, которую играют в этом процессе соли 1 и 2 типов.

В работе (Валяшко, Урусова, 2010) подробно разбираются варианты преобразования фазовых равновесий в случае, если к бинарной системе с метастабильной областью расслаивания (2d’ по Валяшко (2006) и Valyashko (2010)) добавляется соль 1 типа, образующая с водой бинарные системы без расслаивания (1a по Валяшко (2006) и Valyashko (2010)), или со стабильным расслаиванием в области ненасыщенных растворов (1d по Валяшко (2006) и Valyashko (2010)). В этой работе на основании теоретического анализа и экспериментальных данных показано, что, в зависимости от компонентного состава, метастабильная область расслаивания в бинарной системе 2 типа может перейти в стабильное состояние в тройной системе. При этом для варианта комбинации систем 2d’ и 1a метастабильная область расслаивания может пересечься критическими кривыми L1 = L2 + S, исходящими из точки *Q*, и L = G + S, исходящими из точки *p*, и перейти в стабильное состояние, завершившись трикритической точкой NR (L1 = L2 = G) при определенном содержании компонента 1 типа. Исследования системы $KCl–K_2SO_4–H_2O$ (Урусова и др., 2007) показали, что остается возможным и завершение области метастабильного расслаивания без перехода в стабильное состояние при небольших добавках вещества 1 типа.

Для варианта комбинации систем 1d и 2d’ также возможен переход равновесий метастабильного расслаивания в бинарной системе 2 типа в стабильное при определенных концентрациях вещества, относящегося к 1 типу. В этом случае стабильное расслаивание сохраняется во всем диапазоне составов. Теоретически возможно и существование систем, в которых область метастабильного расслаивания не переходит в стабильное состояние и завершается при добавлении небольшого количества третьего компонента. То же самое происходит и с областью стабильного расслаивания, начинающейся в системе 1 типа, которая завершается трикритической точкой NR (L1 = L2 = G). Таким образом, система в области средних концентраций нелетучих компонентов обнаруживает черты фазовых превращений характерных для систем 1 типа, неосложненных расслаиванием жидких фаз.

Аналогичным образом можно рассмотреть возможные варианты добавления к бинарной системе 2 типа еще одного вещества, относящегося ко 2 типу, которые в общих чертах моделируют природные водосодержащие системы. Рассмотрим вариант, когда исходной

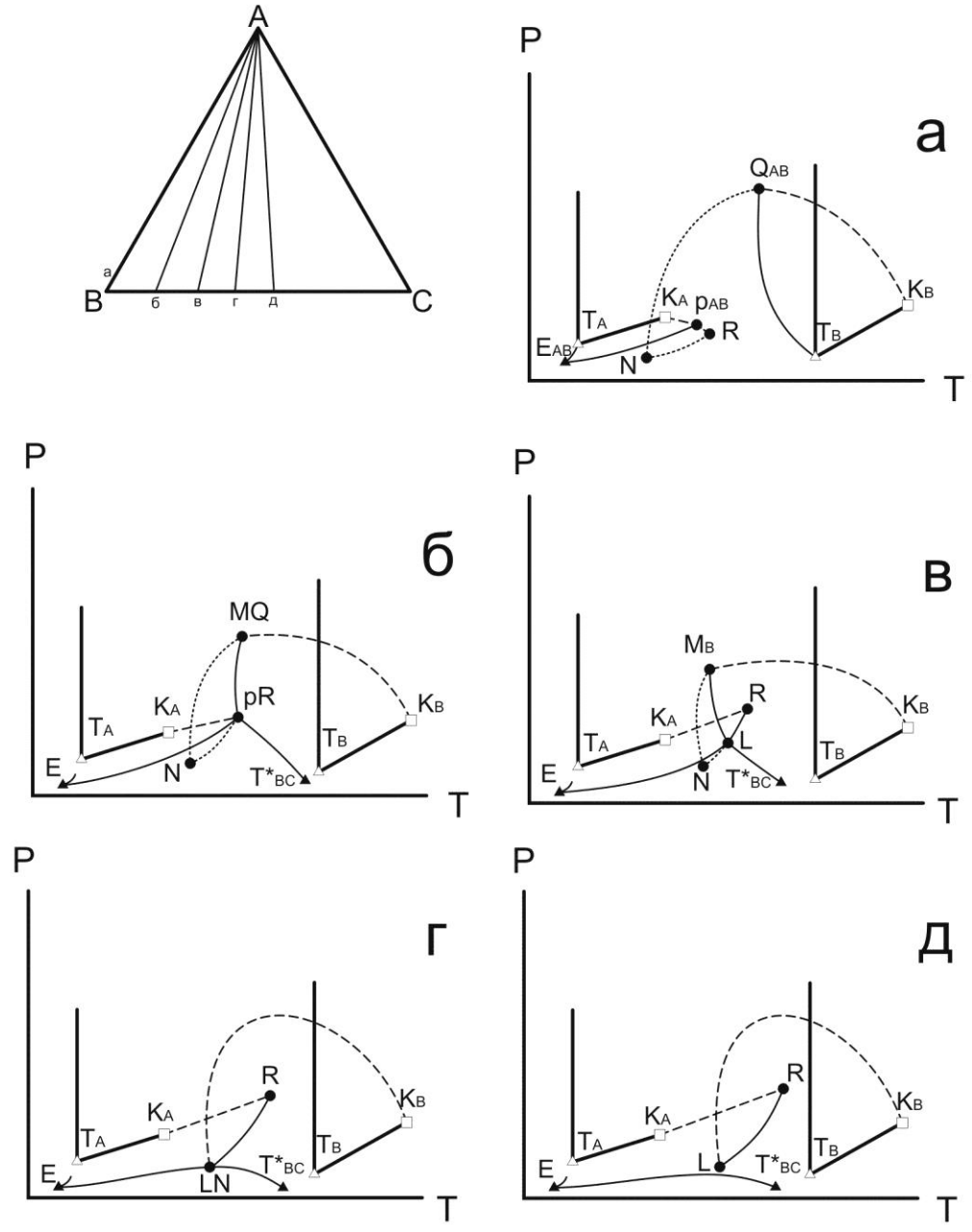


Рис. 1.10. Схема перехода метастабильного расслаивания в стабильное состояние при усложнении бинарной системы AB 2 типа (pQ) добавлением третьего нелетучего компонента C по (Валяшко, 1990; Валяшко, Урусова, 2010): на треугольнике показаны бинарный (а) и псевдобинарные (б-д) разрезы для систем с изменяющимся соотношением B/C, а - д - PT проекции равновесий для соответствующих разрезов. K - криитические точки чистых компонентов A и B, T - тройные точки чистых компонентов A и B. T* - бинарная безводная эвтектика. E - трехкомпонентная эвтектика, E_{AB}, p_{AB} и Q_{AB} - эвтектика и критические точки бинарной системы AB. Точки области расслаивания: N - критическая точка L1=L2 метастабильного расслаивания, R - равновесие G+L1+L2 метастабильного и стабильного расслаивания ненасыщенной жидкости, pR - равновесие $L1=G+L2+S_B$ стабильного расслаивания, MQ - критическая точка $L1=L2+G+S_B$, L - равновесие L1+L2 в присутствии кристаллов B, M - критическая точка $L1=L2+S_B$ стабильного расслаивания, LN - равновесие $L1=L2+S_B+S_C+G$ стабильного расслаивания.

инарной системой является система с метастабильной областью расслаивания. Добавление еще одного вещества, образующего с водой бинарную систему 2 типа, неосложненную расслаиванием, будет аналогично, с точки зрения поведения области расслаивания, добавлению вещества 1 типа, разобранному выше. Метастабильное расслаивание может перейти в стабильное, завершаясь при определенной концентрации второго компонента трикритической точкой L1 = L2 = G, либо останется в метастабильном состоянии и завершится метастабильной точкой L1 = L2 = G + S при относительно малых концентрациях второй соли. В работе (Valyashko, 2010) даются два варианта преобразований топологии фазовой диаграммы для этого случая. В первом случае метастабильные области расслаивания обеих бинарных систем переходят в стабильное состояние в соответствии со схемой, изображенной на рис 1.10, и объединяются в единую стабильную область расслаивания трехкомпонентной системы. Во втором случае области расслаивания не переходят в стабильное состояние, трансформируясь одна в другую при изменении соотношения нелетучих компонентов (Valyashko, 2010).

1.3.2.1. Система SiO_2–B_2O_3–H_2O

Система SiO_2–B_2O_3–H_2O является типичной композицией бинарных систем 2 и 1 типа, в которой система 2 типа осложнена метастабильным расслаиванием. На рис. 1.9 изображена упрощенная схема фазовых превращений трехкомпонентной системы. Несколько осложняет эту картину большое количество промежуточных соединений в бинарной пограничной системе B_2O_3–H_2O (Марковский, 1960). Однако известно, что все они (ортоборная и метаборные кислоты) обладают положительным ТКР во всем температурном диапазоне своего существования. Из этого следует, что, несмотря на образование промежуточных соединений, система сохраняет свою принадлежность к 1 типу. Водные растворы SiO_2, как известно, принадлежат к системам с веществами 2 типа.

Система SiO_2–B_2O_3–H_2O рассмотрена в работе М. Пишавана (Pichavant, 1983), в которой показано, что явления метастабильного расслаивания характерны не только для системы SiO_2–H_2O, но и для системы SiO_2–B_2O_3 (Charles, Wagstaff, 1968). Последнее следует из S-образной формы кварцевого ликвидуса (Dingwell et al., 1996; Navrotsky, 1996; Tomashik, 2010). Растворимость B_2O_3 в силикатных и алюмосиликатных расплавах достаточно велика и может превышать растворимость воды. При давлениях до 1 кбар B_2O_3 в жидком состоянии полностью смешивается с SiO_2 и Al_2O_3 в бинарных системах, а также в тройных SiO_2–Al_2O_3–B_2O_3 и SiO_2–B_2O_3–Na_2O.

Принципиальная схема фазовых превращений в трехкомпонентной системе SiO_2–B_2O_3–H_2O приведена на рис. 1.9б. Из нее видно, что в области низких концентраций воды

кристаллизация является котектической и не осложнена явлениями расслаивания. При более высоких ее содержаниях, вблизи стороны SiO_2-H_2O, появляется поле расслаивания, закрывающееся по мере увеличения содержания B_2O_3.

При 500 °C и 1 кбар установлено (Pichavant, 1983), что в трехкомпонентной системе в широком диапазоне составов, прилегающем к стороне SiO_2-H_2O, кристаллизация кварца происходит из водной фазы, которую автор характеризует как пар. Даже с учетом высокой концентрации B_2O_3 в водном растворе при этих P-T можно утверждать, что эта фаза является надкритическим водным раствором. Поэтому мы будем трактовать ее фазовое состояние как флюид. Фаза жидкости (расплав) появляется при 500 °C и 1 кбар тогда, когда отношение B_2O_3 / H_2O достигает 4:1. Этот расплав резко обогащен B_2O_3, содержания SiO_2 варьируют от 15 до 35 мас.%, а H_2O – от 2 до 5 мас.%.

Таким образом, для температуры 500 °C и 1 кбар следует признать, что в области составов, которые отвечают природным условиям, происходит гидротермальная кристаллизация кварца. Появление расплава возможно при чрезвычайно высоких концентрациях бора.

Приведенные в (Pichavant, 1983) экспериментальные данные показали, что явления метастабильного расслаивания, которые наблюдаются в пограничных системах SiO_2–H_2O и SiO_2–B_2O_3, не переходят в стабильную область. В диапазоне исследованных параметров единственным возможным вариантом гетерогенизации или расслаивания является переход из равновесия G+L в присутствии кристаллической фазы в равновесие L1 = L2 при повышении давления в верхней части поверхности кристаллизации. В системе SiO_2–B_2O_3–H_2O критические явления возможны в исследованном диапазоне температур, но только для составов, в которых преобладает B_2O_3. Приведенная в статье топология фазовой диаграммы однозначно показывает, что область гетерогенизации и связанные с ней критические явления представляют собой продолжение аналогичных гетерофазовых равновесий из бинарной системы SiO_2–H_2O в область трехкомпонентных составов. На рис. 1.9в приведены схематически линии некоторых моновариантных равновесий полной фазовой диаграммы системы SiO_2–B_2O_3–H_2O с учетом результатов, показанных в (Pichavant, 1983). Следует заметить, что температура безводной эвтектики SiO_2–B_2O_3 (440 °C) очень близка к температуре плавления чистого B_2O_3 (450 °C) (Tomashik, 2010) (рис. 1.9в). Это может отразиться на близости P-T параметров трехфазной кривой кристаллизации в бинарной системе SiO_2–B_2O_3 и четырехфазной эвтонической кривой в трехкомпонентной системе. Для реконструкции параметров критической поверхности в трехкомпонентной системе информации в литературе крайне недостаточно, поэтому линии,

проведенные на рис. 1.9в, следует рассматривать как грубые оценки. Положение верхней критической точки *Q* системы SiO_2–H_2O оценивается при 1090 °С и около 10 кбар (Kennedy et al., 1962). Для составов с высокими содержаниями воды можно принять, что температура критической точки системы B_2O_3–H_2O (растворы H_3BO_3) практически совпадает с критической точкой воды и составляет 380 °С (Урусова, Валяшко, 1993). Основываясь на принципе непрерывной топологической трансформации (Валяшко, 1990), можно предположить, что от точек *p* и *Q* системы SiO_2–H_2O должны отходить линии критических равновесий, сходящиеся в трикритической точке NR (рис. 1.9а и в). Данные, позволяющие оценить положение данной точки для этой трехкомпонентной системы, в литературе отсутствуют, поэтому на схему она также нанесена условно.

1.3.2.2. Системы SiO_2–Na_2O–H_2O

Системы, химизм которых описывается комбинацией компонентов SiO_2, Na_2O и H_2O, следует относить к комбинации двух бинарных систем, одна из которых относится к водным растворам с веществами 1 типа (Na_2O–H_2O), а вторая – с веществами 2 типа (SiO_2–H_2O). Эти системы представляют большой интерес с точки зрения выращивания кристаллов кварца и моделирования природных магматогенных гидротермальных систем, поэтому их детальному изучению уделялось очень большое внимание. Изучение системы SiO_2–Na_2O–H_2O проводилось как в широком диапазоне составов (Morey, Ingerson, 1938; Tuttle, Friedman, 1946, 1948; Friedman, 1950; Morey, Hesselgesser, 1952; Morey, 1957; Кравчук, Валяшко, 1979, Валяшко, 1990), так и вдоль бинарных разрезов Na_2SiO_3–H_2O (Кравчук, 1979) и $Na_2Si_2O_5$–H_2O (Morey, Ingerson, 1938; Кравчук, 1979; Mustart, 1972), и между этими разрезами в рамках составов Na_2SiO_3–$Na_2Si_2O_5$–H_2O (Кравчук, 1979).

При высоких температурах в пределах, ограничивающих бинарные системы SiO_2–Na_2O, не происходит образования твердых растворов, и отсутствуют явления расслаивания. В ней образуются промежуточные соединения: ортосиликат Na_4SiO_4, моносиликат Na_2SiO_3 (Ms), дисиликат $Na_2Si_2O_5$ (Ds) и трисиликат $Na_6Si_8O_{16}$. Трисиликат неустойчив при температурах ниже 700 °С в сухой и водной системах. Кристаллы дисиликата и моносиликата плавятся конгруэнтно и устойчивы в водных системах при температурах ниже сухого солидуса. Оба соединения являются солями 2 типа, которые, в свою очередь, дают с водой бинарные системы с метастабильным расслаиванием.

Системы $Na_2Si_2O_5$–H_2O и Na_2SiO_3–H_2O

Наиболее детальные исследования этой системы изложены в работах (Mustart, 1972; Кравчук, 1979). Этими авторами показано, что в этом сечении линия трехфазового равновесия Ds+G+L протягивается до температур более низких, чем критическая точка воды. Однако данные этих авторов несколько расходятся. В работе (Mustart, 1972) критическая точка Q_{Ds} (L1 = L2) поверхности Ds+G+L (Ds+L1+L2) расположена при температуре 330 °C и давлении около 1 кбар, в то время как Кравчук (1979) приводит для этой же точки температуру 400 °C при давлении 2,5 кбар. Такое различие объясняется тем, что действительно бинарным является не исследованное Д. Мастартом сечение $Na_2Si_2O_5$, где соотношение $SiO_2/Na_2O = 2$, а разрез с $SiO_2/Na_2O = 1,8$ (Кравчук, 1979). Вариации P-T параметров кривой трехфазного равновесия системы $Na_2Si_2O_5$–H_2O отмечались и ранее, однако все авторы сходились на том, что температура критической точки, которой завершается эта кривая, располагается вблизи или ниже критической температуры воды.

Кроме этого необычными оказались и низкотемпературные части изобарических сечений фазовой диаграммы. При давлениях ниже критической точки Q_{Ds} (0,2–0,75 кбар) (Mustart, 1972) при температурах ниже 700–430 °C кристаллы дисиликата сосуществуют с жидкостью, состав которой с понижением температуры меняется от существенно водной до существенно силикатной. В работе (Mustart, 1972) указывается, что при 500 °C жидкость представляет собой водный раствор с 11 мас.% растворенного дисиликата, при 300 °C она содержит уже 23 мас.% дисиликата, но имеет консистенцию густого водного раствора. При температурах ниже 275 °C содержание силикатного компонента увеличивается до значений превышающих 50 мас.%, а продукты закалки жидкости представляют собой белое клееподобное вещество.

Существование жидкостей силикатного состава при температурах ниже 400 °C является отличительной особенностью рассматриваемой системы. При этом, в экспериментах при изменении P-T параметров или состава исходной загрузки, наблюдается постепенное изменение свойств продуктов закалки от водных растворов, способных течь, до твердых силикатных стекол (Mustart, 1972).

Несмотря на крайне низкие температуры равновесия силикатных жидкостей с кристаллическими фазами, не отмечается сосуществования двух жидкостей с газом или кристаллами. В то же время кривая трехфазового равновесия завершается критической точкой, что характерно для бинарных систем 2 типа. Этот факт, а также то, что растворимость дисиликата Na с ростом температуры уменьшается, позволил В. М. Валяшко (Валяшко, 1990)

сделать вывод о том, что бинарный разрез $Na_2Si_2O_5$-H_2O системы Na_2O–SiO_2–H_2O не содержит стабильной области расслаивания.

Система Na_2SiO_3–H_2O в общих чертах похожа на рассмотренную нами выше $Na_2Si_2O_5$–H_2O. Кривая трехфазового равновесия этой системы завершается критической точкой Q_{Ms}, расположенной при температуре 400 °С и давлении чуть ниже 2 кбар. Так же как и в системе дисиликат–вода, в системе Na_2SiO_3–H_2O возможно образование силикатных жидкостей с высокими содержаниями воды при низких температурах, близких к критической точке воды. Однако равновесий двух жидкостей, в присутствии газа или кристаллической фазы, здесь также не обнаружено.

Система щелочной силикат–SiO_2–H_2O

Исследования наиболее кремнекислых частей системы Na_2O–SiO_2–H_2O представлено в работах (Tuttle, Friedman, 1948; Friedman, 1950; Morey, Hesselgesser, 1952; Rowe et al, 1967; Кравчук, Валяшко, 1979). В работах (Tuttle, Friedman, 1948; Friedman, 1950) показано, что при температурах ниже 350 °С и давлении насыщенного пара в системе SiO_2–$Na_2Si_2O_5$–H_2O происходит стабильное расслаивание жидких фаз (L1 = L2 + G + S), насыщенных одним из нелетучих компонентов. Этот вывод подтвержден в работе (Morey, Hesselgesser, 1952) при давлениях до 2,5 кбар. Исследования, проведенные в области составов соответствующих системе Na_2SiO_3–$Na_2Si_2O_5$–H_2O (Кравчук, 1979; Коротаев, Кравчук, 1985), не обнаружили расслаивания жидких фаз.

Таким образом, обсуждаемые экспериментальные исследования показывают, что в трехкомпонентной системе Na_2O–SiO_2–H_2O в области составов, обогащенных SiO_2 при температурах в окрестностях критической точки воды, могут наблюдаться явления расслаивания, при которых две жидкие фазы могут находиться в равновесии с газом и одной из кристаллических фаз. Такое поведение является свидетельством перехода метастабильного расслаивания в системе SiO_2–H_2O в стабильное состояние при добавлении к ней третьего компонента Na_2O. Отсутствие признаков стабильного расслаивания в бинарных разрезах Na_2SiO_3-H_2O, $Na_2Si_2O_5$-H_2O и в области Na_2SiO_3-$Na_2Si_2O_5$-H_2O говорит об ограниченности диапазона составов, в котором расслаивание переходит стабильное состояние.

Явление стабильного расслаивания при 350 °С и давлении насыщенного пара в системе Na_2O–SiO_2–H_2O подробно разобрано в работах (Кравчук, Валяшко, 1979; Валяшко, 1990). Они подтверждают, что в области составов Na_2SiO_3-$Na_2Si_2O_5$-H_2O стабильное расслаивание

отсутствует, точнее, расслаивание сохраняется в метастабильной области. Однако в поле SiO_2-$Na_2Si_2O_5$-H_2O оно имеет место. Схема фазовых равновесий в этой системе показана на рис. 1.11.

Расслаивание происходит в присутствии кристаллов кварца или дисиликата Na. Критическими равновесиями расслаивания являются L1 = L2 + S (кварц) + G и L1 = L2 + S (дисиликат) + G, где L1 – это водный раствор, а L2 – водно-силикатная жидкость. В работе (Валяшко, 1990) показано, что при увеличении давления составы L1 и L2 приближаются друг к другу, а критические явления происходят при давлениях выше 1 кбар. Судя по положению критических кривых (рис. 1.11), расслаивание можно наблюдать вплоть до давлений около 2 кбар. В изобарических сечениях составы жидкостей сближаются при понижении температуры. Повышение температуры приводит к обеднению L1 силикатным компонентом, а L2 - водой, и расслаивание постепенно переходит в равновесие L + G. Температуры критических явлений L1 = L2 + S составляют 160 °C (в равновесии с дисиликатом Na) и 200 °C (в равновесии с кварцем) при давлениях 1–1,5 МПа. Отсюда следует, что существование двух несмешивающихся жидкостей (водной и силикатной) возможно при температурах существенно ниже критической точки воды и относительно низких давлениях. Верхний температурный предел для явлений расслаивания в цитируемых работах не указан, но очевидно, что в системе Na_2O–SiO_2–H_2O в области составов SiO_2-$Na_2Si_2O_5$-H_2O при 500 °C они имеют место.

При исследовании фазовых равновесий в системе SiO_2–$Na_2Si_2O_5$–H_2O особый интерес представляет наличие силикатной жидкости при температурах ниже солидуса водонасыщенных силикатных расплавов при аналогичных давлениях. Это явление было отмечено еще в ранних работах Дж. Мори (Morey, Fenner, 1917; Morey, Fleisher, 1940). В них необычно низкотемпературная силикатная жидкость названа «тяжелым флюидом», так как в ампульных экспериментах, она заполняет нижние части ампул.

Силикатная жидкость содержит около 20 мас.% H_2O при 60 мас.% SiO_2 (Кравчук, Валяшко, 1979). Молекулярное соотношение SiO_2 / H_2O в такой жидкости приближается к 1. Аналогичные жидкости установлены в экспериментах по выращиванию кварца в водных растворах NaOH и других щелочей (Ганеев, Румянцев, 1971; Румянцев, 1999). При температуре 400 °C расслаивание наблюдается в растворах NaOH, KOH и CsOH (Румянцев, 1999) с концентрацией щелочи 0,5 моль/л и ограничено по давлению. В растворах NaOH расслаивание уже не фиксируется при давлениях 1300 бар, KOH – при давлениях 1100 бар и выше, и в растворах CsOH – при давлениях 900 бар и выше. Эти данные подтверждают вывод, сделанный

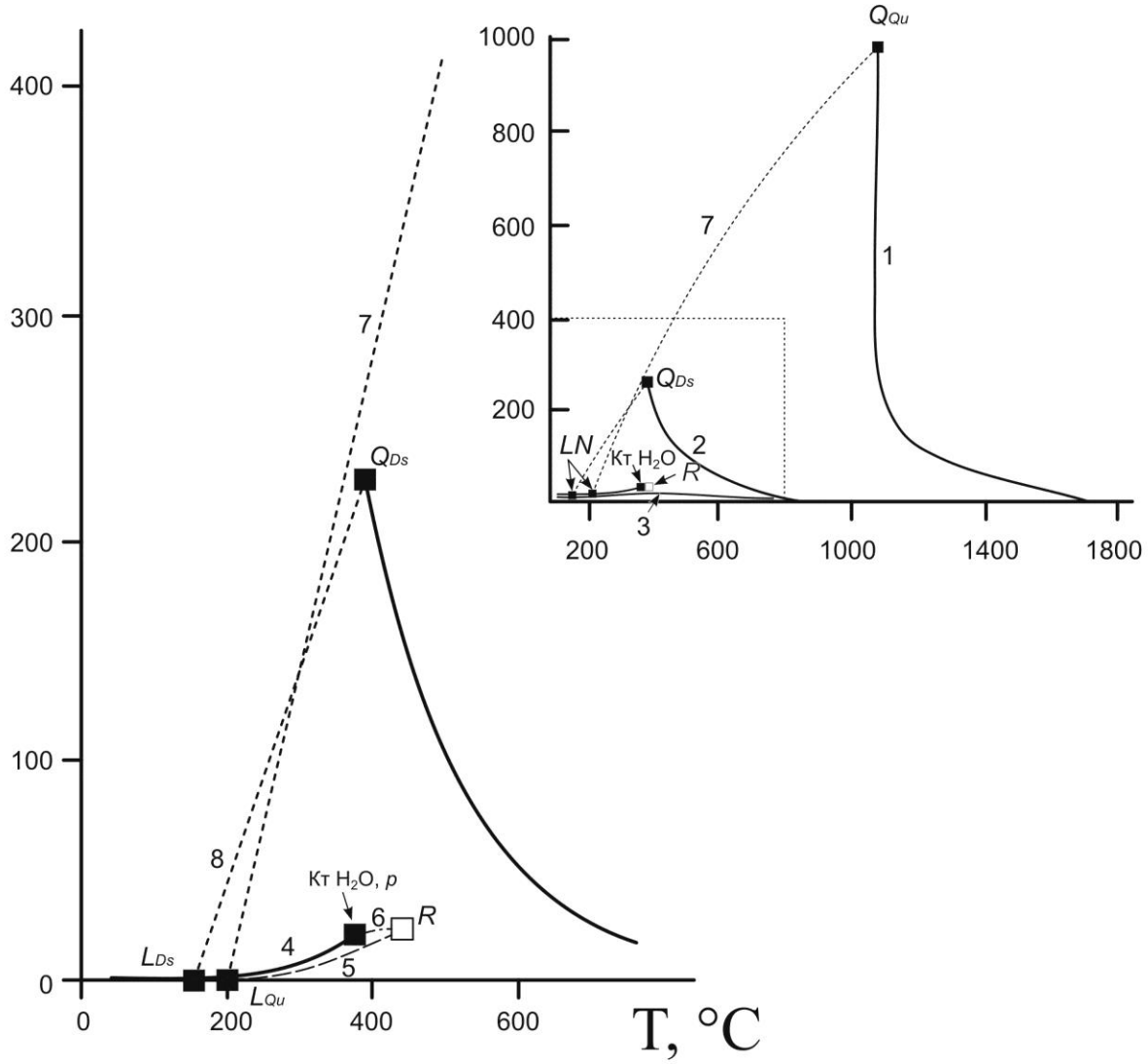


Рис. 1.11. Схема фазовых равновесий в системе SiO_2-$Na_2Si_2O_5$-H_2O по (Кравчук, Валяшко, 1979; Валяшко, 1990): 1 - водонасыщенный солидус в системе SiO_2-H_2O, 2 - водонасыщенный солидус в системе Ds-H_2O, 3 - водонасыщенный солидус тройной системы, 4 - кривая двухфазового равновесия L+G чистой воды, 5 - равновесие расслаивания L1+L2+G+S (Ds или Qu), 6 - критическое равновесие L1=G+L2+S (Ds или Qu), 7 - критическое равновесие L1=L2+S_{Qu}, 8 - критическое равновесие L1+L2+S_{Ds}. Q - верхние критические точки бинарных систем Ds-H_2O и SiO_2-H_2O, LDs и LQu - критические точки области стабильного расслаивания L1=L2+G+S (Ds и Qu), R - примерное положение критических точек стабильного расслаивания G=L1+L2+S.

в (Кравчук, Валяшко, 1979; Валяшко, 1990), что обособление двух жидкостей в системе Na_2O-SiO_2-H_2O происходит в низкобарической области.

1.3.2.3. Система SiO_2–NaF–H_2O

Система SiO_2–NaF–H_2O представляет собой комбинацию двух водных бинарных систем с веществами 2 типа. Обе системы осложнены расслаиванием в метастабильной области. Фазовые равновесия в пределах бинарных систем хорошо изучены и описаны в ряде работ (Kennedy et al., 1962; Равич, Валяшко, 1965; Редькин и др., 2005). Безводная система также изучена достаточно детально, и анализ экспериментальных исследований приводится в работе (Lambotte, Chartrand, 2011). В этой работе обосновывается, что в системе NaF–SiO_2, а также в разрезах системы Na_2O–SiO_2–NaF явления расслаивания отсутствуют. Однако S-образный изгиб поверхностей ликвидуса в области составов, обогащенных SiO_2, предполагает возможность метастабильнного расслаивания (рис. 1.12). На явления расслаивания в пределах этих составов указывают также эксперименты (Брагина, Анфилогов, 1977, 1980, Когарко, Кригман, 1975). Критический анализ, приведенный в (Lambotte, Chartrand, 2011), показывает, однако, что данные о ликвации в безводной системе очень отрывочны и противоречивы.

Трехкомпонентной системе SiO_2–NaF–H_2O внимания в публикациях уделяется мало, хотя эта система является моделью для изучения гидротермальных равновесий во фторидных водных растворах. Ее экспериментальному изучению посвящены работы (Котельникова, Котельников, 2002, 2004, 2008, 2011а, 2011б). Особенность этих экспериментов заключается в том, что они проведены с целью получения синтетических флюидных включений при фиксированных P-T-X параметрах. Основные положения метода и конкретной его реализации для исследования системы SiO_2–NaF–H_2O опубликованы в (Sterner, Bodnar, 1984; Котельникова, Котельников, 2010). Этим методом можно изучать фазовые ассоциации, имеющие место в присутствии кристаллической фазы – кварца, так как для образования включений кварц должен находиться в поле устойчивости, и его кристаллы должны расти. Агрегатное состояние включений дает информацию о тех фазах (кристаллических и некристаллических), которые присутствовали в процессе роста кварца. Если ассоциации включений содержат некристаллические фазы в разных соотношениях, то говорят о захвате гетерогенной среды. В тех же случаях, когда соотношение некристаллических фаз во всех включениях одинаково, то считается, что среда в процессе захвата была гомогенной.

Система SiO_2–NaF–H_2O была изучена в пределах 400–800 °С и 0,5–3,0 кбар. Не во всех работах приводится полный состав загрузки опытов, но исходя из наиболее поздних работ (Котельникова, Котельников, 2011б), можно считать, что минимальная концентрация NaF в

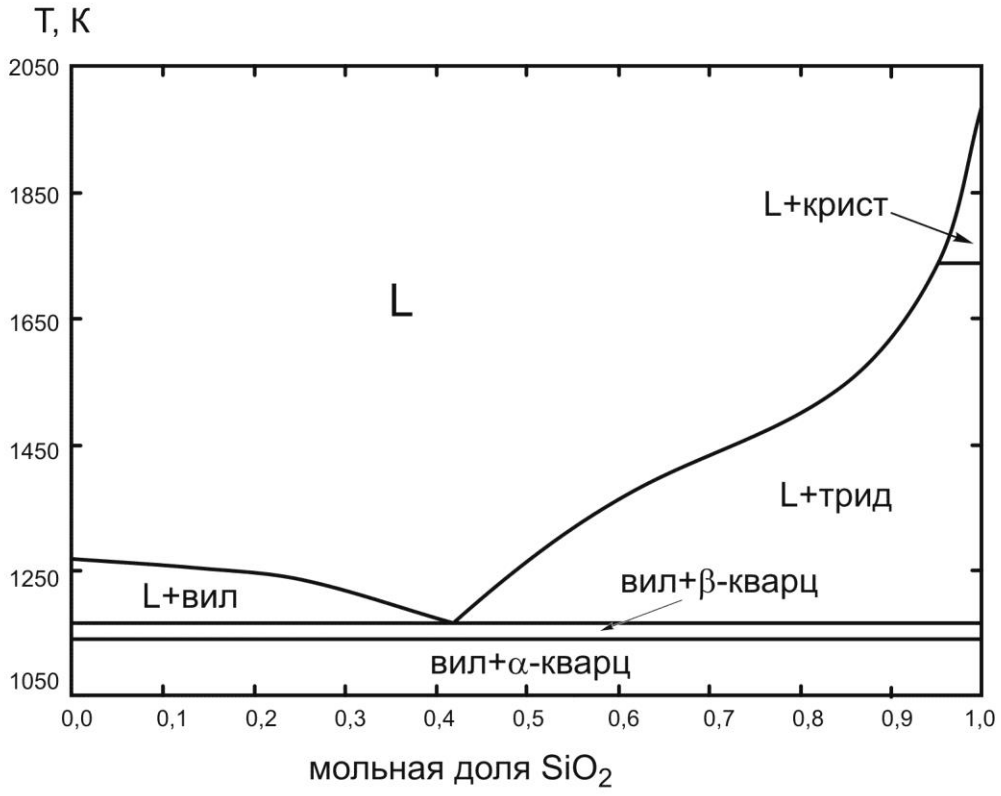


Рис. 1.12. Фазовая диаграмма системы NaF-SiO_2 по (Lambotte, Chartrand, 2011): L - жидкость (расплав), вил - виллиомит NaF, трид - высокотемпературная модификация тридимита, крист - высокотемпературная модификация кристобалита.

системе была около 1 мас.% (в загрузке использован 2,1% раствор NaF), а максимальные содержания определялись добавлением 15% раствора NaF. Эти эксперименты продемонстрировали, что в описываемой системе в области насыщения кварцем при высоких температурах и давлениях возможны два варианта сосуществования некристаллических фаз.

При давлениях менее 1 кбар и концентрации NaF, которая задается добавлением к SiO_2 2,1–10% раствора NaF, кристаллизация кварца при температуре 450–500 °C происходит из жидкообразного раствора, из которого при охлаждении выделяется газовая фаза и, в зависимости от количества добавленного NaF, дочерние кристаллы, наблюдаемые при комнатной температуре (Котельникова, Котельников, 2004). При 700 °C включения демонстрируют, что кристаллизация кварца происходит из растворов, близких к критическому состоянию. Таким образом, во всем упомянутом диапазоне температур кварц кристаллизуется из гидротермального раствора, находящегося в суб- или околокритических условиях.

Несмотря на то, что среда из которой рос кварц при температурах 450–700 °С и давлениях 1 кбар была, вероятнее всего, гомогенной, в пределах изученных составов возможно стабильное расслаивание, установленное по поведению флюидных включений при нагревании. Оно наблюдается только в тех включениях, которые были получены в экспериментах при 700 °С и давлении 1 кбар. При нагреве до температур 235–250 °С в термокамере во включениях наблюдалось появление двух жидких фаз в присутствии газа. Так как кварц, в котором содержится изучаемое включение, не является инертной кристаллической фазой и участвует в фазовых превращениях, то такая ассоциация фаз отвечает моновариантному равновесию L1 + L2 + G + S. Жидкость L1 менее плотная и менее концентрированная имеет общую границу с газовым пузырьком, а жидкость L2 – более плотная и концентрированная – общие границы с L1 и минералом хозяином. Дальнейший нагрев приводит к гомогенизации наименее плотных жидкости L1 и газа по схеме $L1 + G \rightarrow G$. Продолжение нагрева в термокамере не приводит к изменению соотношения фаз, вплоть до разгерметизации включений при температурах более 400 °С. Наблюдаемые авторами фазовые преобразования свидетельствуют о проявлении расслаивания, постепенно переходящего в равновесие L + G. Аналогичное расслаивание для бинарных систем изображено на рис. 1.4. В силу особенностей метода, использованного авторами, информация о составе расслаивающихся жидкостей не определялась. Можно судить только об их плотностях по соотношениям показателей преломления. Во включениях расслаивание происходит как в присутствии газа, так и в присутствии газа и кристаллической фазы. Это могло бы указывать на различные топологии области расслаивания: либо аналогично, либо рис. 1.4, либо 1.3.

Включения, полученные в экспериментах при давлениях 2 и 3 кбар, отличаются тем, что в их составе помимо газовой, жидкой и кристаллической фаз, может присутствовать стекло. Стекло включений является силикатным по составу (75–84 мас.% SiO_2, (Котельникова, Котельников, 2010, 2011а)) и иногда содержит кристаллы, которые авторы диагностировали как малладрит Na_2SiF_6. Содержание фтора в этих стеклах не превышает 1 мас.%. Относительно природы стекла в экспериментах мнение авторов очень противоречивое. В одних случаях они объясняют его появление наличием щелочных гидросиликатов, в других представляют это стекло производным от «тяжелого флюида», который в одних случаях называют студнем, а в других – истинным раствором. Нагрев до температуры 200–300 °С приводит к размягчению стекла, следовательно, в этих случаях представленное стеклом вещество можно рассматривать как вязкую жидкость. Эксперименты (Котельникова, Котельников, 2011а) позволили сделать вывод о том, что при давлении 2 кбар и температурах 500–800 °С рост кварца происходит в

гетерогенной среде, содержащей существенно силикатную и существенно водную жидкости. Отсюда следует, что ассоциация фаз соответствовала равновесию L1 + L2 + S. Исходя из давления и концентрации растворов следует L1 рассматривать как плотный жидкообразный водный флюид.

Результаты описанных выше экспериментов убедительно показывают, что в области изученных составов, которую на основании составов опытов, приведенных в (Котельникова, Котельников, 2011б), можно представить как расположенную вблизи стороны SiO_2-H_2O, в поле насыщения кварцем, возможны две области гетерогенизации. Первая расположена в диапазоне температур 200–400 °C, вероятно, при низких давлениях. Она соответствует равновесию L1 + L2 + G в присутствии кварца и при повышении температуры и давления постепенно переходит в равновесие L + G. Это расслаивание является метастабильным в пограничных бинарных системах, и, вероятно, переходит в стабильное состояние в результате добавления третьего компонента (рис. 1.9). Возможный вариант фазовой диаграммы приведен на рис. 1.13. На этом рисунке видно, что в области умеренных концентраций NaF и SiO_2 при относительно низких температурах повышение температуры приведет к разделению водного раствора на два с различной концентрацией (рис. 1.13а, Б). Дальнейший рост температуры приведет к гомогенизации раствора с низкой концентрацией в газ, и вся система перейдет в равновесие L2 + G (рис. 1.13а, В или Г). Какую роль играет этот процесс в росте кварца сказать трудно, так как данных, которые помогли бы ответить на этот вопрос, авторы не приводят.

Фазовый состав второй области можно реконструировать, анализируя результаты экспериментов при давлениях, около 2 кбар. Они однозначно свидетельствуют, что кварц рос в гетерогенной среде и захватывал включения двух разных жидкостей, одна из которых представляла собой жидкообразный водный флюид, а другая имела водно-силикатных состав. Так как авторы не приводят достаточной информации о фазовом составе продуктов эксперимента (только данные по включениям в кварце), однозначно определить какая из жидкостей является средой роста кварца, не представляется возможным. Как будет показано далее, кварц может кристаллизоваться как из водного раствора соли, так и из водно-силикатной жидкости.

Полная фазовая диаграмма системы $NaF–SiO_2–H_2O$ является примером диаграммы трехкомпонентной системы, в которой присутствует стабильная низкотемпературная область расслаивания (рис. 1.3, 1.4 и 1.13). Причиной ее появления является, как уже говорилось ранее, снижение параметров кривой кристаллизации по сравнению с безводной бинарной эвтектикой ниже параметров метастабильного расслаивания. Так как опубликованные результаты касаются

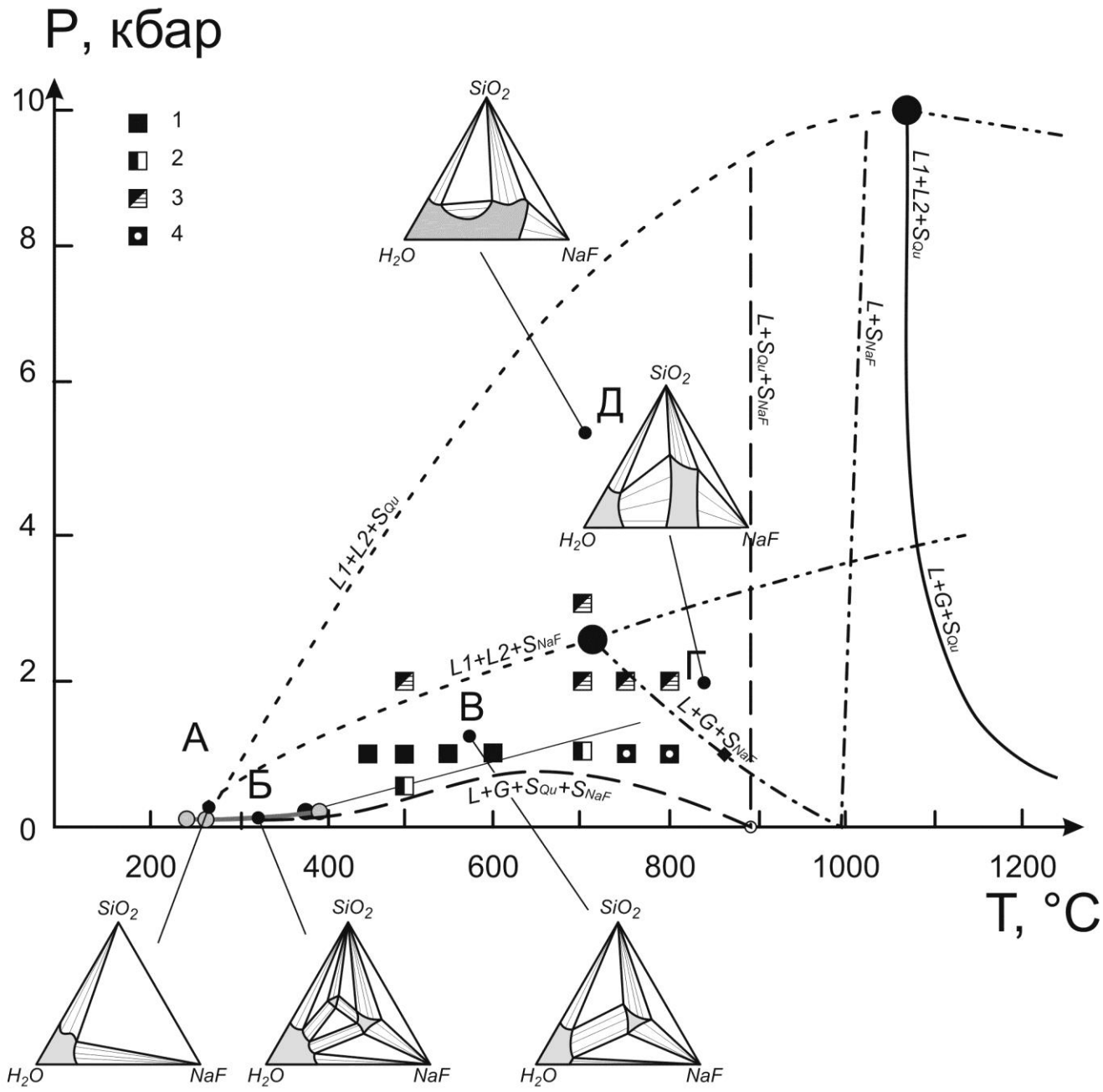


Рис. 1.13. Схема фазовых превращений в системе SiO_2-NaF-H_2O по данным (Котельникова, Котельников, 2002, 2004, 2008, 2011а, 2011б; Lambotte, Chartrand, 2011). Данные исследования искусственных включений по (Котельникова, Котельников, 2002, 2004, 2008, 2011а, 2011б): 1 - включения гомогенного захвата с гомогенизацией в жидкость, 2 - включения гетерогенного захвата с гомогенизацией в жидкость и в газ, включая гомогенизацию с критическими явлениями, 3 - включения гетерогенного захвата, содержащие жидкость и стекло, 4 - включениях гомогенного захвата с гомогенизацией в жидкость, содержащие дочерние кристаллы. На треугольниках серым цветом выделены поля составов стабильных жидкостей.

только составов, примыкающих к стороне SiO_2-H_2O, можно предположить, что наблюдаемые явления являются результатом продолжения в область трехкомпонентных составов метастабильного расслаивания из системы SiO_2–H_2O. Очевидно, также, что в изученном диапазоне составов расслаивание установлено в присутствии только одной кристаллической фазы, то есть не пересекается с кривой кристаллизации. Однако здесь следует упомянуть, что при термометрических исследованиях включений авторы часто упоминают наличие кристаллических фаз во включениях, которые они рассматривают как дочерние. Некоторые из этих фаз действительно растворяются, обычно в более плотной (силикатной) жидкости. Не исключено, что такие включения соответствуют другим сечениям трехкомпонентной диаграммы, в которых расслаивание происходит при насыщении обоими нелетучими компонентами. Другим объяснением может быть появление во включениях после захвата промежуточных соединений, которые усложняют форму критической поверхности и поверхности кристаллизации.

1.3.2.4. Трехкомпонентные системы с участием силикатов

В отличие от рассмотренных выше трехкомпонентных систем, системы с участием силикатов можно только в первом приближении рассматривать как трехкомпонентные. В то же время экспериментальные исследования показывают, что в целом ряде случаев для петрологических реконструкций поведения водосодержащих магм силикатную часть системы можно представлять как единый компонент (см. например, Pichavant, 1983). Это объясняется тем, что все породообразующие силикаты являются веществами 2 типа и их водные растворы характеризуются одинаковым набором фазовых преобразований. Поэтому увеличение количества силикатных компонентов не изменяет принципиально тип фазовой диаграммы, а сказывается на смещении в P-T-X координатах равновесий кристаллизации силикатов, что в свою очередь приводит к некоторому изменению геометрии полей их стабильности. Увеличение количества компонентов приводит к увеличению и количества сосуществующих фаз.

Системы силикат-хлорид-вода

Система силикат–хлорид–вода, если хлорид представлен NaCl, является случаем сопряжения водных систем 1 типа без расслаивания и 2 типа с метастабильным расслаиванием (типы 1a и 2d’ по Валяшко, 2006 и Valyashko, 2010). Так как хлорид натрия является широко распространенным минерализатором природных водных флюидов, исследованию гранитных систем с такими флюидами посвящено много экспериментальных исследований.

Наиболее ранними работами, в которых собственно разбираются фазовые превращения в системах альбит–NaCl–H_2O и щелочной силикат–NaCl–H_2O, являются экспериментальные и теоретические исследования (Koster van Groos, Willey, 1969; Рябчиков, 1975). Подробно особенности фазовых превращений обсуждаются в (Рябчиков, 1975; Коротаев, Кравчук, 1985). Более поздние работы были акцентированы на распределение хлора между водным флюидом, силикатным и водно-хлоридным расплавами и минеральными фазами (Lowenstern, 1994; Webster, 1997a; Webster, 1997б; Чевычелов и др., 2008). По этой причине в анализе фазовых превращений мы будем опираться главным образом на работу (Рябчиков, 1975).

Как уже упоминалось выше, системы силикат–NaCl–H_2O относятся к комбинации бинарных водных систем 1 и 2 типа. Однако разобранный ранее вариант эволюции фазовых превращений, по мере добавления третьего компонента к бинарной системе 2 типа, не может в полной мере описать поведение этих систем. В работах (Валяшко, 2006; Валяшко, Урусова, 2010; Valyashko, 2010) рассматриваются трансформации фазовых превращений между двумя водными бинарными системами. Для упрощения этими авторами принимается, что третья бинарная система, состоящая из нелетучих компонентов, представляет собой простую эвтектику, не осложненную ликвацией или распадом твердых растворов.

Еще в 1960 г. было установлено, что в системе SiO_2–NaCl существует практически полная несмесимость расплавов кремнезема и соли (Котлова и др, 1960). Это расслоение по данным (Рябчиков, 1963) прослеживается вглубь трехкомпонентной системы Na_2O–SiO_2–NaCl. Усложнение системы путем добавления в нее Al_2O_3 приводит к значительному сокращению смесимости алюмосиликатного и хлоридного расплавов. В то же время, увеличение щелочности системы может привести к сокращению области несмесимости. Так при добавлении Na_2O к системе дисиликат–NaCl приводит к исчезновению области несмесимости при высоких концентрациях добавленной окиси натрия. Таким образом, при рассмотрении систем, состоящих из силикатов и водно-хлоридного флюида, необходимо учитывать наличие широкой области несмесимости в пограничной системе силикат–NaCl.

Исходя из теоретических представлений и термодинамических расчетов для системы дисиликат натрия–NaCl–H_2O, установлена область расслаивания при температурах превышающих ~830 °С (Рябчиков, 1975). Расслаивание должно привести к формированию двух жидкостей – хлоридной и силикатной. Многочисленные оценки содержания хлора в расплавах щелочных алюмосиликатов показывают, что его растворимость крайне незначительна и не превышает 3 мас.% (Рябчиков, 1963; Koster van Groos, Willie, 1969). Таким образом, в

безводной системе расслоение происходит на практически чистый силикатный и хлоридный расплавы.

При добавлении воды к рассматриваемой системе в ней становятся возможными три некристаллические фазы: существенно водный газ, существенно хлоридная жидкость и существенно-силикатная жидкость (Рябчиков, 1975). В рассмотренных нами публикациях нет определенных данных по точным составам силикатной и хлоридной жидкостей. Из общих соображений можно сделать заключение, что хлоридная фаза должна быть резко обогащена водой. Это определяется высокой растворимостью хлорида натрия в воде. Дисиликат натрия также достаточно хорошо растворим в воде при высоких температурах и давлениях. Таким образом, можно сделать вывод, что при высоких температурах и давлениях в системе могут сосуществовать или присутствовать вместе с кристаллическими фазами и/или газом обогащенная водой и хлором силикатная жидкость и обогащенный кремнеземом рассол. Установлено (Рябчиков, 1975), что водно-хлоридные жидкости отделяются от силикатных расплавов в условиях относительно низких давлений. При повышенных давлениях растворимость воды и хлорида натрия в силикатном расплаве увеличивается, и тогда водно-хлоридная жидкость не образуется.

Приведенные данные показывают, что явления несмесимости, проявляющиеся в бинарных пограничных системах, продолжаются в трехкомпонентной системе. Однако трудно однозначно определить являются они продолжением стабильного расслаивания бинарной безводной системы или переходом в стабильное состояние метастабильного расслаивания, характерного для системы силикат–вода.

Другим примером подобных систем является система альбит–NaCl–H_2O. В силу того, что альбит является модельным аналогом гранитных магм, можно считать, что она ближе к природным минералообразующим системам, и особенности фазовых превращений в ней можно рассматривать в качестве модели природных процессов. В отличие от дисиликата натрия альбит обладает существенно меньшей растворимостью в чистой воде. В то же время диаграмма состояния этой системы относится ко второму типу, осложненному метастабильной областью расслаивания. Крайне низкая растворимость альбита в воде и в хлоридном расплаве определяет более широкую область расслаивания в рамках трехкомпонентной системы. По-видимому, по этой причине в этой системе одна из жидкостей представляет собой расплав альбита, содержащий воду, а вторая имеет водно-хлоридный состав, варьируя в зависимости от общего содержания NaCl от водного раствора до водно-хлоридного расплава.

Информация по содержанию воды в водно-силикатном расплаве позволила бы заключить является ли его появление проявлением перехода метастабильного расслаивания системы альбит–вода в стабильное или нет. Здесь данные расходятся. По (Koster van Groos, Wyllie, 1969) добавление NaCl приводит к почти троекратному увеличению растворимости воды в альбитовом расплаве. Напротив, данные (Рябчиков, 1975) показывают, что растворимость воды в диапазоне 905–960 °С при 1 кбар, в системе альбит–NaCl–H_2O незначительно отличается от системы альбит–H_2O.

Выше уже говорилось, что температуры и давления бинарных эвтектик и поверхности кристаллизации в многокомпонентной системе сильнее зависят от изменения компонентного состава, чем критические и равновесия расслаивания. Температура солидуса трехкомпонентной системы мало отличается от системы альбит–вода. Эти факты позволяют предположить, что метастабильное расслаивание этой бинарной системы не переходит в стабильное состояние в области составов трехкомпонентной системы.

Аналогичное объяснение, по-видимому, следует дать и фазовым превращениям в системе SiO_2–NaCl–H_2O, которая детально здесь не разбирается.

Системы силикат–щелочной силикат–вода

Трехкомпонентные системы, в которых присутствуют щелочные силикаты, являются примером комбинации двух бинарных водных систем с веществами 2 типа, в каждой из которых присутствует метастабильная область расслаивания. Эти системы являются сечениями многокомпонентных систем, которые можно представить как бинарные смеси силикат–вода, к которым добавляется щелочь и SiO_2. Как уже было показано и рассмотрено выше, безводная система SiO_2–Na_2O предполагает образование нескольких промежуточных соединений, каждое из которых с водой дает псевдобинарное сечение треугольника Na_2O-SiO_2-H_2O. Наиболее подробно изучены фазовые преобразования системе $NaAlSi_3O_8$–$Na_2Si_2O_5$–H_2O (Mustart, 1972). Обзор этих исследований приведен в (Коротаев, Кравчук, 1985).

Исследование Д. Мастарта (Mustart, 1972) проведено при температурах от 300 до 700 °С при давлениях около 1,2 и 5 кбар и охватывает диапазон составов, позволяющий оценить варианты фазовых равновесий с участием всех возможных кристаллических фаз. Столь детальный анализ позволяет оценить режим летучих компонентов при изменении температуры и давления в данной системе и установить влияние добавления дисиликата натрия на трансформацию фазовых превращений.

При давлениях около 5 кбар некристаллические фазы (газ, жидкость и/или надкритический флюид) могут сосуществовать с альбитом, дисиликатом натрия или с обеими кристаллическими фазами. В области составов, прилегающей к стороне альбит–H_2O, в диапазоне температур 700–600 °C возможно сосуществование двух некристаллических фаз. В равновесии с альбитом одна из них представляет собой водный раствор, суммарное содержание растворенных силикатов в котором увеличивается с 7 до 21 мас.% при понижении температуры от 700 до 600 °C. Вторая фаза представляет собой водно-силикатную жидкость с содержание воды, в которой увеличивается с 15 до 21 мас.% при аналогичном понижении температуры. Автор называет эти фазы жидкостью и газом, подчеркивая их субкритическую природу. По мере увеличения в системе содержания дисиликатного компонента составы обеих фаз сближаются и становятся идентичными в критической точке (G = L + S (альбит)), при содержании воды в критической фазе 46,4 и 44,7 мас.% при 700 и 600 °C соответственно.

При температурах 500 и 400 °C в равновесии с твердыми фазами присутствует только одна надкритическая фаза флюида.

Приведенный анализ показывает, что в системе альбит–дисиликат–вода в диапазоне 700–400 °C при 5 кбар при всех изученных составах равновесия со стабильностью двух жидкостей в присутствии газа или твердой фазы не проявляются. Наклон критической кривой и кривой четырехфазового моновариантного равновесия (альбит-дисиликат-жидкость-газ) таков, что при температурах ниже 500 °C отсутствует различие между жидкостью и газом, и кристаллизация происходит из флюидной фазы, состав которой может меняться в широких пределах.

Обращает на себя внимание тот факт, что гетерогенной минералообразующая среда может быть только при кристаллизации альбита при температурах выше 600 °C. В рассматриваемом интервале температур и давлений дисиликат кристаллизуется либо совместно с альбитом из силикатного расплава с низким содержанием воды (3 и 7 мас.% при 700 и 600 °C соответственно), либо без из недосыщенного альбитом водно-силикатного флюида, содержащего 12 и 19 мас.% H_2O при 500 и 400 °C соответственно.

Анализ изобарического сечения при давлении около 5 кбар в системе альбит–дисиликат–вода показывает, что оно пересекает критическую кривую трехкомпонентной системы, начинающуюся в критической точке G = L + S (альбит) (Qab) и продолжающуюся до пересечения с солидусом системы альбит–вода (G + L + S (альбит)) в верхней критической точке этой бинарной системы.

Важной особенностью изобарического сечения при 5 кбар, на которую хотелось бы обратить внимание, является высокое содержание воды в водно-силикатной субкритической

жидкости и в водно-силикатном флюиде, которые сосуществуют с альбитом или обеими кристаллическими фазами. В таблице 1.1 приведены результаты пересчета данных по составам жидких и флюидных фаз из работы (Mustart, 1972). Видно, что мольное отношение SiO_2 / H_2O в составах водно-силикатных жидкостей, равновесных с альбитом, и водно-силикатного флюида, равновесного с альбитом и дисиликатом, варьируют вблизи 1 (0.8–1.5). Можно также заметить, что по содержанию воды и кремнезема состав флюида, равновесного с кристаллами дисиликата и альбита, близок к составам высокотемпературных водносиликатных жидкостей, равновесных с газом и альбитом.

Таблица 1.1. Составы жидких и флюидных фаз в равновесии с кристаллами в системе альбит–дисиликат–вода (пересчет данных Mustart, 1972, мас.%)

T, °C	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	H_2O	SiO_2/H_2O*	Равновесные фазы
	5 кбар					
700	26.9	5.2	64.8	3.0	6.5	Ab+Ds+L+V
600	26.6	4.4	62.1	7.0	2.7	Ab+Ds+L+V
700	13.7	13.1	58.2	15.0	1.2	Ab+L+V
600	16.7	8.7	53.5	21.0	0.8	Ab+L+V
500	26.4	3.0	58.6	12.0	1.5	Ab+Ds+F
400	24.9	2.3	53.8	19.0	0.8	Ab+Ds+F
	1.2 кбар					
600	26.4	4.7	62.4	6.5	2.9	Ab+Ds+L+V
500	26.3	3.4	59.3	11.0	1.6	Ab+Ds+L+V
400	25.2	2.5	54.8	17.5	0.9	Ab+Ds+L+V
600	20.9	7.2	57.9	14.0	1.2	Ab+L+V
500	22.8	4.4	54.8	18.0	0.9	Ab+L+V
400	21.8	2.9	49.3	26.0	0.6	Ab+L+V

Примечание: * - мольное отношение, Ab – альбит, Ds – дисиликат натрия, L – водно-силикатная жидкость, V – водная газовая фаза, F – водно-силикатный флюид.

Сопоставить растворимости воды, приведенные в (Mustart, 1972) с растворимостью воды в альбитовом расплаве при тех же T-P параметрах невозможно, так как при температурах ниже 700 °C и 5 кбар расплава в бинарной системе нет. Однако при температуре альбитового солидуса при 5 кбар (около 780 °C) максимальная растворимость воды в альбитовом расплаве составляет 10 мас.% (Кадик, Лебедев, 1968). При сопоставлении этого значения с содержанием воды в продуктах закалки водно-силикатных жидкостей из опытов (Mustart, 1972) становится очевидным, что добавление дисиликата к системе альбит–вода повышает растворимость воды в альбитовом расплаве. Величины растворимости при понижении температуры могут почти в два раза превосходить растворимость воды в расплаве бинарной системы, вплоть до того, что ее

количество становится сопоставимым с количеством главного сеткообразователя силикатных расплавов – кремнезема (табл. 1.1).

Эксперименты при давлении 1,2 кбар показали, что в этом изобарическом сечении отсутствуют критические явления. Следовательно, кристаллические фазы не могут сосуществовать с надкритическим флюидом. Поле составов, которые предполагают равновесие альбит+G+L, расширяется, а поле сосуществования ненасыщенных газа и жидкости сужается, оставаясь вблизи стороны дисиликат–вода. Это поле, в отличие от экспериментов при 5 кбар, не завершается критической точкой. В равновесии с альбитом газовая фаза будет представлена типичным водным раствором, в котором суммарное содержание силикатных компонентов увеличивается от 6 до 20,5 мас.% при снижении температуры в диапазоне 600–400 °С. Вторая фаза представляет собой водно-силикатную жидкость с содержанием воды, увеличивающимся в этом интервале температур от 14 до 26 мас.% (табл. 1.1). Данные, приведенные в табл. 1.1, также показывают, что в отличие от опытов при 5 кбар, продукты закалки жидкости, равновесной одновременно с кристаллами дисиликата натрия и альбита, содержат существенно больше воды 6,5–17,5 мас.% при уменьшении температуры. Молекулярное соотношение SiO_2 / H_2O жидкостей равновесных с альбитом и газом варьирует вблизи 1, изменяясь от 0,6 до 1,2. Следует отметить, что к этим значениям приближается отношение SiO_2 / H_2O в продуктах закалки жидкостей, равновесных дисиликатом и альбитом.

Сделанный выше анализ показывает, что в изобарическом сечении при 1,2 кбар сохраняется общий характер фазовых равновесий и усиливается тенденция к увеличению растворимости воды в силикатных жидкостях. Также как и при 5 кбар, в этом сечении отсутствуют равновесия типа L1 + L2 + G или L1 + L2 + S, которые бы свидетельствовали о переходе равновесий расслаивания из метастабильного состояния в стабильное, как из системы альбит–вода, так и из системы дисиликат–вода. Область гетерогенизации присутствует только в сечении при 5 кбар и представляет собой продолжение поверхности солидуса системы альбит–вода в область трехкомпонентных составов. Поэтому гетерогенизация ведет к обособлению существенно водного флюида и существенно силикатной жидкости. Увеличение щелочности системы ведет к обогащению водной фазы силикатной составляющей, а силикатной фазы – водой. Таким образом, в области составов, богатых водой и Na_2O при температурах около 550 °С, возможно сосуществование двух ненасыщенных жидкостей, аналогично верхней части трехфазовой кривой бинарной системы с солью 2 типа вблизи верхней критической точки Q.

При давлении 1,2 кбар критические явления становятся невозможными, и в системе могут сосуществовать только существенно-водная и водно-силикатная фазы.

Заключая анализ экспериментальных исследований Д. Мастарта (Mustart, 1972), можно сделать вывод, что в системах аналогичных системе альбит–дисиликат–вода при высоких температурах и давлениях гетерогенизация будет иметь характер соответствующий верхней части трехфазовой кривой бинарных систем 2 типа. Иными словами, будет происходить обособление существенно водной и существенно силикатных некристаллических фаз, между которыми возможны критические явления при повышении давления.

Другими примерами экспериментальных исследований в системах породообразующий силикат–щелочной силикат–вода является классическая работа О. Таттла (Таттл, 1961; Tuttle, Bowen, 1960), посвященная системе $KAlSi_3O_8$–SiO_2–K_2O–H_2O, и эксперименты (Bailey, Macdonald, 1969) в системе $NaAlSi_3O_8$–SiO_2–Na_2O–H_2O. Эти эксперименты проводились при давлении 1 кбар, то есть в области, где критические явления, вероятнее всего, отсутствуют. Обе работы продемонстрировали, что силикатная жидкость сохраняется в системе до достаточно низких температур – менее 400 °С. По мере понижения температуры эта жидкость обогащается щелочью и может быть в равновесии с силикатом (альбитом или ортоклазом) и кремнеземом (кварцем). В работе (Таттл, 1961) подчеркивается, что с понижением температуры кварц, кристаллизующийся из остаточного раствора-расплава, преобладает над ортоклазом, а количество остаточного расплава определяется, прежде всего, содержанием щелочи. Таким образом, при температурах около 400 °С фазовый состав системы: G + L + S1 + S2. Жидкость имеет силикатный состав, а температура ее солидуса опускается до температур, которые в понимании геологов рассматриваются в рамках гидротермальных процессов.

Из обзора публикаций, приведенного выше, видно, что в силикатных системах в присутствии щелочного флюида силикатные жидкости могут существовать до довольно низких температур. Флюидный режим кристаллизации в таких системах определяется тем, что равновесие типа расплав–пар–кристаллы верхней гетерогенной области распространяется в область трех и более компонентных составов и может существовать при температурах, приближающихся к критической точке воды. Можно было бы ожидать, что для определенных составов в таких системах критические явления становятся невозможными в условиях насыщения нелетучими компонентами. Об этом говорит непрерывное изменение состава силикатного расплава в сторону обогащения водой и щелочью в экспериментах (Таттл, 1961; Bailey, Macdonald, 1969). Однако достоверно отсутствие критической точки в этих работах доказано не было. В то же время в сходной (но менее кремнекислой) системе в работе (Mustart, 1972) показано, что критические явления могут наблюдаться в присутствии кристаллической фазы при температурах между 600 и 500 °С при давлении около 1 кбар. Несмотря на столь

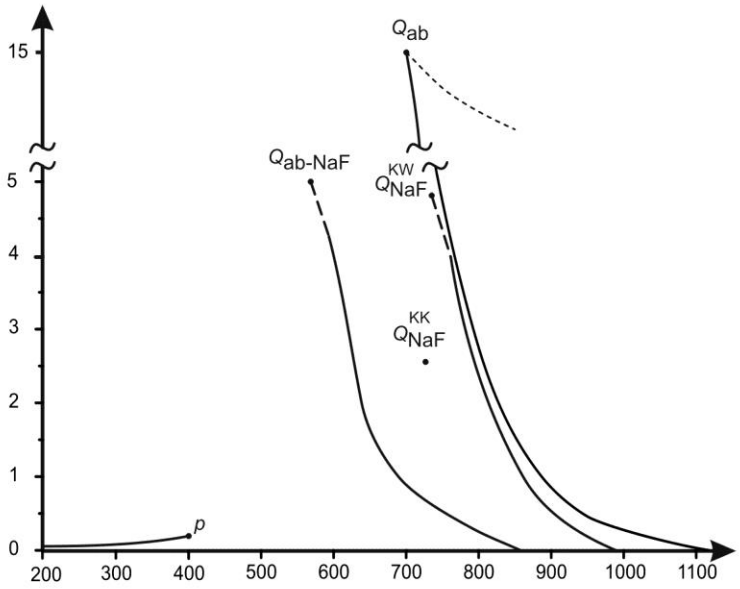
существенное понижение температуры кристаллизации силикатных жидкостей, других явлений гетерогенизации, говорящих о переходе метастабильных трехфазовых равновесий расслаивания, характерных для ограничивающих бинарных систем типа силикат–вода, в стабильное состояние в этих системах не установлено.

Системы силикат–NaF–H_2O

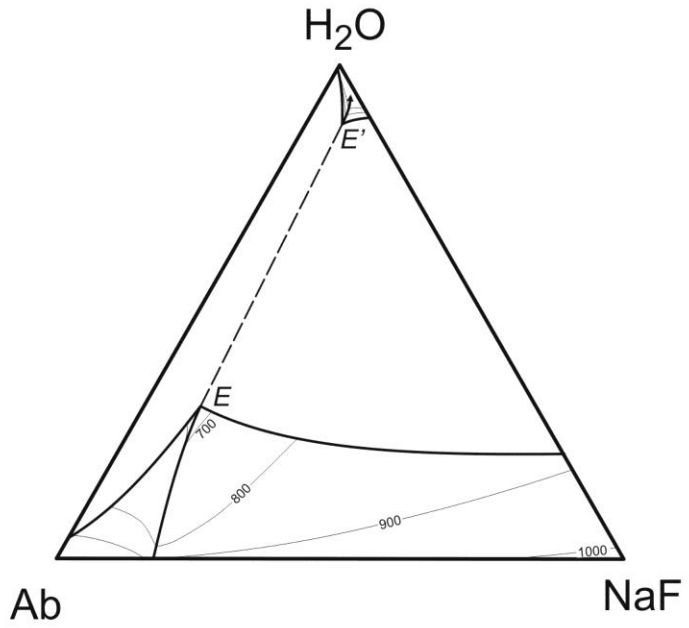
Системы силикат–NaF–H_2O представляют собой другой пример комбинации двух бинарных водных растворов, каждый из которых отвечает системам с солями 2 типа. Обе бинарные водные системы характеризуются наличием метастабильной области расслаивания насыщенных растворов (2d' по Валяшко, 2006, Valyashko, 2010). В этом отношении трехкомпонентная система силикат–NaF–H_2O является аналогом другой, рассмотренной выше SiO_2–NaF–H_2O. Термометрические исследования синтетических флюидных включений в кварце, выращенном в растворах этой системы, показало, что метастабильное расслаивание в них переходит в стабильное состояние (Котельникова, Котельников, 2004, 2008, 2011а, 2011б) и, таким образом, в ней реализуются три механизма гетерогенизации: высокотемпературный, отвечающий равновесиям G + L и L1 + L2 в присутствии кристаллической фазы, и два низкотемпературных – L1 + L2 в присутствии пара или кристаллического вещества и L + G в присутствии кристаллического вещества.

В качестве примера системы силикат–NaF–H_2O рассмотрим поведение составов, в которых силикат представлен альбитом. Детальные данные по фазовым превращениям в этой системе при температурах 650–875 °С и давлениях от 1 бар до 4 кбар приведены в работе (Koster van Groos, Wyllie, 1968). Особенности поведения пограничных водных бинарных смесей обсуждались выше. Безводное пограничное сечение представляет собой простую эвтектику. Таким образом, система не осложнена образованием промежуточных соединений и твердых растворов.

Положение линий ликвидуса и критических точек тройной и пограничных бинарных систем по данным (Koster van Groos, Wyllie, 1968; Котельникова, Котельников, 2002) приведено на рис. 1.14. Очевидны принципиальные расхождения относительно положения линии солидуса и верхней критической точки в системе NaF–H_2O в цитируемых работах. Авторы работы (Koster van Groos, Wyllie, 1968) приводят данные, предполагающие, что в системах, обогащенных NaF и H_2O, при температуре 650 °С и давлении 4 кбар возможно сосуществование пара и насыщенного NaF водного раствора. Эти результаты были получены на основании визуального наблюдения формы ампулы и фазового состава после закалки, и определения кристаллических фаз методом рентгеноструктурного анализа. Из этих данных



а



б

Рис. 1.14. Схема фазовых превращений в системе альбит-NaF-H_2O по (Koster van Groos, Wyllie, 1968; Котельникова, Котельников, 2002): а - P-T проекция главных гетерогенных равновесий, б - проекция солидуса фторидно-силикатных расплавов и составов водных растворов на треугольник составов, E - эвтектика фторидно-силикатных расплавов, E’ - эвтектика сосуществующих водных растворов. Точки QNaF нанесены по разным данным: KW по данным Koster van Groos, Wyllie, 1968, КК по данным Котельникова, Котельников, 2002.

следует, что фигуративная точка исследуемого состава располагается в гетерогенной области. Исходя из температуры и давления, можно заключить, что это верхняя гетерогенная область, лежащая по температуре выше точки Q и выше ликвидуса соответствующей изоплеты. Однако авторы данной работы обращают внимание на то, что определение фазового состава в продуктах закалки опытов обогащенных NaF представляет большую трудность из-за высокой скорости фазовых преобразований после закалки.

В работе (Котельникова, Котельников, 2002) положение критической точки оценивается по фазовому составу флюидных включений. Авторы полагают, что присутствие однотипных газово-жидких включений в кварце, выращенном при 700 °С и 2 кбар, означает, что вся система находилась в нижней надкритической области между точками *p* и Q. Повышение температуры до 750 °С привело к появлению сосуществующих включений малоплотного разбавленного водного раствора и водно-солевого расплава, что по мнению авторов, должно означать превышение температуры точки Q для системы $NaF–H_2O$. В более поздних работах (Котельникова, Котельников, 2004, 2008, 2011а, 2011б) авторы продемонстрировали, что практически во всем температурном интервале их экспериментов при давлении более 2000 бар водный флюид сосуществует с водно-силикатной жидкостью. Последнее может означать, что критическая точка для изученных изоплетных сечений располагается при значительно более низких температурах и давлениях, превышающих 2 кбар.

Приведенные рассуждения показывают, что ни одно из исследований не дает достаточных оснований для определения положения критической точки системы $NaF–H_2O$. По этой причине положение критической поверхности на рис. 1.14а не показано.

Рис. 1.14б представляет изобарически политермическое сечение системы альбит–NaF–H_2O для давления 1 кбар. На нем видно, что поверхность кристаллизации разорвана областью сосуществования гетерогенной смеси флюид(пар)–жидкость. В которой в роли флюида выступает водный раствор, а в роли жидкости – фторидно-силикатный или силикатно-фторидный, обогащенный водой расплав. Минимальной температуре существования расплава в данной системе соответствует точка E, в которой котектика Ab-NaF пересекается с областью сосуществования флюида (пара) и жидкости. При давлении 1 кбар эта температура составляет 688 °С. Так как в этой точке одновременно присутствуют 4 фазы (кристаллы альбита и NaF, пар и жидкость), она является нонвариантной для изобарических условий. Отсюда следует, что дальнейшая кристаллизация не будет продолжаться до тех пор, пока не будет израсходована вся оставшаяся жидкость. После расходования всей жидкости дальнейшая кристаллизация будет происходить из флюидной (паровой) фазы в области составов растворов, обогащенных H_2O

(точка E’, рис. 1.14б). Схема фазовых взаимоотношений, изображенная на рис. 1.14б показывает, что поле сосуществования насыщенной жидкости и флюида (пара) представляет собой объединение верхних гетерогенных областей для пограничных систем альбит–H_2O и NaF–H_2O. Несмотря на значительное снижение температур совместной кристаллизации обеих фаз, признаков проявления низкотемпературной несмесимости в этих экспериментах не обнаружено. Однако сами по себе результаты не отрицают ее возможности, так как обычно температуры области трехфазных областей расслаивания в бинарных системах находятся около температуры критической точки чистой воды 200–400 °С (Валяшко, 1990).

Исследование системы альбит–NaF–H_2O при давлении 4 кбар показало, что принципиально форма поверхностей в координатах T-X и набор фазовых превращений не меняется. Поле совместного сосуществования жидкости и флюида (пара) сокращается. Соответственно флюидная фаза обогащается нелетучими компонентами, а жидкая – водой. Так при 1 кбар максимальная растворимость воды во фторидно-силикатной жидкости составила около 30 мас.% H_2O, а при 4 кбар – менее 50, но более 30 мас.%. Тенденция к уменьшению разницы составов между флюидной (паровой) и жидкой фазами, говорит о приближении к критической поверхности трехкомпонентной системы.

Обобщая схемы на рис. 1.14 можно заключить, что при температурах 600–1000 °С и давлениях 1–4 кбар система альбит–NaF–H_2O сохраняет характер фазовых преобразований, типичных для бинарных систем с веществами 2 типа. Области гетерогенизации, присутствующие в пограничных бинарных системах между точками *p* и Q в трехкомпонентной системе, постепенно переходят одна в другую и пересекают поверхность совместной кристаллизации альбита и фторида натрия. Из этого следует, что поверхность совместной кристаллизации фаз нелетучих компонентов должна завершаться критической точкой L1 = L2 + S (альбит) + S (NaF) при давлениях превышающих 4 кбар.

Результаты исследований (Koster van Groos, Wyllie, 1968) не позволяют реконструировать поведение систем силикат–NaF–H_2O при параметрах гидротермальной кристаллизации. Результаты, представленные этими авторами, предполагают, что дальнейшая кристаллизация происходит из водных растворов. В то же время, некоторые оценки поведения таких систем можно сделать, опираясь на эксперименты (Котельникова, Котельников, 2011б). Эти исследования были проведены в системе, представляющей собой усложненную добавлением альбитового компонента систему SiO_2–NaF–H_2O. В опытах, проведенных при температуре 700 °С и давлениях 1, 2 и 3 кбар в области насыщения кварцем и альбитом, в кварце были получены включения, говорящие о том, что в системе присутствовал гомогенный флюид.

Микротермометрические исследования показали, что в этих экспериментах, в отличие от тех, которые были проведены без добавления альбитового компонента, не наблюдалось расслоения жидкости во включениях при температурах 200–400 °С. Исходя из этого, можно предположить, что в системе альбит–NaF–H_2O не происходит перехода низкотемпературного расслаивания из метастабильного состояния в стабильное.

Конечно, рассматривать совместно результаты экспериментов (Котельникова, Котельников, 2011б) и данные (Koster van Groos, Wyllie, 1968) трудно, так как сами системы сильно отличаются друг от друга по составу. Тем не менее, результаты (Котельникова, Котельников, 2011б) показывают, что даже добавление небольших количеств альбитового компонента приводит к изменению набора фазовых равновесий при температурах в районе критической точки воды. В частности, перестают проявляться явления стабильного расслаивания водного раствора, которые устойчиво наблюдались в системе SiO_2–NaF–H_2O.

Особое внимание уделяется также системам, содержащим полиминеральную ассоциацию и воду. Главными задачами подобных исследований является определение параметров равновесного сосуществования силикатного расплава и водного флюида, перераспределение вещества между расплавом и флюидом и определение последовательности образования породообразующих минералов при кристаллизации водонасыщенных магм.

Системы силикат–два летучих компонента

Интенсивное изучение поведения магматических систем, содержащих летучие компоненты, началось в 50–60-х годах XX в. Топология фазовых превращений силикатных систем, богатых летучими компонентами была детально рассмотрена в работе (Wyllie, Tuttle, 1960). Эти авторы исследовали общие закономерности поведения силикатных расплавов богатых H_2O, CO_2, HF, NH_3, HCl, SO_2 и P_2O_5. За исключением оксида фосфора, все эти соединения представляют собой газы, легко растворимые в жидкой и газообразной H_2O при высоких температурах и давлениях. Их добавление по-разному сказывается на P-T параметрах фазовых преобразований в трех и более компонентных системах. Так добавление CO_2 и NH_3 не снижает и может даже повысить температуру начала кристаллизации силикатных расплавов, и, соответственно, не может служить для значительного понижения P-T параметров поверхности кристаллизации в водно-силикатных системах (Wyllie, Tuttle, 1959; Wyllie, Tuttle, 1961). Добавление HF и HCl, напротив, значительно снижает температуру начала кристаллизации (Wyllie, Tuttle, 1961) и, как было показано более поздними работами (Глюк, Труфанова, 1977; Коваленко, 1979), значительно понижают P-T параметры поверхности кристаллизации в водно-силикатных системах самого разнообразного состава.

Таким образом, при реконструкции флюидного режима при кристаллизации богатых летучими магм следует обратить внимание на то, что последние могут входить в системы, как в виде компонентов, которые при P-T параметрах эндогенного минералообразования должны существовать в газообразном состоянии (H_2O, CO_2, HF, HCl, SO_2, S), так и в виде нелетучих или слаболетучих соединений (NaCl, NaF, Na_2CO_3 и т.п.).

Как видно из проведенного обзора, характер фазовых преобразований в системах типа силикат–вода определяется не только химизмом соответствующего летучего компонента, но и тем, в каком виде он вводится в систему. Важным обобщением является то, что введение летучих в различных формах может иметь как аддитивный, так и субтрактивный характер. В первом случае добавление одного соединения летучего элемента усиливает действие другого соединения этого же элемента, а во втором оказывает строго противоположное воздействие. Примером аддитивного характера может служить одновременное введение NaF и HF или NaCl и HCl. Субтрактивное действие оказывает одновременное введение CO_2 и Na_2CO_3.

1.3.3. Системы гранит–вода с добавлением солевых и других летучих компонентов

Предшествующий анализ бинарных и трехкомпонентных систем был направлен на то, чтобы определить какие наборы фазовых равновесий могут определять режим поведения летучих компонентов в силикатных магмах. В этом разделе мы рассмотрим результаты экспериментов в многокомпонентных системах, моделирующих фазовые превращения водосодержащих магм. Наиболее детальные экспериментальные исследования, позволяющие определить характер фазовых преобразований в силикатных магмах, богатых летучими компонентами, проведены на примере систем гранит–вода. Следует отметить, что в экспериментальных исследованиях под термином «гранит» понимаются разные по химизму составы. Это либо некий теоретический состав породы, состоящей из альбита, ортоклаза и кварца, который носит название «гаплогранит», либо реальный гранит из какого-то определенного места. По этой причине, результаты, полученные в подобных экспериментах, могут отличаться друг от друга при одинаковых T и P и наборе добавочных компонентов.

Последние экспериментальные исследования, посвященные этой системе, ставили перед собой, главным образом, два вопроса: 1) определение P-T параметров поверхности кристаллизации и 2) определение предела растворимости летучих компонентов в магмах. Такая постановка задач экспериментов определялась тем, что параметры поверхности кристаллизации, которая в петрологических работах носит название солидуса водонасыщенных расплавов, рассматриваются как параметры завершения собственно магматических процессов, и состав некристаллических фаз (флюида или пара) после их завершения должен определяться

растворимостью летучих в магме и силикатных минералах. Другой проблемой, которая появилась перед петрологами в начале XXI в., является определение границ смесимости силикатных расплавов и водных флюидов при высоких и сверхвысоких температурах и давлениях (Hack et al., 2007 и ссылки в ней).

Для настоящего исследования наиболее важными являются вопросы, связанные с взаимной смесимостью силикатных расплавов и водных флюидов при температурах и давлениях, характерных для процессов кристаллизации гранитных магм. Опираясь на заключения, сделанные в предыдущих разделах данной главы, можно отметить, что сведение поведения летучих компонентов только к отделению водных флюидов следует считать упрощением. Возможность ликвации водно-солевых растворов, а также возможность перехода метастабильного расслаивания в стабильное состояние значительно усложняют модель эволюции силикатных расплавов, обогащенных летучими компонентами. Возможность трансформации фазовых превращений системы силикат–вода, при усложнении компонентного состава, из набора, характерного для систем с веществами 2 типа, в набор, характерный для систем 1 типа, вновь ставит вопрос о непрерывном преобразовании силикатного расплава в водный раствор при высоких температурах и умеренных – низких давлениях.

1.3.3.1. Системы гранит–вода с добавлением HF и HCl

Исследование систем с добавлением HF и HCl представлено в работах большого количества авторов, как в России, так и за рубежом. За начало систематического исследования этой системы, по-видимому, следует принять работы П. Уайли и О. Таттла (Wyllie, Tuttle, 1961, 1964). В последней работе авторы, прежде чем начать рассмотрение результатов эксперимента, упоминают о том, что как альбит–вода с добавками второго летучего, так и гранит–вода не являются истинно трехкомпонентными системами. По этой причине они ограничиваются только систематическим изучением температур начала плавления силикатных компонентов.

В работе (Wyllie, Tuttle, 1964) рассматривается влияние добавления HF и HCl к системе гранит–вода. Они отмечают, что добавление фтороводорода значительно понижает температуру солидуса, которая при давлении 2,75 кбар и добавлении водного раствора с 5 мас.% HF составила 603 °C. Эта температура оказалась на 60 °C ниже температуры солидуса в системе гранит–вода при этом же давлении. Напротив, добавление HCl привело к повышению температуры начала плавления гранита на 20 °C (883 °C) по сравнению с водной системой. Эти данные не согласуются с результатами аналогичного экспериментального исследования при 1 кбар, проведенного позднее (Глюк, Труфанова, 1977). Добавление HF, аналогично исследованиям Уайли и Таттла (Wyllie, Tuttle, 1964), приводит к снижению температуры начала

плавления гранита, но до более низких температур (575 °С) при содержании фтора 1,5 мас. %. Аналогичное снижение температуры начала плавления было получено в более поздних экспериментах Н. И. Коваленко, где в качестве шихты были использованы составы гранита и онгонита (Коваленко, 1979). Дальнейшее увеличение содержания HF более 2 мас.% в системе вызывает повышение температуры солидуса до 690 °С при добавлении около 4 мас.% F. Таким образом, полученные значения включают температуру, полученную Уайли и Таттлом при 2,75 кбар и при близком содержании F. Однако выявить закономерности из сопоставления этих данных достаточно сложно.

Несколько более детальное рассмотрение фазовых превращений в системе гранит – вода с добавлением HF мы находим в работе (Глюк, Анфилогов, 1973а). В отличие от работы (Глюк, Труфанова, 1977) в ней приведен более широкий спектр составов для того же изобарического среза в 1 кбар. Добавление HF привело к снижению солидуса только до 640 °С при содержании фтора в системе 1,5–1,8 мас.%, а дальнейшее повышение концентрации фтора повлекло, аналогично экспериментам (Глюк, Труфанова, 1977), повышение температуры до 690 °С при 6,5 мас.% F. Концентрации F от 6,5 до 10 мас.% уже не влияют на изменение температуры солидуса. При концентрации фтора в системе, превышающей 10 мас.%, единственной некристаллической фазой является водно-фторидный флюид.

Общей чертой экспериментов (Глюк, Анфилогов, 1973а; Глюк, Труфанова, 1977) является обнаружение трехфазной несмесимости L1+L2+G при температурах, превышающих ликвидус системы (810-815 °С). Ликвация наступает при содержании фтора 1,5–2,0 мас.% и данные обоих исследований здесь вполне согласуются. Данных по составу несиликатной жидкости, участвующей в этом равновесии, не приводится ни в одной из цитируемых работ. Д. С. Глюк и В. Н. Анфилогов подчеркивают, что поле трехфазной несмесимости ограничивается концентрациями фтора в системе от 1,5–2 до 10,5–11 мас.% и температура его вершины (критической точки) превышает 820 °С (Глюк, Анфилогов, 1973а).

Необычное поведение солидуса при увеличении количества HF в системе объясняется тем, что система гранит–вода–HF не является трехкомпонентной. В процессе эксперимента происходит реакция HF с силикатами с образованием новых соединений – топаза, фторидов и алюмофторидов щелочных металлов, фторзамещенного оксида кремния. Фактически, появление расплава фиксирует не плавление гранита в присутствии двух летучих компонентов, как это рассматривалось в работе (Wyllie, Tuttle, 1961), а плавление продуктов реакции водно-фтороводородного флюида с силикатами гранитной шихты. При этом образование фторидов и алюмофторидов щелочных металлов будет способствовать тенденции снижения температуры

солидуса, а образование фторсодержащих силикатов – ее повышению (Глюк, Анфилогов, 1973а). Образование фторидов Na и K будет способствовать развитию фазовых переходов, характерных для бинарных водных систем с их участием. Если для системы $KF–H_2O$ характерны фазовые превращения, аналогичные $NaCl–H_2O$ (KF – соль 1 типа), то для $NaF–H_2O$ будут реализовываться превращения, подразумевающие наличие метастабильного расслаивания (NaF – соль 2 типа) (Валяшко, 1990; Равич, Валяшко, 1965). В многокомпонентной системе, каковой является система гранит–вода, образование NaF может привести к проявлению стабильного расслаивания в насыщенных и ненасыщенных растворах (расплавах), что будет рассмотрено ниже.

Результаты экспериментов с добавлением HCl, представленные в (Глюк, Труфанова, 1977), не согласуются с полученными ранее данными Уайли и Таттла (Wyllie, Tuttle, 1964). По данным (Глюк, Труфанова, 1977) плавление гранита в этих экспериментах начинается при 620–640 °C, что существенно ниже температуры, полученной П. Уайли и О. Таттлом (Wyllie, Tuttle, 1964) при 2,75 кбар. Причины такого расхождения не очень понятны, особенно если принять во внимание результаты экспериментов П. Уайли и О. Таттла в системе альбит–H_2O с добавлением HCl (Wyllie, Tuttle, 1964). В них добавление 2,5 мас.% HCl привело к снижению температуры начала плавления альбита до 708 °C, что на 100 °C ниже чем в системе альбит–вода. Добавление других компонентов в гранитной шихте и более высокое давление, чем в экспериментах (Глюк, Труфанова, 1977), должно было бы привести к еще большему понижению температуры. Для объяснения столь существенного расхождения можно привлечь тот факт, что при нагреве шихты она вступает в реакцию с образованием новых соединений (Wyllie, Tuttle, 1964). Авторы процитированной работы особо отмечают, что в продуктах экспериментов с HCl присутствует большое количество NaCl, являющегося продуктом реакции водного раствора с альбитом. Хлорид натрия плохо растворяется в силикатном расплаве (Рябчиков, 1975) и в значительной степени удаляется из него флюидной фазой. Так как эксперименты проводились в водонасыщенной системе, можно предположить, что значительная часть хлора удалялась в паровую фазу в виде новообразованных летучих соединений на начальных стадиях эксперимента и не влияла на последующее плавление гранита. Вероятно, степень протекания таких реакций увеличивалась с увеличением количества добавляемого HCl, что приводило к еще большему обеднению образующегося расплава хлором. Нельзя также исключать и то, что в рассматриваемых экспериментах использовались составы реальных гранитов, которые могли значительно отличаться друг от друга и тем самым

определять различных характер протекания реакций между шихтой и водным раствором соляной кислоты.

1.3.3.2. Системы гранит–вода с добавлением хлоридов

Наиболее детально исследованным представителем таких систем является система гранит–H_2O с добавлением NaCl и KCl. Так как эти два солевых компонента считаются главными минерализаторами постмагматических водных растворов, системы с их участием изучались не только в связи с определением характера фазовых равновесий (Рябчиков, 1975; Глюк, Труфанова, 1977), но и для установления особенностей перераспределения вещества между силикатными расплавами и водно-солевыми флюидами и расплавами (Kilinik, Burnham, 1972; Малинин и др., 1989; Sinohara, 1989; Webster, 1992а, 1992б; Lowenstern, 1994; Чевычелов, Чевычелова, 2002; Чевычелов, Сук, 2003; Чевычелов и др., 2008).

В работе (Рябчиков, 1975) приводятся предварительные данные по температурам начала плавления в системе гранит–NaCl–H_2O, свидетельствующие о том, что добавление небольших количеств хлорида натрия в систему заметно повышает температуру солидуса гранита, однако автор сомневается в том, что время выдержки эксперимента было достаточным для достижения равновесия. Результаты экспериментов (Глюк, Труфанова, 1977) позволяют считать, что добавление хлоридов щелочных металлов в различной степени понижает температуру солидуса гранита. Наименее выраженным этот эффект выглядит при добавлении хлорида Na. Температура солидуса снижается с 750 до 720 °C и мало изменяется при дальнейшем увеличении концентрации NaCl. Добавление LiCl и KCl оказывают большее действие, понижая температуру до 450 и 500 °C соответственно. Следует отметить, что для всех щелочно-хлоридных экспериментов авторы указывают, что в субсолидусных условиях помимо диагностированных кристаллических фаз присутствуют недиагностированные. Последние могут являться результатом реакции хлоридного флюида с силикатами. К примерам таких минералов относятся цеолиты, которые были предположены в экспериментах Уайли и Таттла (Wyllie, Tuttle, 1964), и минералы, состав которых отвечает скаполиту (Koster van Groos, Wyllie, 1969). Таким образом, большая разница в том, какое влияние оказывает добавление NaCl на характер плавления в системе гранит–вода, подобно добавлению HCl, может определяться различными факторами, связанными с образованием продуктов реакции между водно-хлоридным флюидом и силикатами. Однако следует признать, что одинаковые по отношению к понижению/повышению температуры солидуса результаты экспериментов (Глюк, Труфанова, 1977) позволяют полагать, что добавление хлоридов в любом случае должно снижать его P-T параметры.

Величины концентраций хлоридов, в частности хлорида Na, в исходной системе в экспериментах (Глюк, Труфанова, 1977), по-видимому, были недостаточны для появления среди фаз водно-солевого расплава. Эксперименты (Sinohara, 1989; Webster, 1992а, 1992б; Lowenstern, 1994) и некоторые последующие показали, что при высоких концентрациях хлора и невысоких содержаниях воды возникают явления ликвации водно-солевого и силикатного расплавов при надсолидусных температурах. Появление этого расплава, по-видимому, является результатом проявления несмесимости в безводных хлоридно-силикатных системах, таких как, например, альбит–NaCl (Koster van Groos, Wyllie, 1969; Рябчиков, 1975). Анализируя данные И. Д. Рябчикова (Рябчиков, 1975), можно сделать вывод, что далеко не все расплавленные силикаты проявляют столь выраженную тенденцию к ликвации при добавлении хлоридов. Так область несмесимости сужается по составу в системах, содержащих щелочной силикат, и, вероятно, не проявлена или проявлена в значительно меньшей степени в системе диопсид–NaCl–H_2O. Таким образом, появление водно-хлоридного расплава, как и растворимость хлоридов в силикатных расплавах, зависит от состава последних, что отмечено в работах В. Ю. Чевычелова (Чевычелов, Чевычелова, 2002; Чевычелов, Сук, 2003).

1.3.3.3. Системы гранит–вода с добавлением фторидов

Изучение влияния фтора на процессы плавления и кристаллизации гранитных магм началось с работ Уайли и Таттла (Wyllie, Tuttle, 1961). Однако в них добавление фтора производилось в виде водных растворов плавиковой кислоты. Растворимость HF в воде подобна растворимости газа. Таким же образом можно объяснить растворимость HF в силикатном расплаве. Однако введение фтора в систему в виде соли должно вызвать отличия, определяемые характером растворимости соли в воде и в силикатном расплаве. Ранее уже говорилось, что многие фториды щелочных металлов, в частности, имеющие большое петрологическое значение NaF и LiF, являются солями второго типа, и их растворимость при температурах ниже критической точки воды относительно невелика. Фторид калия, напротив, является солью первого типа и в водных растворах ведет себя подобно NaCl. Таким образом, можно ожидать, что различные фториды будут оказывать различное влияние на набор и последовательность фазовых превращений в системе гранит–фторид–вода.

Ранее уже рассматривалась система альбит–NaF–H_2O по данным (Koster van Groos, Wyllie, 1968), где было показано, что добавление фторида натрия к водно-альбитовой системе не приводит к изменению набора фазовых переходов, который наблюдается в пограничных бинарных системах.

Влияние добавления фторидов на характер плавления и кристаллизации в системе гранит–вода при давлении 1 кбар и насыщении водой рассмотрено в работах (Анфилогов и др., 1973; Глюк, Труфанова, 1977; Глюк и др., 1980; Труфанова, Глюк, 1986). В работе (Глюк, Труфанова, 1977) приводится сопоставление фазовых превращений, которые претерпевает система гранит-вода при добавлении различных солей, кислот и оснований. Авторы подчеркивают, что добавление фторидов щелочных металлов во всех случаях приводит к резкому снижению температур ликвидуса и солидуса. Наименьшее влияние оказывает добавление LiF, где температура солидуса системы понижается до 640 °C при добавлении 0,5 мас.% Li (около 2 мас.% соли). Добавление NaF приводит к аналогичному результату, но температура солидуса снижается до 590 °C при добавлении 0,6 мас.% Na (около 1 мас.% NaF). Дальнейшее повышение концентрации фторидов Li и Na не снижает в большей степени температуру ликвидуса, его линия в координатах T-C_F выполаживается.

В отличие от фторидов Li и Na, добавка фторида K приводит к более сильному понижению температуры ликвидуса. Добавление около 2 мас.% K (около 3 мас.% KF) вызывает снижение температуры равновесия L+G+S до 400 °C. Авторы отмечают, что дальнейшее повышение содержания KF также приводит к выполаживанию ликвидуса, однако исходя из рисунка, приведенного в работе (Глюк, Труфанова, 1977), оно менее выражено, чем в системах с NaF и LiF. Более того, экстраполируя данные этой статьи, можно предположить, что дальнейшее добавление KF приведет к понижению ликвидуса до температур ниже 400 °C.

Интересной особенностью фазовых диаграмм систем гранит–вода с добавлением фторидов (Анфилогов и др., 1973; Глюк, Труфанова, 1977; Глюк и др., 1980) является наличие ликвации в надликвидусных условиях. Параметры этой области для системы гранит–NaF–H_2O при давлении 1 кбар детально рассмотрены в (Анфилогов и др., 1973). В этой работе показано, что ликвация наступает при температуре 590 °C, если в шихте присутствует 4,4–6 мас.% NaF (около 0,5 мас.% F в системе). Важной особенностью является то, что перед этим при температуре 580 °C появляется фторидный расплав в равновесии с водным флюидом. Авторы не приводят данных по составам расплавов, но утверждают, что один из них силикатный, а второй – фторидно-натриевый. Исходя из данных, приведенных в работе (Анфилогов и др., 1973), можно заключить, что растворимость фторида натрия в гранитном расплаве в условиях экспериментов не превышала 6 мас.%. Растворимость же силикатных компонентов во фторидном расплаве составляла не более 1 мас.%. Эти результаты не согласуются с результатами экспериментов в системе альбит–NaF–H_2O (Koster van Groos, Wyllie, 1968), в которых явления стабильного расслаивания силикатного расплава на силикатную и фторидную

жидкости не наблюдалось (см. рис. 1.14). Авторы (Анфилогов и др., 1973) считают, что это обусловлено тем, что в работе (Koster van Groos, Wyllie, 1968) диагностика фаз проводилась методом рентгеноструктурного анализа, чувствительность которого недостаточна, чтобы зафиксировать появление малого количества той или иной фазы. По этой причине в работе (Анфилогов и др., 1973) предпочтение отдавалось визуально-микроскопическому наблюдению фаз с контролем рентгеноструктурным методом. Тем не менее, такое объяснение нельзя считать удовлетворительным. В методической части работы (Koster van Groos, Wyllie, 1968) указывается, что фазовый состав продуктов эксперимента определялся визуально-микроскопически по внешнему виду ампулы после закалки (наличие или отсутствие флюидной фазы), по физическим характеристикам образца, извлеченного из ампулы, по результатам петрографического исследования фаз и структур фрагментов раздробленного образца в иммерсионной жидкости и по порошковым рентгенограммам образца (стр. 52, Koster van Groos, Wyllie, 1968). В экспериментах, где содержание NaF превышало 6 мас.% на вал системы, не обнаружить продукты ликвации визуально было просто невозможно.

Сопоставляя данные по системе альбит–NaF–H_2O (Koster van Groos, 1968) и гранит–NaF–H_2O (Анфилогов и др., 1973), следует признать, что эти две системы не являются аналогами. Температура ликвидуса в системе гранит–NaF–H_2O (580 °C) существенно ниже таковой для системы альбит–NaF–H_2O (688 °C). Более того, рассматривая эту систему выше (см. раздел «Системы силикат–NaF–H_2O»), подчеркивалось, что существует разногласие относительно наличия или отсутствия стабильной ликвации в сухой системе силикат–NaF. По данным (Koster van Groos, Wyllie, 1968) в сухой бинарной системе альбит–NaF такая ликвация отсутствует. Однако, длинный пологий участок двухфазной поверхности кристаллизации S (NaF) + L, где растворимость резко возрастает в узком диапазоне температур, предполагает, что такая несмесимость может иметь метастабильный характер при температурах области насыщения фторидом натрия (860–910 °C при 1 кбар). О проявлении ликвации в области составов, обогащенных NaF в сухой системе нефелин–NaF и альбит–NaF при температурах существенно выше ликвидуса системы альбит–NaF при 1 кбар говорится в работе (Брагина, Анфилогов, 1980). Эти исследования были проведены в открытых тиглях. Авторы отмечают небинарность системы альбит–NaF при условиях эксперимента и появление продуктов реакции в виде щелочных силикатов – нефелина, метасиликата Na и дисиликата Na. Ни одна из этих фаз не была обнаружена в работе (Koster van Groos, Wyllie, 1968), что подтверждает предположение авторов работы (Брагина, Анфилогов, 1980) относительно того, что увеличение давления предотвращает образование продуктов реакции и превращает систему в бинарную. Таким

образом, следует признать, что в бинарной системе альбит–NaF несмесимость является метастабильной и ее переход в стабильное состояние может быть вызван увеличением количества компонентов в системе. Особенно тех, которые снижают температуру ликвидуса. Отсюда следует, что проявление ликвации в системе гранит–NaF–H_2O, наблюдаемое в экспериментах (Анфилогов и др., 1973; Глюк, Труфанова, 1977; Глюк и др., 1980), можно интерпретировать как переход метастабильного расслаивания в системе альбит–NaF в стабильное состояние при усложнении состава системы.

Трехфазное расслаивание L1 + L2 + G в системе гранит–вода с добавками LiF подробно рассмотрено в работе (Глюк и др., 1980). Эти результаты легко сопоставимы с данными (Анфилогов и др., 1973, Глюк, Труфанова, 1977), так как использованы одинаковые методики эксперимента и исходные составы загрузок. Расслаивание наблюдается при температурах выше 625–640 °С и концентрация фтора выше 0,7 мас.%, но аналогично системе с NaF перед этим в равновесии с водным флюидом при 600 °С авторы фиксируют появление фазы фторидного расплава. Диагностика фторидного расплава условна и опирается на резкое изменение морфологии кристаллов LiF в экспериментах ниже и выше 600 °С. Однако с нашей точки зрения, укрупнение и взаимное прорастание кристаллов LiF можно объяснить не только формированием фторидного расплава и его раскристаллизацией, но и перекристаллизацией LiF за счет резкого увеличения его растворимости в воде при температурах близких к верхней критической точке Q бинарной системы LiF–H_2O. В интервале 625–780 °С фторидный и силикатный расплавы сосуществуют с водным флюидом и кристаллическими фазами. Плавление последних кристаллических фаз (кварца и лепидолита) происходит при температурах 780–730 °С в зависимости от содержания F в системе. Выше этих температур оба расплава сосуществуют только с водным флюидом, то есть реализуется трехфазовое равновесие L1 + L2 + G. Данные (Глюк, Труфанова, 1977) согласуются в целом с теми, которые приведены в (Глюк и др., 1980) по характеру фазовых превращений и температурам фазовых переходов.

Выше уже упоминалось, что добавление KF приводит сильному снижению температуры солидуса, которая опускается, вероятно, ниже 400 °С при высоких содержаниях соли. Расслоение фиксируется в системе с содержанием F 1 мас.% уже при 400 °С, которые являются нижним температурным пределом экспериментов в работе (Глюк, Анфилогов, 1973б; Глюк, Труфанова, 1977).

Приведенный выше анализ опубликованных данных показывает, что добавление уже небольших количеств любых соединений фтора к системе гранит–вода неизбежно приводит к проявлению ликвации на силикатный и фторидный расплавы в присутствии водного флюида.

Ликвация происходит и тогда, когда фтор добавляется в виде комбинации фторидов и алюмофторидов щелочных металлов, как это было показано в экспериментах (Граменицкий, Щекина, 1993; Девятова и др., 2007; Алферьева и др., 2011). Характерной особенностью является то, что максимальная растворимость фтора в силикатных расплавах оказывается невысока, и не превышает 2–3 мас.%, что вполне соответствует максимальным его содержаниям в природных высокофтористых расплавах (Наумов и др., 1998; Владимиров и др., 1998; Кузнецов и др., 2004; Перетяжко, Савина, 2010а; Соколова и др., 2011, Смирнов и др., 2014 и др.). Ликвационные явления наблюдались как в экспериментах с большим избытком воды (Глюк, Анфилогов, 1973а, 1973б; Анфилогов и др., 1973; Глюк, Труфанова, 1977; Глюк и др., 1980), так и в случае, когда содержание воды в эксперименте не превышало 7 мас.% (Граменицкий, Щекина, 1993; Девятова и др., 2007; Алферьева и др., 2011). Сопоставляя эти данные, можно заключить, что силикатно-солевая (фторидная) несмесимость является стабильной и ее проявление в водно-гранитных экспериментах обусловлено распространением метастабильных явлений несмесимости в безводных фторидно-силикатных системах и переходом их в стабильное состояние при добавлении воды и других компонентов гранитов.

1.3.3.4. Системы гранит–вода с добавлением щелочей и щелочных силикатов

Влияние добавления чистых щелочей и щелочных силикатов к водно-гранитным системам на характер фазовых превращений и поведения летучих компонентов изучено в меньшей степени, чем аналогичные системы с добавлением хлоридов, фторидов и кислот. Результаты экспериментальных исследований представлены в работах (Глюк, Труфанова, 1977; Труфанова, Глюк, 1986). Системы с добавлением щелочных силикатов были изучены В.Н. Анфилоговым с соавторами (Анфилогов и др., 1972).

Добавление щелочей (LiOH, NaOH и KOH) приводит к понижению температуры солидуса гранита. Наиболее сильно этот эффект проявляется при добавлении едкого натра. По данным (Глюк, Труфанова, 1977) добавление менее 1 мас.% Na приводит к снижению температуры солидуса ниже 400 °С при давлении паров воды 1 кбар. Дальнейшее увеличение содержания Na еще сильнее понижает температуру начала плавления гранита. Добавление LiOH и KOH дает приблизительно одинаковый эффект. Температура солидуса понижается до 475 °С в первом случае и до 450 °С – во втором. Однако в отличие от действия едкого натра, дальнейшее увеличение концентрации гидроксидов лития и калия не приводит к более сильному понижению температуры, и солидус выполаживается.

Введение в систему гранит–вода щелочи в виде щелочного силиката можно рассматривать как добавление щелочи и избыточного по отношению к составу гранита SiO_2. Такие

эксперименты были рассмотрены ранее в разделе 1.3.2.4. В этих работах (Tuttle, Bowen, 1960; Таттл, 1961; Bailey, Macdonald, 1969) было зафиксировано очень сильное понижение температуры кристаллизации силикатной жидкости (< 400 °C) с постепенным обогащением ее щелочами, кремнеземом и водой. Иными словами, результаты этих экспериментов можно рассматривать как подтверждение реальности постепенного перехода по мере снижения температуры и дифференциации водосодержащей силикатной жидкости от состояния водно-силикатного расплава до силикатно-водного раствора.

Помимо сильного снижения температуры солидуса, экспериментами (Глюк, Труфанова, 1977) было установлено, что при определенном содержании щелочи в системах с добавлением LiOH и NaOH возникают явления расслаивания на две силикатных жидкости. Правда, сами авторы этот факт не обсуждают в своей работе.

Явление ликвации в системе гранит–силикат–вода рассмотрено В.Н. Анфилоговым с соавторами (Анфилогов и др., 1972). Опыты проводились при давлении паров воды 1 кбар и температурах 500–700 °C. Состав системы задавался добавлением к гаплогранитной шихте ($KAlSi_3O_8$–$NaAlSi_3O_8$–SiO_2) раствора метасиликата натрия Na_2SiO_3 в соотношении 1:10. Этими авторами во всем температурном диапазоне зафиксировано сосуществование двух силикатных жидкостей в присутствии водного флюида. Обе жидкости имеют силикатный состав. Главные отличия между ними заключаются в содержаниях воды. Одна из жидкостей является типичным силикатным расплавом, содержащим не более 14 мас.% H_2O. Содержание воды во второй жидкости оценивается 28–68 мас.%. В системе с LiOH расслаивание наблюдается в надсолидусной области уже при 0,5 мас.% Li по валу, а в системе с NaOH – при 2 мас.%. Добавление KOH не приводит к проявлению равновесий расслаивания.

1.3.3.5. Общие закономерности фазовых преобразований в системах типа гранит–вода с добавлением солей, кислот и щелочей

Рассмотрение теоретических и экспериментальных исследований позволяет сделать некоторые заключения относительно особенностей фазовых превращений, которые возможны при кристаллизации флюидонасыщенных гранитоидных магм.

Флюидный режим при кристаллизации будет в значительной степени зависеть как от того какие летучие растворены в магме, так и от того в какой форме каждый из них присутствует в расплаве. Главным летучим компонентом в гранитоидных магмах является вода. Кроме нее в эту же категорию компонентов должны входить углекислота и такие кислоты как HCl и HF. Однако в отличие от воды, все остальные летучие компоненты могут вступать в реакцию с

силикатами с образованием солей, о которых речь пойдет ниже. В этом случае они уже не будут играть ту же роль, какую бы играли, не вступая в реакцию.

Силикаты являются типичными нелетучими компонентами. Как правило, в рассматриваемых системах они являются наиболее тугоплавкими.

Кроме перечисленных в составах магм присутствует третья категория компонентов. Их можно представить как относительно тугоплавкие соли, у которых температуры плавления ниже, чем у большинства породообразующих силикатов, а упругость пара существенно выше. В силу того, что их добавки в большинстве случаев приводят к понижению температур плавления силикатов, они называются флюсующими. Состоят они, как правило, из щелочного или щелочноземельного элемента и другого летучего компонента (F, Cl, B) или содержат гидроксил. Таким образом, добавка флюсующих компонентов также определяет режим летучих при кристаллизации гранитных магм.

Поведение летучих компонентов при кристаллизации насыщенных ими силикатных расплавов определяется тремя типами фазовых превращений. Здесь следует оговориться, что в процессе магматической кристаллизации летучие входят в состав кристаллических и некристаллических фаз. Для целей данного исследования образование водосодержащих минералов, которое, несомненно, играет важную роль в поведении летучих, не представляет такого интереса, как образование различных некристаллических фаз. Это связано с тем, что последние играют важную роль в дальнейшем перераспределении вещества, имеющем место после завершения магматической кристаллизации. Далее мы будем рассматривать только некристаллические (газовые и жидкие) фазы, которые содержат летучие компоненты.

Поведение летучих компонентов, рассматриваемое в контексте изменения температуры, давления и состава сред минералообразования, в данной работе будет называться *флюидным режимом*.

Содержащие воду гранитные магмы представляют собой многокомпонентные системы, фазовые превращения в которых определяются характером фазовых превращений в более простых бинарных и трехкомпонентных системах, распространяющихся в область более сложных составов. Для простоты мы далее будем называть их пограничными, хотя это далеко не всегда так. Среди пограничных можно выделить водные и безводные системы. Различие этих систем, прежде всего, заключается в параметрах критических явлений. В безводных системах критические явления в том диапазоне температур и давлений, который описывает природные процессы кристаллизации гранитоидных магм, ограничиваются сближением составов двух несмешивающихся жидкостей, возникших в результате ликвации. Как было

показано выше в обзоре результатов экспериментальных исследований, в гранитных системах с добавлением солевых компонентов это, может быть, ликвация на силикатный и солевой расплавы. Ликвация представляет собой очень широко распространенное явление в безводных силикатных системах, даже если солевые (хлоридные, фторидные, карбонатные и пр.) компоненты в ней отсутствуют (Veksler, 2004). Продолжение этих равновесий в область составов, обогащенных летучими компонентами, будет определять их перераспределение между несмешивающимися жидкостями. Следует отметить, что расслаивания на две силикатные или силикатную и солевую жидкости, о которых идет речь, являются достаточно высокотемпературными равновесиями и при более низких температурах кристаллизации водонасыщенных гранитных магм могут просто не проявиться (Валяшко, Валяшко, 1972).

В пограничных водных системах поведение летучих, и прежде всего воды, зависит в значительной степени от того как растворяются в ней вещества, относящиеся к нелетучим компонентам. Критические явления в водных системах возможны при более низких температурах, чем в безводных. Они могут наблюдаться как в равновесиях расслоения с образованием двух жидкостей, так и равновесиях жидкость–газ (кипение и дегазация).

Характер критических явлений L1 = L2 в обогащенных водой силикатных системах может определяться как продолжением этих равновесий из безводных пограничных систем в область водных составов, так и их проявлением, обусловленным возможностью одновременного сосуществования двух водосодержащих жидкостей в многокомпонентной системе. Как уже говорилось ранее, в пограничных водных системах расслаивание на две несмешивающиеся жидкости может происходить как в насыщенных, так и в ненасыщенных растворах при температурах существенно ниже солидуса безводной смеси. Равновесие расслаивания (ликвации) может начинаться в насыщенных растворах, т. е. в присутствии кристаллической фазы, и продолжаться в область ненасыщенных растворов, т. е. в присутствии газовой фазы. В многокомпонентных системах равновесия двух жидкостей могут осуществляться в присутствии газовой (флюидной) и кристаллической фаз. В условиях высоких давлений составы и свойства обособившихся жидкостей постепенно сближаются, вплоть до критических явлений L1 = L2. При повышении температуры в одних случаях происходит также сближение составов и свойств обособившихся жидкостей, в результате чего область расслаивания закрывается критическими явлениями L1 = L2. В других случаях состав высококонцентрированной жидкости постепенно обогащается нелетучим компонентом, а низкоконцентрированной – летучим. С повышением температуры составы все больше различаются, и равновесие расслаивания постепенно переходит в равновесие L + G, которое при дальнейшем повышении температуры закрывается

критическими явлениями L = G. Из этого следует, что при понижении температуры в процессе кристаллизации равновесия расслаивания жидкости могут возникнуть двумя способами. Первый заключается в гетерогенизации гомогенной жидкой фазы. Второй подразумевает возникновение одной из жидкостей путем конденсации газовой (флюидной) фазы участвующей в гетерогенном равновесии L + G.

Второй тип поведения летучих компонентов характерен только для обогащенных летучими силикатных систем и заключается в выделении последних в виде собственной исключительно подвижной фазы. Название этой фазы обычно определяется либо ее составом, либо составом и фазовым состоянием главного летучего компонента при данных T и P. В тех случаях, когда хотят подчеркнуть, что эта фаза сосуществует с жидкостью и имеет сложный состав, обогащенный летучими компонентами, ее называют газом или паром. В тех случаях, когда хотят подчеркнуть тот факт, что главный летучий компонент находится в надкритическом состоянии, то его называют флюидом. Так как в данном исследовании рассматриваются системы, где главным летучим компонентом является вода, а P-T параметры, как правило, превышают параметры критической точки чистой воды, в дальнейшем водную фазу мы будем называть флюидом. В эволюции обогащенных летучими силикатных систем процесс обособления этой фазы называют кипением или дегазацией.

Помимо P-T параметров характер дегазации силикатных магм определяется как составом самой магмы, так и тем, в каком состоянии находятся другие компоненты, которые ранее мы отнесли к флюсующим. Система силикат–вода, равно как и многокомпонентные системы, в которых вода является единственным летучим, относятся к водным системам второго типа и характеризуются наличием критических явлений в области насыщения. В результате область равновесия L + G, оказывается разорванной поверхностью кристаллизации L + G + S на две части: верхнюю и нижнюю (рис 1.6). В таких системах дегазация происходит дважды: в верхней и нижней гетерогенных областях. В верхней гетерогенной области, лежащей выше водно-силикатного солидуса, дегазация происходит в присутствии силикатного расплава. Причем при низких содержаниях воды, дегазация наступает при завершении процесса кристаллизации, а при высоких еще до ее начала. В водно-силикатных системах отделяющийся при дегазации флюид имеет существенно водный состав, обедненный силикатными компонентами. В нижней гетерогенной области, лежащей ниже критической точки воды, происходит отделение водяного пара от водного раствора силикатов, т.е. процесс, называемый кипением. В многокомпонентных системах помимо воды в качестве летучего компонента присутствует углекислота. Поэтому процесс гетерогенизации водного флюида может начаться

не с кипения, а с разделения углекислотного и водного флюидов. Этот процесс также является дегазацией, только не магмы, а водного флюида.

В диапазоне температур между водно-силикатным солидусом и критической точкой воды кристаллизация силикатов происходит из существенно водной флюидной фазы. В зависимости от состава и давления в процессе минералообразования по плотности флюидная фаза может иметь состояние от газообразного до жидкообразного.

В силу того, что вода является главным летучим компонентом гранитных магм, еще с начала XX века петрологии считали, что описанные выше явления дегазации и кипения и определяют режим летучих компонентов гранито- и пегматитообразования (Niggli, 1920; Vogt, 1930; Ферсман, 1940, 1960). Однако учет влияния флюсующих компонентов (Wyllie, Tuttle, 1960, 1961, 1964; Koster van Groos, Wyllie, 1968; Рябчиков, 1975; Pichavant, 1983 и др.) и новые данные относительно фазовых превращений в водно-солевых системах (Валяшко, Валяшко, 1972; Валяшко, 1990) требует разработки новых моделей кристаллизации водонасыщенной гранитной магмы, в которых будут учтены явления расслаивания и постепенной трансформации магматического расплава в гидротермальный флюид.

Добавление флюсующих компонентов виде солей в водно-гранитные системы снижает параметры поверхности совместной кристаллизации и способно привести к объединению верхней и нижней гетерогенных областей в единую, где возможна кристаллизация одного или нескольких минералов в присутствии силикатного расплава и водного флюида. При этом произойдет объединение и верхней и нижней частей поверхности кристаллизации, где в равновесии с расплавом и флюидом находятся кристаллические фазы всех нелетучих компонентов. Эта поверхность станет аналогом поверхности кристаллизации в водно-солевых системах с солями 1 типа, где по мере снижения температуры наблюдается постепенный переход от водно-солевого расплава к насыщенному водному раствору. Такие варианты фазовых преобразований могут иметь место в системах обогащенных B_2O_3 (рис. 1.9), щелочами (Таттл, 1961; Bailey, Macdonald, 1969), вероятны в системах, содержащих NaF (рис. 1.12). Все перечисленные флюсующие компоненты накапливаются в процессе кристаллизации гранита в расплаве и достигают своих максимальных концентраций в остаточных очагах, из которых впоследствии формируются гранитные пегматиты.

Большинство бинарных систем силикат–вода характеризуются наличием метастабильного расслаивания насыщенных растворов, которое может перейти в стабильное состояние при добавлении веществ, снижающих температуры кристаллизации. К таким веществам относятся соли, содержащие в своем составе галогены, бор, щелочные металлы и халькофильные

элементы. В рассматриваемых водных системах равновесия метастабильного расслаивания имеют место при температурах вблизи критической точки воды. Таким образом, понижение температур силикатного солидуса до уровня 400–500 °C может привести к их переходу в стабильное состояние. Такой переход вполне возможен, если учесть результаты экспериментов (Таттл, 1961; Анфилогов и др., 1972; Глюк, Анфилогов, 1973а, 1973б; Глюк, Труфанова, 1977; Глюк и др., 1980; Труфанова, Глюк, 1986). Эксперименты (Котельникова, Котельников, 2004, 2008, 2010, 2011а,б) показали, что при добавлении NaF к системе SiO_2–H_2O расслаиванию подвергаются водные растворы. Эксперименты (Анфилогов и др., 1972; Veksler, 2004) предполагают, что подобное расслаивание может иметь место и в крайне низкотемпературных силикатных расплавах. Из этого следует, что в случае, когда последовательность фазовых преобразований предусматривает разрыв гетерогенной области на верхнюю и нижнюю части, расслаивание может осложнять как верхнюю гетерогенную область (рис. 1.15 2b’), предполагая сосуществование силикатного расплава, водного флюида и еще одной жидкости (солевой или силикатной), так и нижнюю (рис. 1.15 2b’’ и 2d’’), приводя к сосуществованию водных растворов с различной концентрацией и водяного пара. Как уже говорилось в обзоре, посвященном трехкомпонентным системам с расслаиванием, несмесимость может частично сохраняться и в метастабильном состоянии (рис. 1.15 2d’’). В тех случаях, когда система предусматривает критические явления в насыщенных растворах, т.е. критическая кривая разрывается кривой кристаллизации, равновесия расслаивания могут замыкаться критическими явлениями G = L и L1 = L2 (рис. 1.15 2b’ и 2b’’), если они являются стабильными в одной или нескольких пограничных водных системах. Если равновесия расслаивания имеют метастабильный характер в одной или нескольких пограничных системах, то, переходя полностью или частично в стабильную область в многокомпонентных системах, они могут постепенно переходить равновесие G + L. Последний вариант фазовых переходов играет важную роль в понимании процессов эволюции водонасыщенных систем. Если он реализуется в стабильном или метастабильном (рис. 1.15 2d’’) варианте, то при снижении температуры в процессе кристаллизации водный флюид в присутствии силикатного расплава будет конденсироваться в водно-солевую или водно-силикатную жидкость, которая может сосуществовать с низко концентрированным водным раствором (флюидом) и/или кристаллическими фазами. Этот характер фазовых превращений является антиподом постепенному переходу силикатного расплава в силикатно-водный флюид в процессе охлаждения, которому уделялось много внимания в экспериментальных работах, развивавших идеи П. Ниггли и Г. Фогта (Niggli, 1920; Vogt, 1926а, 1926б, 1926в, 1930). Его проявление означает, что в процессе охлаждения подвижная концентрированная флюидная фаза при

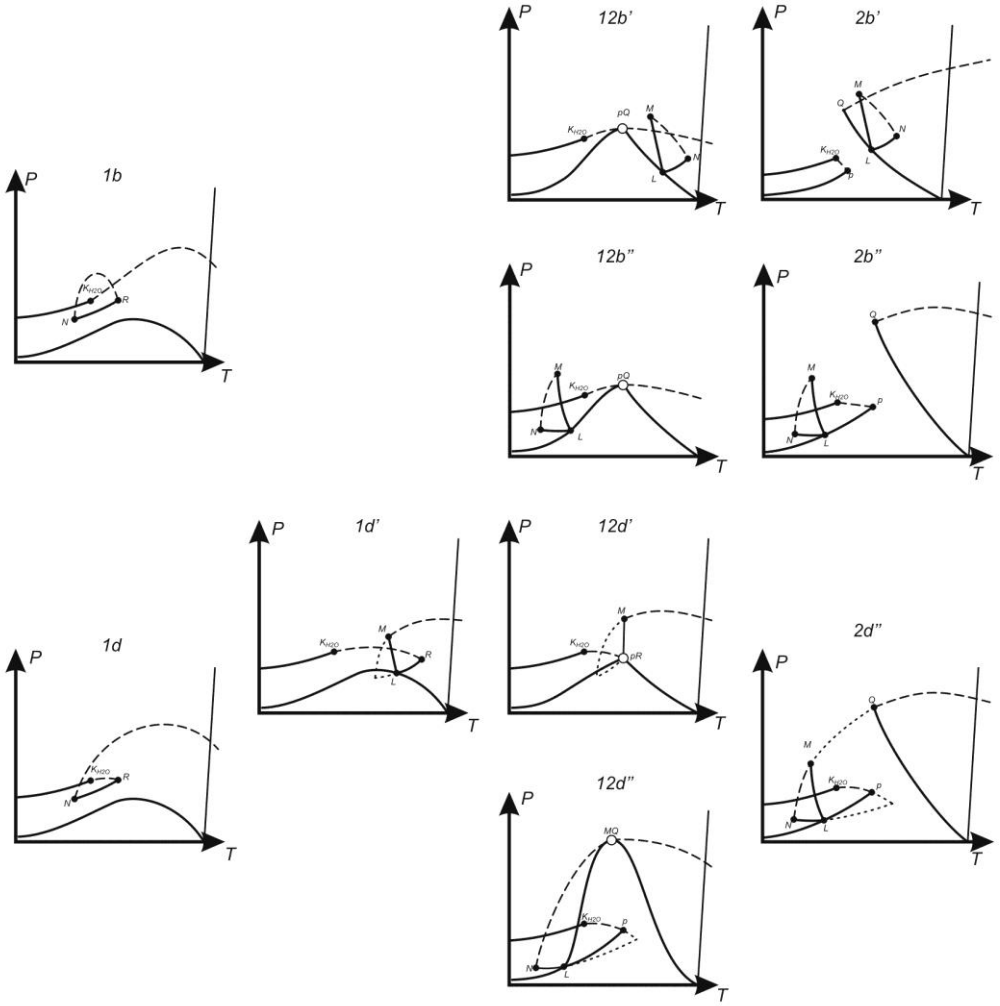


Рис. 1.15. Проявление расслаивания (ликвации) в многокомпонентных водно-солевых системах , являющихся результатом комбинирования бинарных водных растворов разных типов. Схемы приведены для квазибинарных сечений в соответствии с принципом непрерывной топологической трансформации по (Valyashko, 2010). Сплошные линии - стабильные равновесия кристаллизации, расслаивания и газово-жидкое равновесие для чистой воды. Длинный пунктир - стабильные участки критических кривых. Точечный пунктир - метастабильные участки критических кривых. Q, p - верхняя и нижняя критические точки в системах с солями 2 типа, M - критическая точка L1=L2+S стабильного расслаивания, N - критическая точка L1=L2+G стабильного расслаивания, L - равновесие L1+L2+S+G стабильного расслаивания, R - критическая точка G=L1+L2 стабильного расслаивания, pR - равновесие G=L1+L2+S стабильного расслаивания, MQ - равновесие L1=L2+G+S стабильного расслаивания.

высоких температурах и давлениях может расслаиваться на низко концентрированную и еще более высоко концентрированную. Роль этого явления и его проявления в процессах эволюции очагов гранитной или пегматитовой магмы будут обсуждаться в последующих главах.

Гораздо большее разнообразие фазовых превращений с участием расслаивания L1 + L2 + G (ликвации) будет наблюдаться в системах, где параметры верхней и нижней критических точек приближаются друг к другу. Крайним случаем этого явления будет соприкосновение верхних и нижних гетерогенных областей бинарной системы в точке pQ (L1 = L2 + G) (рис. 1.15 12b', 12b'', 12d', 12d''), которая в трехкомпонентной системе будет трикритической точкой NR (L1 = L2 = G) (см. например рис 1.9). Снижение параметров точки Q бинарных водных систем 2 типа вплоть до соприкосновения с нижней гетерогенной областью происходит при усложнении системы, особенно при добавлении флюсующих компонентов. Если для систем с разрывом поверхности кристаллизации переход расслаивания в равновесие L + G не характерен, то при соприкосновении верхних и нижних гетерогенных областей это явление становится возможным (Валяшко, 1990; Valyashko, 2010) (рис. 1.15 12d' и 12d'').

В тех системах, где кривая кристаллизации является непрерывной (аналог бинарных водных систем с солями 1 типа), гетерогенная область может быть осложнена явлениями расслаивания, захватывающими как поверхность кристаллизации (рис. 1.15 1d'), так полностью локализованными в области ненасыщенных растворов (для многокомпонентных систем – ненасыщенных одним или несколькими компонентами) (рис. 1.15 1b и 1d). При этом равновесия расслаивания также могут завершаться критическими явлениями или трансформироваться в равновесия L + G.

Ранее было показано, что все рассмотренные выше фазовые переходы могут реализоваться в рамках одной той же системы при изменении соотношения ее компонентов (рис. 1.10). Таким образом, учитывая многокомпонентность систем гранит-вода, обогащенных флюсующими компонентами, можно заключить, что все рассмотренные выше равновесия дегазации, кипения и ликвации могут быть проявлены в них при определенных соотношениях температуры, давления и валового состава.

1.4. Заключение к 1 главе

Миароловые пегматиты являются природной моделью эволюции гранитных магм, обогащенных летучими и флюсующими компонентами. В настоящее время нет определенной общепринятой модели их эволюции. Большинство исследователей признает, что образование

этого типа пегматитов начинается с кристаллизации силикатного расплава и на определенных этапах образование, по крайней мере, части парагенезисов происходит из отделившегося от него водного флюида. Признается значительная роль ликвации в процессах пегматитообразования. Некоторые исследователи полагают, что такая ликвация происходит в остаточных очагах и связывают с ней минералого-петрографическую гетерогенность крупных тел миароловых пегматитов. Другие признают, что ликвация может происходить в ходе становления пегматитовых тел. Наиболее дискуссионными остаются вопросы перехода от магматической кристаллизации к гидротермальной. В этой связи можно выделить несколько концептуальных моделей, развиваемых различными авторами:

1) магматическая кристаллизация завершается выделением флюидной фазы, дальнейшая кристаллизация происходит уже из нее в пневматолитовый этап, который переходит в гидротермальный при понижении температуры;

2) кристаллизация пегматитового расплава сопровождается его ликвацией и отделением от силикатного водно-силикатных или водно-солевых жидкостей в присутствии флюидной фазы. Дальнейшая роль этих расплавов и их проявление в пегматитовых парагенезисах остаются неясными;

3) образование всех комплексов пегматитов происходит из эволюционирующего силикатного расплава, который постепенно обогащается летучими и флюсующими компонентами вблизи фронта роста из-за невозможности их диффузионного оттока в объем остаточного расплава. Это снижает вязкость и температуру кристаллизации расплава в этом слое и обеспечивает быструю диффузию вещества к растущим кристаллам. Дальнейшая роль этого расплава и его проявлений в пегматитовых парагенезисах не ясна, но ведущая роль водного флюида в образовании крупных кристаллов отрицается или признается неопределенной;

4) среда пегматитообразования в телах миароловых пегматитов, имеющих интрузивное происхождение (эпигенетические пегматиты), является исходно гетерогенной. Флюидные пузыри образуются в остаточных очагах вызревания пегматитовых магм. Однако временное и генетическое соотношение процессов кристаллизации в пузырях и вне их не обсуждается.

Учет всей совокупности имеющихся экспериментальных данных и исследования природных объектов позволяет сделать следующие заключения, необходимые для дальнейшего рассмотрения материала.

Сложные по составу системы гранит-вода обладают целым рядом особенностей, которые следует учитывать при исследовании и моделировании флюидного режима гранитных магм.

Помимо P-T параметров флюидный режим при их кристаллизации будет в значительной степени зависеть как от того какие летучие растворены в магме, так и от того в какой форме каждый из них присутствует в расплаве. Исходя из последовательного анализа фазовых диаграмм, от бинарных до сложных многокомпонентных, в водных системах с веществами разной летучести можно предложить три варианта поведения летучих компонентов при кристаллизации гранитных магм:

1) высокотемпературная ликвация в надликвидусной области, обусловленная несмесимостью в силикатно-солевых системах;

2) дегазация расплава и выделение высокоподвижной летучей фазы – флюида;

3) низкотемпературное расслоение, обусловленное переходом метастабильных областей расслаивания некоторых водно-солевых систем в стабильное состояние. Следует отметить, что этот тип поведения летучих компонентов может быть сопряжен с объединением верхних и нижних участков критической кривой и кривой кристаллизации.

Все эти типы поведения летучих, которые и определяют флюидный режим, могут проявляться в пределах одной и той же многокомпонентной системы при различных количественных соотношениях ее компонентов.

В модельных системах силикат–вода с добавлением различных фторидов и хлоридов обнаруживаются явления ликвации, осложняющие верхнюю гетерогенную область за счет продолжения равновесий силикатно-солевой несмесимости из пограничных бинарных систем в область многокомпонентных составов. Для модельных систем с добавлением щелочей характерно расслаивание, проявляющееся уже при низких температурах и являющееся результатом перехода метастабильных равновесий расслаивания в пограничных системах в стабильное состояние. Проявление этого расслаивания также характерно для системы кварц–вода, с добавлением фторида натрия.

Добавление бора и щелочей сокращает область расслаивания, протягивающуюся из систем силикат–вода, и постепенно приводит к его выклиниванию при высоких содержаниях флюсующих добавок.

Проведенный анализ существующих моделей образования миароловых гранитных пегматитов и современных представлений о фазовых преобразованиях в многокомпонентных водных системах с веществами разной летучести показывают, что в ходе природных процессов эволюции водосодержащих гранитных магм в разных комбинациях возможны различные варианты образования фаз, состав которых определяется преобладанием летучих и флюсующих

компонентов – водных растворов и водно-солевых жидкостей. Эти варианты включают в себя явления дегазации (отделения флюидных фаз существенно водного или водно-углекислотного состава) и расслоения (фазовые преобразования, предусматривающие равновесия L1+L2). Для того чтобы понять, как эти явления соотносятся с эволюцией конкретных пегматитовых тел далее будут рассмотрены составы флюидов и расплавов, участвовавших в образовании миароловых гранитных пегматитов с борной и редкометалльной минерализацией и редкометалльных гранитов различных регионов.

Глава 2. Геохимия борсодержащих магматогенных флюидов

2.1. Введение

Современное учение о минералообразующих флюидах опирается на сформировавшееся в 70–80-х годах прошлого века представление о том, что главным анионным компонентом эндогенных водных растворов является Cl (Скиннер, 1982; Барнем, 1982). Это заключение вытекает из имевшихся в то время обширных данных о составе термальных вод областей активного вулканизма и магматизма, осадочных и нефтегазоносных бассейнов и флюидных включений в минералах гидротермальных парагенезисов. Признавалось, что и другие анионные компоненты, такие как бром, сульфат-ион, карбонат-ионы, производные сероводорода и аммиака, могут присутствовать в составах эндогенных минералообразующих растворов в значительных количествах. Однако классические модели эволюции водонасыщенных магматических очагов опираются, прежде всего, на исключительно хлоридный состав магматогенного флюида (Барнем, 1982). Экспериментальное исследование поведения рудных компонентов, особенно при их перераспределении между магмами и отделяющимися от них водными флюидами, также чаще всего опирается на тезис о том, что минерализация обеспечивается хлоридами, реже фторидами и карбонатами щелочных металлов (Holland, 1972; Candela, Holland, 1984; Bai, Koster van Groos, 1999).

Прогресс в области микроанализа флюидных включений, который связан в первую очередь с развитием методов рамановской спектроскопии (спектроскопии КР) и спектрометрии индуктивно-связанной плазмы с лазерной абляцией (LA-ICP-MS), привел к существенному расширению представлений о составе эндогенных флюидов. Имеются данные, которые показывают, что гидротермальное минералообразование происходит с участием не только хлоридных, но и сульфатных или сульфатно-карбонатных (Борисенко и др., 2011), карбонатных (Thomas et al., 2011), или фторидно-сульфатных (Рейф, Ишков, 2002) растворов. В данной главе будут представлены результаты исследования борнокислых флюидов, которые были открыты автором во включениях в минералах турмалиноносных пегматитов (Smirnov et al., 1999; Смирнов и др., 2000).

Бор в значительной степени элемент парадоксальный. Обладая низким порядковым номером и будучи неметаллом, он обладает низкой распространенностью. Среднее содержание бора в верхней и средней частях земной коры составляет 17 ppm и резко уменьшается в нижней части до 2 ppm (Leeman, Sisson, 1996; Rudnick, Gao, 2003). При этом процессы природного минералообразования приводят к концентрированию бора и формированию осадочных залежей и эндогенных скоплений, имеющих масштабы промышленных месторождений. Высокое сродство бора к кислороду и фтору приводит к тому, что главной формой существования бора в земной коре являются кислородные и в меньшей степени фтористые соединения. Видимо поэтому B^{3+} не может мигрировать в свободном состоянии, но участвует в образовании комплексных анионов $[BO_3]^{3-}$, ионов полиборных кислот, фторборат-ионов $[BF_4]^-$ и более сложных анионных форм. Таким образом, бор является типичным анионообразователем, что ставит его в один ряд с кремнием (Самсонов и др., 1960).

На сегодняшний день ММА зарегистрировано 245 минералов бора (в это число не включены борсодержащие разновидности и минералы, в которых бор является значимой, но второстепенной изоморфной примесью). Из этих минералов 151 относится к классу боратов, а среди оставшихся большинство составляют боро- и боратосиликаты. Большое количество минералов представляет собой сложные соли, содержащие анионные радикалы кремниевой, серной, угольной и борной кислот в разных сочетаниях. В подавляющем большинстве минералов бор входит в состав комплексного аниона. Три четверти минеральных видов боратов – это бораты щелочных и щелочноземельных элементов. Кроме металлов I и II групп в составах боратов и боросиликатов большое значение играют Fe и Mn. Наиболее крупные скопления борсодержащих минералов связаны с процессами галогенеза на поверхности Земли. Здесь возникают хемогенно-осадочные залежи боратов. В значительно меньшей степени бор концентрируется эндогенными процессами. Наиболее крупные его скопления возникают в пегматитах, грейзенах, скарнах и связанных с гранитоидами гидротермальных жилах. В отличие от галогенеза, эндогенные процессы приводят к возникновению парагенезисов, содержащих боро- и боратосиликаты, а бораты в этих ассоциациях играют резко подчиненную роль.

Не вызывает сомнений, что в эндогенных и экзогенных процессах борсодержащие флюиды принимают активное участие в образовании перечисленных минералов. В зонах активного вулканизма огромные массы бора выносятся на земную поверхность термальными водами и водяным паром, а затем рассеиваются в гидросфере либо концентрируются в осадочных породах, формируя многочисленные боратные месторождения.

Из экспериментальных работ следует, что высокие концентрации бора способствуют расширению области смесимости воды и бороалюмосиликатного расплава (Pichavant, 1987). Известно также, что в парогазовых эксгаляциях современных вулканов миграция бора осуществляется в виде растворенной борной кислоты. Результаты термодинамического моделирования, проведенного в работе (Юшков и др., 1988), позволяют предположить, что в бороносных термальных (до 95 °С) водах областей современного вулканизма (Кавказ, Камчатка, Курилы) около 50% бора переносится в форме комплекса $H_3BO_3^0$, а в гидротермальных условиях при образовании магнезиально-скарновых месторождений вероятно также присутствие бора в форме гидроксофторборатных комплексных соединений калия и натрия (Александров и др., 1968; Александров, 1982; и др.). Незначительные концентрации борной кислоты (не более 10^{-4} мол.%) определены в газовой фазе флюидных включений, выделенной из различных минералов миароловых субредкометалльных пегматитов турмалинового ряда в округе Сан-Диего (Калифорния, США) (Williams, Taylor, 1996). Из всего сказанного следует, что борная кислота и растворимые бораты должны участвовать в процессах эндогенного минералообразования. Опираясь на обилие борсодержащих минералов в некоторых высокотемпературных минеральных ассоциациях, можно заключить, что содержание бора в минералообразующих средах должно быть значительно.

Исследования флюидных включений показали, что среди их дочерних минералов встречаются минералы бора. Так на основании кристаллооптических и микрохимических исследований было предположено, что включения в кварце топаз-берилловых пегматитов Урала и оловянных месторождений Рудных гор при комнатной температуре содержат буру $Na_2B_4O_5(OH)_4\ 8H_2O$ (Якубова, 1952; Якубова, 1955; Thomas, Bauman, 1980). Во включениях в кварце пегматитов Волыни был аналогичным образом установлен типлеит $Na_2B(OH)_4Cl$ (Калюжный, 1958). Улексит $NaCaB_5O_6(OH)_6\ 5H_2O$ был определен как дочерний минерал флюидных включений в кварце оловянных месторождений Рудных гор (Thomas, Bauman, 1980). В работах (Zolensky, Bodnar, 1982; London, 1986; London et al., 1987) на основании данных рентгеновской дифракции во включениях в сподумене редкометалльного пегматита Танко в Канаде был установлен минерал состава $Li_2B_4O_7$, зарегистрированный ММА под названием диомигнит. Однако более поздние исследования этих кристаллов методом рамановской спектроскопии, показали, что они являются карбонатом Li забуелитом (Thomas R. устное сообщение). Интересно также сообщение (Сливко, 1958) о находке во включениях в турмалинах из пегматитов Борщовочного кряжа и Среднего Урала дочерних кристаллов, свойства которых: низкие показатели преломления, сильная анизотропия и высокий

температурный коэффициент растворимости, дали автору основание предположительно определить их как фторбораты группы авогадрит (K, Cs)BF_4 – ферручит $NaBF_4$. Характерной особенностью всех исследований, в которых были обнаружены борсодержащие дочерние минералы во флюидных включениях, является то, что ни в одном случае они не были подтверждены более поздними повторными исследованиями и не обнаружены в других подобных ассоциациях. Все это позволяло считать, что минералообразующие среды с высокими содержаниями бора являются редкостью и в большей степени отклонением от нормы, чем правилом. Анализ составов флюидных включений, обобщение которого приведено в (Leeman, Sisson, 1996), создает впечатление, что наиболее богатые бором водные флюиды содержат не более нескольких сотен г/т этого элемента.

2.2. Включения борнокислых и боратных водных флюидов в минералах пегматитов

При исследовании флюидных включений в кварце миарол гранитных пегматитов, содержавших Li-турмалин (эльбаит) были обнаружены дочерние кристаллические фазы, обладающие очень сильным двупреломлением и высоким температурным коэффициентом растворимости в воде. Температуры растворения этих кристаллов незначительно превышали 100 °C. Детальное исследование включений методом рамановской спектроскопии привело к находке дочернего сассолина и открытию принципиально нового геохимического типа магматогенных борнокислых водных флюидов, включения которых при комнатной температуре содержат дочернюю фазу – сассолин H_3BO_3. Эта работа выполнена в тесном соавторстве с сотрудниками ИГХ СО РАН д.г.-м.н. В. Е. Загорским и д.г.-м.н. И. С. Перетяжко.

2.2.1. Борнокислые флюиды в пегматитах Кукуртского самоцветного узла

Кукуртский самоцветный узел расположен в восточной части Центрального Памира – в пределах Шатпутского купола Музкол-Рангкульского антиклинория. В западном экзоконтакте массива лейкогранитов шатпутского комплекса известно более 10 пегматитовых тел с остаточными полостями – миаролами. Кроме турмалина, являющегося главным полезным компонентом большинства пегматитов, в миаролах встречаются топаз, данбурит, аквамарин, воробьевит, морион, амазонит, адуляр, а также редкие бораты – гамбергит и еремеевит. Жилы Амазонитовая и Мика существенно различаются как по характеру камнесамоцветной минерализации, так и по геохимической специфике. Из миарол жилы Амазонитовой извлекались крупные полупрозрачные зональные кристаллы ортоклаза с внутренней зеленой (амазонитовой) и внешней бесцветной (адуляровой) зонами, кристаллы дымчатого и

«льдистого» кварца, желтоватого («чайного») топаза, иногда с зонами бледно-голубого цвета, и фиолетовый флюорит. В околомиароловых зонах и в миаролах жилы Амазонитовая присутствует небольшое количество черного турмалина бюргерит-шерлового состава. В отличие от жилы Амазонитовой жила Мика является самым крупным месторождением ювелирного и коллекционного турмалина на Памире. В кварц-полевошпатовых зонах этой жилы содержатся значительные количества черного турмалина (бюргерит-шерла). В составе околомиароловых лепидолит-альбитовых комплексов турмалин представлен эльбаитом (с примесью оленитового, тсилаизитового и шерлового миналов) разнообразной окраски. В миаролах кристаллы розового, зеленого и полихромного турмалина (часто ювелирного качества) ассоциируют с кварцем, клевеландитом, лепидолитом, воробьевитом (ростеритом), топазом, данбуритом, гамбергитом, флюоритом, апатитом, тантало-ниобатами. Кристаллы турмалина в миаролах нередко покрыты корками тонкочешуйчатого боромусковита (Загорский и др., 1998). Более детальное описание особенностей внутреннего строения и минерального состава жил приведено в работах (Россовский и др., 1991; Перетяжко и др., 1999; Скригитиль, 1996; Загорский, Перетяжко, 1996) . В соответствии с последней классификацией миароловых гранитных пегматитов (Zagorsky et al., 1997, 1999a; Загорский и др., 1999) жила Амазонитовая относится к топаз-берилловому, а жила Мика – к турмалиновому минерагеническому (геохимическому) ряду эпигенетических (перемещенных за пределы материнских гранитов) субредкометалльных миароловых пегматитов кристаллоносной формации низких (до 2,5 кбар) давлений.

Характеристики исследованных образцов и результаты исследования включений в них приведены в табл. 2.1. Образцы КУК-13, 14 и 21 представляют собой зональные кристаллы дымчатого (КУК-13) кварца, мориона (КУК-14) и зеленого эльбаита (КУК-21) из миарол жилы Мика. Образец КУК-7 представляет собой блоковый кварц из жилы Амазонитовой, сингенетичный адуляровой зоне кристалла амазонит-адуляра (№1). Образец КУК-10 представляет дымчатый кварц из миаролы в жиле Амазонитовая. Образцы представлены для работы сотрудниками ИГХ СО РАН д.г.-м.н. И. С. Перетяжко и В. Е. Загорским. Краткое описание их дано в табл. 2.1.

Во включениях в кварце из блоковой зоны, кварце и амазонит-адуляре из миаролы жилы Амазонитовой; кварце и полихромном турмалине из миарол жилы Мика сассолин был впервые диагностирован в качестве дочерней фазы (Smirnov et al., 1999; Смирнов и др., 2000). Изученные минералы содержат комплекс первичных, мнимовторичных и вторичных включений. Первичные включения образуют азональные группы. Реже встречаются первичные

Таблица 2.1 Фазовый состав и результаты микротермометрических исследований включений в минералах пегматитов Кукуртского самоцветного узла.

N обр.	Минерал-хозяин	Фазовый состав	Тип вкл.	Т гом., °С	Т эвт., °С	Т пл. л., °С	Т р. сс., °С	Т р. хл., °С	C_{CO2} г/кг р-ра	C_{NaCl} г/кг р-ра	C_{H3BO3}, г/кг р-ра	C_{B}, г/кг р-ра
КУК-14ПЛ	Морион, центр. часть кристалла	Г+Ж+$К_{И}1$+$К_{И}2$+$К_{А}$+Х	1	247	н.д	-	+49	250	-	333*	71	12,4
			2	240	-53,2	-	+44	181	-	296*	67	11,7
	Морион, промежуточная зона кристалла	Г+Ж+$К_{И}1$+$К_{А}$	2	н.д	-54	-	+70	106	-	254*	124	21,7
		Г+Ж+$К_{А}$	3	н.д	-36,5	-	+73	+1	-	228*	135	23,6
			3	н.д	-36,5	-	+77	+1,5	-	226*	145	25,3
		Г+Жу+Ж+$К_{А}$+Х	3	340-325	-51	-22,5	+75	-	88	193**	131	22,9
	Морион, краевая зона	Г+Жу+Ж+$К_{А}$+Х	3	325	-50	-25,4	+77	-	35	218**	140	24,5
			3	315	-50	-25,4	+80	-	35	215**	148	25,9
КУК-13ПЛ	Дымчатый кварц из миаролы	Г+Жу+Ж+$К_{А}$	3	275	-49	-22,5	+51	-	88	205**	81	14,2
			3	250	-46	-25,5	+71	-	62	216**	121	21,2
КУК-21ПЛ	Зеленый турмалин из миаролы	Г+Ж+$К_{А}$	3	340	-31,0	-15,7	+70,5	-	-	167**	137	23,9
КУК-7	Серый кварц из блоковой зоны	Г+Жу+Ж+$К_{А}$+Х	3	н.д	-30,5	-5,1	+57	-	н.д	69**	116	20,3
		Г+Жу+Ж+$К_{А}$	3	н.д	-7	-5,0	+45	-	н.д	68**	90	15,7
			3	280	-33	-4,6	+57,4	-	180	52**	100	17,5
КУК-10	Дымчатый кварц из миаролы	Г+Жу+Ж+$К_{А}$	3	325	-23	-4,4	+40,5	-	106	55**	71	12,4
			3	н.д	-14,5	-3,0	+40,5	-	н.д	42**	81	14,2
			3	>220	-8,5--5,7	-4,5	+58	-	н.д	58**	120	21,0
№1	Адуляр из миаролы	Г+Жу+Ж+$К_{А}$+Х	3	315	-30	-5,5	+34,4	-	128**	69**	59	10,3

Примечание: Т гом. - температура гомогенизации; Т эвт. - температура эвтектики; Т пл. л. - температура плавления льда; Т р. сс. - температура растворения сассолина; Т р. хл. - температура растворения кристалла(ов) хлоридов; C_{CO2} – общая концентрация CO_2, определенная по объемным соотношениям жидкой и газообразной фаз; C_{NaCl} - общая концентрация хлоридов в эквивалентных количествах NaCl; C_{H3BO3} - концентрация борной кислоты; C_{B} - концентрации бора в г/кг р-ра и моль/кг р-ра, пересчитанные из концентраций H_3BO_3. Для включений 3 типа даны концентрации эквивалентного количества NaCl, H_3BO_3 и бора в гомогенном флюиде с учетом CO_2.

Г - газ, Ж - водный раствор, Жу - жидкая углекислота, $К_{И}1$ - изотропный кристалл галита, $К_{И}2$ - изотропный кристалл сильвина, $К_{А}$ - анизотропный кристалл сассолина, Х - мелкие сростки анизотропных кристаллов неясного происхождения неизвестного состава. н.д – нет данных, прочерк – не обнаружено. *- определено по температуре растворения галита. ** - определено по температуре растворения льда.

включения, приуроченные к внешним зонам роста кристаллов. К мнимовторичным отнесены включения, расположенные в кристаллах вдоль залеченных трещин. Они имеют фазовый состав и температуры фазовых переходов аналогичные первичным включениям. Изучались только первичные и мнимовторичные включения, содержащие при комнатной температуре водный раствор, газовый пузырек (иногда с каймой жидкой CO_2) и один или несколько кристалликов. В данной работе принято следующее условие: дочерними считаются кристаллические фазы, растворение которых происходит в рамках термометрического эксперимента. В то же время нельзя исключать возможности того, что при нагревании до 300–400 °С при атмосферном давлении растворения дочернего кристалла наблюдаться не будет (многие соли 2 типа, включая силикаты). Некоторые минералы в кварце исследованных пегматитов содержатся как в виде самостоятельных кристаллов, так и во флюидных включениях. В этом случае труднорастворимые кристаллы рассматривались как фазы гетерогенного захвата. Если же труднорастворимый минерал не обнаружен как кристаллическое включение, но присутствует во флюидном, установить, является он дочерним или захвачен, не представляется возможным. Условно он рассматривается как захваченный, а не дочерний кристалл.

По ассоциации дочерних кристаллических фаз при комнатной температуре включения разделены на три типа.

Первый тип (рис. 2.1а) представлен включениями насыщенных хлоридных растворов (рассолов), которые содержат 1-3 изотропных дочерних кристалла и один анизотропный. В некоторых случаях во включениях этого типа присутствует несколько анизотропных фаз. Как правило, все они имеют сходные размеры и являются одним и тем же веществом. Во включениях первого типа присутствует два изотропных минерала. Один из них дает кубические кристаллы с ровными острыми ребрами и вершинами. Иногда, когда кристаллы этого минерала соприкасаются со стенками вакуоли, они сливаются с минералом хозяином, что говорит о близости их показателей преломления. Второй образует кристаллы со сглаженными ребрами и вершинами. На некоторых заметна более сложная огранка с притупляющими ребра и вершины гранями. Как правило, кубы со сглаженными ребрами и вершинами растворяются при более низкой температуре, чем острореберные. Последний изотропный дочерний кристалл растворяется после исчезновения газовой фазы.

Второй тип объединяет включения концентрированных хлоридных растворов. Их фазовый состав аналогичен предыдущему (рис. 2.1б). Растворение последнего изотропного кристалла происходит до гомогенизации жидкой и газовой фаз.

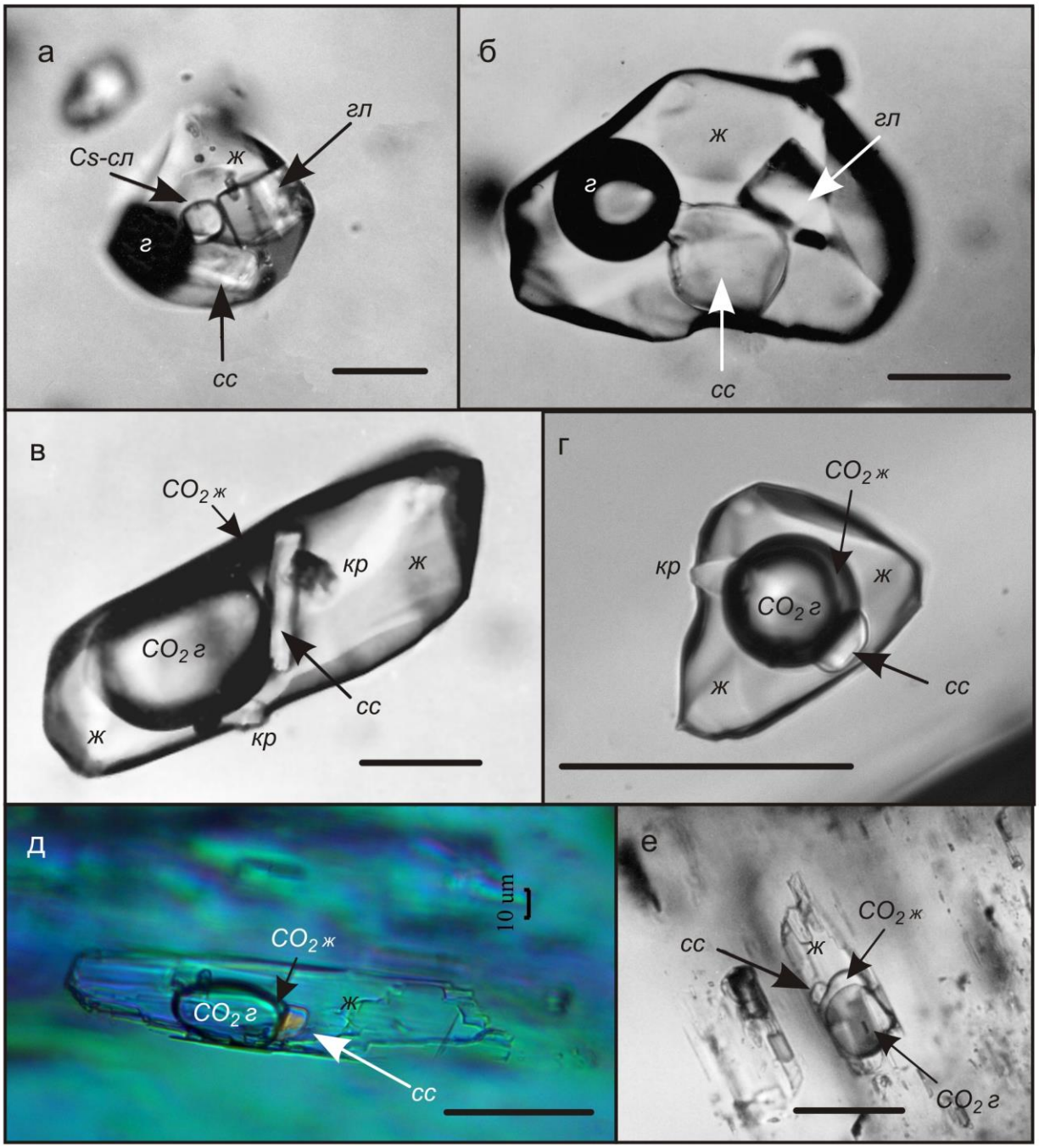


Рис. 2.1. Включения борнокислых флюидов из миарол жил Мика (а-б) и Амазонитовая (в-е) Кукуртского самоцветного узла (С.В. Памир); а - многофазовое включение 1 типа в кварце с дочерними кристаллами Cs-содержащего сильвина (Cs-сл), галита (гл) и сассолина (мелкие крист. фазы не идентифицированы); б - многофазовое включение 2 типа в кварце с дочерними кристаллами галита (гл) и сассолина (сс); в-г - многофазовые включения 3 типа в кварце с дочерним сассолином (сс) и неидентифицированными кристаллическими фазами (кр), в газовом обособлении которого присутствуют газовая (CO_2г) и жидкая (CO_2ж) углекислота; д-е - многофазовые включения 3 типа в адуляровой зоне амазонит-адуляра, в газовых обособления которых присутствуют газовая (CO_2г) и жидкая (CO_2ж) углекислота. На фотографии д видны яркие цвета интерференции сассолина в скрещенных николях. Длина масштабной линейки 50 мкм.

При комнатной температуре включения обоих типов содержат гомогенный газовый пузырек. По данным рамановской спектроскопии он содержит малоплотную углекислоту.

В отличие от описанных выше, включения 3 типа не содержат изотропных кристаллов. В них присутствуют только анизотропные дочерние твердые фазы, число которых не превышает 3. Чаще всего эти включения содержат только один дочерний кристалл (рис. 2.1в-е). Только во включениях 3 типа при комнатной температуре в газовом обособлении наблюдается кайма жидкой углекислоты (рис. 2.1 в-е). По данным рамановской спектроскопии помимо углекислоты включения содержат незначительные примеси азота. Значимых концентраций метана и сероводорода не обнаружено во включениях всех трех типов.

2.2.1.1. Диагностика борсодержащих дочерних фаз во флюидных включениях и методы определения составов растворов

Для диагностики дочерних фаз в описанных выше включениях было проведено сравнительное изучение оптических свойств кристаллов и диагностика методом рамановской спектроскопии. Сравнительное изучение оптических свойств дочерних фаз заключалось в наблюдении и фиксации различий показателей преломления по отношению к водному раствору и минералу хозяину в плоскополяризованном проходящем свете и при скрещенных николях. Водный раствор флюидных включений и кварц характеризуются довольно малыми вариациями показателей преломления при комнатной температуре. Так изменение показателя преломления раствора хлорида натрия в зависимости от концентрации в диапазоне от 0 до 26 мас.% будет описываться уравнением:

$$N = 1{,}3331 + 0{,}0017C_{NaCl} + 2{,}00 \cdot 10^{-6} C_{NaCl}^{2}.$$

Иными словами, концентрация жидкости во включении будет изменяться от 1,333 у чистой воды до 1,3795 у насыщенного раствора NaCl. Показатель преломления кварца будет изменяться в пределах 1,543–1,554 в зависимости от состава и ориентировки плоскости пластинки по отношению к осям оптической индикатрисы.

В табл. 2.2. приведены оптические и кристаллографические характеристики некоторых водорастворимых минералов, которые были обнаружены в виде анизотропных дочерних фаз во флюидных включениях, или их появление в этом качестве можно ожидать. Показатели преломления галита и сильвина – наиболее распространенных дочерних фаз флюидных включений, имеющих кубическую форму, составляют 1,544 и 1,490 соответственно. Из этого следует, что кристаллы галита и сильвина обладают показателями, существенно превышающими значения даже для насыщенного раствора. Однако при этом галит близок по

Таблица 2.2. Оптические свойства и наиболее сильные линии рамановских спектров минералов и соединений, встречающихся в виде водорастворимых дочерних фаз во флюидных включениях.

Минерал, соединение	**Формула**	**Раство-римость в чистой воде при нагревании**	**Показатели прелом-ления Np Nm Ng**	**Двупр.**	**Симметрия и форма кристаллов**	**Раман. линия, $см^{-1}$**
Сассолин	**H_3BO_3**	**Раств.**	**1,337 1,461 1,462**	**0,119**	**Трикл**, игольчатые или таблитчатые крист.	**500, 880**
Килиан-шанит	$NaH_4(CO_3)(BO_3)\cdot 2H_2O$		1,351 1,459 1,486	0,135	**Монокл:** удлиненные пластинки	**857+881, 1013+1029+ 1039**
Раманит-Cs	$Cs[B_5O_6(OH)_4]\cdot 2H_2O$	Раств.	1,45*	???	**Монокл:** пластинки, изометр крист.	**548, 907**
Раманит-Rb	$Rb[B_5O_6(OH)_4]\cdot 2H_2O$	Раств.	1.42*	???	**Монокл:** пластинки, изометр крист.	**554, 914**
Сантит	$K[B_5O_6(OH)_4]\cdot 2H_2O$	Раств.	1,422 1,435 1,480	0,058	**Ромб:** пластинки	**556, 765, 918**
Сборгит	$Na[B_5O_6(OH)_4]\cdot 3H_2O$	Раств.	1,431 1,438 1,507	0,076	**Монокл:** ???	**529, 856**
Бура	$Na_2[B_4O_5(OH)_4]\cdot 8H_2O$	Раств.	1,447 1,470 1,472	0,025	**Монокл:** столбчатые, таблитч. крист.	**574-576**
Улексит	$NaCa[B_5O_6(OH)_6]\cdot 5H_2O$		1,490 1,510 1,520	0,030	**Трикл:** волокнист. крист.	**592**
Нахколит	$NaHCO_3$	Раств.	1,380 1,500 1,586	0,206	**Монокл**, игольчатые крист. или удлиненные пластинки	**226, 685, 1045**
Калици-нит	$KHCO_3$	Раств.	1,380 1,482 1,573	0,193	**Монокл**, призматические крист	**635, 678, 1031, 1280**
Сода (натрон)	$Na_2CO_3\cdot 10H_2O$	Раств.	1,405 1,425 1,440	0,035	**Монокл:** удлиненные крист.	**1065**
Трона	$Na_3(HCO_3)(CO_3)\cdot 2H_2O$	Раств.	1,412 1,492 1,540	0,128	**Монокл:** удлиненные таблички и пластинки	**1062**
Гейлюссит	$Na_2Ca(CO_3)_2\cdot H_2O$	Раств.	1,444 1516 1,523	0,079	**Моноклинный:** столбчатые крист.	**165, 1071**
Термо-натрит	$Na_2CO_3\cdot H_2O$	Раств.	1,420 1,506 1,524	0,104	**Ромб: ???**	**425, 580, 952**
Буркеит	$Na_6CO_3(SO_4)_2$	???	1,448 1,489 1,493	0,045	**Ромб:** пластинки	**993, 1065**

Таблица 2.2. (окончание)

Минерал, соединение	**Формула**	**Растворимость в чистой воде при нагревании**	**Показатели преломления Np Nm Ng**	**Двупр.**	**Симметрия и форма кристаллов**	**Раман. линия, $см^{-1}$**
Мирабилит	$Na_2SO_4\ 10H_2O$	Раств.	1,394 1,396 1,398	0,004	**Монокл**, столбчатые или таблитчатые крист., изометричные крист.	**989, 3506**
Гекса-гидрит	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	Раств.	1,426 1,453 1,456	0,030	**Монокл:** волокнистые, игольчатые кр.	**984, 3428**
Эпсомит	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Раств.	1,433 1,455 1,461	0,028	**Ромб:** столбчатые и игольчатые крист.	**984, 3303**
Алуноген	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	Раств.	1,473 1,474 1,480	0,007	**Трикл:** игольчатые крист.	**475, 996, 3250**
Тенардит	Na_2SO_4	Плохо-растворим при темп. > 30°	1,471 1,477 1,484	0,130	**Ромб:** удлиненные таблички, уплощенные столбики	**993**
Пикерингит-галотрихит	$(Mg,Fe)Al_2(SO_4)_4 \times \times 22H_2O$	Раств.	1,476-1,480 1,480-1,486 1,483-1,490	0,007 – 0,010	**Монокл:** игольчатые, волосовидные крист.	**974+994**
Арканит	K_2SO_4	Раств.	1,494 1,495 1,497	0,004	**Ромб**	**985+1018, 1129, 1161**
Копиапит	$Fe_5(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$	Раств.	1.51-1.54 1.53-1.55 1.58-1.60	0.06-0.07	**Трикл,** пластинчатые крист. удлиненные пластинки.	**270, 475, 998+1028, 1112**

Примечание: показатели преломления и рамановские линии по (Винчел, Винчел, 1967; Киргинцев и др., 1972; Фекличев, 1989; http://webmineral.com; Frezotti et al., 2012, http://rruff.info; Thomas et al., 2008; данные автора).

показателю преломления к кварцу, и при соприкосновении со стенками включения граница между ним и минералом-хозяином будет слабозаметной. Как уже было показано выше, такое часто наблюдается для изометричных кристаллов с ровными и острыми вершинами и ребрами во включениях 1 и 2 типов в кварце жилы Мика.

Для определения составов твердых фаз включения первого и второго типа в миароловом кварце жилы Мика были вскрыты алмазным микротвердометром. Для этой цели были отобраны крупные включения, каждое из которых было выведено к поверхности на глубину не более 5 мкм. Пластинка с включением позиционировалась таким образом, чтобы пирамидка микротвердометра могла «проломить» минерал-хозяин над включением. В этом случае раствор из включения изливался на поверхность, вода испарялась, и на поверхности вакуоли и окружающей поверхности пластинки оставались дочерние фазы и сухой остаток от испарения растворов включений.

Для определения состава выведенных на поверхность кристаллических фаз был использован энергодисперсионный метод рентгеноспектрального микроанализа, выполненного на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-35 в ОИГГиМ СО РАН. На рис. 2.2 показаны типичные спектры характеристического рентгеновского излучения от кристаллов дочерних фаз и сухих остатков растворов включений. Основными компонентами этих остатков являются Cl, Na, K и Cs (рис. 2.2). Анализ основных типов рентгеновских спектров, полученных от кристаллов сухих остатков, позволяет предположить, что главными солевыми компонентами включений в кварцах жилы Мика являются NaCl, KCl (кристаллы кубического габитуса, рис. 2.2а, 2.2б) и CsCl (сфероидальные кристаллы и выделения неправильной формы рис. 2.2в). Важной особенностью составов кристаллов KCl и CsCl являются существенные примеси Cs для первых и K и Na - для вторых (рис. 2.2б, 2.2в). Во включениях из поздних зон мориона КУК-14ПЛ**,** помимо перечисленных компонентов**,** в составе сухого остатка присутствуют также Fe, Mn и Zn (рис. 2.2в-г). В сухих остатках из включений в кварцах жилы Амазонитовая КУК-7 и КУК-10 присутствуют в основном хлориды Na, в меньшей степени K и Cs.

Хлорид цезия обладает кубической структурой и высоким показателем преломления (1,642). Растворимость хлорида цезия существенно выше растворимости хлорида калия, поэтому в данном случае предполагается, что CsCl кристаллизуется в результате упаривания раствора при вскрытии включения, а не является дочерней фазой. Более того, все зерна этого соединения были обнаружены на поверхности пластинки кварца, а не внутри вакуоли.

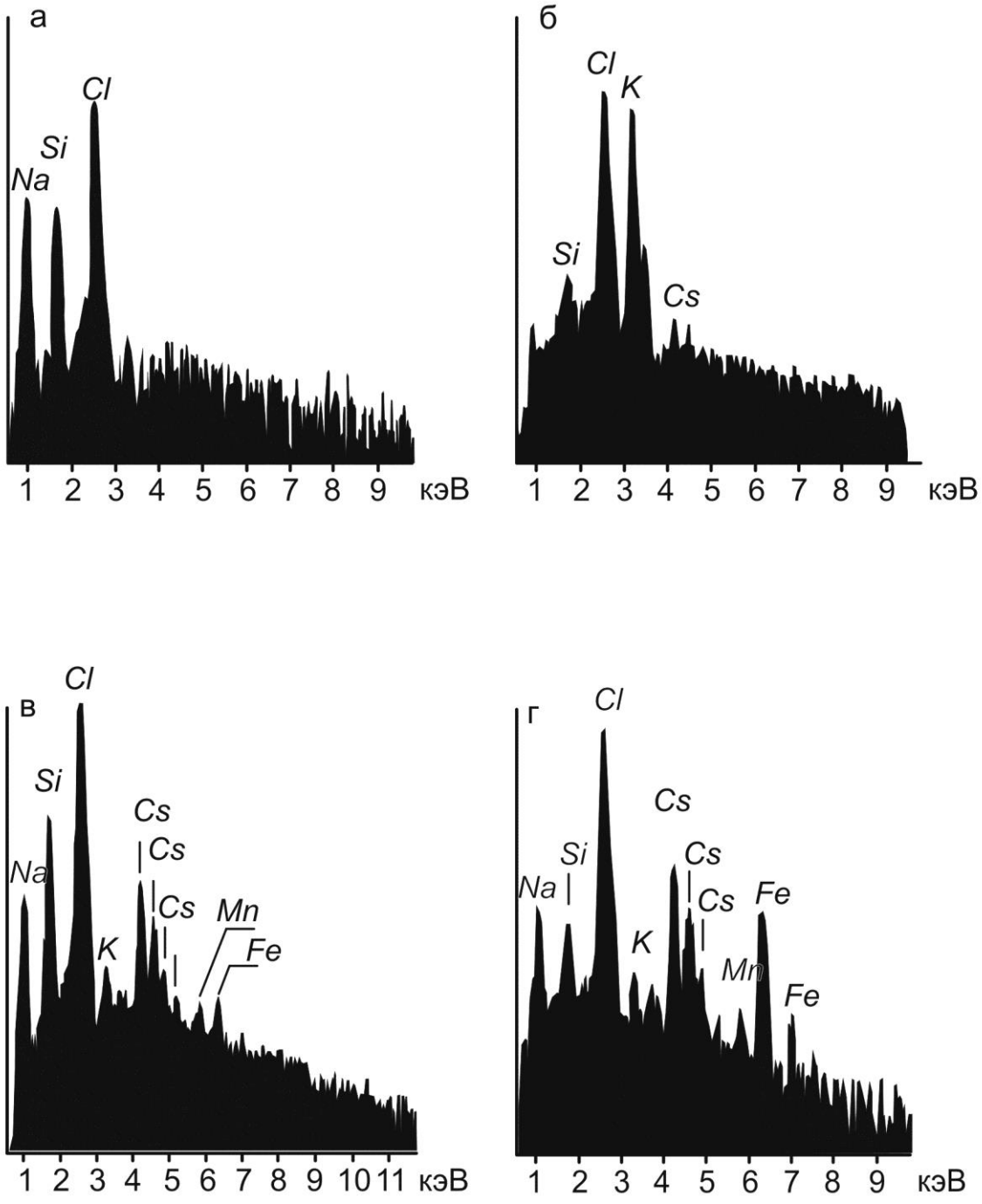


Рис. 2.2. Энергодисперсионные спектры (EDS) характеристического рентгеновского излучения дочерних фаз и сухих остатков растворов включений 1 и 2 типов в кварце из миаролы жилы Мика (Кукуртский самоцветный узел, С.В. Памир): а - спектр дочернего кристалла галита ; б - дочерний кристалл Cs-содержащего сильвина; в - спектр сфероидального выделения в сухом остатке (хлорид Cs); в - спектр сухого остатка с интенсивными линиями Fe (смесь хлоридов Fe и Cs). Присутствие линии Si определяется захватом вещества минерала-хозяина при анализе. Спектры получены на сканирующем электронном микроскопе JEOL JXM-5 (ОИГГиМ СО РАН, Новосибирск)

Хлориды Fe (II и III) являются распространенными компонентами растворов флюидных включений, в минералах различных гидротермальных парагенезисов (Боровиков и др, 2002). Вероятно, они встречаются в виде дочерних фаз, однако из-за трудностей диагностики, их упоминаний в литературе нет. В атмосфере воздуха хлориды железа кристаллизуются в виде кристаллогидратов тригональной и гексагональной сингоний. Дочерние фазы этих соединений, по-видимому, также должны присутствовать в виде кристаллогидратов и быть анизотропными. Однако нами было установлено, что, несмотря на наличие признаков хлоридов железа в сухих остатках, ни одна из дочерних фаз включений не может быть ими.

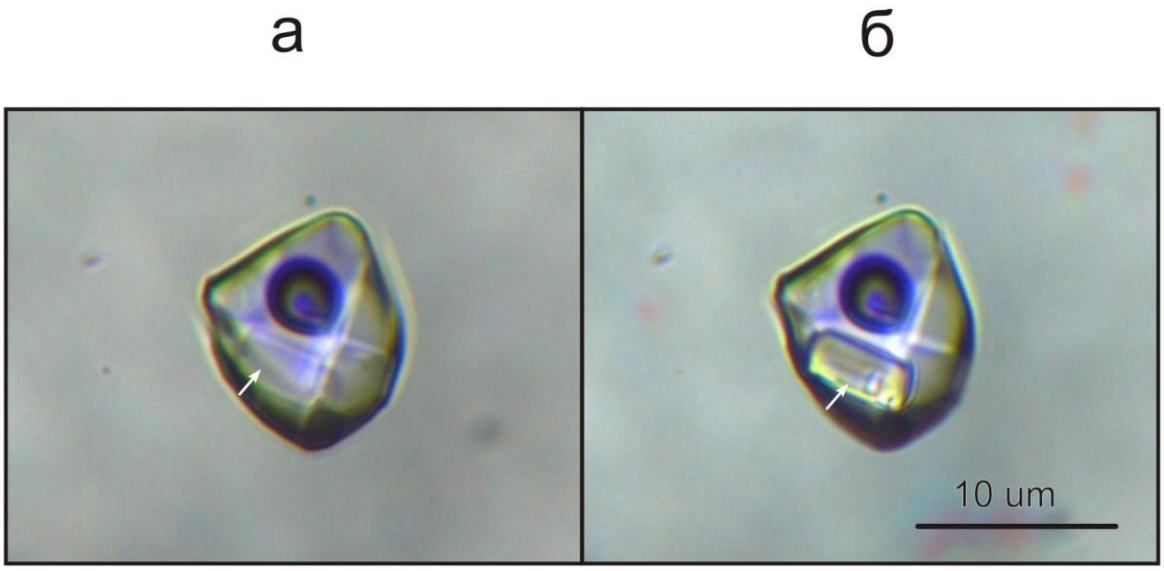


Рис 2.3. Сильное двупреломление у дочерних кристаллов сассолина. Фотографии а и б сделаны при различной ориентировке поляризатора оптического микроскопа. В положении а показатель преломления совпадает с показателем преломления раствора и поэтому кристалл “исчезает”. Включение в миароловом кварце из пегматитовой жилы Октябрьская, Малханское поле, Ц. Забайкалье.

Анизотропные кристаллические фазы присутствуют во включениях в виде бесцветные кристаллов размером 20-40 мкм, как правило, удлиненного пластинчатого облика. Иногда кристаллы характеризуются более или менее совершенной огранкой, но чаще всего очертания – сглаженные или округленные (рис. 2.1). В некоторых включениях они образуют радиально-лучистые агрегаты. Обычно кристаллы растут как бы от газового пузырька, что характерно для летучих соединений (рис. 2.1б-е). Морфология свидетельствует об их низкой симметрии. Аналогичный облик возможен у кристаллов некоторых сульфатов (табл. 2.2) и нахколита ($NaHCO_3$), отмечавшегося ранее в качестве дочерних фаз включений пегматитовых флюидов (Бакуменко, Смирнов, 1992; Thomas et al., 2011), однако более характерного для включений в

минералах щелочных и карбонатитовых пород (Rankin, 1977; Aspden, 1980; Прокофьев, Воробьев, 1991).

Отличительным свойством всех анизотропных кристаллов в описываемых включениях является высокое двупреломление (рис. 2.1д) при низком показателе преломления. Принимая во внимание различную толщину пластинок и пространственную ориентировку кристаллов, точно определить двупреломление не представляется возможным. Яркие белые и серые цвета интерференции проявляются у кристаллов толщиной около 10-20 мкм, если их двупреломление лежит в пределах 0,1-0,2. Из табл. 2.2 видно, что настолько высокое двупреломление редко встречается среди водорастворимых дочерних фаз флюидных включений. В этот интервал попадают показатели двупреломления некоторых бикарбонатов, сассолина и киляншанита (табл. 2.2). Из сульфатов наиболее близким двупреломлением обладает тенардит.

Высокое двупреломление изученных дочерних кристаллов сопровождается явлением псевдоабсорбции. При повороте включения или поляризатора уменьшается их заметность на фоне водного раствора включения. В других положениях кристалл хорошо заметен (рис. 2.3). Псевдоабсорбция наблюдается не у всех анизотропных кристаллов во включениях. Это означает, что минерал обладает тремя показателями преломления, что характерно для кристаллов низшей категории.

Раствор во включении является своеобразной иммерсионной жидкостью, позволяющей оценить показатели преломления дочернего кристалла. Так как один из них близок к водному раствору, то он может принимать значения в диапазоне 1,33–1,38. Причем наиболее высокие значения можно ожидать, только если минерал находится в водных растворах, насыщенных хлоридами щелочных металлов. Однако явление псевдоабсорбции наблюдается у кристаллов во включениях 3 типа без дочерних хлоридов (рис. 2.3). Из табл. 2.2 видно, что близкие к оцененным показатели преломления имеют сассолин, киляншанит, нахколит и мирабилит. Все остальные сходные с ними по морфологии и двупреломлению карбонаты и сульфаты имеют более высокие показатели преломления (табл. 2.2).

Кроме анализа сухих остатков было проведено исследование дочерних фаз включений всех трех типов с помощью рамановской спектроскопии. Этот метод, относящийся к категории молекулярно-спектроскопических, позволяет проводить диагностику веществ в различном фазовом состоянии во включениях без их вскрытия. Исследования проводились с помощью одноканального спектрометра RAMANOR U-1000 фирмы Jobyn Yvon (Франция), оборудованном газовым Ar лазером с выходной мощностью 1 Вт. В качестве возбуждающей была выбрана длина волны 514 нм. Кроме этого спектры были записаны на многоканальном

приборе TRIPLEMATE SPEX (ИНХ СО РАН) с аналогичными условиями возбуждения. Измерение спектров на многоканальном рамановском спектрометре было проведено д.х.н. Б. Н. Колесовым.

Методика определения дочерних фаз на спектрометрах указанного выше типа, не оборудованных конфокальными микроскопами, заключается в съемке 2 или 3 спектров: с фокусировкой на дочернюю фазу, с фокусировкой на раствор и с фокусировкой в минерале хозяине. Микроскопическая система обоих приборов позволяет сфокусировать луч возбуждающего лазерного излучения в цилиндр диаметром 2 и высотой 20 мкм. Так как размеры дочерних фаз во включениях часто существенно меньше наибольшего размера области фокусировки (20 мкм), то результирующий спектр является суперпозицией спектров дочерней фазы, раствора и минерала-хозяина. Причем, вклад каждой составляющей определяется соотношением форм и размеров вакуоли и дочерней фазы. Сопоставление трех спектров (дочерней фазы, раствора и минерала-хозяина) позволяет вычленить все три составляющие и определить какие из спектральных линий соответствуют дочерней фазе. В настоящее время в связи с использованием конфокальных микроскопов, которыми оборудуются современные рамановские спектрометры, методика существенно упростилась, так как наблюдения изменения интенсивности сигналов в зависимости от изменения конфокальной диафрагмы позволяют быстро определить, какие линии принадлежат исследуемой фазе, а какие – нет.

Рамановская спектроскопия (спектроскопия комбинационного рассеяния света, КР-спектроскопия) применяется для диагностики дочерних фаз во включениях в минералах с 70-х годов XX в. (Rosasko et al., 1975; Burke, 1994; Frezzotti et al., 2012 и др.). Этот метод позволяет определять дочерние фазы без предварительного разрушения минерала-хозяина и тем самым исключает возможность различных вторичных преобразований и взаимодействия с атмосферой и атмосферной влагой.

На рисунке (рис. 2.4) приведены спектры кварца, анизотропной дочерней кристаллической фазы и раствора включения в образце мориона КУК-14ПЛ. Кварц (рис. 2.4а) обладает относительно сильными линиями около 129, 207 и 465 $см^{-1}$. Менее интенсивные линии располагаются в интервале 260-397 $см^{-1}$ и 696-802 $см^{-1}$ и 1060-1170 $см^{-1}$. Спектр дочерней фазы (рис. 2.4б) отличается от спектра минерала–хозяина наличием сильной линии 880 $см^{-1}$ и более слабой линии 498 $см^{-1}$. Интересно отметить, что линия с волновым числом около 878 $см^{-1}$, но существенно меньшей чем у дочернего кристалла интенсивности обнаружена в спектре раствора того же включения (рис. 2.4в). Таким образом, наиболее сильными линиями дочерней фазы являются линии в районе 500 и 880 $см^{-1}$. Интерпретация полученного спектра была

проведена на основании сравнения с известными спектрами карбонатов, бикарбонатов, сульфатов, боратов щелочных и щелочноземельных металлов (табл. 2.3). Интенсивная линия в окрестностях 880 $см^{-1}$ отсутствует в спектрах карбонатов, бикарбонатов и сульфатов. В то же время, в близкой области расположены линии, отвечающие симметричным колебаниям связей B(4)-O и B(3)-O в структурах водосодержащих и безводных боратов (Li et al., 1995) (табл. 2.3) и часто являющиеся сильными линиями в рамановских спектрах этих соединений. Данные, приведенные в таблице 2.3, показывают, что наибольшим сходством с полученным спектром дочерней фазы обладает сассолин – кристаллическая ортоборная кислота H_3BO_3. В эталонном спектре сассолина помимо линии 880 $см^{-1}$ присутствует интенсивная линия 500 $см^{-1}$ (рис. 2.5а). Соотношение интенсивностей этих линий (~2) в эталонном спектре (рис. 2.5а) близко к соотношению интенсивностей линий 498 и 880 $см^{-1}$ в спектре дочернего кристалла (см. рис. 2.4б).

Анизотропные фазы включений различного типа в остальных образцах кварца жил Амазонитовая и Мика, а также включений в адуляре из жилы Амазонитовая были изучены на предмет наличия в их спектрах линии 880 $см^{-1}$. В большинстве своем все они оказались

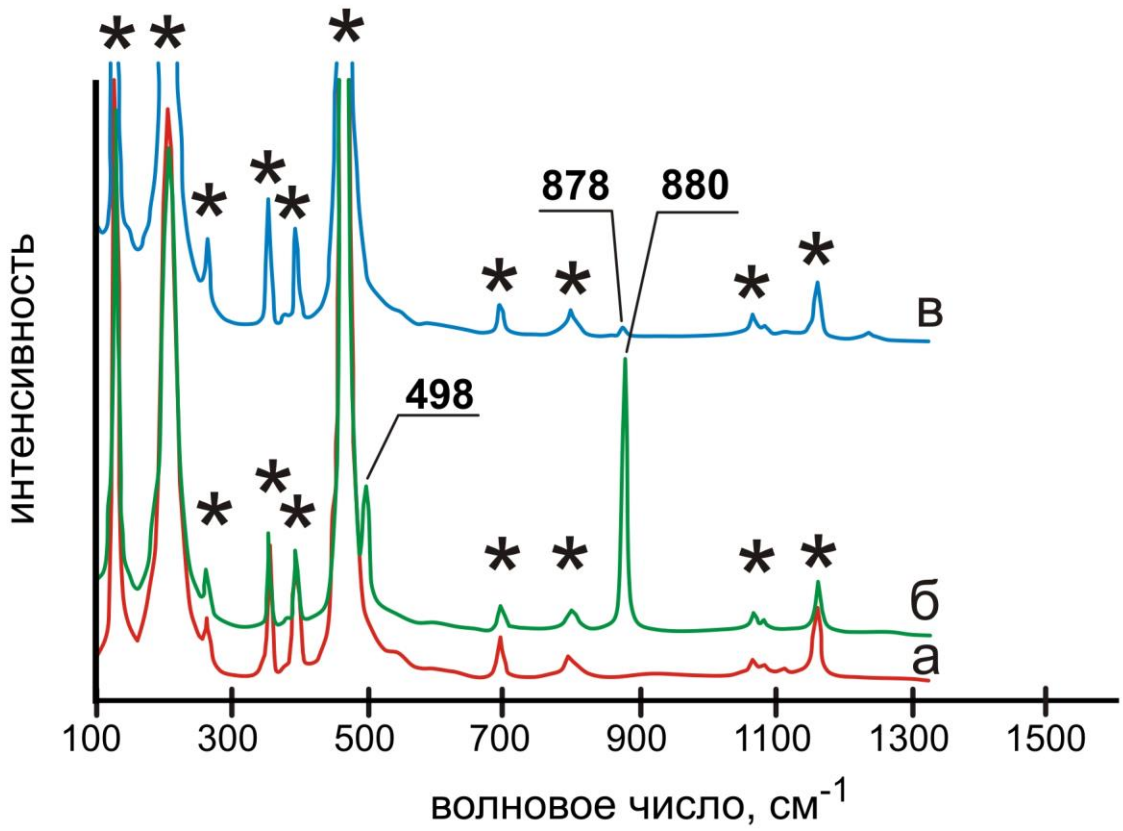


Рис. 2.4. Рамановские спектры минерала-хозяина (а), дочерней анизотропной фазы (б) и раствора (в) включения 3 типа в кварце из миаролы жилы Мика. Звездочками помечены линии, отвечающие минералу-хозяину - кварцу.

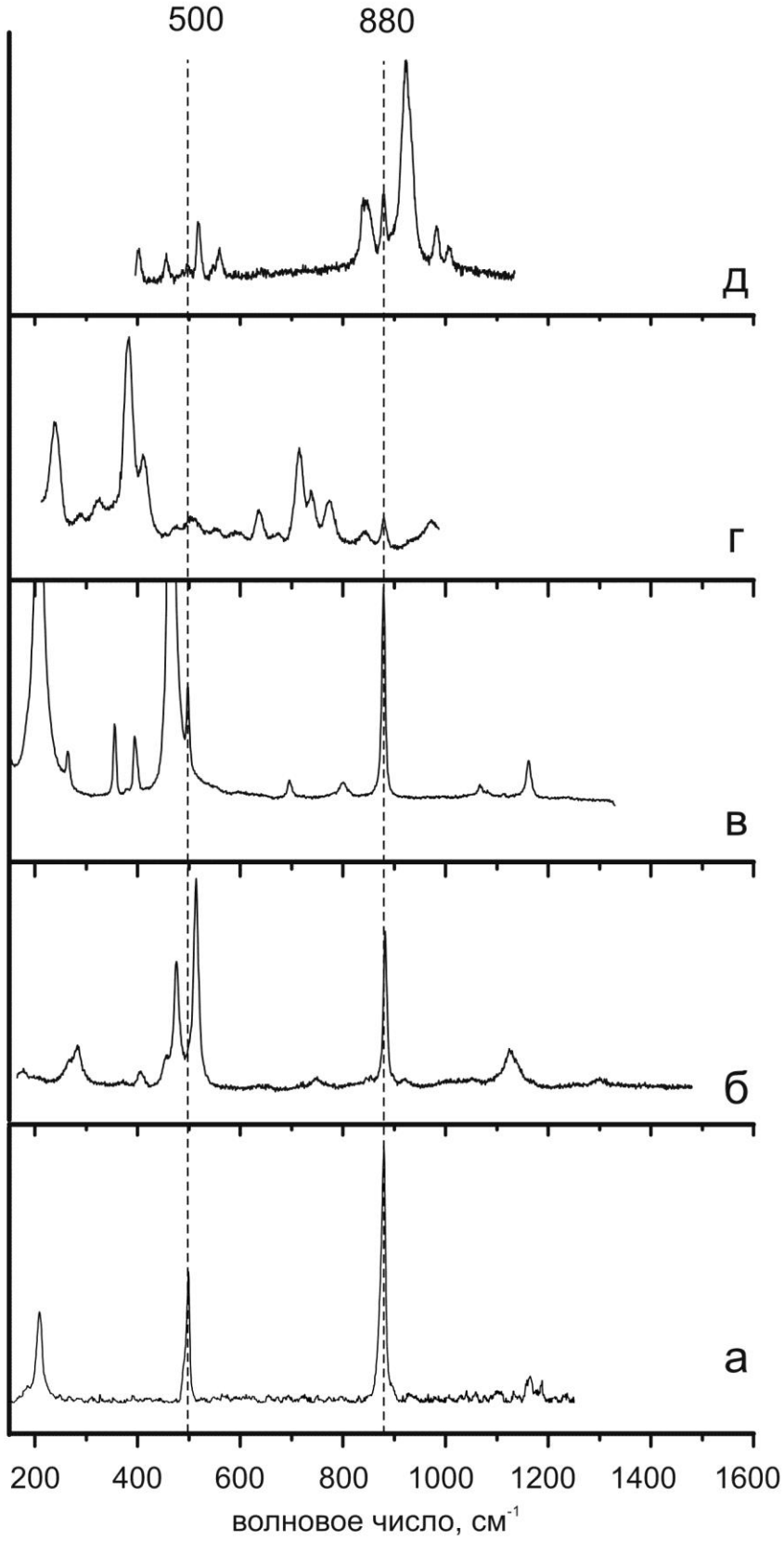


Рис. 2.5. Рамановские спектры сассолина: а - эталонный спектр сассолина из Тосканы, Италия (RRUFF); б - дочерний кристалл флюидного включения в адуляре ж. Амазонитовой, Памир; в - дочерний кристалл флюидного включения в кварце ж. Мика, Памир; г - дочерний кристалл флюидного включения в турмалине ж. Октябрьская, Ц. Забайкалье; д - дочерний кристалл флюидного включения в топазе.

Таблица 2.3. Характеристики рамановских спектров борных кислот и боратов.

		100-500	500-600	600-700	700-800	800-900	900-1000	1000-1100	1100-1200	1200-1300	1300-1400	1400-1500	H_2O
					890-740 ($B_{(4)}$-O); 960-890 ($B_{(3)}$-O)								
			4-борат (590-540); 5-борат (560-530)	3-борат и 6-борат (650-610)									
Sassolite H_3BO_3			**500**			**880**							
HBO_2 cub	Berto-luzza et al, 1980	150, 231, **385**	511	618	759, 780	820							
HBO_2 mon	Berto-luzza et al, 1980	477	522, 536		**785**								
HBO_2 mon	Maya, 1976	475	533		**782**								
HBO_2 ort	Berto-luzza et al, 1980		**599**			810							
HBO_2 ort	Parsons, 1960		598			819							
HBO_2 ort	Maya, 1976		**595**			809							
HBO_2 melt	Maya, 1976		595			805							
Frolovite $Ca[B(OH)_4]_2$	RRUFF				**750**								**3232+3300+3380, 3618**
Типлеит $Na_2B(OH)_4Cl$	Berto-luzza et al, 1980	500			**748**		**950**						**3557, 3536**
Авогдрит $(K,Cs)BF_4$			533		**771**								
$[BO_4]^{5-}$													
Sinhalite $MgAlBO_4$	RRUFF	**374,** 417, **484**		**608**	744, 795	860							

Таблица 2.3. (продолжение)

		100-500	500-600	600-700	700-800	800-900	900-1000	1000-1100	1100-1200	1200-1300	1300-1400	1400-1500	H_2O
					890-740 ($B_{(4)}$-O); 960-890 ($B_{(3)}$-O)								
			4-борат (590-540); 5-борат (560-530)	3-борат и 6-борат (650-610)									
$[B_2O_5]^{4-}$													
$Na_4B_2O_5$	Воронько и др., 1992				**757, 780**	834				**1235, 1255**			
$Li_4B_2O_5$	Воронько и др., 1992	491			**764, 792**	**840**				1212, 1245			
Suanite $Mg_2B_2O_5$		475			**?**	**844**				1284			
$[BO_3]^{3-}$													
Na_3BO_3	Воронько и др., 1992	550, 583				**896**							
Li_3BO_3	Воронько и др., 1992	456 w				**868**	**927**						
Hambergite $BeBO_3(OH)$		326		619, 643			**986**						
Hambergite $BeBO_3(OH)$	RRUFF	**271**, 399		619		803	**988**						
Berborite $Be_2BO_3(OH)\cdot H_2O$	RRUFF	377+392		651+670	792		**983**						
Jeremeevite $Al_6(BO_3)_5F_3$	RRUFF	231, 328, **372**					961 w						
Jeremeevite $Al_6(BO_3)_5F_3$		**325, 369,** 415					958 m						
$[BO_2]^-$													
$NaBO_2$	Maya, 1976			**623**									
$NaBO_2\cdot 4H2O$	Li et al, 1995	467	**579**		768	**857**		**1069**					

Таблица 2.3. (продолжение)

		100-500	500-600	600-700	700-800	800-900	900-1000	1000-1100	1100-1200	1200-1300	1300-1400	1400-1500	H_2O
					890-740 ($B_{(4)}$-O); 960-890 ($B_{(3)}$-O)								
			4-борат (590-540); 5-борат (560-530)	3-борат и 6-борат (650-610)									
$LiBO_2$	Воронько и др., 1992	406, 467		**630**	**720**							**1460**	
$LiBO_2 \cdot 8H_2O$	Li et al, 1995				**746**	**852**							
$[B_2O_4]^{2-}$													
$CaB_2O_4 \cdot 4H_2O$	Li et al, 1995				**758**	854							
$CaB_2O_4 \cdot 6H_2O$	Li et al, 1995				**755**	**859**							
$MgB_2O_4 \cdot 3H_2O$	Li et al, 1995	390			**745**	**860**	900		1156				
$[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$													
Inderite $Mg[B_3O_3(OH)_5] \cdot 5H_2O$	Li et al, 1995	396, 424, 493		637	745	**858**							
Kurnakovite $Mg[B_3O_3(OH)_5] \cdot 5H_2O$	Li et al, 1995	422		627		**850**							
Kurnakovite $Mg[B_3O_3(OH)_5] \cdot 5H_2O$		419	536, 555	**628**	738								
Inyoite $Ca_2[B_3O_3(OH)_5]_2 \cdot 8H_2O$		463		**614**	728								
Ameghinite $Na[B_3O_3(OH)_4]$	RRUFF	465	**503**, 530	**621**	**756**	885							
$Mg_2B_6O_{11} \cdot 17H_2O$	Li et al, 1995	491		653	743	**854**							
$Ca_2B_6O_{11} \cdot 9H_2O$	Li et al, 1995			**628**		866							

Таблица 2.3. (продолжение)

		100-500	500-600	600-700	700-800	800-900	900-1000	1000-1100	1100-1200	1200-1300	1300-1400	1400-1500	H_2O
					890-740 ($B_{(4)}$-O); 960-890 ($B_{(3)}$-O)								
			4-борат (590-540); 5-борат (560-530)	3-борат и 6-борат (650-610)									
$Ca_2B_6O_{11}\cdot 13H_2O$	Li et al, 1995	464		**614**	730								
$[B_3O_4(OH)_3]^{2-}$													
Colemanite	RRUFF	388	538, 564	**611,** 669	745								
Colemanite $Ca[B_3O_4(OH)_3]\cdot H_2O$	RRUFF	312, 391	540, 570	**613, 674**	750			1087					**3223+3309**, 3529, **3608**
Hydroboracite $CaMg[B_3O_4(OH)_3]_2\cdot 3H_2O$	RRUFF	241+260, 321, 427, 485	**550**	609, 638	**755**								3204, 3340, **3600**
Colemanite $Ca[B_3O_4(OH)_3]\cdot H_2O$		388	537, 565	**611,** 668	744								
$[B_5O_6(OH)_4]^-$													
$NaB_5O_8\cdot 5H_2O$	Maya, 1976		**527**		770		920						
$NaB_5O_8\cdot 5H_2O$	Li et al, 1995	493	**529**		773	**856**	922						**3459**‡
$LiB_5O_8\cdot 5H_2O$	Li et al, 1995	464, 492	**530**		779, 796		924						
$KB_5O_8\cdot 4H_2O$	Li et al, 1995		**558**			856	919						**3364**, **3436**‡
$(NH_4)B_5O_8\cdot 4H_2O$	Li et al, 1995		510, **555**		767, 788	857	916						
Ramanite-Cs $Cs[B_5O_6(OH)_4]\cdot 2H_2O$	Thomas et al., 2008	98, **293**	**548**		768		**907**						**3119, 3396**

Таблица 2.3. (продолжение)

		100-500	**500-600**	**600-700**	**700-800**	**800-900**	**900-1000**	**1000-1100**	**1100-1200**	**1200-1300**	**1300-1400**	**1400-1500**	**H2O**
					890-740 ($B_{(4)}$-O); 960-890 ($B_{(3)}$-O)								
			4-борат (590-540); 5-борат (560-530)	3-борат и 6-борат (650-610)									
Ramanite-Rb $Rb[B_5O_6(OH)_4]\cdot 2H_2O$	Thomas et al., 2008	101	508, **554**		765, 785		**914**						**3374, 3426**
Ezcurrite* $Na_2[B_5O_7(OH)_3]\cdot 2H_2O$	RRUFF	286, 314, 335, 392, **477**	**512,** 547, **570**		**760**	877	914, **953**						
$[B_5O_6(OH)_6]^{3-}$													
Ulexite $NaCaB_5O_6(OH)_6\cdot 5H_2O$		437, 483, 528	**592**		740		973	1010					
Ulexite $NaCaB_5O_6(OH)_6\cdot 5H_2O$	RRUFF	440, 485, 530	**595**		746		977	1014					**3130+3228+3300+ 3420, 3570**
Ulexite $NaCaB_5O_6(OH)_6\cdot 5H_2O$	Li et al, 1995		595		748	**862**							
$[B_4O_5(OH)_5]^{2-}$													
$Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$	Maya, 1976		**573**				945 w						
$Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$	Li et al, 1995	461	**576**			852 w	948						
Borax $Na_2[B_4O_5(OH)_5]\cdot 10H_2O$	RRUFF	348, 385, 458	**574**		757	843	944	1034					
Borax $Na_2[B_4O_5(OH)_5]\cdot 10H_2O$		344, 464	**576**		765	880 (?)	945, 994				**1350, 1388**		
$K_2B_4O_7\cdot 4H_2O$	Li et al, 1995		**571**			**864**							
$Li_2B_4O_7\cdot 3H_2O$	Li et al, 1995	**446**	**543**		772 s			**1028**					
$Li_2B_4O_7$				667	**721**, 782								

Таблица 2.3. (окончание)

		100-500	500-600	600-700	700-800	800-900	900-1000	1000-1100	1100-1200	1200-1300	1300-1400	1400-1500	H2O
			890-740 ($B_{(4)}$-O); 960-890 ($B_{(3)}$-O)										
			4-борат (590-540); 5-борат (560-530)	3-борат и 6-борат (650-610)									
$MgB_4O_7 \cdot 9H_2O$	Li et al, 1995		**583**		787	855	949						
$Mg_3B_4O_7Cl_2 \cdot 14H_2O$	Li et al, 1995	389			752	**855**							
$[B_4O_6(OH)_2]^{2-}$													
$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$	Li et al, 1995	388, 463, 500			742	**856**	933	1034					
$[B_6O_7(OH)_6]^{2-}$													
$MgB_6O_{10} \cdot 6H_2O$	Li et al, 1995	**374**, 412		**634**		872	**964**						
$MgB_6O_{10} \cdot 7H_2O$	Li et al, 1995			638		**852**	964						
$MgB_6O_{10} \cdot 7.5H_2O$	Li et al, 1995			**641**		856	953						
$CaB_6O_{10} \cdot 4H_2O$	Li et al, 1995	383, 460		636	745	**855**							
$[B_6O_8(OH)_4]^{2-}$													
$CaB_6O_{10} \cdot 5H_2O$	Li et al, 1995	482			764	861, **895**							

Примечание: ‡ - Thomas et al., 2008; * - полимеризованная форма радикала

сассолином (рис. 2.5б-в). Исключение составляют некоторые кристаллы с высокими показателями преломления и двупреломлением**,** не растворяющиеся и при температурах выше температур гомогенизации включений.

Наличие очень слабой линии около 880 $см^{-1}$ в спектре растворов включений с сассолином свидетельствует о наличии в них при комнатной температуре некоторого количества бора в форме недиссоциированных молекул ортоборной кислоты.

Таким образом, в подавляющем большинстве случаев анизотропные дочерние фазы во включениях всех трех типов в кварце и адуляре из миарол и околомиароловых комплексов жил Амазонитовая и Мика Кукуртского самоцветного узла являются сассолином. Из этого можно сделать заключение, что ортоборная кислота является одним из главных компонентов растворов флюидных включений в изученных пегматитовых минералах, наряду с хлоридами.

2.2.1.2. Поведение растворов включений с сассолином при нагревании и охлаждении

При охлаждении кристаллы сассолина не увеличиваются или незначительно увеличиваются в размерах, но всегда происходит их переогранка. При нагревании кристаллы легко растворяются в интервале температур +34÷+80 °С. Охлаждение нагретых включений приводит к быстрой кристаллизации сассолина в виде радиально-лучистого агрегата преимущественно на поверхности газового пузырька. При быстром снижении температуры различить отдельные индивиды в агрегате, наросшем на пузырек, не представляется возможным. В результате возникает ложное представление о том, что вокруг газового обособления скапливается еще одна жидкость.

Наблюдения за поведением сассолина после прогрева включений свидетельствуют о неполной перекристаллизации радиально-лучистого агрегата, возникшего в процессе охлаждения. После выдержки агрегата при температуре 30 °С в течение 7 часов во включении остается 2-3 пластинчатых кристалла сассолина. При температуре около 22 °С результаты перекристаллизации не наблюдаются даже после семидневной выдержки. Таким образом, наличие нескольких кристаллов сассолина в одном непрогретом включении вероятнее всего является следствием неполной перекристаллизации после нагрева**,** связанного с процессом приготовления пластинок и препаратов перед опытом.

Образование радиально-лучистого ореола сассолина вокруг газового пузырька подобно образованию газогидратов CO_2, CH_4 и ряда других газов (Bakker, Thiry, 1994). Сассолин отличается от газогидратов высоким двупреломлением и тем, что рост его кристаллов при охлаждении не сопровождается уменьшением размера газового пузырька.

Как известно высокая концентрация бора в водных растворах может привести к образованию растворимых полиборатных соединений. Равновесия между ортоборной кислотой и полиборатными соединениями в растворах могут устанавливаться длительное время. При проведении микротермометрических экспериментов с включениями, содержащими при комнатной температуре кристалл сассолина, наблюдалось уменьшение температуры плавления льда, если замораживание включения проводилось непосредственно после прогрева и растворения дочернего кристалла. Смещение температуры плавления льда происходит в том случае, если сассолин растворяется при температурах более 50 °С, т.е. при расчетных концентрациях H_3BO_3 в растворах превышающих 10 мас.%.

Сассолин начинает растворяться уже при небольшом нагреве включений. Верхний температурный предел его устойчивости зависит от количества борной кислоты в растворах. Во включениях максимальные температуры растворения дочерних кристаллов сассолина составляют 70–100 °С. Теоретически при температурах, превышающих 175 °С, ортоборная кислота может обезвоживаться и превращаться в одну из модификаций метаборной кислоты (Самсонов и др., 1960).

Температуры эвтектики растворов включений, содержащих сассолин, лежат в пределах -5,7…-54 °С (табл. 2.1). Наиболее высокотемпературной эвтектикой обладают некоторые включения третьего типа из минералов жилы Амазонитовой. Из этой таблицы видно, что наблюдавшиеся температуры отличаются от эвтектик широко распространенных систем $NaCl-H_2O$ (-21.1 °С), $KCl-H_2O$ (-10.3 °С) (Киргинцев и др., 1972; Борисенко, 1977), $CsCl-H_2O$ (-23.7 °С) (Dubois et al., 1993). Не соответствуют полученные значения температурам эвтектик растворов квазитрехкомпонентных систем $H_3BO_3-NaCl-H_2O$ (-21,4 °С) и $H_3BO_3-KCl-H_2O$ (-11,3 °С) (Справочник экспериментальных данных, 1973; Справочник экспериментальных данных, 1975). Эти значения резко отличаются и от эвтектики чистого раствора борной кислоты (-0,76 °С) (Справочник химика, 1964). Приведенные данные свидетельствуют о сложном составе жидкой фазы исследуемых включений и присутствии компонентов, существенно понижающих температуру эвтектики водных растворов.

Наиболее низкие температуры эвтектики (-54÷-46 °С) и плавления льда (-22,5÷-25,5 °С) во включениях установлены для мориона КУК-14ПЛ и кварца КУК-13ПЛ из миарол жилы Мика. В водной вытяжке из мориона КУК-14ПЛ определены значительные концентрации Li, сопоставимые с концентрациями K (в миллиграмм эквивалентах на объем вытяжки). Судя по этим данным, можно предполагать, что низкие температуры эвтектики и температуры плавления льда могут быть обусловлены присутствием LiCl в растворах включений (в системе

$LiCl\text{-}H_2O$ температура эвтектики составляет -74,8 °С (Борисенко, 1977)). Снижение температуры эвтектики может быть также частично связано с повышенными концентрациями Fe и Mn, определенными в ходе анализа сухих остатков этих включений (рис. 2.2в).

При оттаивании включений третьего типа при температурах 0,0-8,5 °С происходит быстрое «вскипание» - выделение нескольких газовых пузырьков в дополнение к имеющемуся. Часть образовавшихся пузырьков быстро сливается с углекислотным обособлением, а остальные стабильно сохраняются при комнатной температуре в течение длительного времени и сливаются с углекислотной фазой при температурах**,** близких к растворению сассолина. «Вскипание» часто сопровождает растворение кристаллов газогидрата CO_2 и связано с выделением свободной углекислоты при его разложении. Это явление уже отмечалось ранее для включений в амазонит-адуляре жилы Амазонитовой (Перетяжко и др., 1999). Наблюдения за большим количеством включений, содержащих ортоборную кислоту, показывают, что аналогичное явление может происходить не только при оттаивании газогидратов, но и при гетерогенизации включений после прогрева и даже в том случае, когда плотность газового обособления мала и газогидраты не образуются. Иногда крупный кристалл сассолина может разделять два газовых пузырька даже при относительно высоких температурах. Вероятно, необычное поведение газовой фазы в присутствии сассолина объясняется высокой степенью адгезии газов с кристаллами ортоборной кислоты.

В дымчатом кварце КУК-13ПЛ и морионе КУК-14ПЛ из миарол жилы Мика включения первого типа гомогенизируются в жидкость при температурах 390–235 °С, второго типа – при 255–195 °С. Гомогенизация в жидкость включений третьего типа наблюдается в интервале 380–250 °С (табл. 2.1).

В кварце КУК-7 и КУК-10 (рис. 2.1в-г) и амазонит-адуляре (рис. 2.1д-е) включения относятся к третьему типу. На основании микротермометрического исследования индивидуальных включений, а также газово-хроматографического анализа и исследования водных вытяжек И.С. Перетяжко с соавторами (Перетяжко и др., 1999) был сделан вывод, что минералообразование в околомиароловой зоне и в миаролах жилы Амазонитовая происходило из фторидно-бикарбонатных калий-натриевых растворов плотностью 0,90-0,70 г/см^3 с концентрациями солей 11,4-3,5 мас.% экв. NaCl и углекислоты 4,6-2,4 моль/кг р-ра. Данные микротермометрии позволили установить, что кристаллизация происходила при температурах 360-160 °С и давлениях 1050-420 бар.

2.2.1.3. Определение концентраций борной кислоты в растворах включений на основе данных микротермометрии

Наличие сассолина в равновесии с раствором включений при комнатных температурах дает возможность оценить концентрацию H_3BO_3 в захваченном флюиде по температуре растворения его кристаллов. Данные по взаимной растворимости солей хлоридов Na, K, Li, Cs в присутствии H_3BO_3 и CO_2 весьма ограничены. Обобщение имеющейся экспериментальной информации (Справочник экспериментальных данных, 1973; Справочник экспериментальных данных, 1957; Немодрук, Каралова, 1964) позволили провести расчет концентраций H_3BO_3 в растворах флюидных включений с сассолином в рамках системы $NaCl$-H_3BO_3-H_2O. На основании сравнения взаимной растворимости H_3BO_3 в водных растворах с KCl, NaCl, LiCl, $CaCl_2$, K_2SO_4, Na_2SO_4, NaF и KF при различных температурах И. С. Перетяжко с соавторами (Перетяжко и др., 2000) был сделан вывод, что за исключением KF и NaF, остальные вещества при содержаниях до 10 мас.% оказывают небольшое, но заметное влияние на растворимость H_3BO_3. Так, например, в насыщенных при 25 °С растворах и добавлении 10 мас.% соли концентрации H_3BO_3 будут составлять (в мас.%): 6.5 (для K_2SO_4), 6.0 (для Na_2SO_4), 5.5 (для KCl), 4.9 (для NaCl), 4.4 (для $CaCl_2$), 3.8 (для LiCl), 2.4 (для $MgCl_2$) (Справочник экспериментальных данных …, 1975). С ростом температуры примерно до 100 ^oC эти закономерности сохраняются. Растворимость борной кислоты в присутствии фторидов щелочных металлов очень сильно возрастает вследствие образования в растворах комплексных фтороборных ионов (Перетяжко и др., 2000). Из показанного примера следует, что в растворах хлоридов Na и K растворимость ортоборной кислоты приблизительно одинаковая. Добавление хлоридов Li, также как и хлоридов щелочноземельных металлов снижает ее растворимость, в то время как в растворах сульфатов ее растворимость может увеличиваться.

Одним из основных компонентов растворов флюидных включений является NaCl. Поэтому в качестве основы для расчета концентраций борной кислоты выбрана система $NaCl$-H_3BO_3-H_2O. Эта система удобна еще и тем, что соленость растворов включений принято выражать через эквивалентное количество NaCl.

Экспериментальные данные по этой системе имеются только в диапазоне температур -21,4-110 °С (рис. 2.6). Для иллюстрации взаимоотношения всех трех фаз в системе $NaCl$-H_3BO_3-H_2O построена треугольная диаграмма (рис. 2.6а). Однако интерпретации термометрических данных более удобна по прямоугольным диаграммам в координатах Т ^oC-NaCl и $NaCl$-H_3BO_3 (рис. 2.6б и в).

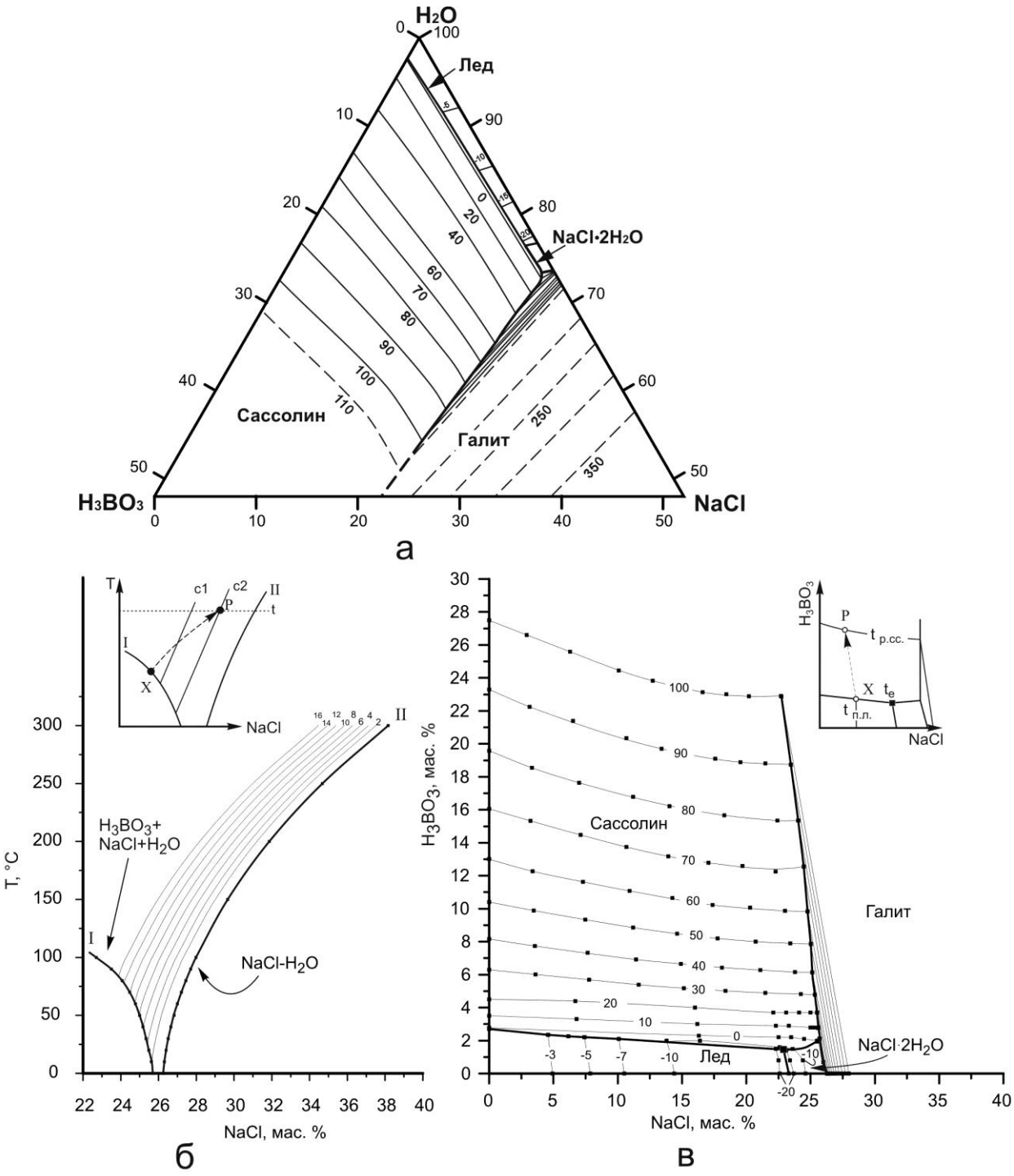


Рис. 2.6. Диаграммы, иллюстрирующие способы расчета концентраций ортоборной кислоты во включениях по микротермометрическим данным: а - треугольная диаграмма части системы $NaCl-H_3BO_3-H_2O$; б - проекция экспериментальных данных по растворимости в системе $NaCl-H_3BO_3-H_2O$ на плоскость Т - NaCl для расчета составов включений 1 и 2 типа, I - линия насыщения сассолином в трехкомпонентной системе, II - линия насыщения галитом в бинарной системе, тонкие линии - линии насыщения NaCl в растворе с постоянной концентрацией H_3BO_3 (числа у линий - концентрации H_3BO_3); в - проекция экспериментальных данных в координатах $X_{H_3BO_3}$ - X_{NaCl} для расчета составов включений 3 типа, толстые линии - эвтонические кривые, тонкие линии - изотермы (числа у линий - температуры в °С). Для построения диаграмм использованы данные (Справочник..., 1973, 1975; DiGiacomo et al., 1993; Bodnar, Vityk, 1994).

Растворение кристаллов галита во включениях первого типа обычно происходит при температурах выше 100 °С, т. е. в области, не охваченной экспериментальными данными. Для определения концентрации H_3BO_3 в растворах таких включений была построена диаграмма в координатах T-NaCl (рис. 2.6б). На диаграмме нанесены проекция линии насыщения борной кислотой и NaCl в системе NaCl-H_3BO_3-H_2O (I), линия насыщения NaCl в системе NaCl-H_2O по данным работы (Bodnar, Vityk, 1994) (II) и изоконцентраты H_3BO_3, соответствующие кривым насыщения борной кислотой растворов, насыщенных NaCl. Поскольку борная кислота и NaCl не имеют общих ионов, можно предположить, что в области высоких температур при постоянной концентрации H_3BO_3 изменение соотношения NaCl и H_2O будет происходить так же, как и в системе без H_3BO_3. Поэтому изоконцентраты H_3BO_3 строились конформно кривой насыщения в системе NaCl-H_2O.

По температуре растворения сассолина на кривой I определялись равновесные концентрации H_3BO_3 и NaCl в системе NaCl-H_3BO_3-H_2O (точка X на врезке к рис. 2.6б). Исходя из этих данных и полагая, что за счет постепенного растворения кристалла галита при нагревании концентрация H_3BO_3 в растворе уменьшается пропорционально увеличению количества NaCl, были рассчитаны кривые насыщения растворов конкретных включений, показанные на врезке к диаграмме (рис. 2.6б) пунктирной линией. Концентрации NaCl и H_3BO_3 в гомогенном растворе определялись по пересечению кривой насыщения растворов в конкретном включении, изотермы растворения кристалла галита (t на врезке) и изоконцентраты H_3BO_3 (точка P на врезке к рис. 2.6б).

Для расчетов концентраций борной кислоты во включениях 3 типа построена проекция системы NaCl-H_3BO_3-H_2O в координатах NaCl-H_3BO_3 с изотермами от -20 до 100 ^oC (рис. 2.6в). Во включениях этого типа после протаивания эвтектики при температуре t_e сначала тает лед при температуре $t_{п.л.}$, а последней кристаллической фазой является сассолин, растворяющийся при температуре $t_{р.сс.}$. Состав раствора в момент плавления последнего кристалла льда будет определяться точкой пересечения изотермы $t_{п.л.}$ с эвтонической кривой, разделяющей поля стабильности льда и сассолина (точка X на врезке к рис. 2.6в). Дальнейшее повышение температуры и постепенное растворение кристалла сассолина приводит к уменьшению концентрации NaCl при увеличении содержания ортоборной кислоты. Отсюда следует, что состав раствора будет изменяться по линии, имеющей наклон по отношению к координатным осям (пунктирная линия на врезке к рис. 2.6в). Наклон линий определялся из предположения, что при нагреве включений и растворении кристалла сассолина снижение концентрации NaCl в растворе идет пропорционально увеличению концентрации H_3BO_3. Расчетная линия

проводилась до пересечения с изотермой, соответствующей температуре растворения сассолина $t_{р.сс.}$ (точка Р на врезке к рис. 2.6в).

Для включений водно-углекислотных растворов в расчетные концентрации H_3BO_3 вносились также поправки на CO_2. По включениям правильной формы определялся объем газовой фазы (точность определения ±20 отн.%) и рассчитывалась концентрация углекислоты, с учетом растворимости CO_2 в воде по данным из работы (Малинин, Куровская, 1975); вычислялась также общая плотность гомогенного водного флюида.

2.2.1.4. Возможные погрешности методики при оценке концентрации борной кислоты

В растворах хлоридов и сульфатов Na, K и хлоридов Ca состава погрешность оценки содержания H_3BO_3 по результатам микротермометрии не будет превышать ±1 мас.% (Перетяжко и др., 2000). Из экспериментальных данных (Рысс и др., 1952) следует, что в водном растворе при 25 °С один моль NaF связывает около 2,5 молей H_3BO_3 из-за образования фторборатных соединений. Таким образом, присутствие в растворе фтора и натрия в количестве 1 мас.% в пересчете на NaF увеличит растворимость борной кислоты примерно в 2 раза (от 5 до 10 мас.% H_3BO_3). Такой же эффект, но в меньшей степени можно ожидать и в случае фторидно-калиевых растворов (Перетяжко и др., 2000).

Растворение ортоборной кислоты в растворах, где присутствуют щелочные металлы, вероятно, приводит к возникновению хорошо растворимых полиборатных соединений. Так как равновесия при образовании полиборатов устанавливаются медленно, повторное замораживание включений после прогрева и растворения сассолина могут привести к понижению температуры плавления льда и завышению солености в NaCl экв. (Перетяжко и др., 2000). По этой причине определение температур растворения льда следует проводить только у непрогретых включений.

В таблице 2.1 приведены результаты расчета концентраций борной кислоты, бора и солей (мас.% NaCl экв.) в растворах включений. Для рассматриваемой системы экспериментальные данные имеются только в диапазоне температур от -21,4 до +100 °С (Справочник…, 1973, 1975; DiGiacomo et al., 1993). Растворение кристаллов галита во включениях обычно происходит при температурах выше 100 °С, т. е. в области, не охваченной экспериментальными данными. Во включениях третьего типа в морионе КУК-14ПЛ и кварце КУК-13ПЛ плавление льда происходит при температурах -22,5÷-25,5 °С. При таких температурах в системе $NaCl\text{-}H_3BO_3\text{-}H_2O$ не должно быть фазы водного раствора. Расширение поля устойчивости жидкой фазы до более низких температур, вероятнее всего связано с присутствием в растворах

этих включений других хлоридов, например хлоридов Li, Mn и Fe (см. комментарии выше). Однако экспериментальными данными по равновесию раствор-лед в более сложных системах в области низких температур мы не располагаем и поэтому для оценок концентраций солей использованы данные по системе $NaCl-CaCl_2-H_2O$, в которой лед может полностью плавиться при температурах ниже -21,4 °C (Qaces et al., 1990).

Результаты расчетов показали, что в гомогенных растворах включений 1 и 2 типа из мориона КУК-14ПЛ жилы Мика содержится 6,7-12,4 мас.% H_3BO_3 и 25,4-33,3 мас.% экв. NaCl. Включения третьего типа из образцов кварца и турмалина этой жилы, по сравнению с изученными включениями того же типа в кварцах и адуляре жилы Амазонитовая, содержат больше хлоридов (соответственно, 16,7-22,8 и 5,2-6,9 мас.% экв. NaCl) и H_3BO_3 (соответственно, 8,1-14,8 и 5,9-10,0 мас.%) (табл. 2.1).

2.2.2. Борнокислые флюиды в пегматитах Малханского поля, Ц. Забайкалье

2.2.2.1. Миароловые пегматиты Малханского поля с драгоценными камнями (ювелирным турмалином, воробьевитом, гамбергитом и данбуритом)

Малханское пегматитовое поле представляет собой единственное действующее промышленное месторождение цветного турмалина в Российской Федерации. Оно расположено в среднем течении р. Чикой в бассейне реки Скакунья и на водоразделе Скакунья – Могзон – левых притоков Чикоя. Поле приурочено к провесу кровли между Большереченским и Орешным массивами мезозойских гранитов и лейкогранитов. Пегматитовые жилы образуют жильные серии или свиты, прорывающие метаморфизованные диориты и габброиды палеозойского возраста. Около 40 пегматитовых тел содержат миаролы с самоцветной минерализацией. Размер пегматитовых тел достигает 350 м по простиранию и до 7-10 м в раздувах по мощности. Детальное описание самих пегматитов их минерального и химического составов дано в (Загорский и др., 1989; Загорский, Перетяжко, 1992а; Загорский, Перетяжко , 1992б; Загорский, Перетяжко, 1994; Загорский, Перетяжко; 1996 Загорский и др., 1999; Загорский, Перетяжко, 2006).

В настоящем исследовании использованы материалы отобранные автором совместно с коллегами из ИГХ СО РАН (г. Иркутск): д.г.-м.н. В. Е. Загорским и И. С. Перетяжко в пределах Центрального участка Малханского. Основная часть представленных в данной работе результатов получена по материалам отобранных в ходе полевых работ 1995-1997 года при опробовании жил Моховая, Октябрьская и Соседка.

Наиболее детально геология, минералогия и петрология пегматитов Малханского поля описана в работах (Загорский, Перетяжко, 1992а; Загорский и др., 1999; Загорский, Перетяжко, 2006). Дальнейшая характеристика жильных тел дана по этим работам с небольшими авторскими добавлениями.

Жила Моховая представляет собой пластообразное тело длиной 350 м и достигающее 15 м по мощности в области раздува. Тело имеет сложное строение. Отчетливой зональности не выявлено, но внешние зоны сложены кварц-полевошпатовым пегматитом, который в разных участках имеет графическую, неяснографическую и мелкопегматоидную структуру. Во внешних частях жилы преобладает олигоклаз, который по направлению к центру сменяется альбитом. В центральной части жилы появляются мелкоблоковые выделения калиевого полевого шпата. В целом доля калиевого полевого шпата увеличивается в центральных ее частях. Крупные кристаллы калиевого полевого шпата иногда имеют зоны или сектора с графическими врастками кварца. Наибольшее количество минерализованных полостей – миарол, обнаружено в осевой части жилы, а наиболее крупные приурочены к ее раздуву. Некоторые миаролы окаймлены турмалин-лепидолит-альбитовыми комплексами, которые вслед за (Загорский, Перетяжко, 1992а) мы будем называть околомиароловыми. Для них характерно равномернозернистое и неравномернозернистое строение. В ходе исследований такой комплекс был опробован из центральной части жилы в районе расчистки Р-71 (8.07.1995 г.). Он сложен главным образом лепидолитом с кристаллами розового и полихромного турмалина и голубоватого пластинчатого клевеландита. Согласно детальным исследованиям околомиароловых комплексов жилы Моховой в их состав в подчиненных и акцессорных количествах входят топаз, Cs-берилл (воробьевит), поллуцит, петалит, танталит-колумбит, микролит. По данным (Загорский, Перетяжко, 1992а) содержание кварца в турмалин-лепидолит-альбитовых комплексах варьирует в широких пределах от 47% в неравномернозернистых разновидностях до 3-5% в среднезернистых.

Жила Октябрьская (Смирнов и др., 2003; Peretyazhko et al., 2004b) расположена в 500 м на северо-запад от жилы Моховой. Она представляет собой пологопадающее линзообразное тело длиной около 250 м и максимальной мощностью 17 м, залегающее в метадиоритах. Основу его составляют перемежающиеся графические, неяснографические кварц-калишпатовые и кварц-олигоклазовые минеральные комплексы с подчиненной, но возрастающей к центру тела, ролью кварц-полевошпатовых участков пегматоидного сложения. В этом же направлении возрастает доля калишпата относительно олигоклаза. В подчиненном количестве в кварц-полевошпатовых комплексах встречается шерл, биотит и гранат альмандин-спессартинового ряда. Для всех

разновидностей пегматита характерно наличие миарол объемом от нескольких кубических сантиметров до первых кубометров. Миаролы встречаются как в центральных, так и в приконтактовых участках пегматитового тела, однако отсутствуют в местах выклинивания жилы.

Основными минералами в составе друзовых комплексов миарол являются кварц, калиевый полевой шпат, клевеландит, лепидолит, цветной турмалин, данбурит, гамбергит. Состав одной из таких миарол будет детально рассмотрен в главе 4. Для миарол характерны значительные различия степени заполнения друзовым материалом и его минералогический состав. Около многих миарол присутствуют прерывистые каймы (зоны) турмалин-лепидолит-альбитового комплекса, аналогичного описанному выше для жилы Моховой. Иногда миаролы окаймляет зона кварц-альбитового состава. Альбит при этом бесцветный или голубоватый тонкопластинчатый. По-видимому, эта ассоциация является еще одной разновидностью околомиаролового комплекса. Кроме этого, вокруг миарол жилы Октябрьской развиты ноздреватые турмалин-альбитовые ассоциации, в которых альбит дает толстотаблитчатые и иногда даже изометричные кристаллы. В кавернах этого агрегата, развитого вокруг одной из миарол, был обнаружен игольчатый данбурит. В отличие от миарол, турмалин в ассоциации с альбитом в этих комплексах имеет коричневую и бурую окраску. У местных геологов эти агрегаты получили название «зон пропарки».

Жила Соседка расположена поблизости от жил Моховой и Октябрьской в пределах Центрального участка Малханского поля и детально описана в (Загорский, Перетяжко, 1992; Гранитные пегматиты, 1999; Загорский, 2012, 2015). Она представляет собой самое крупное из высокопродуктивных пегматитовых тел в Малханском поле. Длина ее на поверхности составляла около 100 м, мощность на флангах – 30 м, а в раздуве 60 м. Внешние зоны жилы сложены грубо-, неяснографическим кварц-олигоклазовым пегматитом, распределенным ассиметрично относительно оси жилы. Внутренняя часть жилы имеет сложное строение. В ее составе преобладает крупнографический и мелкопегматоидный калишпатовый пегматит с мощными зонами блокового калиевого полевого шпата. Кроме этого, в этой жиле развиты, свойственные только ей, мелкозернистые кварц-альбитовые породы близкие по структуре к гранитной (Загорский и др., 1999). По мнению авторов этой книги, они являются аналогом кварц-олигоклазовых комплексов внешних зон. Вокруг некоторых миарол развиты турмалин-лепидолит-альбитовые комплексы с различными соотношениями главных минералов. Где-то доминирует альбит, где-то лепидолит. В этой жиле обнаружены также ассоциации «зоны пропарки» с толстотаблитчатым альбитом и коричневым турмалином. Интересной

особенностью продуктивной части жилы Соседка является разнообразие минерального состава миарол, расположенных друг от друга в непосредственной близости. В.Е. Загорский в (Загорский, 2012) отмечает, что они различаются по количеству цветного турмалина и формам его выделения. Но кроме этого, в некоторых миаролах первичный турмалин выщелочен (вплоть до отрицательных псевдоморфоз), а вместо него развивается аксинит.

Краткое описание минеральных парагенезисов трех жил в пределах Малханского пегматитового поля показывает большое количество минералов бора, образующихся в ходе кристаллизации кварц-полевошпатовых комплексов (шерл), при образовании миарол и околомиароловых комплексов (цветной турмалин, гамбергит) и в ходе преобразования окружающих миаролу минеральных ассоциаций более поздними процессами (данбурит, аксинит).

2.2.2.2. Пегматитовые ассоциации, минералы которых содержат включения борнокислых флюидов

Для исследования особенностей состава пегматитообразующего флюида была отобрана систематическая коллекция образцов различных петроструктурных комплексов пегматитов жилы Октябрьской. В дополнение к ней использованы отдельные образцы, представляющие аналогичные комплексы из жил Моховой и Соседки, отобранные лично или предоставленные В. Е. Загорским (ИГХ СО РАН, г. Иркутск). Характеристика образцов представлена в табл. 2.4.

Флюидные включения были обнаружены и изучены в кварце из кварц-полевошпатовых (графических и пегматоидных), околомиароловых и миароловых комплексов, турмалине и данбурите из миарол и зон пропарки. В большинстве случаев все эти минералы содержали большое количество крупных включений, пригодных для различных исследований. Здесь и далее мы рассмотрим детально включения в кварце из миарол и вкратце коснемся включений в других минералах и кварце из других петроструктурных комплексов.

2.2.2.3. Включения борнокислых флюидов в минералах миарол

Кварц из различных миарол содержит большое количество включений разных генераций. Включения, принадлежащие залеченным трещинам, пересекающим границы кристалла, в этой работе рассматриваются как вторичные. Первичными считаются те, которые не принадлежат ни одной из видимых систем трещин, формируют азональные группы или принадлежат определенным зонам роста. Эти критерии соответствуют общепринятым представлениям о природе включений в минералах (Ермаков, Долгов, 1979; Реддер, 1989). Так как пегматиты представляют собой квазизакрытую систему и в них часто отсутствуют признаки более

Таблица 2.4. Характеристика образцов Малханского пегматитового поля, использованных при проведении исследований

Номер образца	Характеристика образца
	Жила Октябрьская (отбор 1997 года)
МЛОК-1	Мелкопегматоидный альбитовый (клевеландитовый) пегматит с реликтами КПШ, бериллом и турмалином
МЛОК-2	Графический и неясно графический олигоклазовый пегматит в обнажении граничивший с пегматоидным пегматитом с шерлом и альмандином
МЛОК-3	Пегматоидный олигоклазовый пегматит с шерлом и гранатом, слагающий изолированный блок среди породы неясно графической и графической структуры
МЛОК-4	Блок зонального КПШ (внутренние зоны розовые, внешние серые), участками содержащего графические вростки кварца, в графическом олигоклазовом пегматите.
МЛОК-5	Графический олигоклазовый пегматит. В обнажении поблизости расположен крупный блок КПШ с участками графического строения и кварцевой оторочкой на периферии
МЛОК-6	Графический олигоклазовый пегматит с шерлом и гранатом. В обнажении это апофиза мощностью 20 см сложенная графическим, переходящим в неясно графический пегматитом с порфировыми выделениями КПШ с графическими вростками кварца. Кристаллы шерла часто растут от контакта с метадиоритом внутрь жилы, а в центральных частях образуют шерл-кварцевые псевдографические срастания.
МЛОК-7	Стенка миаролы (нижняя часть) сложенная альбитом, крупночешуйчатым лепидолитом и темно-серым кварцем
МЛОК-8	Графический олигоклазовый пегматит.
МЛОК-9	Крупное пегматоидное обособление шерла в олигоклазовом пегматите. В обособлении есть микромиаролы с шерлом, черным кварцем и олигоклазом. Полости выщелачивания граната
МЛОК-10	Блок графического КПШ с регулярной структурой
МЛОК-11	Неясно графический олигоклазовый пегматит с участками блокового пегматита, шерлом и гранатом. В 150 см от стенки крупной миаролы.
МЛОК-12	Клевеландит-кварцевый околомиароловый комплекс с полихромным турмалином. Нижняя миарола.
МЛОК-13	Альбит-кварцевый околомиароловый комплекс с кристаллами кварца и турмалина друзового комплекса. Кроме турмалина из миаролы извлечены кварц, альбит, данбурит (бесцветный) и гамбергит. Верхняя миарола.
МЛОК-14	Кристалл кварца из зоны пропарки с данбуритом. Зона пропарки образует полость щелевидной формы под миаролой точки МЛОК-13.
МЛОК-15	Альбит-кварцевый околомиароловый комплекс и кварц друзового комплекса из миаролы. Мирола названа "Свежей", из нее извлечены 4 крупных уплощенных кристалла турмалина розового цвета. На стенках кристаллы кварца, лепидолита и турмалина.

Таблица 2.4. (Окончание)

Номер образца	Петроструктурный комплекс
	Жила Соседка (отбор 1995 года)
МЛС-1	Кристаллы кварца с рубеллитом из нижней части миаролы
МЛС-2	Полихромный турмалин и лепидолит-кварц-альбитовый агрегат со стенки миаролы
МЛС-3	Пегматоидный комплекс пегматита, взятый в 4 метрах от миаролы
МЛС-4	Грубографический пегматит с большим количеством шерла, взятый в 10 метрах от миаролы. Гипсометрически выше миаролы
МЛС-5	Грубографический пегматит вблизи контакта с ксенолитом вмещающих пород. Взят в 15 метрах от миаролы. Гипсометрически выше миаролы.
	Жила Моховая (отбор 1995-1997 года)
МЛМ-1 (1995)	Крупная миарола с карманом без турмалина. Штольня 1 орт 3
МЛМ-2 (1995)	Пегматоидный комплекс пегматита у контакта с метадиоритом. Штольня 1 орт 3
МЛМ-3 (1995)	Миарола в пегматоидном комплексе с крупными блоками кварца. В блоковом кварце включения полихромного турмалина. Миарола МШР-1-3 (?). Штольня 1 орт 1
МЛМ-4 (1995)	Контакт с метадиоритами. Пегматоидный комплекс с крупными кристаллами биотита
МЛМ-5 (1995)	Пегматоидный комплекс пегматита с участками с графическим строением. 1.5 м вниз по расчистке от контакта
МЛМ-6 (1995)	Альбитизированный пегматит с участками турмалин-лепидолит-альбитового околомиаролового комплекса. Рядом в 1 м находится миарола с полихромным турмалином
МЛМ-7 (1995)	В непосредственной близости и гипсометрически выше крупной миаролы №71. Блоковый КПШ, альбитизированный, рассеченный трещинами с рубеллитом и воробьевитом
МЛМ-8 (1995)	Стенка миаролы №71 сложенная альбитизированным КПШ с крупными расщепленными кристаллами полихромного турмалина
МЛМ-9 (1995)	Кристалл воробьевита в темно-сером кварце с полихромным турмалином, прозрачным бесцветным альбитом и светло-сиреневым лепидолитом (околомиароловый комплекс)
МЛМ-10 (1997)	Равномернозернистый альбит-лепидолитовый комплекс с петалитом
	Образцы из жилы Моховая, предоставленные В.Е. Загорским
МЛХ-5	Поллуцит с кварцем и турмалином
МЛХ-9	Миароловый кварц
МЛХ-10	
МЛХ-18	Турмалин
МЛХ-30	

позднего наложенного метаморфизма или метасоматоза, первичные и вторичные включения можно рассматривать как представительные в отношении процесса образования пегматита в пределах данного тела. Различия же в фазовом, химическом составе и в свойствах включений в этой ситуации будут определяться вариациями параметров процесса на разных его стадиях.

Более сложной задачей является выявление нормальных и аномальных включений. Среда пегматитообразования может быть гомогенной или гетерогенной, а сам процесс на ранних стадиях имеет черты магматического, а на поздних – гидротермального. Таким образом, кристаллизация может происходить в присутствии одной (гомогенный расплав, водный флюид), двух (силикатный расплав + флюид или водный раствор + газ (пар)) или трех и более (силикатный расплав + водный раствор + газ, силикатный расплав + солевой расплав (водно-силикатная жидкость) + газ, и т.п.) некристаллических фаз. Из этого следует, что среди включений будут часто наблюдаться включения гетерогенного захвата, содержащие в различных пропорциях сосуществующие среды минералообразования. Среди крупных включений широко распространены явления расшнурования, которые приводят к фракционированию захваченного вещества и изменению состава и плотности включения после захвата. В нашем исследовании мы старались исключать включения со следами расшнурования из экспериментов по определению температур гомогенизации и растворения кристаллических фаз.

В изученных образцах присутствуют включения трех типов. К первому, наиболее многочисленному, относятся трехфазовые включения, которые при комнатной температуре содержат жидкий водный раствор, небольшой газовый пузырек и дочерний кристалл сассолина. Эти включения показаны на рис. 2.7б-в. Следует отметить, что такие включения (как первичные, так и вторичные) в изобилии встречаются в кварце околомиароловых комплексов (рис. 2.7а). Включения второго типа при комнатной температуре содержат две фазы: жидкий водный раствор и газовый пузырек. Такие включения обильно встречаются в кварце кварц-полевошпатовых комплексов и имеют как первичную, так и вторичную природу. Крайне мелкие двухфазовые включения были обнаружены в одних и тех же азональных группах в кварце графического пегматита из апофиза жилы Октябрьской. Доля включений второго типа в кварце миарол и связанных с ними комплексов крайне низка. Часто такие включения являются результатом расшнурования более крупных флюидных включений или природной декрипитации многофазовых и расплавных включений или же имеют вторичную природу. Третий тип представлен многофазовыми включениями, которые при комнатной температуре содержат агрегат дочерних кристаллических фаз и флюидное обособление. Агрегат дочерних

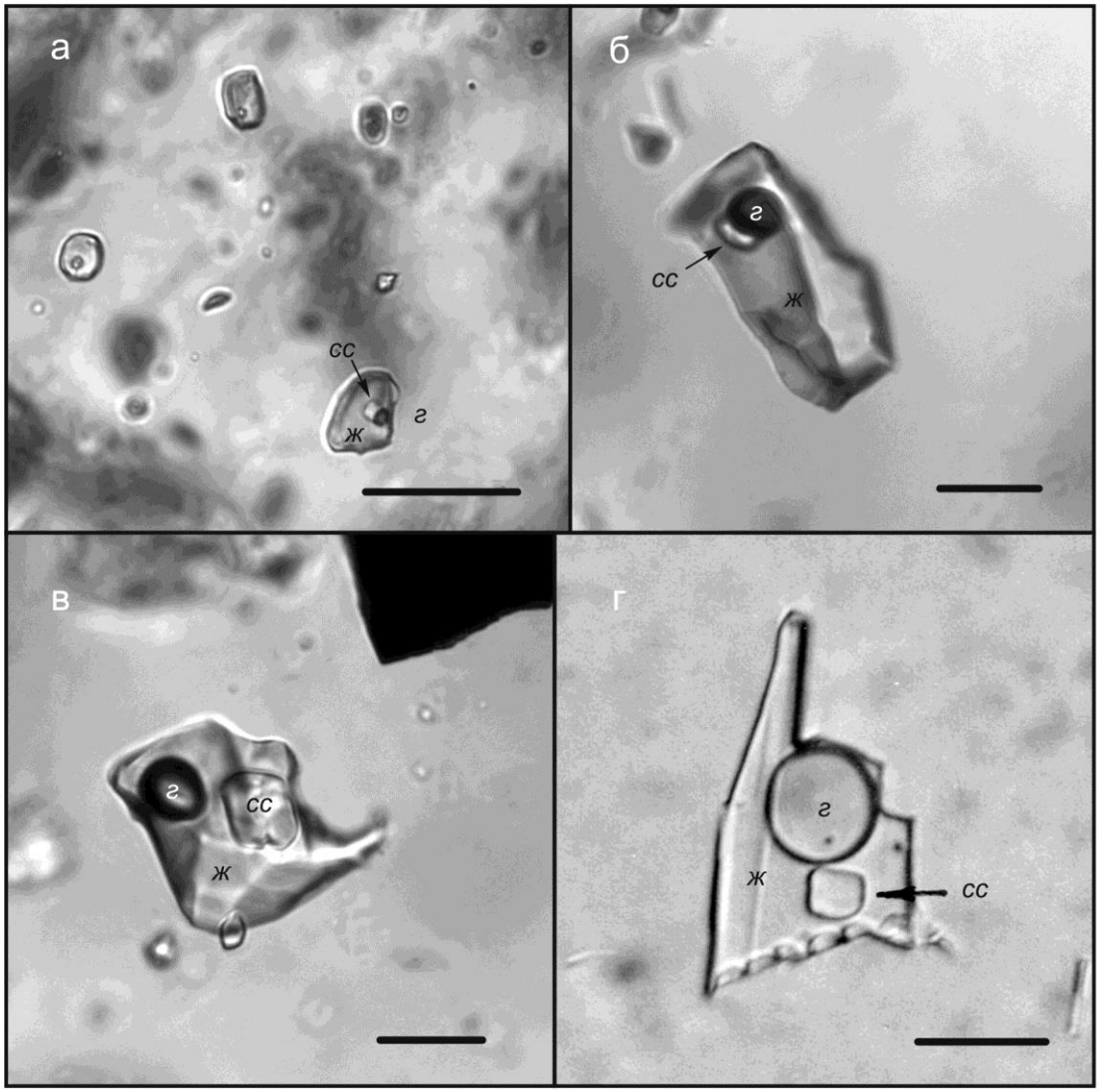


Рис.2.7. Флюидные включения в минералах пегматитов Малханского пегматитового поля (Ц. Забайкалье): а - включения с дочерним сассолином в кварце околомиаролового комплекса (ж. Октябрьская); б - включение с дочерним сассолином в кварце из миаролы (ж. Октябрьская); в - включения с дочерним сассолином в кварце из каверны в зоне пропарки (ж. Октябрьская); г - включение с дочерним сассолином в желтом турмалине из миаролы (ж. Соседка). Масштабная линейка - 20 мкм.

фаз может занимать большую или меньшую часть объема вакуолей. В некоторых из них флюидное обособление при комнатной температуре не различимо. В тех случаях, когда флюидное обособление занимает большую часть, видно, что оно содержит фазу жидкого раствора, газовый пузырек и дочерние кристаллы. Такие включения часто встречаются в кварце миарол и околомиароловых комплексов, реже в кварце кварц-полевошпатовых графических и пегматоидных комплексов. Их состав и свойства будут детально рассмотрены в главе 4, а в данной главе внимание будет сосредоточено на включениях первого типа. Нетрудно заметить, что по фазовому составу включения первого типа соответствуют включениям третьего типа в кварце из миарол пегматитов Кукуртского самоцветного узла (Памир).

2.2.2.3.1. Состав дочерних фаз при комнатной температуре

Газовая фаза. При комнатной температуре включения в миароловом кварце изученных жил, как правило, содержат гомогенный газовый пузырек. В редких случаях газовое обособление содержит каемку жидкой углекислоты. Методом рамановской спектроскопии было установлено, что гомогенные газовые пузырьки включений в миароловом кварце жил Октябрьская и Моховая состоят из малоплотной CO_2. Содержания остальных газов не превысили предел чувствительности. Во включениях в миароловом кварце жилы Соседка также содержится малоплотная углекислота, однако во включениях в кварце и турмалине кварц-полевошпатовых пегматоидных и графических комплексов присутствует мениск жидкой углекислоты или наблюдается сжижение и кристаллизация CO_2 при замораживании.

Кристаллические фазы. В большинстве изученных образцов дочерние кристаллические фазы содержатся только во включениях первого типа. Они представляют собой анизотропные кристаллы, которые, как правило, налипают на газовый пузырек. Методом рамановской спектроскопии было установлено, что все эти кристаллы являются сассолином. В некоторых включениях помимо сассолина присутствуют мелкие кристаллики, установить природу которых однозначно не удалось. Они не растворяются при нагревании и в данном исследовании условно принимаются как фазы гетерогенного захвата.

Во флюидных включениях в миароловом кварце из жил Таборная и Западная 2 помимо сассолина была обнаружена еще одна дочерняя фаза, не являющаяся сассолином. Рамановские спектры позволяют утверждать, что эта фаза является боратом. Аналогичные дочерние кристаллы присутствуют во включениях в миароловом кварце жил Лесхозовской и Вездаринской на Юго-Западном Памире и будут детально описаны и рассмотрены ниже.

2.2.2.3.2. Поведение включений при нагревании и охлаждении

Параметры фазовых превращений, которые наблюдаются во включениях при микротермометрических исследованиях, варьируют в широких пределах (табл. 2.5). В тоже время нельзя утверждать, что пегматитообразующие флюиды, захваченные в виде включений в кварце графических кварц-полевошпатовых комплексов, околомиароловых комплексов и миарол значительно и систематически различаются.

При замораживании в газовом пузырьке включений не происходит значительных изменений. Исключение составляют включения с жидкой углекислотой в кварце графического комплекса жилы Соседка. В них после замораживания наблюдается плавление кристаллов углекислоты.

Включения 2 типа отличаются от остальных наиболее низкими температурами эвтектики (табл. 2.5). Эти температуры близки к температурам эвтектики хлоридных растворов, если принять, что главными компонентами там являются соли, водные растворы которых замерзают при -20…-30 °С. Отсутствие даже качественных данных по солевому составу не позволяет надежно реконструировать состав включений по данным криометрии. Однако, можно сделать предположение, что в составе растворов могут присутствовать хлориды Na, K, Cs, Rb и Fe. Растворы этих солей имеют температуру эвтектик в указанных выше пределах (Киргинцев и др., 1972).

Следует отметить, что температуры ниже -20 °С встречаются и у включений 1 типа, однако такие включения носят единичный характер. Температуры эвтектик включений 1 типа в миароловом кварце, как правило, выше -10 °С. В кварце из «зоны пропарки» жилы Октябрьской, расположенной вблизи миаролы МЛОК-13 (обр. МЛОК-14) начало оттаивания замороженных включений было зафиксировано при температурах около 0 °С. Во включениях, обладающих высокими температурами начала оттаивания (>-6 °С) не наблюдается плавление льда. Это связано, по-видимому, с тем, что лед плавится в эвтектике.

Высокие температуры эвтектик не характерны для водных растворов хлоридов, но являются обычными для растворов сульфатов, карбонатов, некоторых фторидов и боратов. Из всех перечисленных соединений наиболее высокими и близкими к 0 °С являются температуры эвтектик боратов и борной кислоты. Учитывая, что добавление существенных количеств хлоридов к растворам боратов должно было бы привести к понижению температур эвтектик включений ниже -10 °С и опираясь на результаты исследования включений в миароловом кварце из пегматитов Малханского поля, можно предположить, что в отличие от рассмотренных выше включений в минералах Кукуртского самоцветного узла, борная кислота и, возможно, бораты являются главными компонентами растворов включений. Это

Таблица 2.5. Фазовый и компонентный состав флюидных включений в минералах из различных петроструктурных комплексов пегматитов Малханского поля (Ц. Забайкалье).

№ обр	Минерал-хозяин, компл.	Фазовый состав	Тип вкл	Тгом., °С	Тэвт., °С	Тпл.л., °С	Тр.сс., °С	C_{NaCl}, г/кг	$C_{НЗВОЗ}$, г/кг	ρ, г/см^3
жила Октябрьская										
МЛОК-5	Кварц из графич. пегм.	Г+Ж+$К_А$	1	100	-10.4	-4.2	39	60	73	0.896
МЛОК-11		Г+Ж	2	100-195	-11.9	-3.0	-*	49	-*	
МЛОК-6		Г+Ж+$К_А$	1	180	-15.2	-5.2	40	73	73	0.916
МЛОК-1	Кварц из околомиар. компл	Г+Ж+$К_А$	1	60	-16.7	-3.5	34	51	65	1.007
МЛОК-1		Г+Ж	2	158	-33.2	-6.9	-*	104	-*	
МЛОК-7	Кварц из миаролы	Г+Ж+$К_А$	1	60 - 150	-6.3 … -2.8	-3.0 … -0.8	26 - 42	11 - 42	56 - 84	0.950-1.011
МЛОК-13	Кварц из миаролы	Г+Ж+$К_А$	1	104 - 200	-9.5 … -2.0	-3.3 … -1.2	51 - 84	17 - 45	103 - 200	0.924-1.012
МЛОК-13		Г+Ж	2	76	-22.3	-3.9	-*	61	-*	
МЛОК-14	Кварц из «зоны пропарки»	Г+Ж+$К_А$	1	89 - 122	-9.0 … -0.5	-3.0 … -0.5	47 - 60	7 - 42	95 - 123	0.976-1.010
МЛОК-14	Кварц из «зоны пропарки» (втор. вкл)	Г+Ж+$К_А$	1	-	-2.3	-1.0	59	14	123	0.978
МЛХ-2803/3	Кварц из миаролы	Г+Ж+$К_А$	1	220 - 263	-28.4 … -7.6	-6.1 … -3.5	59 - 80	46 - 77	116 - 206	0.912-0.946
жила Соседка										
МЛС-2	Кварц из графич. пегм.	Г+Ж+$К_А$	1	288	-6.0	-**	40	57	75	0.768
МЛС-1	Турмалин из миаролы	Г+Ж+$К_А$	1	292	-6.0	-3.9…-4.1	50	56	95-96	0.772
МЛС-1	Кварц из миаролы	Г+Ж+$К_А$	1	220 - 230	-4.5	-**	40 - 60	62	78 - 118	0.871-0.876
МЛС-1	Кварц из миаролы	Г+Ж+$К_А$	1	220 - 230	-39	-15	55	174	89	-

Таблица 2.5. (продолжение)

№ обр	Минерал-хозяин, компл.	Фазовый состав	Тип вкл	Тгом., °С	Тэвт., °С	Тпл.л., °С	Тр.сс., °С	C_{NaCl}, г/кг	C_{H3BO3}, г/кг	ρ, г/см^3
жила Соседка (миарола с аксинитом)										
МЛХ-4003	Аксинит из зоны адуляризации блок. КПШ	Г+Ж+$К_А$	1	299-313	-7.6	-3.9…-4.0	24-26	5.7-5.8	5.0-5.2	0.707-0.737
МЛХ-4003	Аксинит из зоны адуляризации блок. КПШ (втор. вкл)	Г+Ж+$К_А$	1	295	-9.3	-2.4	25	3.6	5.2	0.744
МЛХ-4004/2	Турмалин из миаролы	Г+Ж+$К_А$	1	300-305	-8.4…-8.6	-5.7…-6.1	27-40	7.9-8.6	5.1-7.3	0.746-0.725
МЛХ-4004/2	Турмалин из миаролы (втор. вкл.)	Г+Ж+$К_А$	1	154	-9.1	-4.6	26	6.7	5.1	0.933
МЛХ-4004/2	Турмалин из миаролы	Г+Ж	2	228-310	-9.7…-10.1	-4.5…-5.4	15-19	6.6-7.8	3.8-4.3	0.704-0.844
МЛХ-4006	Кварц из миаролы	Г+Ж+$К_А$	1	288-310	-8.6…-9.8	-4.6…-5.4	25-34	6.6-7.8	4.5-6.4	0.719-0.756
МЛХ-4006/1	Кварц из миаролы (втор. вкл.)	Г+Ж+$К_А$	1	268	-9.6	-3.8	20	5.6	4.4	0.788
МЛХ-4006	Кварц из миаролы	Г+Ж	2	215-310	-8.2…-8.9	-4.1…-4.4	15-20	6.1-6.4	3.8-4.4	0.704-0.862
МЛХ-4006/1	Кварц из миаролы (втор. вкл.)	Г+Ж	2	155	-9.3	-4.2	20	6.2	4.4	0.928

Таблица 2.5. (окончание)

№ обр	Минерал-хозяин, компл.	Фазовый состав	Тип вкл	Тгом., °С	Тэвт., °С	Тпл.л., °С	Тр.сс., °С	C_{NaCl}, г/кг	C_{H3BO3}, г/кг	ρ, г/см^3
жила Соседка (миарола с аксинитом)										
МЛХ-4006/2	Турмалин из миаролы (перв. вкл.)	Г+Ж+$К_А$	1	355	-9.3	-5.3	40	7.4	7.3	0.723
МЛХ-4006/2	Турмалин из миаролы (втор. вкл.)	Г+Ж	2	211	-8.4	-4.1	23	6	4.8	0.869
МЛХ-4006/2	Турмалин из миаролы (втор. вкл.)	Г+Ж	2	225	-8.4	-4.1	15	6.1	3.8	0.845
МЛХ-4007/2	Адуляр, замещающий КПШ из миаролы (перв. вкл.)	Г+Ж+$К_А$	1	265	-9.4	-5.3	22	7.6	4.6	0.794
МЛХ-4007/2	Адуляр, замещающий КПШ из миаролы (перв. вкл.)	Г+Ж	2	220	-7.3	-4.1	15	6.1	3.9	0.852

Примечание: Сокращения см. табл. 2.1; прочерк – не определено; * - дочерний сассолин отсутствует; ** - плавление льда не наблюдалось, принято равным Тэвт. Плотность рассчитана из предположения, что система бинарна H_2O-H_3BO_3 (Перетяжко, Загорский, 2002). Если природа включений не указана в описании, это означает, что данные приводятся для первичных включений.

подтверждается исследованием растворов включений методом рамановской спектроскопии. Ни в одном из случаев не были зафиксированы линии сульфат- или карбонат-ионов, в то время, как линия борной кислоты (878 $см^{-1}$) регистрируется во всех включениях. Открытым остается вопрос о наличии фтора в составе растворов включений.

Сассолин включений 1 типа растворяется при температурах 34–80 °С. В кварце из миаролы жилы Соседка МЛС-1 были обнаружены включения 2 типа, не содержавшие дочерних кристаллов сассолина при комнатной температуре. Последние появились при замораживании в виде каймы на поверхности газового пузырька. При нагревании произошла перекристаллизация, и образовались достаточно крупные выделения сассолина, которые растворились при 55 °С. Охлаждение включения после прогрева привело к образованию нескольких кристаллов сассолина, которые стабильно существуют при комнатной температуре. Такое поведение включений интерпретируется как проявление метастабильности. Растворение дочернего сассолина, который исходно присутствовал во включениях, произошло в результате прогревов при изготовлении пластинок.

Как видно из табл. 2.5 в некоторых включениях 1 типа присутствуют неидентифицированные кристаллические фазы. Они обладают крайне малыми размерами и в ходе охлаждения или нагревания до температур гомогенизации не претерпевают никаких видимых изменений. Закономерность распределения таких включений в кристаллах отсутствует, они могут встречаться в группах включений 1 типа без дополнительных твердых фаз и среди включений 2 типа. Это позволяет предположить, что эти кристаллы были захвачены вместе с гомогенным флюидом и не являются дочерними фазами.

Интервал температур гомогенизации включений охватывает диапазон от 60 до 300 °С. Все исследованные включения гомогенизируются в жидкость. Для экспериментов по гомогенизации выбирались ассоциации флюидных включений. Ассоциации подбирались таким образом, чтобы составляющие их включения были одновременны, т.е. располагались, либо в пределах одной зоны роста, либо принадлежали к компактной азональной группе. В пределах одной ассоциации температуры гомогенизации различались на 10–25 °С. Вторичные включения гомогенизируются чаще всего при температуре более низкой, чем первичные в соответствующей зоне роста. Отклонения от средней температуры в ассоциации более, чем на 10–15 °С рассматривались как проявления аномальности.

На примере исследования двух кристаллов кварца из миаролы и «зоны пропарки» можно продемонстрировать вариации температур гомогенизации в зависимости от положения включения в кристалле. Для этого из кристаллов были изготовлены пластинки, выпиленные

вдоль удлинения, и выбраны от основания к вершине участки с включениями. Результаты показаны на графиках рис. 2.8. На рисунке видно, что в пределах одного близодновременного среза, в качестве которого можно рассматривать исследуемый фрагмент пластинки наблюдаются вариации, достигающие 45 °С в МЛОК-13 и до 100 °С в МЛОК-14. С учетом того, что включения с признаками аномальности из этих выборок исключены, можно считать, что эти вариации отражают вариации P-T параметров в процессе образования исследуемых кристаллов. Образование кварца миарол происходит в условиях, когда большая часть пегматитового тела превратилась в твердое вещество, все деформации которого являются хрупкими. Это означает, что в результате воздействия внутрижильной тектоники, связанной с усадкой и различиями коэффициентов термического расширения слагающих пегматит минералов в остывающем теле, или под воздействием сил, действующих на региональном уровне, происходит образование трещин, которые, причленяясь к миаролам, увеличивают их объем. Ко времени образования миароловых парагенезисов остывание должно происходить медленно, так как пегматит близок к термическому равновесию с вмещающими породами (Перетяжко, 2010). Увеличение объема миаролы при трещинообразовании быстротечно и приводит к скачкам давления, что в условиях термического равновесия неизбежно приводит к изменению плотности и других свойств минералообразующего флюида. Так как приращение объема за счет присоединения трещины невелико, то и значительных изменений в количестве теплоты в пределах пегматитового тела не происходит. Это означает, что флуктуации давления и температуры, вызванные этим явлением, постепенно нивелируются и система вновь приходит в тепловое равновесие. Многократные явления трещинообразования в жилах могут привести к многократным изменениям плотности растворов и, как следствие, к значительным вариациям температур гомогенизации представляющих их включений. Такой механизм флуктуаций параметров пегматитообразующих сред был предложен Ю.А. Долговым под названием «адиабатического расширения» (Долгов, 1969).

Гомогенизация всех включений в жидкую фазу дает основание утверждать, что в процессе образования кварц-полевошпатовых графических, пегматоидных, околомиароловых комплексов и кристаллов в миаролах присутствовала одна водная флюидная фаза относительно высокой плотности. Учитывая, что включения в кварце пегматитов Малханского поля в большинстве случаев содержат растворы борной кислоты без примесей хлоридов и, используя результаты расчетов, приведенных в (Перетяжко, Загорский, 2002; Peretyazhko et al., 2004a) можно оценить вариации плотности захваченных флюидов. Результаты расчетов приведены в табл. 2.5 и они показывают, что пегматитообразующая флюидная фаза имела плотность в

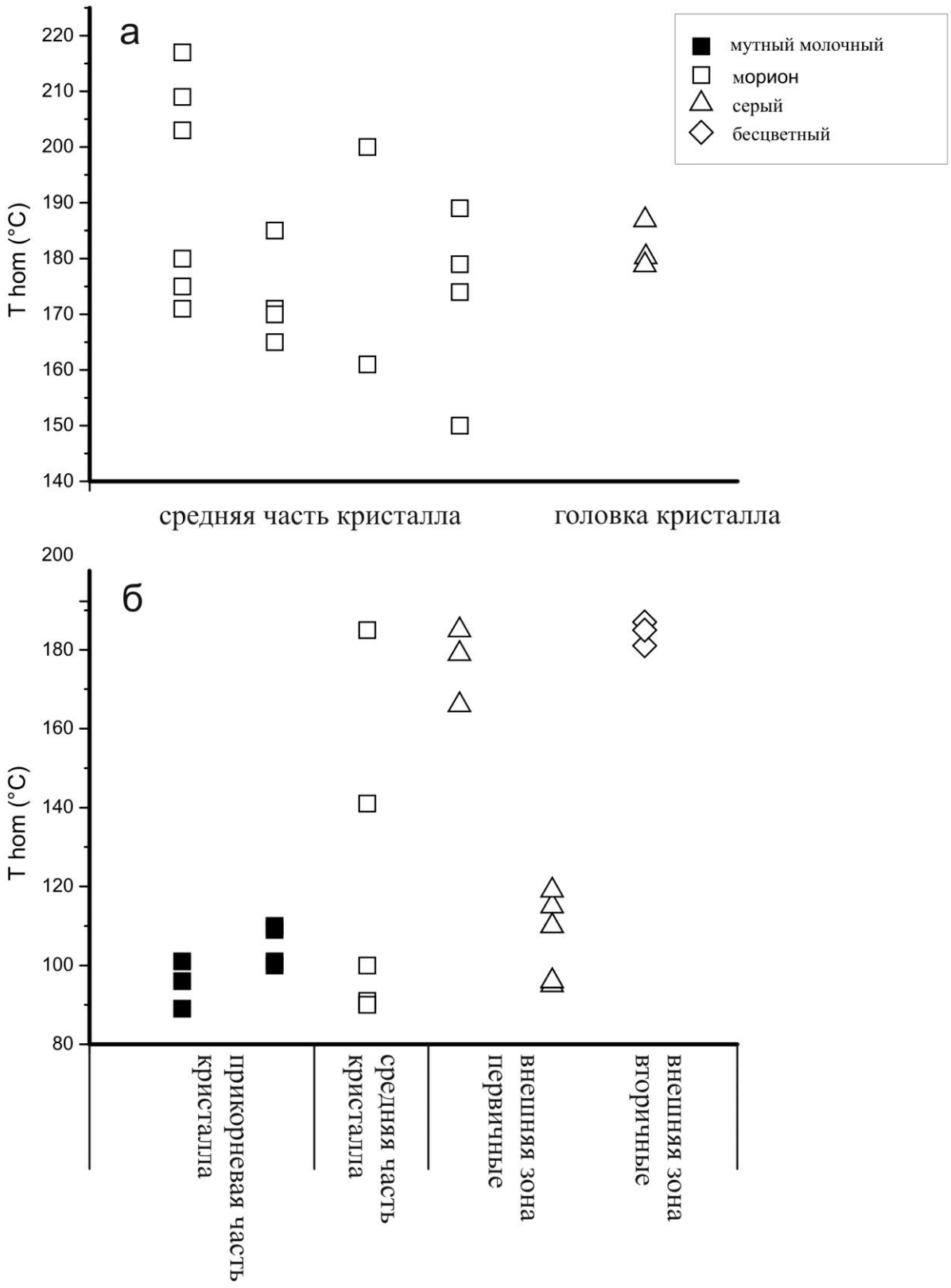


Рис. 2.8. Вариации температур гомогенизации включений с дочерним сассолином в двух крупных кристаллах кварца из миаролы МЛОК-13 (а) и зоны пропарки (МЛОК-14) рядом с этой миаролой.

пределах 0,91–1,01 г/см^3. Сопоставляя данные из табл. 2.5, можно заметить, что плотность флюидной фазы, участвовавшей в образовании соседних миарол МЛОК-7 и МЛОК-13 варьировали в близких пределах 0,95–1,01 и 0,92–1,01 г/см^3 соответственно. В то же время в миароле МЛХ-2803 плотность флюида была несколько ниже 0,91–0,95 г/см^3, а в соседней жиле Соседка (МЛС-1) не поднималась выше 0,88 г/см^3.

Особый пример представляют собой минералы из миаролы с аксинитом и частично выщелоченным турмалином из жилы Соседка. Образование аксинита в таких миаролах связывают с изменением физико-химических параметров процесса, в которых турмалин становится неустойчив и замещается аксинитом (Загорский, 2012).

В кварце, турмалине и аксините растворы включений обладают близкими температурами эвтектики и плавления льда. По этим параметрам первичные и вторичные включения также практически не отличаются друг от друга в пределах одного кристалла. Наиболее значимые отличия наблюдаются по температурам гомогенизации, которые для первичных включений в аксините составляют 299-313 °С, в турмалине – 228–355 °С, в адуляре – 220–265 °С и кварце – 215–310 °С. Принципиальной разницы в температурах гомогенизации включений 1 и 2 типов не обнаружено. Вторичные включения гомогенизируются при 295 °С в аксините, при 154–225 °С в турмалине и при 155–268 °С в кварце.

В минералах из миаролы с аксинитом в жиле Соседка во включениях 2 типа последней растворяющейся кристаллической фазой является сассолин, что отличает их от аналогичных включений в минералах из жилы Октябрьской (табл. 2.5.). Растворение сассолина в этих включениях наблюдается при температурах 15–20 °С, в то время как во включениях 1 типа он растворяется при 23–40 °С.

2.2.3. Борнокислые флюиды в пегматитах Юго-Западного Памира

2.2.3.1. Миароловые пегматиты Юго-Западного Памира

К этим объектам относятся пегматитовые жилы полей развитых в пределах докембрийских пород горанской и шахдаринской серий и расположенных в бассейнах рек Шахдара, Гунт и Пяндж (вблизи устья р. Гунт). В этих полях известны промышленные пегматитовые месторождения (ж. Музейная, Кух-и-Лал) и более мелкие промышленные (ж. Вездаринская) и непромышленные (жилы Лесхозовская и Шахдаринская) тела. По мнению С.И. Коноваленко (устное сообщение) миароловые пегматиты Ю.-З. Памира по минералого-геохимическим характеристикам могут быть разделены на 4 типа: Кух-и-Лальский (Горанский) с кордиеритом и дравитом; Тусионский, обогащенный кальцием; Дашайский с аквамарином и

Вездаринский с цветным турмалином. Для характеристики включений были использованы образцы из миароловых пегматитов жил Лесхозовская, Шахдаринская и Вездаринская, относящихся к Вездаринскому типу. Наиболее детально охарактеризованы жилы Лесхозовская и Шахдаринская (материалы частично предоставлены С. И. Коноваленко, ТГУ). Образцы из жилы Вездаринской представлены только кварцем миароловых ассоциаций (образцы предоставлены С. И. Коноваленко, ТГУ и И. С. Перетяжко, ИГХ СО РАН).

Жилы расположены в бассейне р. Шахдара, левого притока р. Гунт. Жилы Шахдаринская и Лесхозовская расположены на правом берегу реки Шахдара в среднем течении на небольшом расстоянии друг от друга. Жила Вездаринская находится в верховьях р. Вез-Дара, левого притока Шахдары. Также как и пегматиты Малханского поля, все три жилы относятся к субредкометалльным миароловым пегматитам турмалинового минерагенического ряда по классификации (Загорский и др., 1999).

Жила Лесхозовская представляет собой небольшое тело, рассекающее гранат-биотитовые гнейсы шахдаринской серии. Наиболее детальное описание ее строения и минерального состава дано в (Загорский и др., 1999).

Для жилы Лесхозовской характерно слабо выраженное зональное строение. Вблизи контакта с метаморфическими породами ее слагает мелкозернистый олигоклазовый пегматит с редким биотитом, который сменяется мелкими зернами шерла. Основной объем жилы сложен двуполевошпатовой грубозернистой породой с пегматоидной структурой и большим количеством шерла. В центральных частях жилы встречаются блоки калиевого полевого шпата. К ним приурочены небольшие (до 20 см) миаролы, стенки которых сложены калишпатом и горным хрусталем. В миаролах присутствуют кристаллы кварца размером до 10-15 см (по данным Н. А. Сазонтовой) и мелкие кристаллы рубеллита. Вокруг миарол иногда развит кварц-турмалин-альбитовый минеральный комплекс (Смирнов и др., 2008). Характерной особенностью минеральных парагенезисов жилы является очень малое количество слюды в комплексах ее внутренних частей.

По данным С. И. Коноваленко (устное сообщение) Шахдаринская жильная серия располагается в 1,5 км ниже жилы Лесхозовской на правом берегу р. Шахдара. Наиболее крупное пегматитовое тело, которое называют жилой Шахдаринской, имеет протяженность по простиранию около 10 м и субсогласно залегает во вмещающих породах. Для жилы Шахдаринской, как и для Лесхозовской, характерно увеличение зернистости пегматита от периферии к центру. Основная часть жилы сложена двуполевошпатовым пегматитом с

гранатом и шерлом. Размер миарол варьирует от нескольких см до 0,5 м. Некоторые из них окружены кварц-альбит-слюдистым околомиароловым комплексом.

Жила Вездаринская крупнее Лесхозовской и Шахдаринской, хотя в сравнении с жилами Малханского поля и Кукуртского самоцветного узла она имеет небольшие (6х45 м) размеры (Бакуменко, Коноваленко, 1988; Загорский и др., 1999). Имея плитообразную форму, жила рассекает гранат-биотитовые гнейсы и мраморы шахдаринской серии. Строение нечеткозональное, что характерно для практически всех исследованных в данной работе жил. В соответствии с описаниями, данными в (Загорский и др., 1999) основной объем тела сложен двуполевошпатовым (кварц-олигоклаз-калишпатовым) пегматитом. Доля КПШ постепенно возрастает по мере удаления от контактов в сторону осевой части жилы, где обнаружены участки с резким преобладанием мелких блоков КПШ. Пегматит богат черным турмалином, но беден слюдами. Отмечаются лишь единичные мелкие лейсты биотита (Загорский и др., 1999). В жиле присутствуют многочисленные миаролы, размеры которых увеличиваются в поперечнике до 1 м к ее центру. В состав миароловых комплексов входит клевеландит, лепидолит, КПШ, дымчатый кварц, цветной турмалин, топаз, флюорит, а также разновидности берилла – аквамарин, гошенит и ростерит. Редкометалльная минерализация представлена поллуцитом (кристаллы до 5 см), различными тантало-ниобатами и W-Nb оксидами, включая исключительно редкие Sb-колумбит и корагоит и гамбергит. Миароловые комплексы жилы Вездаринской знамениты находками в них крайне редкого бората алюминия – еремеевита. Минералогические находки жилы описаны в (Дурнев и др., 1973; Коноваленко и др., 1981, 1983а и б).

В работе (Бакуменко, Коноваленко, 1988) рассматриваются условия образования миарол в жиле Вездаринской и делается вывод первичной природе исследованных полостей. В корневых частях миароловых кварцев обнаружены расплавные включения с температурами гомогенизации 510–505 °С, что дает возможность оценить температуры кристаллизации минералов миароловых комплексов.

В генетическом отношении пегматиты связывают с гранит-лейкогранитами памиро-шугнанского комплекса. В строении комплекса участвуют биотитовые, мусковит-биотитовые граниты, а также гранат-биотит-мусковитовые лейкограниты, аплиты и пегматиты. В работе (Владимиров и др., 1988) отмечалось наличие сингенетичных расплавных и флюидных включений в кварце гранитов. Данные термометрии позволили авторам установить, что кристаллизация гранитов и мелкозернистых зон пегматитов происходила из силикатного

расплава, содержание воды в котором составляло 6-9 мас.%. Температура при образовании отмеченных пород изменялась от 740 до 610 ºС, а давление составляло 2,6-3,2 кбар.

Минералы миароловых пегматитов Юго-Западного Памира содержат флюидные включения, к которым можно применить одинаковые принципы классификации. Поэтому по фазовому составу при комнатной температуре они будут относиться к 5 типам:

1) Трехфазовые существенно-газовые водно-углекислотные включения, которые при комнатной температуре содержат фазу жидкой углекислоты и не содержат дочерних кристаллических фаз;

2) Двухфазовые газово-жидкие включения, которые при комнатной температуре не содержат жидкой углекислоты и дочерних кристаллических фаз;

3) Трехфазовые и многофазовые газово-жидкие включения, которые при комнатной температуре содержат фазу жидкой углекислоты и дочерний сассолин. Особенность этого типа включений заключается в том, что при комнатной температуре они могут содержать как газово-жидкое, так и гомогенное жидкое углекислотное обособление;

4) Трехфазовые газово-жидкие включения с дочерним кристаллом сассолина, в которых при комнатной температуре пузырек содержит только CO_2 газ;

5) Многофазовые включения, содержащие при комнатной температуре помимо сассолина другие дочерние фазы. Пузырек в этих включениях также как и во включениях 2 и 4 типов при комнатной температуре содержит только газообразную углекислоту.

2.2.3.2. Флюидные включения в минералах жилы Шахдаринская

Наиболее распространенные типы флюидных включений в минералах жилы Шахдаринская показаны на рис. 2.9.

Флюидные включения в минералах кварц-полевошпатовых пегматоидных и графических комплексов. Минералы кварц-полевошпатовых комплексов жилы Шахдаринской содержат крайне редкие первичные флюидные включения. Тем не менее, частота их встречаемости и размер увеличиваются по мере приближения к осевым частям жил, содержащим миаролы. В турмалине и кварце преобладают крайне редкие первичные включения 1 типа (рис. 2.9 а-б). С кварцем и полевыми шпатами комплекса турмалин разделяется индукционными поверхностями, из чего следует, что его можно отнести к магматической стадии кристаллизации. Таким образом, наличие первичных ФВ в турмалине подтверждает, что флюидная фаза присутствовала на магматическом этапе образования пегматита. Разные генерации таких включений имеют различное соотношение газ/жидкость в углекислотных

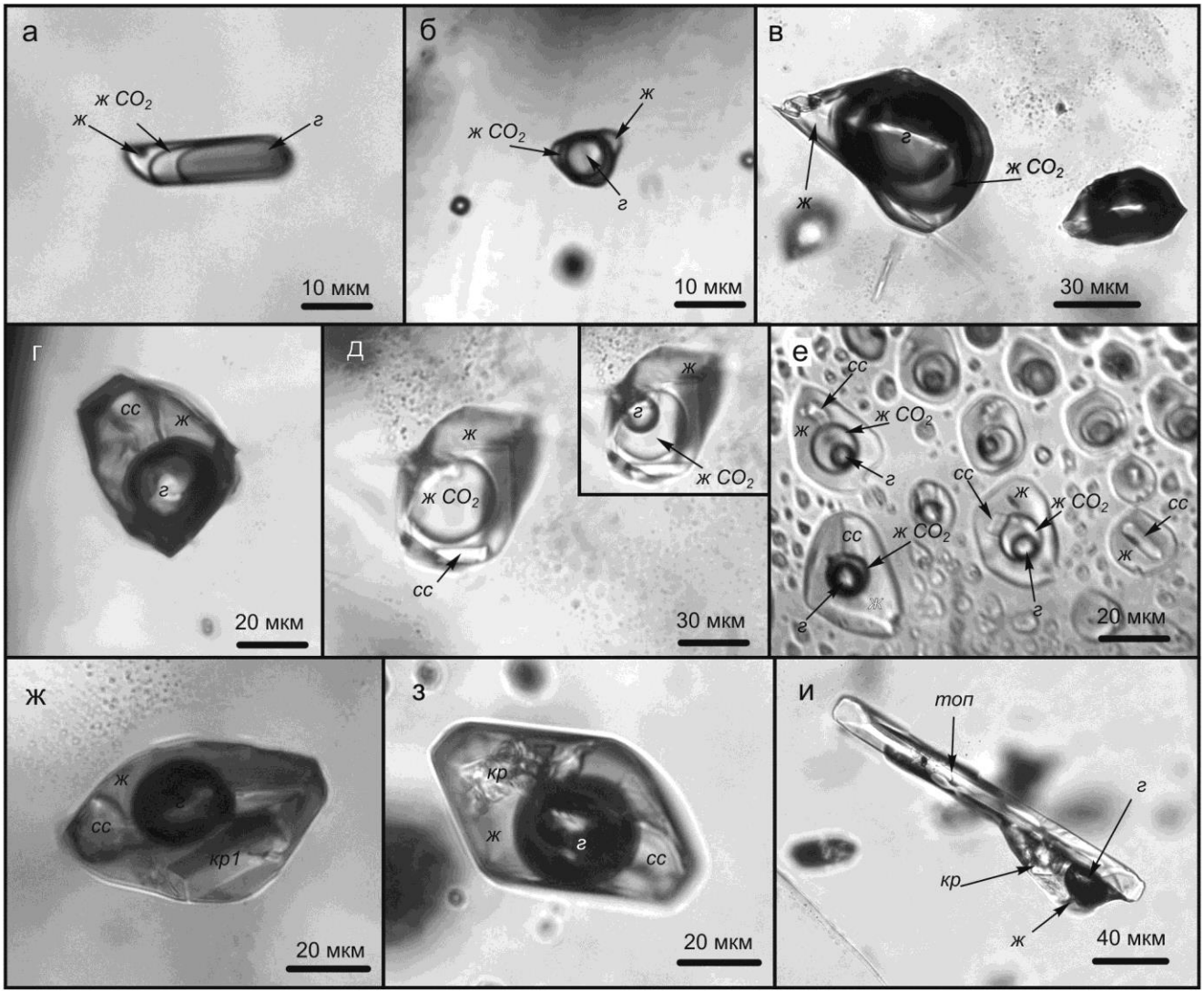


Рис. 2.9. Включения в минералах жилы Шахдаринская: а - в - водно-углекислотные включения в турмалине (а) и кварце кварц-полевошпатового пегматоидного(б) и околомиаролового (в) комплексов; г - е - углекислотно-водные газово-жидкие включения с дочерним сассолином в кварце околомиаролового комплекса: г - включение с газообразной углекислотой, д - включения с жидкой углекислотой (на врезке тоже самое включение при 17 °С), е - вторичные включения с газово-жидким углекислотным обособлением; ж - и - многофазовые газово-жидкие включения с сассолином и другими дочерними минералами: ж - з - многофазовые включения в миароловом кварце, и - многофазовое включение в кварце околомиаролового комплекса, комбинированное с кристаллом топаза. Сокращения: г - газовая фаза, ж - водный раствор, ж CO2 - жидкая углекислота, сс - сассолин, кр1 - кристалл дочернего ортобората, кр - неидентифицированные кристаллы, топ - топаз.

обособлениях. Размер включений не превышает 10-15 мкм. В кварце кварц-полевошпатовых комплексов также были отмечены редкие двухфазные газово-жидкие флюидные включения 2 типа, не содержащие жидкой углекислоты, но их происхождение не совсем понятно.

В кварц-полевошпатовых комплексах расплавные включения были обнаружены только в одном зерне апатита. При комнатной температуре они содержат агрегат кристаллических фаз и газово-жидкое флюидное обособление. Ассоциаций включений, которые бы содержали как флюидные включения 1 типа, так и расплавные включения, в изученных образцах обнаружить не удалось.

Околомиароловый комплекс. В отличие от кварц-полевошпатовых комплексов внешних частей жилы, кварц и топаз околомиароловой ассоциации содержат обильные флюидные и расплавные включения, которые часто встречаются в одних и тех же группах или зонах роста, то есть являются сингенетичными. РВ раскристаллизованы, в некоторых различимо флюидное обособление с кристалликом дочернего сассолина. Размер большинства включений составляет 10-30 мкм.

Характерной особенностью включений в минералах околомиаролового комплекса является наличие дочерних кристаллов, среди которых всегда присутствует сассолин. Как правило, сассолин является единственной дочерней фазой, а остальные представляют собой захваченные микрокристаллы топаза и альбита. Большинство включений относится к 1-4 типам. Очень редко обнаруживаются кристаллофлюидные включения 5 типа. Углекислота присутствует во всех флюидных включениях, однако ее фазовый состав очень сильно различается. Выделяются включения с гомогенным (рис. 2.9 г и д) и гетерофазовым (рис. 2.9 в и е) пузырьком. Размер перечисленных флюидных включений изменяется от 20 до 50 мкм.

Фазовый состав вторичных включений в кварце околомиаролового комплекса похож на состав первичных. Довольно часто в залеченных трещинах встречаются расплавные включения.

Миаролы. В кварце миаролового комплекса жилы Шахдаринской преобладают флюидные включения 4 типа с газообразной углекислотой. По фазовому составу они схожи с включениями этого типа в кварце околомиаролового комплекса и содержат газ, водный раствор, дочерний кристаллик сассолина и ксеногенные фазы (например, топаз). Размер включений изменяется от первых до 70 мкм. Кроме этого в кварце встречаются включения 4 типа с большим количеством дочерних фаз (рис. 2.9 ж-и). Часто эти включения комбинированы с кристаллами других минералов (рис. 2.9 и). Среди огромного количества ФВ отмечаются единичные, крайне редкие раскристаллизованные РВ размером до 30 мкм.

2.2.3.3. Флюидные включения в кварце жилы Лесхозовской

Большинство флюидных включений в минералах жилы Лесхозовской относятся к 4 и 5 типам. Реже, но достаточно часто, встречаются включения 2 типа.

Кварц-полевошпатовые пегматоидные и графические комплексы. В минералах кварц-полевошпатовых комплексов жилы Лесхозовской, отобранных на удалении от миарол или вблизи контактов жилы, флюидные включения встречаются реже, чем в минералах аналогичных ассоциаций жилы Шахдаринской. Как правило, это газово-жидкие включения, в которых иногда заметны кристаллы сассолина (тип 2 и 4). В отличие от аналогичных парагенезисов жилы Шахдаринской, в минералах Лесхозовской практически отсутствуют включения с жидкой углекислотой. Вторичные углекислотно-водные включения были обнаружены в некоторых зернах, а первичные носят единичный характер. По мере приближения к осевым частям жилы частота встречаемости и размер флюидных включений увеличивается. Так в образце ПЛС-АП (приконтактовая аплитовая зона) большинство флюидных включений – вторичные, а первичные газово-жидкие 4 типа – единичны. Их размер не превышает 10 мкм. В кварце кварц-полевошпатового пегматоидного комплекса из осевой части жилы (ПЛС-15/1) содержатся сингенетичные расплавные и флюидные включения (рис. 2.10 а-б). Расплавные включения раскристаллизованы, имеют размер 10-40 мкм. В некоторых из них отчетливо различимо флюидное обособление (рис. 2.10 б) с кристаллической фазой. Рядом с ними располагаются флюидные включения 4 типа с дочерним сассолином. Здесь же встречаются первичные многофазовые включения 5 типа, содержащие несколько дочерних фаз (рис. 2.10 в). Размер включений составляет 10-35 мкм.

По мере приближения к миаролам в кварце кварц-полевошпатового комплекса увеличивается количество включений и их размер. Вблизи миарол кварц этого комплекса содержит обильные флюидные и расплавные включения. Часто эти включения комбинируются между собой, что приводит к появлению многофазовых включений с дочерним сассолином и агрегатом силикатных фаз (рис. 2.10 г-д). На фотографии рис. 2.10 д видно, что агрегаты силикатных фаз во флюидном включении по форме и размеру соответствуют мелким расплавным включениям, сингенетичным с ним.

Околомиароловый комплекс. В кварце околомиаролового комплекса жилы Лесхозовской, также как и в Шахдаринской, в большом количестве встречаются сингенетичные флюидные и расплавные включения. По фазовому составу они не отличаются от включений в кварце кварц-полевошпатового пегматоидного комплекса, развитого вблизи миарол. При комнатной температуре они содержат кристаллы одной или нескольких дочерних фаз (4 и 5 тип)

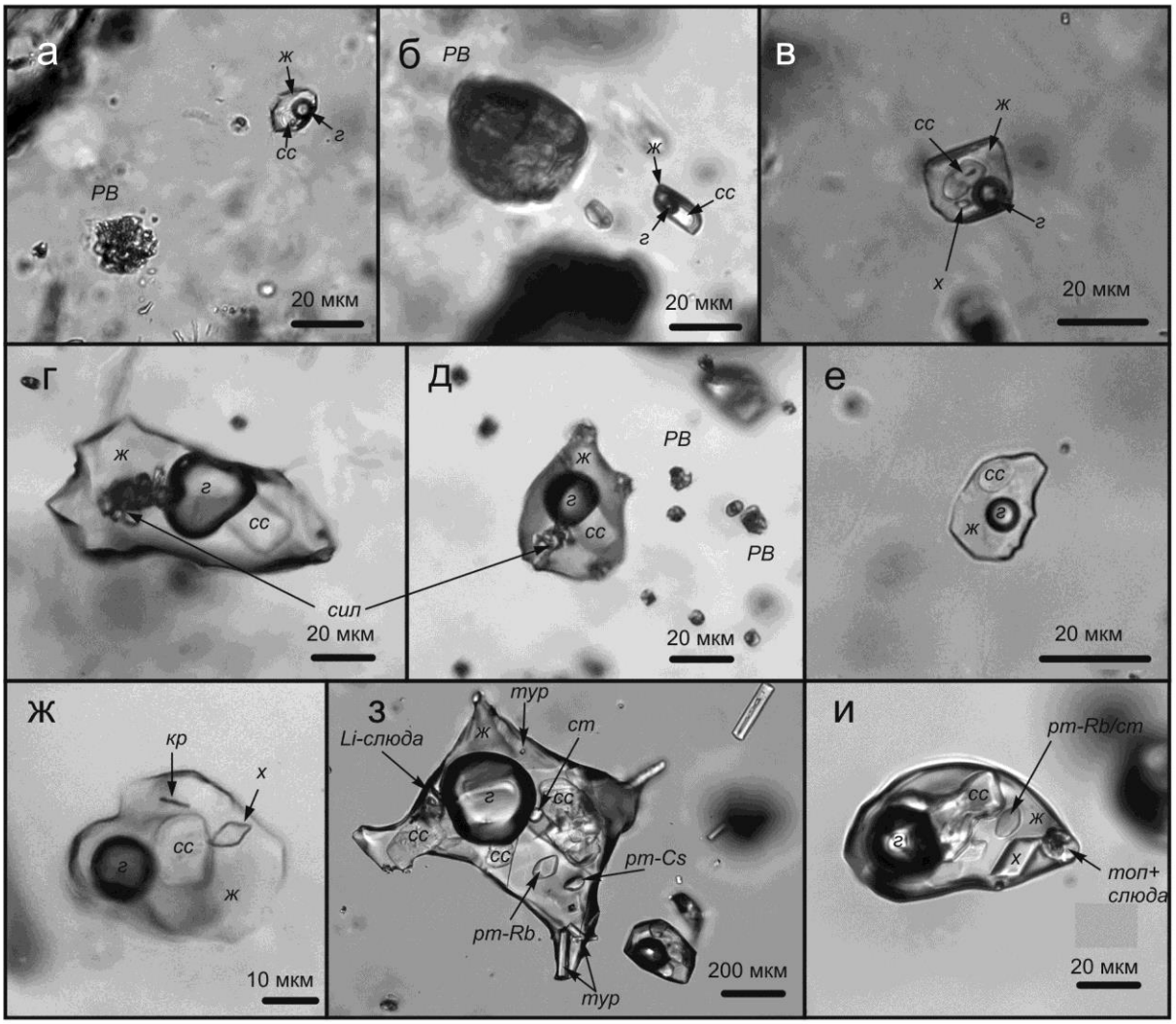


Рис 2.10. Включения борнокислых флюидов в кварце жилы Лесхозовская: а - б - трехфазовые флюидные включения с сингенетичными им расплавными (РВ) в кварце двуполевошпатового комплекса; в - многофазовое флюидное включение в кварце из двуполевошпатового комплекса с кристаллами дочернего сассолина (сс) и щелочного пентабората (х); г - д - комбинированные флюидные включения с дочерним сассолином (сс) и гетерогенными силикатными фазами; е - трехфазовое включение с дочерним сассолином (сс) в кварце околомиаролового турмалин-альбитового комплекса; ж - многофазовое флюидное включение с дочерним сассолином (сс) и щелочным пентаборатом (х) в кварце из стенки миаролы; з - и - многофазовые флюидные включения с дочерними сассолином и другими боратными минералами в миароловом кварце.

(рис. 2.10 е-ж). Некоторые флюидные включения комбинированы с топазом или содержат мелкие фазы различной формы (рис. 2.10 ж). Расплавные включения достигают 40 мкм, размер флюидных включений составляет 15-30 мкм.

Миаролы. В отличие от миарол жилы Шахдаринской исследованные образцы миаролового кварца жилы Лесхозовской содержат обильные сингенетичные флюидные и расплавные включения. При этом количество и размер ФВ по сравнению с кварц-полевошпатовыми и околомиароловым комплексом увеличиваются, а частота встречаемости РВ несколько уменьшается. Размер ФВ достигает 100 мкм. Размер РВ составляет 10-40 мкм. Флюидные включения в миароловом кварце относятся к 5 типу и содержат несколько дочерних фаз. Включения, в которых сассолин является единственным дочерним кристаллом, в кварце из миарол встречаются редко.

2.2.3.4. Флюидные включения в миароловом кварце жилы Вездаринская

В отличие от других исследованных жил пегматитов Юго-Западного Памира, жила Вездаринская была в данной работе представлена только миароловым кварцем (образцы И.С. Перетяжко (ИГХ СО РАН) и С.И. Коноваленко (ТГУ)). Изученные кристаллы содержат большое количество флюидных и раскристаллизованных расплавных включений. Все наблюдавшиеся флюидные включения относятся к 5 типу и при комнатной температуре содержат дочерний сассолин и другие кристаллические фазы (рис. 2.11).

2.2.3.5. Состав дочерних фаз флюидных включений при комнатной температуре

Газовая фаза. Приведенные выше описания флюидных включений показывают, что газовое обособление в них при комнатной температуре может содержать жидкую углекислоту. В некоторых из включений жидкая углекислота является единственной фазой. Тем не менее, здесь мы будем все неводные некристаллические дочерние фазы называть для простоты газовыми, предполагая, что типичным фазовым состоянием составляющих их веществ при нормальных условиях является газовое.

Результаты исследования газовых обособлений включений в кварце жилы Шахдаринская показали, что в них доминирует углекислота, что подтверждается ее наличием в жидком состоянии при комнатной температуре во включениях 1 и 3 типов. Углекислотные обособления включений в кварце кварц-полевошпатового и околомиаролового комплексов в качестве примеси содержат небольшие количества CH_4. Во включениях в миароловом кварце жил Шахдаринской и Вездаринской диагностирована газообразная углекислота без примесей метана.

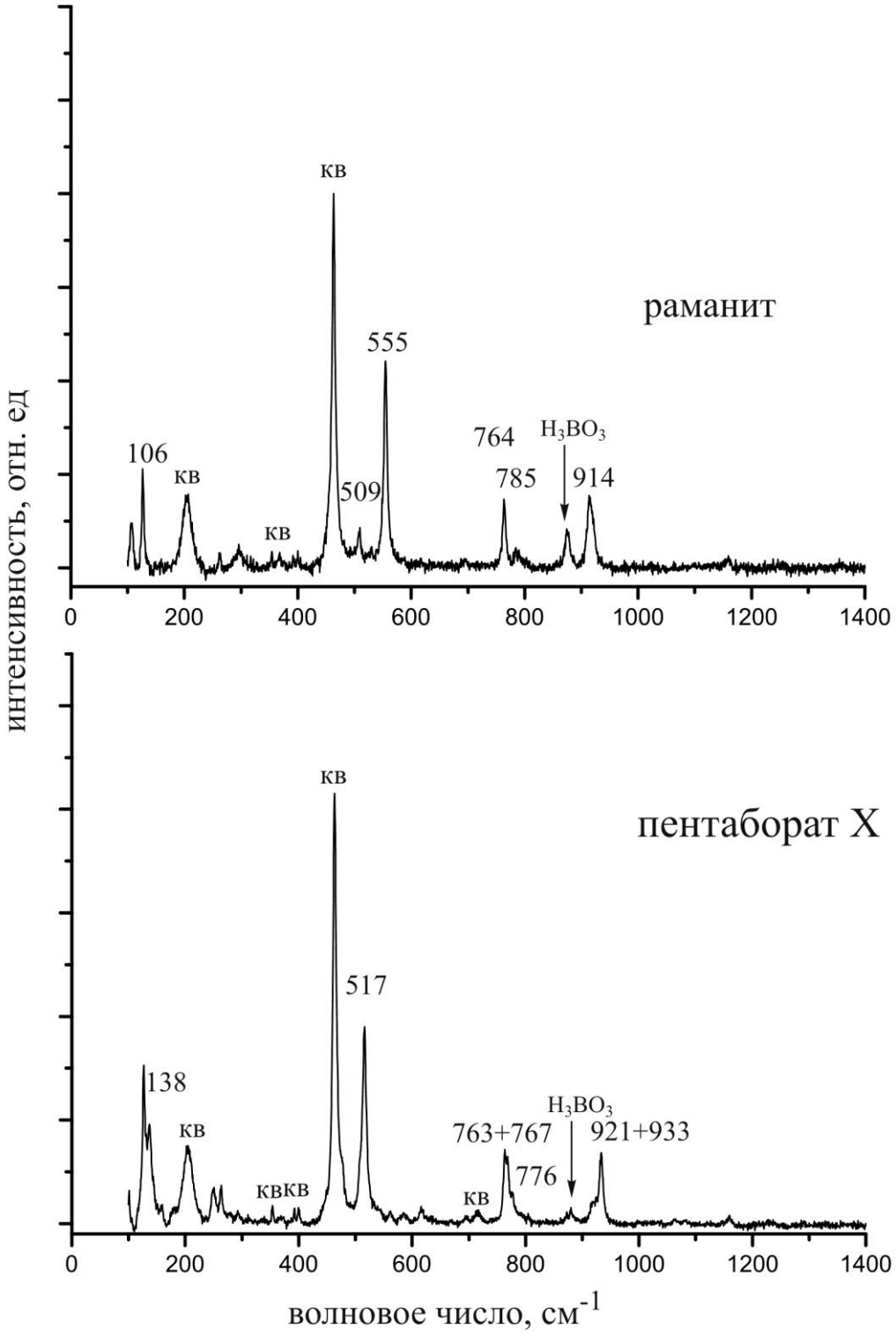


Рис. 2.11. Рамановские спектры дочерних пентаборатов из флюидных включений в кварце жилы Лесхозовской.

Исследования газовых фаз флюидных включений в кварце различных комплексов жилы Лесхозовская методами рамановской спектроскопии не выявили в них значимых количеств CO_2, CH_4, N_2 и H_2S.

Кристаллические фазы. Исследование дочерних фаз методом рамановской спектроскопии подтвердило, что во всех включениях присутствует ортоборная кислота либо в растворенном виде, либо в виде дочернего кристалла – сассолина. В минералах жилы Шахдаринской дочерние кристаллы сассолина обнаруживаются кварце околомиаролового комплекса и миарол. В трехфазных включениях 1 типа в кварце этой жилы борная кислота установлена в составе фазы водного раствора. В жиле Лесхозовской дочерний сассолин присутствует при комнатной температуре во флюидных обособлениях расплавных включений и первичных включениях 4 типа, сингенетичных с расплавными, в кварце пегматоидного комплекса. Здесь же встречаются включения, в которых присутствует несколько дочерних фаз (5 тип), среди которых наиболее крупными являются кристаллы сассолина.

В обеих жилах миароловый кварц содержит включения 5 типа (рис.2.9 ж-и, рис. 2.10 ж-и). Диагностика дочерних кристаллов также была проведена с применением рамановской спектроскопии и электронной микроскопии с определением состава фаз методом ЭДС.

Сассолин во включениях в миароловом кварце образует наиболее крупные кристаллы. В некоторых из включений встречается несколько кристаллов сассолина. В кварце жилы Шахдаринской остальные дочерние фазы имеют небольшие размеры и в связи с этим их диагностика затруднена. Крупная дочерняя фаза, обозначенная *кр1* на рис. 2.9 ж, обладает четко выраженными линиями с волновыми числами 924 и 986 $см^{-1}$. Других линий, позволяющих диагностировать эти фазы и отличных от линий минерала-хозяина, установить не удалось. Учитывая высокое содержание бора можно предположить, что эта фаза является ортоборатом. Линия 986 $см^{-1}$ характерна для спектра гамбергита $Be_2[BO_3](OH)$, а 927 $см^{-1}$ присутствует в спектре ортобората лития (табл. 2.3).

Во включениях в кварце миаролового комплекса жилы Лесхозовской присутствуют кристаллы, рамановский спектр которых содержит интенсивные линии в области 515–560 $см^{-1}$, 766 $см^{-1}$ и 907–936 $см^{-1}$. Они, как правило, обладают пластинчатой формой с субизометричными очертаниями. Их показатели преломления выше, чем у раствора включений, а двупреломление – несколько ниже, чем у сассолина. Ранее дочерние кристаллы с такими спектрами были обнаружены во включениях в кварце из пегматитов острова Эльба (Италия) (Thomas et al., 2008) и определены как пентабораты щелочных металлов K, Rb и Cs. Водный пентаборат калия является минералом сантитом. Пентабораты Rb и Cs зарегистрированы как новые минералы:

раманит-Rb $RbB_5O_8 \cdot 4H_2O$ и раманит-Cs $CsB_5O_8 \cdot 4H_2O$ (Thomas et al., 2008). В рамановских спектрах пентаборатов присутствует общая линия около 765 $см^{-1}$, отвечающая валентным колебаниям в BO_4 тетраэдре, входящем в состав пентаборатного аниона. Валентным симметричным колебаниям в пределах пентаборат-иона отвечает линия, находящаяся в диапазоне 530–570 $см^{-1}$ (Li et al., 1995). Пентаборат цезия был идентифицирован по линиям, расположенным вблизи 546-549, 767-786 и 905-907 $см^{-1}$ (рис. 2.11 а). Характерные линии пентабората рубидия и калия имеют близкие значения: 554, 766, 915 $см^{-1}$ и 556, 765, 918 $см^{-1}$, соответственно (Li et al., 1995; Thomas et al., 2008). Спектр сантита из включений в кварце жилы Лесхозовской приведен на рис. 2.11 б. В большинстве случаев, надежно различить по этому набору линий раманит и сантит практически невозможно. Не исключено, что эти минералы образуют непрерывный ряд твердых растворов и в зависимости от отношения K/Rb возможны смещения волновых чисел рамановских линий (Thomas et al., 2008). Следует отметить, что среди перечисленных фаз во включении, как правило, одновременно из рассмотренных выше присутствуют два пентабората, среди которых один – раманит-Cs, а второй представляет собой либо твердый раствор раманита-Rb-сантита, либо один из крайних членов этого ряда.

Кроме сассолина и пентаборатов K, Rb и Cs во включениях часто наблюдается кристаллическая фаза с характерными ромбовидными формами (рис. 2.10 в,ж,и). Иногда эти формы скруглены. Здесь и далее это соединение будет называться фазой X. В отличие от раманита и сантита фаза X обладает хорошо выраженной морфологией, которая характеризует ее как низкосимметричный кристалл. Показатель преломления этого вещества выше, чем у водного раствора. Оно обладает высоким двупреломлением, но в отличие от сассолина, ни один из его показателей не приближается к показателю преломления воды или растворов на ее основе. Рамановский спектр кристаллов фазы X содержит линии в диапазонах волновых чисел, характерных для пентаборатов (рис. 2.11 в). Наиболее сильная линия обладает волновым числом 515–518 $см^{-1}$, значительно ниже, чем у пентаборатов K, Rb и Cs. Линия с максимумом на 766 $см^{-1}$ идентична остальным пентаборатам, а третья линия представляет собой дублет с максимумами на 920–924 и 930–936 $см^{-1}$, что также отличает рассматриваемую фазу от пентаборатов K, Rb и Cs. Сопоставление спектральных характеристик фазы X и других пентаборатов (рис. 2.11) позволяет предположить, что она также относится к водным пентаборатам.

Характеристики рамановских спектров щелочных пентаборатов детально изложены в работах (Li et al., 1995; Thomas et al., 2008). Линия фазы X имеющая волновые числа около 515 $см^{-1}$, которую можно было бы ассоциировать с симметричным колебаниями пентаборатного

аниона (Li et al., 1995), находится в более низкочастотном диапазоне, чем соответствующие линии водных пентаборатов Li, Na, K, Rb и Cs. В то же время, линия около 930 $см^{-1}$, которую можно отождествить с симметричными колебаниями связей B-O в плоских треугольниках BO_3, смещена в более высокочастотную область, чем соответствующие линии щелочных пентаборатов. Следует заметить, что структура этой линии у фазы X также отличается от пентаборатов K, Rb и Cs, находящихся в этих же включениях. В ней присутствует сильный узкий пик с центром 933 $см^{-1}$ и существенно более слабая линия с центром около 920 $см^{-1}$ (врезка к рис. 2.11 в). У остальных пентаборатов это одна линия умеренной интенсивности с центром в диапазоне 905-918 $см^{-1}$. Для пентаборатов K, Rb и Cs вблизи 770 $см^{-1}$ наблюдается серия из 3 линий с волновыми числами 763, 767 и 780-786, отвечающие симметричным колебаниям связей B-O в тетраэдре и деформационным колебаниям O-B-O в кольцевых группах. У кристаллов фазы X также присутствуют линии в этой области, но наиболее интенсивная расщеплена на две 763 и 767 $см^{-1}$, а наименее интенсивной отвечает плечо с волновым числом 776 $см^{-1}$. Опираясь на сходные черты спектров можно предположить, что пентаборат-ион в фазе X обладает особенностями, резко отличающими его от известных простых водных пентаборатов щелочных металлов. В нем также как и в остальных присутствуют тетраэдрически координированный бор, бор в треугольной координации и кольцевые борокислородные группировки, однако с другими характеристиками колебаний связей B-O.

Данные по рамановской спектроскопии, представленные в (Li et al., 1995; Janda, Heller, 1979; Thomas et al., 2008) в сопоставлении с информацией по структурам этих соединений (Бубнова, Филатов, 2008) позволяют сделать заключение, что положение главных линий, характеризующих водные пентабораты, определяется геометрией самого аниона, соотношением атомов бора в координации 3 и 4 в его пределах, особенностями катионного состава, а также количеством и расположением в структуре молекул воды. Положение главных линий и их структура для фазы X не соответствуют ни одному из известных простых пентаборатов щелочных элементов. Нет оснований полагать, что эта фаза имеет отношение к пентаборатам щелочноземельных элементов. По этой причине в данной работе предполагается, что фаза X является сложным пентаборатом, вероятно содержащим несколько щелочных элементов в качестве основных катионов, занимающих кристаллохимически различные позиции. Именно такое расположение может привести к значительным изменениям в геометрии аниона и его расположения в структуре, которые отразятся на существенных смещениях волновых чисел линий рамановских спектров.

Помимо сассолина и щелочных пентаборатов во включениях в миароловом кварце жилы Лесхозовская установлены турмалин, литиевые слюды и топаз. Все эти минералы присутствуют во включениях в виде мелких, хорошо ограненных, кристаллических фаз. Это дает основание предполагать, что они могут быть дочерними. Кроме перечисленных силикатов во включениях присутствуют достаточно крупные призматические кристаллы турмалина (эльбаита), которые выходят за границы вакуолей и встречаются в виде самостоятельных кристаллических включений в кварце-хозяине. Такие кристаллы не рассматриваются нами как дочерние и считаются результатом гетерогенного захвата.

Пентабораты K, Rb и Cs – сантит и раманит, и фаза X (рис. 2.12) обнаружены во всех исследованных включениях в миароловом кварце жилы Вездаринская. Однако помимо них удалось установить присутствие других легкорастворимых минералов. На рис. 2.12д показано включение, которое после прогрева и охлаждения в термокамере содержит кристаллы редкого минерала – киляншанита ($NaH_4(BO_3)(CO_3)\cdot 2H_2O$). Рамановский спектр этого минерала похож на спектр сассолина. В нем также присутствуют интенсивные линии около 880 и 498 $см^{-1}$, характеризующие колебания связи B-O в плоских треугольных группах. Кроме них в области 1010–1040 $см^{-1}$ в спектре содержатся интенсивные линии с волновыми числами 1013, 1029 и 1038 $см^{-1}$, отвечающие симметричным колебаниям связей C-O в плоских треугольных группах, аналогичных бикарбонатам (рис. 2.13). Вероятнее всего, эти фазы являются результатом реакции внутри включения, произошедшей при нагреве или охлаждении в термокамере. То, что они не возникают в результате преобразования включения после захвата, можно подтвердить отсутствием киляншанита во включениях до прогрева.

В некоторых включениях присутствуют изометричные кристаллы (рис. 2.12е и з), рамановские спектры которых характеризуются линиями с волновыми числами 984, 660 и 770 $см^{-1}$. Такой набор линий характеризует сульфаты щелочных металлов. Во многих, но не во всех, включениях обнаруживаются мелкие кристаллики силикатных минералов (рис. 2.12 ж-з), из которых легко диагностируются литиевые слюды и топаз. Топаз является распространенным кристаллом-узником в кварце и во многих случаях он встречается в составе комбинированных включений (рис. 2.12е). Кристаллы слюд часто выглядят как дочерние фазы включений (рис. 2.12ж).

Анализ сухих остатков во вскрытых вакуолях флюидных включений подтвердил присутствие в них кристаллов мусковита. Кроме этого на стенках вакуолей многих включений присутствуют кубические кристаллы биксбиита (Mn_2O_3) и сростки сульфидов As и Sb, среди которых по атомным соотношениям элементов можно предположить присутствие реальгара

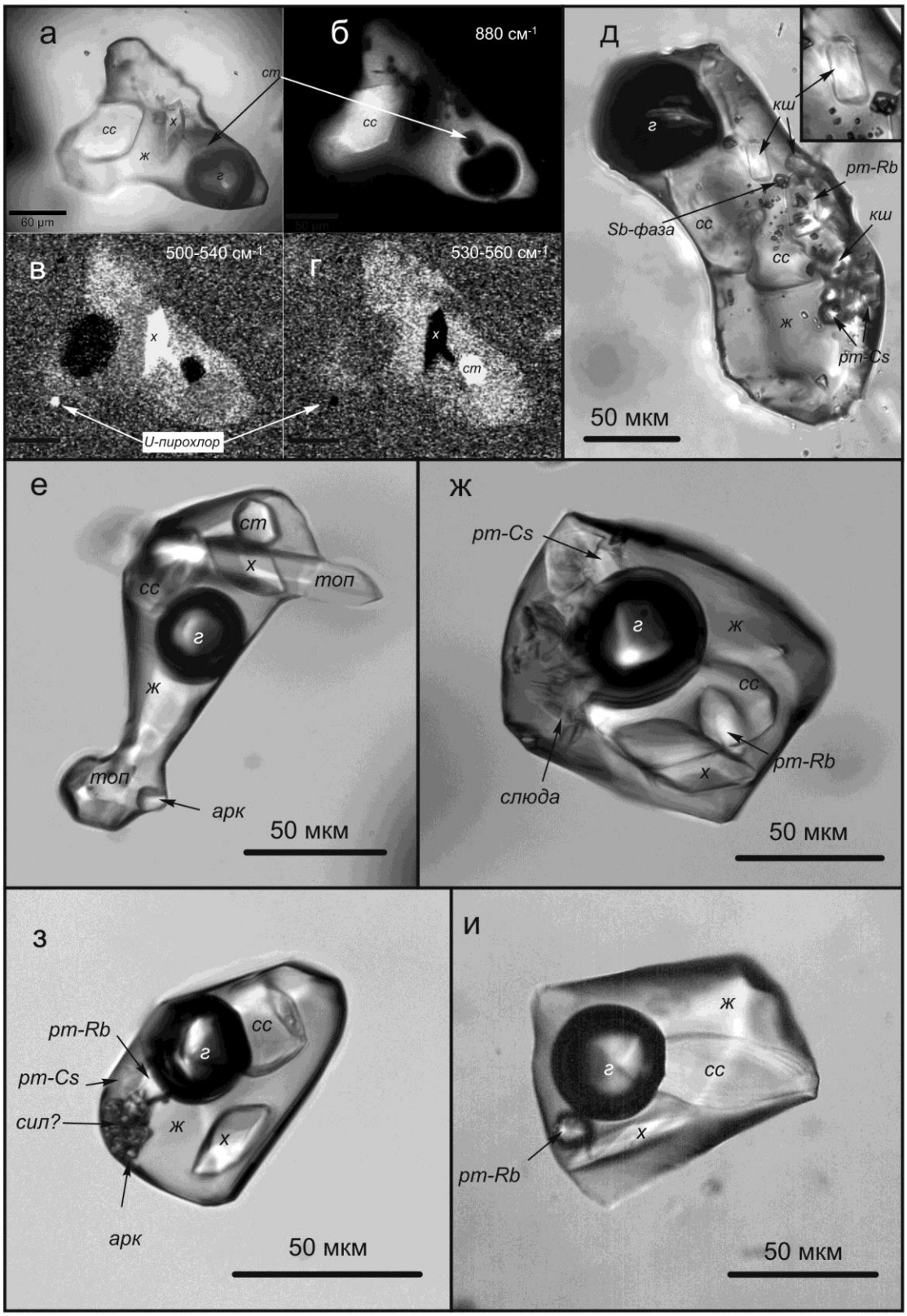


Рис. 2.12. Многофазовые включения в миароловом кварце жилы Вездаринская: а - многофазовое включение и результаты рамановского картирования (б-г); д - и - многофазовые включения с различным набором дочерних и ксеногенных минеральных фаз. Сокращения: сс - сассолин, pm-Rb и pe-Cs - раманит, ст - сантит, х - пентаборат Х, кш - килианшанит, арк - арканит, сил - силикатные фазы, топ - топаз, Sb-фаза - вероятно гетчеллит; ж - водный раствор, г - газ.

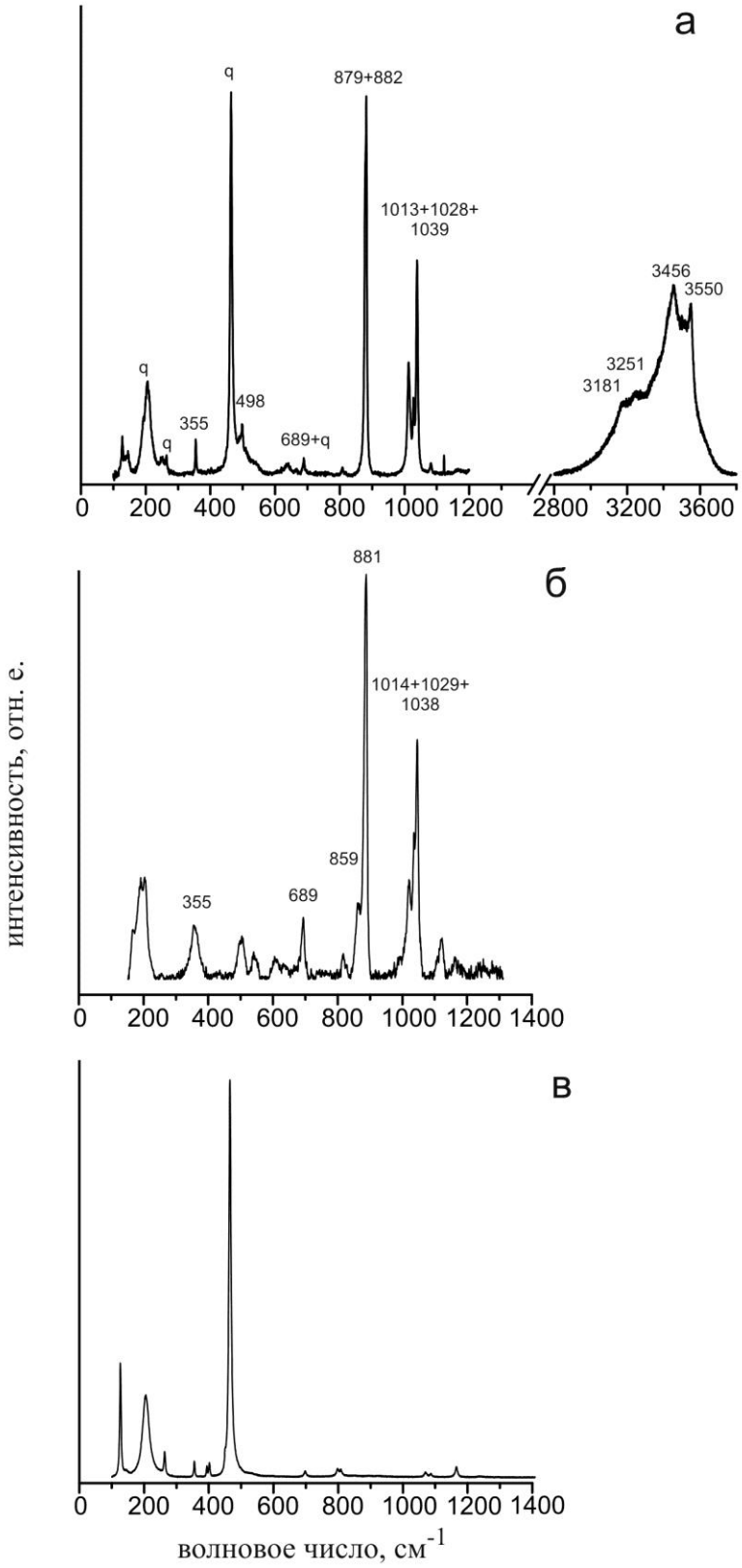


Рис. 2.13. Рамановский спектр киляншанита: а - спектр дочерней фазы из включения, изображенного на рис. 2.12д; б - спектр киляншанита с ледника Люис Клифф, Антарктида (база данных RRUFF); в - спектр кварца. Значения у пиков - характеристические волновые линии киляншанита, q - линии кварца.

(As_4S_4), гетчеллита ($AsSbS_3$) и пекконенита (Sb_2AsS_2). В пленках сухих остатков на поверхности скола, прилегающего к вакуолям вскрытых включений, отмечаются слабые линии Na, K, Cs, Al и F. Линии хлора отсутствуют. Это позволяет предположить в составе сухих остатков присутствие фторидов, алюмофторидов или фторборатов щелочных металлов, которые были растворены в водном растворе включений.

2.2.3.6. Поведение включений при нагревании и охлаждении

Кварц-полевошпатовые графические и пегматоидные комплексы. Наиболее низкотемпературные преобразования заметны во флюидных включениях 1 типа в кварце жилы Шахдаринской. Плавление в углекислотном обособлении происходит в диапазоне -56,8...-56,5 °С., что свидетельствует о низком содержании в ней примесей других низкокипящих газов. При +8...+10 °С происходит плавление газогидрата. Гомогенизация углекислотного обособления во включениях с отношением г > жCO_2 происходит в газовую фазу при +28...+30,1 °С, а во включениях с соотношением г < жCO_2 – в жидкую фазу при +12...+29 °С. Углекислотные обособления, гомогенизирующиеся в газ и в жидкость могут наблюдаться в пределах одних и тех же групп. В кварце из соответствующих комплексов жилы Лесхозовской при этих температурах сжижения и кристаллизации углекислоты не происходит.

Из-за сложностей наблюдения охарактеризовать водные растворы пегматитообразующих флюидов, участвовавших в образовании кварц-полевошпатовых комплексов жилы Шахдаринской, методами микротермометрии достаточно сложно. Начало плавления агрегата замороженных водных растворов флюидных включений 1 типа наблюдать не удалось. В редких включениях 3 типа в кварце Шахдаринской начало плавления наблюдается при температурах около -8 °С, в то время как для включений Лесхозовской наблюдается большой разброс температур от -15 до -3 °С. При этом наиболее низкие температуры получены для плоских включений, где проще устанавливать появление первых порций жидкости. Это означает, что температуры эвтектик растворов включений лежат около -15 °С. Здесь следует отметить, что во всех случаях плавление замерзших растворов происходит при температурах выше -21 °С, то есть растворы имеют вероятнее всего не хлоридный состав.

Выше уже говорилось, что температура эвтектики водных растворов ортоборной кислоты составляет -0,76 °С. Для бинарных водных растворов пентаборатов щелочных металлов она варьирует между -0,36 °С (пентаборат Cs) и около -2 °С (пентаборат Li) (Киргинцев и др., 1972). В присутствии ортоборной кислоты, т. е. в системе Me_2O-B_2O_3-H_2O, могут наблюдаться несколько нонвариантных точек. В насыщенной ортоборной кислотой части системы Cs_2O-B_2O_3-H_2O эти точки расположены при температуре около -1,1 °С. Увеличение содержания

щелочи приводит к тому, что начало плавления может наблюдаться при более низких температурах, которые достигают в этой системе -47 °С. У метаборатов К и Rb температуры эвтектики опускаются до -20 °С.

Из анализа температур начала плавления и ассоциаций дочерних фаз при комнатной температуре можно заключить, что, аналогично включениям в минералах пегматитов Малханского поля, в большинстве случаев флюидные включения жил Лесхозовской и Шахдаринской содержат растворы борнокислого или боратно-борнокислого состава.

Плавление льда было зафиксировано только для включений 4 и 5 типов в кварце кварц-полевошпатовых комплексов жилы Лесхозовской. В этих включениях лед тает при -5…-2 °С, а последней кристаллической фазой в них является сассолин, который растворяется при температурах 35–80 °С. Другие кристаллические фазы, обнаруженные во включениях, в ходе термометрических экспериментов признаков растворения не проявляют. Так как встречаются такие фазы не во всех включениях, они рассматриваются как результат гетерогенного захвата.

Предложенная в данной работе методика позволяет оценить содержание ортоборной кислоты в пегматитообразующих флюидах в тех случаях, когда сассолин, является единственной дочерней фазой. Эти оценки приведены в таблице 2.6. Водные флюиды, участвовавшие в образовании кварц-полевошпатовых комплексов жилы Лесхозовской содержали 97–175 г/кг H_3BO_3, при концентрации остальных солей около 26–84 г/кг NaCl экв.

Характер гомогенизации включений в минералах кварц-полевошпатовых комплексов жил Шахдаринская и Лесхозовская различается как между самими жилами в целом, так и между различным образцами, отобранными в пределах одной жилы. Включения 1 типа, которые обнаружены только в минералах жилы Шахдаринской, гомогенизируются в газообразную водно-углекислотную фазу при 320...322 °С, в то время как редкие включения 3 типа в этих же комплексах гомогенизируются в жидкий углекислотно-водный раствор при температурах 335–360 °С (табл. 2.6). В ходе исследований, результаты которых приводятся в данной работе, не было установлено, чтобы включения этих типов были сингенетичными, что подразумевает, что в различных участках жилы состав флюидной фазы при образовании кварц-полевошпатовых комплексов мог в значительной степени различаться.

Все включения в кварце кварц-полевошпатовых комплексов жилы Лесхозовской гомогенизируются в фазу жидкого водного раствора при температурах 175–348 °С. Приведенные температуры являются крайними. Большая часть включений гомогенизируется в диапазоне 220–260 °С. Учитывая то, что жилы расположены поблизости и находятся в одних и тех же породах рамы, можно предположить, что столь существенное различие в температурах

Таблица 2.6. Фазовый и компонентный состав флюидных включений в минералах из различных петроструктурных комплексов пегматитов Юго-Западного Памира.

№ обр	Минерал-хозяин, компл.	Фазовый состав	Тип вкл	Т пл. CO_2, °С	Т гом CO_2, °С	Тгом., °С	Тэвт., °С	Тпл.л., °С	Тр.сс., °С	Тр.кр., °С	C_{NaCl}, г/кг	$C_{НЗВОЗ}$, г/кг
жила Шахдаринская												
89-156	Турмалин, кв-полево-шпатовый	гCO_2+жCO_2 +ж	1	-56,6	28-31 (ж); 30-31 (г)	320-322 (г)						
89-159	Кварц, кв-полево-шпатовый	гCO_2+жCO_2 +ж	1	-56,6	31,1 (г)	322 (г)						
		ж+г+кр	3			335-360 (ж)	-8 (?)					
ПШ-6	Кварц, около-миароловый	гCO_2+жCO_2 +ж	1	-56,6… -56,8	28-31 (г) 30-31 (ж)	260-300						
		гCO_2+жCO_2 +ж+сс	3	-56,6	22 (ж)	323	-4	-2,7	37		39	71
		ж+г+сс	4	-56,6	? (г)	276-370	-4,9… -8	-2,6	48-63		34-37	93-130
		ж+г	2			285	-38	-20				
		ж+г	2			186-273	-3,1… -4,7	-1,4… -2,8				
		ж+г+сс	4			238-315	-3…-4	-2,6	33-92		32-38	65-230
		ж+г+сс+кр	5			298	-15	-6	64	170		
89-147	Кварц, миарола	ж+г+сс+кр	5			277-305	-6,0	-2,3… -3,1	55-64	н.о.		

Таблица 2.6. (продолжение)

№ обр	Минерал-хозяин, компл.	Фазовый состав	Тип вкл	Т пл. CO_2, °С	Т гом CO_2, °С	Тгом., °С	Тэвт., °С	Тпл.л., °С	Тр.сс., °С	Тр.кр., °С	C_{NaCl}, г/кг	C_{H3BO3}, г/кг
жила Лесхозовская												
ПЛС-АП-1	Кварц, аплит	ж+г+сс	4			220-248	-8	-3,3	50-55		46	97-108
ПЛС-15/1	Кварц, кв-полево-шпатовый	ж+г+сс	4			212-242	-5…-6	-2	40-73		26-27	147-163
		ж+г+сс+кр	5			240	-5	-2,5	76-80			
Л-2-5		ж+г+сс	4			263-267	-3,2… -3,6	-2,6… -3,9	71-73		40	161-168
		ж+г+сс	4			238-256	-11… -14	-2,7… -5,2	35-57		50-84	69-133
Л-1-6		ж+г+сс	4			228-348	-13,4… -13,6	-3,9… -4,3	68-75		55-64	153-175
		ж+г+сс+кр	5			175-249	-8,8… -15	-3,6… -4,1	67-75	н.о.		
ПЛС-16	Кварц, около-миароловый	ж+г+сс	4			205-210		-4	75		50	164
		ж+г+сс	4			233-245	-9… -10	-3…-4	75-83		38-50	167-194
		ж+г+сс+кр	5			252	-9	-2,1	75	60		
		ж+г+сс+кр	5			205-242	-14… -16	-3…-4,8	79-86	>350*		
		ж+г+сс+кр	5			210-240	-18… -22	-3,1… -4,4	65-89	50-87		
ПЛС-10		ж+г+сс+кр	5			212-230	-7… -10	-2,3… -2,6	71-86	54-77		
		ж+г+сс+кр	5			220	-16	-2,4… -2,6	79-84	~65		

Таблица 2.6. (окончание)

№ обр	Минерал-хозяин, компл.	Фазовый состав	Тип вкл	Т пл. CO_2, °С	Т гом CO_2, °С	Тгом., °С	Тэвт., °С	Тпл.л., °С	Тр.сс., °С	Тр.кр., °С	C_{NaCl}, г/кг	C_{H3BO3}, г/кг
жила Лесхозовская												
ПЛС-16 миакв	Кварц, миарола	ж+г+сс+кр	5			220-260	-10… -24	-3,5… -4,8	85-93	н.о.		
ПЛС-МК-2		ж+г+сс+кр	5			264-271	-20	?	93	43-81** 117-122‡ 270-324*		
ПЛС-15М		ж+г+сс+кр	5			230-239	-4,3… -9,1	-1,9… -2,9	60-86	58		
Л-1-М		ж+г+сс+кр	5			265-268	-6,7… -12	-1,7… -3	81-93	28-66 82		
Л-2-М		ж+г+сс+кр	5			260-274	-6,0… -6,5	-3	68-86	29-58		
Л-1-6		ж+г+сс+кр	5			218-256	-6,0	-3,1	74	54-64		
жила Вездаринская												
ПМР-552/1	Кварц, миарола	ж+г+сс+кр	5			205	-47… -34	-5,2	70	120‡ 170		
В-2-пр		ж+г+сс+кр	5			262	-6,5	-2,5	94	110‡		
М-В-1		ж+г+сс+кр	5			300	-10	-3,3	94	101		

Примечание: Сокращения см. табл. 2.1; Тпл. CO_2 – температура плавления замерзшего агрегата углекислотного обособления включений; Тг.CO_2 – температура гомогенизации углекислотного обособления; Тр.кр. – температуры растворения дочерних кристаллов, не являющихся сассолином; н.о. – не определено; * - фазы начинают растворяться, но не растворяются до окончания термометрического эксперимента; ** - растворение раманита и/или сантита. ‡ - растворение фазы X. Данные приводятся для первичных включений.

гомогенизации объясняются различиями величин флюидного давления в ходе образования кварц-полевошпатовых ассоциаций. По-видимому, при кристаллизации ранних комплексов жилы Шахдаринской происходило изменение объема, связанное со вскрытием ее трещинами. Последнее могло определить привнос и вынос летучих из области кристаллизации и соответственно – изменение плотности флюида и флюидного давления.

Околомиароловые комплексы. В кварце околомиаролового комплекса жилы Шахдаринской, так же как и в рассмотренных выше кварц-полевошпатовых присутствуют включения с жидкой углекислотой, относящиеся к 1 и 3 типам. В последних преобладает фаза водного раствора. Температуры плавления замороженного углекислотного обособления в таких включениях составляют -56,6…-56,8 °С, что также подразумевает крайне низкое содержание примесей низкокипящих газов. Гомогенизация обособлений происходит как в жидкую, так и в газовую, фазы при температурах около 22–31 °С. Включения с различным типом гомогенизации углекислотных обособлений могут находиться в одних группах или в пределах одних и тех же залеченных трещин. В отличие от кварц-полевошпатовых комплексов в околомиароловом преобладают включения водных растворов (3 тип), а углекислотные (1 тип) встречаются реже. В одном из трехфазовых включений с дочерним сассолином (4 тип) углекислотная фаза становилась видимой при охлаждении (табл. 2.6), что подтверждает достаточно высокую плотность газовой фазы включений этого типа в околомиароловом комплексе.

Начало плавления водных растворов замороженных двухфазных (2 тип) и многофазных включений с жидкой углекислотой и без нее (3-4 типы) отмечено при -8…-3 °С. В то же время температуры эвтектик некоторых двухфазных (2 тип) включений могут достигать -38 °С. Измеренная температура может быть не совсем точной из-за того, что большая часть первичных включений имеет объемную форму. Это затрудняет наблюдение появления первых порций жидкости. Так как низкие температуры эвтектики характерны для единичных включений, определение их происхождения требует дополнительных исследований. В отличие от Шахдаринской в кварце околомиаролового кварц-турмалин-альбитового комплекса жилы Лесхозовской присутствуют многофазовые включения 4 и 5 типов, начало плавления водных растворов которых происходит в широком диапазоне температур от -22 до -7 °С. В большинстве включений эти температуры составляют -9…-10 °С. В целом они несколько ниже, чем в растворах включений в кварц-полевошпатовых ассоциациях.

В кварце околомиароловых комплексов обеих жил присутствуют многофазовые (иногда кристаллофлюидные) включения 5 типа. В жиле Шахдаринской такие включения крайне редки.

Агрегат кристаллов замороженных растворов в них начинает плавиться при более низкой температуре (-15 °С), чем большинство включений других типов в этом же петроструктурном комплексе. В некоторых случаях аналогичная закономерность прослеживается для включений жилы Лесхозовской (см обр. ПЛС-16 табл. 2.6). Однако в других образцах она не настолько очевидна.

В целом данные по началу плавления замороженных растворов согласуются с тем, что при образовании околомиароловых комплексов обеих жил принимают участие растворы борнокислого или боратно-борнокислого состава. Учитывая наличие в некоторых включениях дочерних пентаборатов K, Rb и Cs, можно считать, что заметное снижение температур начала плавления замороженных водных растворов связано с увеличением содержания щелочей и усложнением компонентного состава. Усложнение составов особенно хорошо заметно при сравнении фазового состава включений в минералах кварц-полевошпатовых и околомиароловых комплексах. В последних - увеличивается доля многофазовых включений 5 типа.

Лед в двухфазовых включениях 2 типа в жиле Шахдаринской тает при более высокой температуре (-2,8…-1,4 °С), чем во включениях других типов (-2,8…-2,6 °С). Температуры плавления льда включений в кварце жилы Лесхозовской составили -4,8…-2,3 °С. В целом температурные параметры таяния льда во включениях в околомиароловом и кварц-полевошпатовых комплексах отличаются мало.

Выше уже говорилось, что состав дочерних фаз предполагает относительно высокие содержания K, Rb и Cs в катионной части растворов. Данные микротермометрии не исключают присутствие во включениях и боратов Na и Li. Эти соединения обладают более высокой растворимостью в воде при низких температурах, в отличие от боратов K, Rb и Cs (Справочник по растворимости…, 1973). Поэтому их кристаллы могут отсутствовать во включениях при комнатной температуре. Появлению в качестве дочерней фазы пентабората Li препятствует то, что это соединение при температурах ниже 30 °С нестабильно в водных растворах. Однако присутствие фазы X, состав которой окончательно установить не удалось, заставляет предполагать, что литий и натрий могут входить в состав сложного пентабората, который способен стабильно существовать во включениях при комнатной температуре.

Включения в кварце околомиаролового комплекса жилы Шахдаринской отличаются от Лесхозовской более низким температурами растворения сассолина, которые в большинстве случаев находятся в пределах 40-60 °С. При охлаждении некоторых двухфазных включений (2 тип) в кварце этой жилы появляется кристаллическая фаза, по оптическим свойствам

отвечающая сассолину. Она растворяется при температурах, не превышающих 30 °С. Во включениях, содержавших сассолин при комнатной температуре, его растворение происходит при 40–63 °С. Эти температуры позволяют оценить содержание H_3BO_3 в пегматитообразующем флюиде этой стадии на уровне 71–230 г/кг, при содержании остальных солей около 32–39 г/кг NaCl экв. Во включениях 5 типа дочерний сассолин растворяется при температурах, достигающих 92 °С. Растворение других дочерних фаз наблюдается при 130–170 °С.

Растворение сассолина во включениях жилы Лесхозовской происходит в интервале 71–86 °С. Эти температуры немного выше значений установленных для включений в ее кварц-полевошпатовом комплексе и показывают увеличение концентрации H_3BO_3 до 164–194 г/кг. Значительных отличий в температурах растворения сассолина между включениями 4 и 5 типов не заметно. Другие фазы в них растворяются обычно до сассолина при температурах 50–87 °С. После гомогенизации включений наблюдалось уменьшение размеров некоторых оставшихся мелких фаз, что можно интерпретировать как частичное растворение. Однако ни одна из них не растворилась полностью вплоть до разгерметизации включений при температуре 350 °С.

Предположение об усложнении составов растворов включения за счет роста доли щелочных металлов и появления пентаборатов не позволяет использовать для оценки составов систему H_3BO_3-H_2O или H_3BO_3-NaCl-H_2O. По этой причине вопрос об оценке составов боратно-борнокислых растворов будет рассмотрен ниже.

Эксперименты по гомогенизации флюидных включений в жилах Лесхозовская и Шахдаринская дают основание считать, что образование их околомиароловых комплексов связано с жидкообразными водными и углекислотно-водными растворами. Газообразная углекислота, по-видимому, еще играла какую-то роль в жиле Шахдаринской, но ее доля была существенно ниже, чем при образовании кварц-полевошпатовых комплексов. Включения 1 типа, характеризующие эти флюиды гомогенизируются в водно-углекислотную газообразную фазу при 260–300 °С, что несколько ниже аналогичных включений в кварц-полевошпатовых комплексах. Снижается и температура гомогенизации включений 2-5 типов, которая для Шахдаринской у большинства включений находится в пределах 240–270 °С. Отдельные включения гомогенизируются при температурах 298–370 °С. Включения 4 и 5 типов в кварце околомиаролового комплекса Лесхозовской гомогенизируются в жидкость при 205–252 °С, что также в среднем ниже, чем в кварц-полевошпатовом комплексе. С учетом того, что для анализа отбирались включения без таких признаков аномальности, как расшнурование, различное соотношение газовой и жидкой фаз, признаки декрипитации, можно считать, что разброс температур гомогенизации несет информацию о вариациях давления и/или плотности

пегматитообразующих флюидов на стадии образования околомиароловых комплексов. Судя по крайним значениям (табл. 2.6), эти вариации в пределах жилы Шахдаринской имели большую амплитуду, чем в жиле Лесхозовской. Из этого следует, что в двух жилах, расположенных поблизости друг от друга в сходных геологических условиях, P-T параметры изменялись по-разному. Вероятно, при становлении жилы Шахдаринской имели место эпизоды ее разгерметизации, что приводило к изменению плотности флюида и изменению соотношений CO_2 / H_2O. При кристаллизации исследованных комплексов жилы Лесхозовской, вероятно, таких значительных изменений давления и плотности флюида не было.

Температуры фазовых переходов во флюидных обособлениях расплавных включений околомиаролового комплекса близки к температурам флюидных включений, однако для температур гомогенизации флюидных обособлений в них наблюдается более широкий диапазон от 245 до 390 °С.

Миароловые комплексы. Термометрические характеристики флюидных включений будут рассмотрены на примере кварца из миарол жил Шахдаринская, Лесхозовская и Вездаринская. Кристаллизация миаролового кварца во всех трех жилах происходила из водного раствора. При охлаждении во включениях этих растворов не происходит сжижения или кристаллизации углекислоты, которая по данным рамановской спектроскопии присутствует в газовых пузырьках включений из жил Шахдаринской и Вездаринской и отсутствует во включениях из жилы Лесхозовская.

Температуры начала плавления замороженных водных растворов включений существенным образом различаются для кристаллов, отобранных из разных миарол (табл. 2.6). В целом можно отметить, что для включений в миароловом кварце характерны относительно высокие температуры эвтектики в диапазоне -10…-4 °С. Подобные температуры установлены для включений и в более ранних комплексах (кварц-полевошпатовых пегматоидных и графических, и в околомиароловых) (табл. 2.6). В отличие от ранее рассмотренных комплексов, в миароловом кварце обнаружено большое количество включений, температуры эвтектики которых оказались ниже -10 °С. Во многих из этих включений начало плавления замороженного водного раствора наблюдалось при температурах ниже -20 °С, что согласуется с увеличением доли включений, содержащих пентабораты щелочных металлов и предположением об усложнении компонентного состава растворов включений и увеличения концентрации щелочных металлов и бора.

Температуры начала плавления замороженных водных растворов или, как их принято называть при исследовании флюидных включений, температуры эвтектики, определяются с

очень большой ошибкой. Появление этой ошибки связано с субъективностью оценки наблюдателем признаков появления жидкости при повышении температуры. В тех случаях, когда в системе образуется большое количество кристаллогидратов, при высоких концентрациях за начало плавления будет принята температура дегидратации наиболее низкотемпературного кристаллогидрата. Все это показывает, что даже для систем с одинаковым компонентным составом наблюдаемые температуры начала плавления могут различаться на градусы. По этой причине температуры в пределах -10…-5 °С можно рассматривать как одинаковые. Отклонение от этих температур в более низкотемпературную область до -24 °С (см. табл. 2.6 для ж. Лесхозовской) или до -47 °С (там же для ж. Вездаринской) следует рассматривать как свидетельство значительного отличия в составе раствора, как по компонентам, так и по их концентрациям.

Из табл. 2.6 видно, что миароловый кварц содержит преимущественно включения 5 типа с большим количеством дочерних кристаллических фаз. Поэтому температуры плавления последнего кристалла льда не несут информации об общей минерализации раствора, а лишь дают представление о концентрациях насыщения во включениях при комнатной температуре. Лед во включениях в миароловом кварце всех трех жил плавится при относительно высоких температурах. В большинстве случаев они попадают в интервал -3,3…-1,9 °С. Для включений с наиболее низкотемпературными эвтектиками они опускаются, но не ниже -5,2 °С. В жиле Лесхозовской от кварц-полевошпатового комплекса к миароловому намечается очень слабое снижение средних температур, при которых тает последний кристалл льда от ~-2 °С до -3 °С. Средние температуры плавления льда во включениях околомиаролового и миаролового кварца жилы Шахдаринской в значительной степени не отличаются и тоже близки к -3…-2 °С. Близкие по величинам температуры плавления льда зафиксированы при термометрических исследованиях включений в миароловом кварце жилы Вездаринской.

Наибольший интерес для реконструкции составов пегматитообразующего флюида представляют температуры растворения дочерних кристаллических фаз, так как они позволяют оценить как компонентный состав, так и количественные соотношения разных компонентов.

Результаты исследования включений в миароловом кварце жилы Шахдаринской не дают достаточного материала, для сравнения и сопоставлений. Можно сказать только, что сассолин в большинстве из них является последней фазой, растворяющейся при температурах 55–64 °С. В кварце из миарол жил Лесхозовской и Вездаринской сассолин растворяется при существенно более высоких температурах 60–94 °С (табл. 2.6). Из этой таблицы можно также увидеть, что по

мере перехода от кварц-полевошпатовых комплексов к миаролам температура растворения сассолина увеличивается и в миаролах достигает своего максимума.

Систематические наблюдения за растворением других дочерних фаз показывает, что пентабораты K, Rb и Cs растворяются в диапазоне 43–81 °C и последний кристалл раманита или сантита исчезает при нагревании еще до растворения сассолина. Однако надежно установить температуры растворения конкретного соединения удается только в единичных включениях, так как сассолин и пентабораты растворяются одновременно, перемещаются в пределах вакуоли, маскируясь за газовым пузырьком, и перед растворением имеют одинаковую форму. Пентаборат X растворяется при температурах 100–120 °C. Даже после растворения последних кристаллов боратов в растворе, присутствуют мелкие кристаллики, которые растворяются при температурах около 170 °C. Некоторые из них продолжают растворяться до наиболее высоких температур термометрических экспериментов (270–350 °C), но не исчезают совсем. Для жилы Лесхозовской установлено, что температуры растворения сассолина в среднем во включениях из ранних зон роста (84–93 °C) обычно ниже, чем из поздних (около 90 °C).

Имеющиеся данные по растворимости пентаборатов в системах Me_2O-B_2O_3-H_2O, где Me = Li, K, Na, Rb и Cs позволяют приблизительно оценить количество бора, содержащееся в растворах включений. На рис. 2.14 они приведены в координатах Me_2O-B_2O_3 для области насыщения ортоборной кислотой. Эти диаграммы показывают, что пентабораты Na и Li обладают наиболее высокими растворимостями. Одновременное насыщение пентаборатами Na и K при 35 °C возможно, если содержание B_2O_3 в равновесном растворе достигает 15,5 мас.% (155 г/кг) (Справочник растворимости…, 1973). Очевидно, что присутствие дочерних кристаллов этих соединений говорило бы о существенно более высоких концентрациях бора в захваченном флюиде. Растворимость пентаборатов K, Rb и Cs ниже, чем у пентаборатов Na и Li. Так при 40 °C в бинарных системах растворимость первых составляет 5–6 мас.%, в то время как для пентаборатов Na и Li она достигает 19 мас.% (Киргинцев и др., 1972).

Попробуем оценить содержание бора в растворах включений, в которых присутствуют дочерние кристаллы сассолина и пентабората Cs (рис. 2.12а). Допустим, пентаборат Cs растворяется при 80 °C, а сассолин – при 100 °C, как это наблюдается в некоторых включениях. Наличием фазы X, которая растворяется при более высоких температурах, будем пока пренебрегать. При комнатной температуре в равновесии с сассолином и раманитом водный раствор будет иметь концентрацию около 4,5 мас.%. Такая низкая минерализация хорошо согласуется с высокими температурами плавления льда во включениях. После растворения

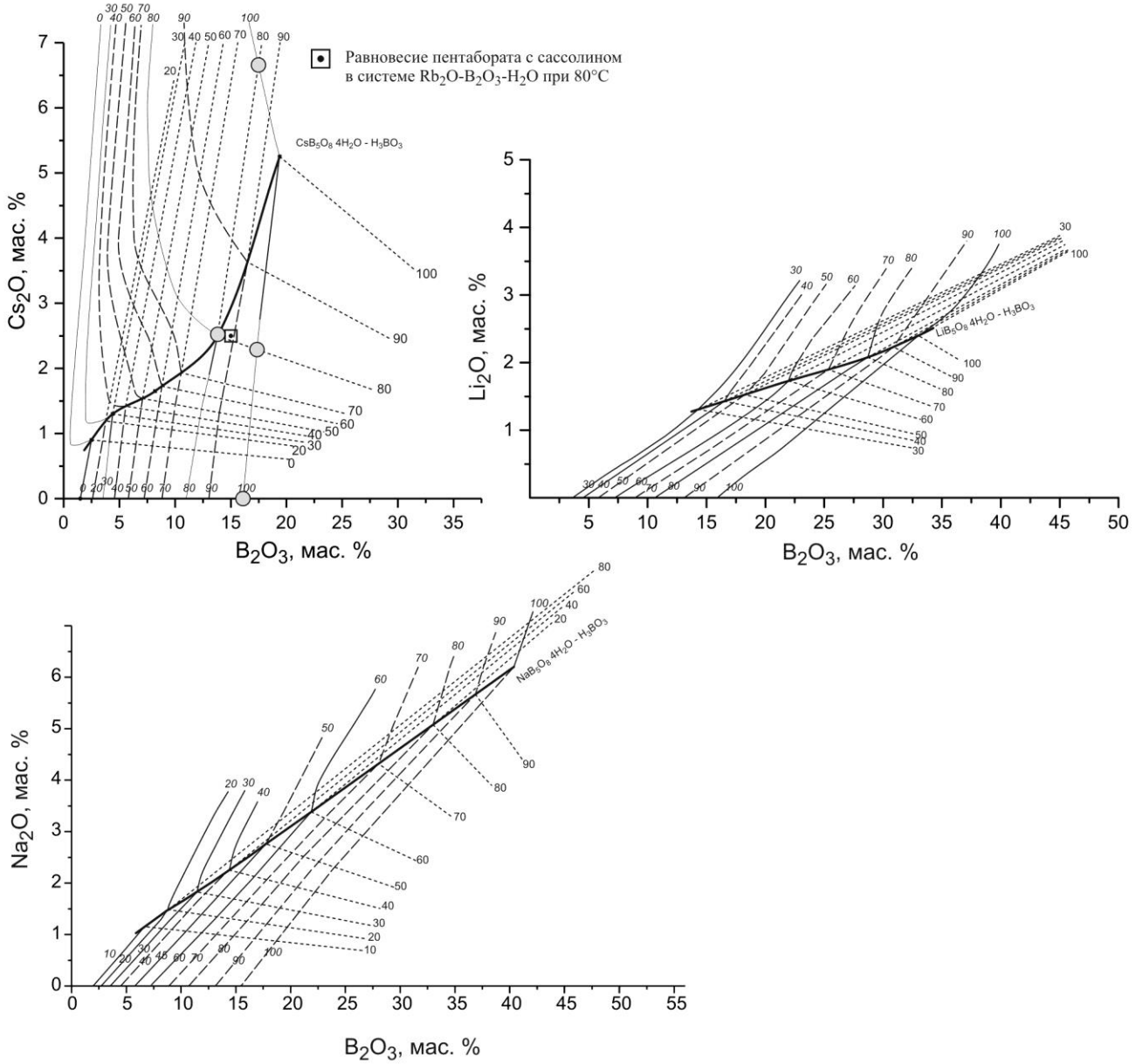


Рис. 2.14. Диаграммы совместной растворимости сассолина и пентаборатов Li, Rb и Cs. Жирная сплошная линия - котектика сассолина и пентабората. Тонкие сплошные и штриховые линии - изотермы растворимости сассолина и пентабората (сплошные по экспериментальным данным, пунктир - интерполяция). Точечный пунктир - траектории фигуративных точек растворов, отвечающие определенным температурам растворения сассолина или пентабората на линии котектики.

последнего кристалла пентабората при 80 °С, раствор в равновесии с кристаллом сассолина будет содержать 2,5 мас.% Cs_2O и 13.8 мас.% B_2O_3. Растворение кристаллика сассолина при 100 °С приведет к понижению концентрации Cs_2O до 2,3 мас.% и увеличению B_2O_3 до 16,4 мас.% (164 г/кг). Интересно отметить, что растворение сассолина в системе H_3BO_3-H_2O при 100 °С даст оценку концентрации около 16 мас.% (160 г/кг) B_2O_3, которая с учетом погрешностей и допущений является удовлетворительной. Эти рассуждения можно распространить и на системы с пентаборатами K и Rb, так как их взаимная растворимость в растворах ортоборной кислоты различается незначительно.

Находка неидентифицированного пентабората, сделанная в данной работе, позволяет сделать предположение о том, что в качестве дочерней фазы во включениях могут присутствовать пентабораты Na и/или Li. Наличие этих соединений в составе водного раствора боратно-борнокислотного состава должно привести к увеличению концентрации бора, так как их растворимость в воде существенно выше, чем у пентаборатов K, Rb и Cs (рис. 2.14б-в). Водный пентаборат Na стабильно присутствует в собственных водных растворах при комнатной температуре. Считается, что в диапазоне температур 10–40 °С водный пентаборат Li инконгруэнтно растворяется с образованием тетрабората Li и сассолина, то есть не может присутствовать в собственном растворе в качестве дочерней фазы (Reburn, Gale, 1955). Эти авторы предполагают, что при температурах, превышающих 80 °С, пентаборат Li вновь становится неустойчивым в тройной системе и должен претерпеть разложение. Учитывая то, что обнаруженный кристалл растворяется при температурах выше 100 °С после исчезновения последнего кристалла сассолина и его растворение не сопровождается появлением новых фаз или ростом присутствующих, можно считать, что соединение состава $LiB_5O_8 \cdot 4H_2O$ вероятнее всего в качестве дочерней фазы не появлялось. Данные рамановской спектроскопии не позволяют идентифицировать эти кристаллы и как пентаборат Na ($NaB_5O_8 \cdot 4H_2O$). Однако, принимая во внимание структурное подобие этих соединений можно предположить, что неидентифицированный пентаборат является сложной солью, содержащей и Na и Li. Попытаемся оценить концентрации бора при условии, что наблюдаемая фаза обладает теми же характеристиками растворимости, что и водные пентабораты Na и Li, при условии, что сассолин растворяется при нагревании при 80 °С, а дочерний пентаборат – при 100 °С.

Сассолин, который находится в равновесии с пентаборатом при комнатной температуре, исчезнет при нагревании до 80 °С в растворе, содержащем 33 мас.% B_2O_3 в системе Na_2O-B_2O_3-H_2O или 29 мас.% B_2O_3 в системе с Li_2O. Растворение самого пентабората при 100 °С приведет к повышению концентрации бора в растворе до 41 или 34 мас.% B_2O_3

соответственно. Таким образом, при наличии в растворе пентаборатов Li и Na, использование системы H_3BO_3-H_2O для оценки содержания бора приведет к занижению последней более чем в 2 раза.

Приведенные выше рассуждения не позволяют точно определить содержания щелочей и бора по данным микротермометрии. Однако оценки показывают, что растворы включений, в которых присутствуют дочерние пентаборaты, могут содержать в разы большие количества бора, чем включения, в которых сассолин является единственной борсодержащей дочерней фазой. Для рабочих оценок мы будем считать, что растворы включений, в которых присутствуют дочерние пентаборaты, содержат 30 мас. % B_2O_3.

Включения в миароловом кварце всех жил гомогенизируются в фазу жидкого водного раствора. Наиболее высокие температуры гомогенизации характерны для включений из жилы Шахдаринской (277–305 °С). Они сопоставимы с температурами, при которых наступает гомогенизация во включениях в кварце из околомиаролового комплекса. Во включениях в миароловом кварце из жилы Лесхозовской были зафиксированы наиболее низкие температуры гомогенизации. Для них характерно постепенное увеличение от ранних зон (220–260 °С) к поздним (250–270 °С). Включения в кварце жилы Вездаринской гомогенизируются в диапазоне 205–300 °С. Они являются промежуточными между миароловыми включениям из Шахдаринской и Лесхозовской.

2.3. Составы борнокислых и боратно-борнокислых пегматитовых флюидов

2.3.1. Бор и его соединения в пегматитовых флюидах

Исследования фазового состава флюидных включений в пегматитовых минералах и последующие термометрические эксперименты показывают, что водный флюид, принимающий участие в минералообразовании всех важнейших петроструктурных комплексов турмалиноносных гранитных пегматитов, по составу являлся борнокислым или боратно-борнокислым. Обобщая составы дочерних фаз, можно добавить, что в качестве равноценных с боратами и борной кислотой, или второстепенными компонентами в этих растворах присутствуют хлориды, сульфаты и карбонаты. Оценки содержания бора в форме борной кислоты для включений, в которых сассолин является последним растворяющимся кристаллом, дают величины от 40 до 200 г/кг H_3BO_3 экв, что соответствует 23–113 г/кг B_2O_3 или 7–35 г/кг B.

Включения борнокисло-хлоридных и хлоридно-борнокислых растворов. Включения минералов из пегматитовых жил Мика и Амазонитовая представляют собой пример

борнокисло-хлоридных и хлоридно-борнокислых флюидов. Концентрации борной кислоты в гомогенных растворах включений варьируют в пределах 60–150 г/кг р-ра, что соответствует 34–84 г/кг B_2O_3 или 11–26 г/кг B. Включения 1 и 2 типов в кварце жилы Мика можно охарактеризовать как борнокислые рассолы. Их соленость составляет 141–333 г/кг NaCl экв. Полученные нами данные не позволяют точно установить соотношение K, Na и Cs в растворах. Если считать, что их соотношения приблизительно равны, то соленость растворов соответствует 99–130 г/кг Cl при содержании бора 12–22 г/кг. Молекулярные отношения B/Cl во включениях борнокислых рассолов, таким образом, в среднем будут около 0,5.

Включения, в которых отсутствуют кристаллы дочерних хлоридов (3 тип), характеризуются более высокими концентрациями борной кислоты около 130 г/кг или 23 г/кг бора в среднем. Соленость этих включений составила 193–228 г/кг NaCl экв., что соответствует 92–108 г/кг Cl при 14–26 г/кг B. Молекулярное отношение B/Cl в этих растворах составляет 0,6–1,2. Концентрация углекислоты во включениях в миароловом кварце жилы Мика, которые относятся к 3 типу, достигает 35–88 г/кг.

Флюид, принимавший участие в образовании миароловых ассоциаций жилы Амазонитовая, содержал больше CO_2 (180–106 г/кг). Содержание ортоборной кислоты в растворах включений составило 71–120 г/кг (12–21 г/кг B), что сопоставимо с миароловыми флюидами жилы Мика. При этом концентрациях хлоридов оказалась значительно меньше – 42–69 г/кг NaCl экв. По данным водных вытяжек растворы включений из минералов миарол жилы Амазонитовой по соотношению щелочных металлов являются существенно натровыми. Исходя из этого, концентрация хлора оценена как 25–42 г/кг. Таким образом, пегматитовые флюиды, из которых кристаллизовались кварц и адуляр миарол жилы Амазонитовой представляют собой пример хлоридно-борнокислых растворов с молекулярным отношением B/Cl – 0,8–2,0.

Высокие концентрации углекислоты в газовой фазе включений различных типов предполагают, что пегматитовые флюиды содержали растворенные карбонаты. Однако, опираясь на данные (Перетяжко и др., 1999), можно считать, что содержания растворенных карбонатов во включениях в кварце из жилы Амазонитовой были невысоки. Принимая во внимание, что изученные включения из кварца жилы Мика содержат менее плотную углекислоту, можно предположить, что содержания карбонатов в их растворах были еще меньше.

Данные по водным вытяжкам из включений в кварце пегматитов Малханского поля показывают, что их растворы содержат K, Na, Li, Ca, Cl, HCO_3^- и F (Загорский, Перетяжко, 1992). В то же время, опираясь на результаты микротермометрии (табл. 2.5), можно сделать

вывод, что эти включения являются примером хлоридно-борнокислых растворов, в которых концентрации ортоборной кислоты составляют до 38-206 г/кг H_3BO_3 при содержании остальных солей 14-174 г/кг % NaCl экв. При этом следует отметить, что некоторые из включений представляют собой в значительной степени борнокислые растворы, в которых молекулярные отношения B/Cl достигают 20.

Наиболее высокие содержания бора в пегматитообразующем флюиде малханских пегматитов установлены для кварца из турмалинсодержащих миарол жилы Октябрьской, где в среднем они составляют 19 г/кг, а максимальные значения не превышают 36 г/кг. Это несколько ниже, чем во флюидах, формировавших жилы Мика и Амазонитовая на Памире. При этом содержания хлора, пересчитанные из общей солености, варьируют от 3 до 40 г/кг. Молекулярные отношения B/Cl, таким образом, находятся в пределах 1,5–20.

Пегматитовый флюид жилы Соседка отличается по составу от жилы Октябрьской. Для него характерны несколько более высокие в среднем температуры эвтектики. Содержание борной кислоты во флюиде, участвовавшем в формировании кварц-полевошпатовых комплексов, было на уровне 75 г/кг, что соответствует 13 г/кг бора. Концентрация хлора при этом оценена в 22 г/кг, а молекулярное отношение B/Cl – 2. В образовании минеральных парагенезисов турмалинсодержащих миарол принимали участие флюиды с более высокой концентрацией борной кислоты – 89–118 г/кг (14–21 г/кг B). Опираясь на данные микротермометрии, можно полагать, что концентрации хлора в них были несколько выше, чем оценено для жилы Октябрьской и составили около 23 г/кг Cl. В редких случаях хлоридная составляющая могла преобладать над борнокислой и достигать 67 г/кг в пересчете на Cl. Флюид, из которого кристаллизовались минералы миарол с аксинитом в жиле Соседка, характеризуется более низкими, чем в миаролах с турмалином, концентрациями борной кислоты – 38–73 г/кг (7–13 г/кг B) при сопоставимых содержаниях Cl – 14–33 г/кг. Молекулярные соотношения B/Cl в этих растворах варьируют от 0,8 до 2,1.

Включения боратно-борнокислых растворов. Образование минеральных ассоциаций турмалиноносных пегматитов Юго-Западного Памира происходило при участии водных флюидов, содержание хлора в которых было минимальным. Исходя из состава дочерних фаз, в анионной составляющей растворов включений доминирует бор. В отличие от рассмотренных выше включений в минералах пегматитов Кукуртского самоцветного узла и Малханского поля во включениях в минералах из пегматитов Юго-Западного Памира бор присутствует как в форме ортоборной кислоты, так и в форме боратов. Соотношение боратов и ортоборной кислоты в водных растворах при нормальных условиях определяется их кислотностью-

щелочностью и концентрацией бора. Иными словами, форма растворения бора будет определяться соотношением концентраций бора и щелочных металлов (Валяшко, Годэ, 1960; Валяшко, Власова, 1966).

Данные рамановской спектроскопии позволяют утверждать, что при комнатной температуре в растворах включений имеет место равновесие водного раствора с борной кислотой и пентаборатами щелочных металлов. Это равновесие для растворов петабората К определяет величину pH = 5,7 (Валяшко, Годэ, 1960). Однако, как будет показано далее, в растворах включений существенно более значимую роль играют литий, натрий и цезий, пентабораты которых также присутствуют в виде дочерних фаз. Определить влияние каждого из компонентов на значение pH не представляется возможным, но известно, что растворы, которые находятся в равновесии с пентаборатом Na и борной кислотой имеют pH = 6,2 (Валяшко, Годэ, 1960). Из этого можно предположить, что добавление Li приведет к увеличению pH растворов, а добавление Cs к снижению. Таким образом, можно считать, что при комнатной температуре растворы включений имеют pH около 6.

Включения боратно-борнокислых флюидов различаются составом последнего растворяющегося кристалла. В одних случаях таковым является сассолин, а в других – неидентифицированный пентаборат X, который вероятно является пентаборатом Li и Na. Определить надежно концентрации бора в таких растворах на основании данных микротермометрии не представляется возможным, поэтому здесь для таких включений будут использоваться приблизительные оценки, сделанные в предыдущих разделах этой главы.

Ранее, до находки включений с дочерним сассолином, бор не рассматривался как один из главных компонентов гидротермальных систем. Значительно более низкие, чем показано выше, концентрации бора (до 1,3 г/кг р-ра) были установлены во включениях в сотовом кварце хрусталеносных пегматитов Кента (Ц. Казахстан)(Смирнов, Ишков, 1995), а также для рудоносных флюидов во включениях в кварце из турмалинсодержащих кварцевых жил Дарасунского золоторудного месторождения (0,8-1,4 г/кг р-ра) (Прокофьев, 1996). В этих флюидах бор играет второстепенную роль.

Находка и диагностика ортоборной кислоты послужила стимулом для исследования включений в других пегматитах аналогичного типа. Сассолин и борнокислые включения были идентифицированы в кварце более чем 30 пегматитовых тел, представляющих крупные пегматитовые поля мира (Перетяжко и др., 2000). В этой статье показано, что борная кислота в различных количествах является одним из важнейших компонентов минералообразующих флюидов, формировавших различные петроструктурные комплексы топаз-берилловых,

турмалиновых, берилл-турмалиновых и турмалин-сподуменовых пегматитов. Концентрации борной кислоты, определенные по температурам растворения сассолина для включений, характеризующих пегматитообразующий флюид, составили 24–250 г/кг (4–44 г/кг раствора в пересчете на B). Наиболее высокие концентрации установлены для включений из жил Юго-Западного Памира и о-ва Эльба. Следует отметить, что растворы включений из этих проявлений характеризуют флюиды как боратно-борнокислые или даже боратные рассолы, и содержания бора, определенные по температурам растворения сассолина в них, очевидно, занижены.

Р. Томасом была предложена методика определения содержания борной кислоты во флюидных включениях с применением рамановской спектроскопии (Thomas, 2002). С помощью этого метода во включениях в турмалине и кварце из пегматитов Малханского месторождения было определено 130–140 и 87–91 г/кг H_3BO_3 соответственно, что согласуется с определениями, сделанными по температурам растворения сассолина в данном исследовании и предыдущих работах (Перетяжко и др., 2000; Смирнов и др., 2000). Использование рамановской спектроскопии позволяет определять концентрации борной кислоты во включениях, где отсутствуют дочерние кристаллы сассолина. Во включениях в кварце, берилле, касситерите из пегматитовой жилы месторождения Эрефридерсдорф было установлено наличие ортоборной кислоты в количестве 4–30 г/кг. (0,7–5,3 г/кг в пересчете на бор). Это сопоставимо по порядку величины с концентрациями, определенными во включениях из пегматитов Ц. Казахстана и некоторых гидротермальных месторождений (Смирнов, Ишков, 1995; Прокофьев, 1996; Прокофьев и др., 2002). Вариации ее содержаний в различных гранитах, пегматитах и рудных ассоциациях других рудопроявлений и месторождений Саксонии составили 6–11 г/кг (Thomas, 2002).

Методика, основанная на применении рамановской спектроскопии, сопряжена с рядом трудностей. Как уже было показано результатами исследования включений в кварце из пегматитов Ю.-З. Памира (эта работа) и о-ва Эльба (Италия) (Thomas et al., 2008), в растворах включений бор может присутствовать в боратной форме. В случае, если бор входит в состав дочерних фаз, необходимо проводить анализ нагретых до температуры гомогенизации включений. Это технически не всегда выполнимо. Более того, равновесия с участием борной кислоты и полиборатных соединений устанавливаются достаточно долго (Валяшко, Власова, 1966, 1967), что также создает определенные трудности при интерпретации спектров. В работе (Sirbescu et al., 2013) проведен анализ влияния добавления NaF, LiCl, NaCl и Li_2CO_3 на характеристики рамановских спектров водных растворов борной кислоты. Установлено, что

добавки хлоридов лития и натрия не влияют на форму линии симметричных колебаний O-H в молекуле воды и отклонения от истинного значения составляют не более 6 отн.% для умеренно и сильно концентрированных растворов. Добавления фторида натрия и карбоната лития напротив значительно сказываются на изменении интенсивности лини борной кислоты, особенно при высоких ее концентрациях, вследствие образования новых боратных и фторборатных соединений. Из трех методов: микротермометрического, рамановской спектроскопии и La-ICP-MS, - авторы статьи (Sirbescu et al., 2013) наиболее надежными считают микротермометрический и рамановскую спектроскопию. Используя новый подход, авторы определили концентрации бора в миароловом кварце из турмалинсодержащей и безтурмалиновой миарол пегматита Cryo-Genie (Сан-Диего, Калифорния, США). В первом случае пегматитообразующий флюид был обогащен борной кислотой в среднем до 50 г/кг, что соответствует 9 г/кг раствора в пересчете на бор при средней солености 2,5 мас.% NaCl экв., или 15 г/кг раствора в пересчете на хлор. Флюид из безтурмалиновой миаролы был обеднен, относительно турмалиновой, бором (6 г/кг раствора) и обогащен хлором (29 г/кг раствора). Иными словами, флюиды, формировавшие миароловую минерализацию пегматита Cryo-Genie, можно характеризовать как борнокисло-хлоридные, аналогично флюидам из пегматитов Кукуртского камнесамоцветного узла (Памир) и Малханского поля (Ц. Забайкалье).

Применение метода рамановской спектроскопии позволили достоверно установить наличие борной кислоты во флюидной фазе расплавных включений и флюидных включений в кварце редкометалльных гранитов Орловского месторождения (Баданина и др., 2003; Badanina et al., 2004; Баданина и др., 2010). Авторы указывают, что концентрация борной кислоты во флюидных включениях достигает 150 г/кг раствора или 26 г/кг в пересчете на бор.

Высокие содержания бора в пегматитовых флюидных фазах, по-видимому, являются признаком именно турмалиноносных пегматитов. Анализы индивидуальных включений из шлиров и пегматитовых жил различных гранитных плутонов Европы и Америки, приведенные в (Zajacs et al., 2008), подтверждают это. Во флюидных включениях, сингенетичных с расплавными, из пегматитов и шлиров с Be, Be-REE и Zr-REE минерализацией содержания бора, определенные методом ICP-MS с лазерной абляцией, варьируют от 0,018 до 1,5 г/кг раствора, что мало отличается от многих гидротермальных парагенезисов (см. Прокофьев и др., 2002; 2003). В то же время, проанализированные этим же методом включения в кварце из турмалиноносных пегматитов массива Li-F гранитов Эренфридерсдорф, содержат бор в количестве около 3 г/кг раствора, что приближается к минимальным значениям, определенным Р. Томасом методом рамановской спектроскопии (Thomas et al., 2002; Zajacs et al., 2003).

В. Ю. Прокофьевым и соавторами был проведен анализ содержаний бора во включениях, характеризующих флюиды различных месторождений гидротермального генезиса (Прокофьев и др., 2002, 2003). Анализ бора был выполнен методами атомно-эмиссионного анализа и масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы с лазерным вскрытием или абляцией включений. Специальных исследований форм нахождения бора в растворах в цитируемой работе не проводилось. Приводятся только концентрации. Высокие значения определены для некоторых включений в кварце 2 стадии образования Дальнегорского боросиликатного месторождения (6–24 г/кг раствора) (Прокофьев и др., 2003), что сопоставимо с составами пегматитообразующих флюидов. Однако для большинства включений содержания бора не превысили предел обнаружения в 0,01–0,4 г/кг раствора. Причины такого резкого различия в составах флюидов не обсуждаются.

Исследования включений в кварце месторождений Au, Sn, W и некоторых других парагенезисов гидротермального происхождения (Прокофьев и др., 2002) показали, что содержания бора в гидротермальных флюидах не превышает 6 г/кг. При этом средние значения для этих типов месторождений по данным авторов не выше 1 г/кг. Эти данные согласуются с определениями бора методом ICP-MS с лазерной абляцией во включениях гидротермальных ассоциаций, связанных с гранитным массивом Мол (Mole, Австралия) (0,15–3,5 г/кг раствора) (Audetat et al., 2000) и методом АЭС с лазерном вскрытием во включениях в минералах Be месторождения Ермаковское (Забайкалье) (0,5–5 г/кг раствора) (Стельмачонок, Ишков, 2001).

Таким образом, бор является одним из значимых компонентов водной флюидной фазы, участвующей в гидротермальном минералообразовании. По-видимому, наиболее высокие концентрации бора характерны для пегматитовых флюидов и, вероятно, флюидов, формирующих боросиликатную минерализацию скарнов. Значимые количества бора присутствуют в постмагматических флюидах, участвующих в образовании постмагматической грейзеновой Sn-W минерализации. Однако эти количества значительно меньше, чем установленные для пегматитов и скарнов. Следует еще раз отметить, что авторы цитируемых работ не определяли формы нахождения бора в исследуемых растворах. Нахождение бора в форме борной кислоты или щелочных боратов достоверно установлено только для флюидов, принимавших участие в образовании пегматитов и редкометалльных гранитов. Участие боратных рассолов (B около 140 г/кг р-ра) установлено только для образования миаролового кварца в турмалиноносных гранитных пегматитах.

Турмалин в гидротермальных процессах является одним из ранних и высокотемпературных минералов. Часто сингенетичный с турмалином кварц содержит

обильные включения турмалина. Вероятно резкое обеднение бором гидротермального флюида, представленного включениями в кварце, может быть связано с более ранней кристаллизацией турмалина. Магматогенный борнокислый или боратный флюид может быть разбавлен водными и водно-углекислотными флюидами метаморфогенного или метеорного происхождения и это также приведет к разбавлению боратных и борнокислых растворов. Вероятно поэтому турмалиновая, боратная и боросиликатная минерализация часто приурочена к гипотермальным гидротермальным парагенезисам в экзоконтактовых ореолах магматических или пегматитовых тел и редко встречается в телетермальных образованиях.

2.3.2. Состав пегматитообразующих флюидов по данным анализа индивидуальных включений в пегматитовых минералах

Методика определения составов. Несмотря на то, что микротермометрия позволяет однозначно утверждать, что исследованные включения являются микропорциями природных флюидов борнокислотного и боратно-борнокислого состава, для более полной характеристики этих составов необходимо привлекать данные химического анализа индивидуальных включений. В представленной работе эти данные получены методами рентгеноспектрального анализа сухих остатков вскрытых включений и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС). Особенности первого метода рассматривались ранее в п. 2.2.1. Исследование составов методом ЛА-ИСП-МС проводилось в Центре исследования генезиса рудных месторождений (CODES) Университета Тасмании, Хобарт, Австралия и Новосибирском государственном университете. В CODES анализы выполнены с помощью квадрупольного масс-спектрометра Agilent 7500 с приставкой лазерной абляции New Wave Research UP-193. Анализ проводился в атмосфере He и Ar. В НГУ для анализа использовался квадрупольный масс-спектрометр Thermo Scientific X-series 2 с лазерной приставкой New Wave Research UP-213. Анализ проводился в атмосфере Ar.

Для анализа отбирались группы из 3-7 включений, находящихся в одной области кристалла, которые принимались как сингенетичные и синхронные. Размер включений составлял в среднем 20-25 мкм. Включения выбирались таким образом, чтобы глубина их залегания от поверхности не превышала 20–25 мкм. Все включения предварительно подвергались микротермометрическим исследованиям с целью определения содержания бора. Бор был использован в качестве внутреннего стандарта, а принцип оценки концентрации был изложен в п 2.2. При проведении анализа использовалось 50–70% мощности лазера. Частота абляции составляла 10 Гц для Agilent 7500 и 20 Гц для Thermo Scientific X-Series 2. Диаметр пучка выбирался от 15 до 40 мкм в зависимости от размеров включений так, чтобы площадь

абляции наилучшим образом совпадала с внешними контурами включения. Калибровка интенсивностей и масс-спектрометра осуществлялась с помощью стандарта NIST-612. Этот же стандарт использовался для контроля дрейфа параметров анализа.

Анализ состоял из трех этапов: измерение фона [аб], вскрытие включения [бв], анализ вещества включения [в] и остановка [г] (рис. 2.15). Измерение фона занимало 30 сек на Agilent 7500 и 60 сек на X-Seies 2. Измерение сигнала от включения определялось объемом включения. Измерение прекращалось, когда интенсивность наиболее сильных сигналов от включения (обычно Na) снижалась до минимального уровня. Для интегрирования выбирались измерения с максимальными интенсивностями, непосредственно после вскрытия включений (интервал [в] на рис. 2.15). Всплески интенсивностей по отдельным элементам после вскрытия включений рассматривались как результат абляции дочерних фаз и тоже включались в интервал интегрирования.

Расчет концентрации производился по формуле:

$C_i^{вк} = (C_B^{вк}(I_i^{вк}-I_i^{фон}) / (I_B^{вк}-I_B^{фон})) / (C_B^{NIST}(I_i^{NIST}-I_i^{фон}) / (C_i^{NIST}(I_B^{NIST}-I_B^{фон})))$, где

$C_i^{вк}$ – концентрация элемента во включении, C_i^{NIST} – концентрация элемента в NIST 612, $C_B^{вк}$ – концентрация бора, являющегося внутренним стандартом, во включении, C_B^{NIST} – концентрация бора, являющегося внутренним стандартом, в NIST 612, $I_i^{вк}$ – интенсивность сигнала элемента во включении, $I_i^{фон}$ – интенсивность фона для данного элемента, I_i^{NIST} – интенсивность элемента при измерении NIST 612, $I_B^{вк}$ – интенсивность бора во включении, I_B^{NIST} – интенсивность бора при измерении NIST 612, $I_B^{фон}$ – фоновая интенсивность бора.

Анализ растворов включал щелочные и щелочноземельные элементы, Fe, Mn и редкие металлы: Ta, Nb, Sn, W, Mo и Bi. Из анионногенных компонентов определялись B, Cl, Sb и As. Регистрация сигнала Cl была возможна только на спектрометре Agilent 7500 (Университет Тасмании). Высокая интенсивность фонового сигнала не позволила в большинстве включений надежно определить содержания хлора. Однако сопоставление величин фоновых сигналов и сигналов вскрытых включений (рис. 2.15б) показывает, что концентрации хлора не могли превышать таковые для бора.

Сигнал от изотопа ^{75}As подвержен наложению от многоатомного иона $^{40}Ar^{35}Cl$. В этой связи при расчете концентраций мышьяка следует учитывать это наложение. Так как распространенность других изотопов мышьяка исчезающе мала, использовать их для регистрации сигнала не представлялось возможным. Для проверки значимости наложения хлора и мышьяка при анализе, некоторые флюидные включения в миароловом кварце из жилы Лесхозовская были вскрыты накалыванием алмазной пирамидкой на микротвердометре с

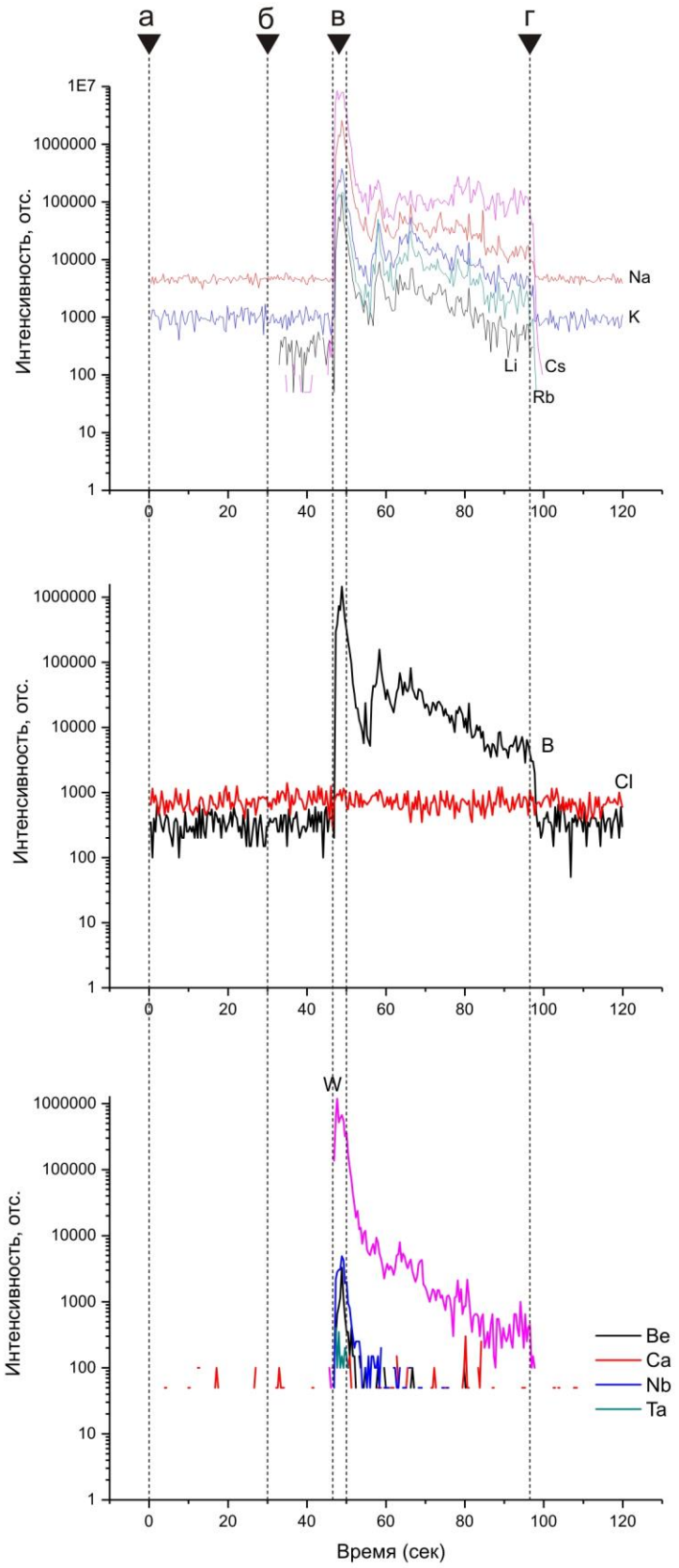


Рис. 2.15. Временная развертка La-ICP-MS анализа одного флюидного включения: а - начало анализа, б - начало абляции, в - сигнал от включения, г - прекращение абляции. Участок [аб] - анализ фонового сигнала, [в] - диапазон интегрирования для вычисления концентраций.

последующим анализом сухого остатка ЭДС методом рентгеноспектрального анализа. На рис. 2.16 приведены его результаты. На спектре отчетливо виден сигнал мышьяка, интенсивность которого выше, чем сигнал от хлора, который также присутствует в спектре. Пересчет интенсивностей в массовые концентрации показывает, что содержания мышьяка в сухом остатке по порядку величины сопоставимы с содержанием Na, являющегося главным компонентом растворов, в то время как концентрации хлора почти в 5 раз ниже, чем у мышьяка. Из этого следует, что приведенные в таблицах 2.7а-б и 2.8 концентрации мышьяка отражают его содержание в растворах включений, но вероятнее всего несколько завышены. Подтверждением высокого содержания мышьяка в пегматитовых флюидах являются находки As-Sb-S дочерних фаз во включениях в миароловом кварце жилы Вездаринская (Ю.-З. Памир) (рис. 2.12д).

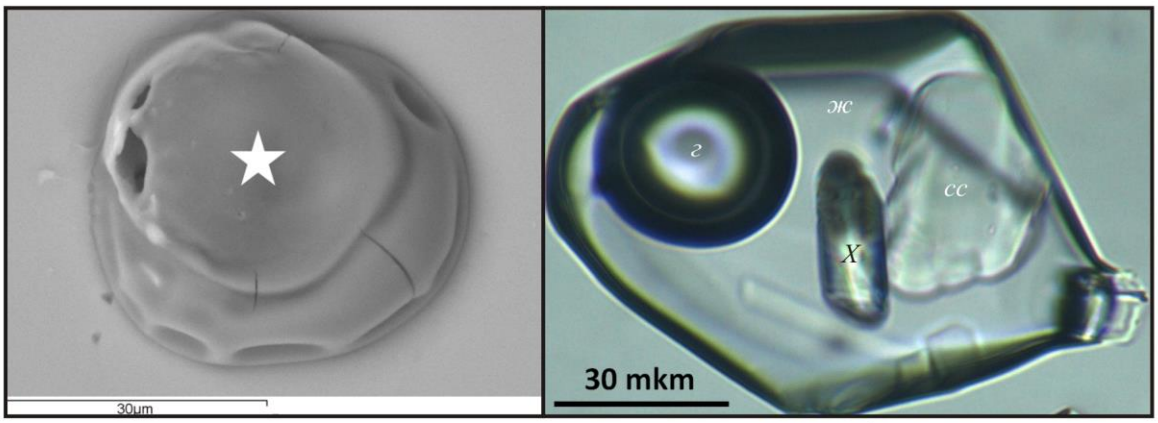
Предел обнаружения элемента определялся как стандартная ошибка среднего арифметического измерения фона в доверительном интервале 2σ. В тех случаях, когда фоновые значения имели нулевые величины, предел обнаружения оценивался по ошибке среднего арифметического сигнала элемента при измерении стандарта NIST 612.

Особенностью измерения сигналов элементов при вскрытии включений является очень большая ошибка среднего арифметического для интенсивностей в выбранном интервале интегрирования. Как правило, этот интервал составляет 3–5 значений. Ошибки резко увеличиваются при анализе мелких включений и на низких концентрациях элементов эти ошибки могут достигать 100 отн.%. По этой причине все определенные величины концентраций следует рассматривать как оценочные по порядку величины.

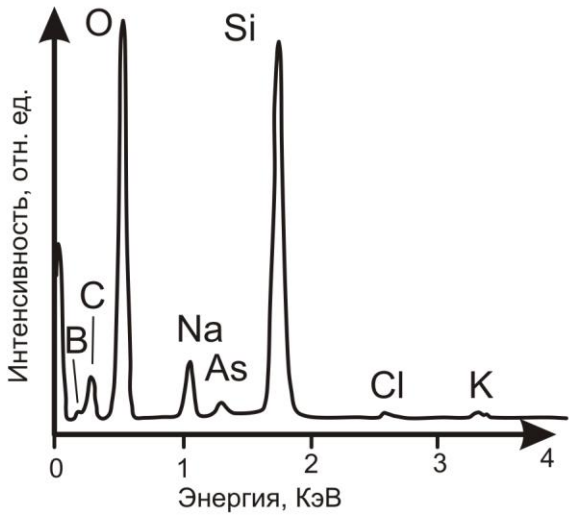
Результаты определения составов растворов включений

В таблице 2.7а-б приведены анализы индивидуальных включений в кварце жил Октябрьская, Моховая (Малханское поле), Лесхозовская, Шахдаринская и Вездаринская (Ю.-З. Памир). Таблица 2.8 содержит обобщенные данные по проанализированным группам включений.

Для всех исследованных в данной работе образцов можно отметить, что содержания Ca, Mg, Fe и Mn во включениях не превысили пределов обнаружения, составлявших от первых до нескольких десятков г/т. Обобщение данных микротермометрии дает основание оценить содержания бора в исследованных включениях в пределах 2,3–14 мас.%. При этом оценка уровней предела обнаружения хлора дает в большинстве случаев величины 0,5 мас.%. Хотя в отдельных образцах эти оценки находятся на уровне 2,8–13 мас.%. Значимые концентрации



а б



в

Рис. 2.16. Состав сухого остатка (а) вскрытого включения боратно-борнокислого раствора (б) из миаролового кварца жилы Лесхозовской. На рис. в приведен энергетический спектр рентгеновского излучения от вещества, обозначенного звездочкой на рис. а. Фотография на рис. а - изображение в обратно-рассеянных электронах. г - газовая фаза, ж - жидкий водный раствор, сс - дочерний сассолин, X - пентаборат X.

Таблица 2.7а. Содержания некоторых главных компонентов индивидуальных флюидных включений в кварце различных комплексов турмалиноносных гранитных пегматитов по данным LA-ICP-MS

включение	Li		Na		K		Rb		Cs		Cl		As		Sb	
	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%
Центр. Забайкалье. Малханское поле. Жила Моховая, околомиароловый турмалин-лепидолитовый комплекс																
2699/3-1	2846	65	8433	67	254	72	3	69	205	82	нпо		—		1009	76
2699/3-4	3944	87	7550	84	99	91	3	90	79	82	нпо		—		92	78
2699/3-6	5165	83	12261	84	320	91	6	86	515	79	нпо		—		198	78
2699/3-8	4207	100	9273	104	141	108	8	96	634	97	нпо		—		251	96
2699/3-9	3970	86	8542	93	219	91	17	95	515	94	нпо		—		414	84
2699/3-10	2588	90	8904	88	195	81	8	93	865	103	нпо		—		187	93
Центр. Забайкалье. Малханское поле. Жила Октябрьская, околомиароловый кварц-полевошпатовый комплекс																
2803-9	2099	69	15845	65	3972	65	125	66	17279	73	нпо		—		8675	72
2803-11	778	58	7614	54	790	41	54	43	7657	45	нпо		—		2511	35
2803-12	589	64	5584	60	1356	57	86	56	6473	58	нпо		—		3101	36
2803-13	1177	48	8284	53	1089	44	27	41	4172	50	нпо		—		2671	59
Центр. Забайкалье. Малханское поле. Жила Октябрьская, миароловый кварц																
2803/5-1	1477	32	10258	60	1702	13	64	14	2428	26	нпо		—		1767	41
2803/5-3	1654	33	6224	40	1492	43	42	21	3597	23	нпо		—		1801	35
2803/5-6	2076	37	12704	47	813	28	21	34	2807	39	нпо		—		3153	46
2803/5-7	3275	54	22842	58	1202	59	61	57	6520	53	нпо		—		2672	46
2803/5-8	3127	54	27699	55	1864	54	45	54	6141	51	нпо		—		6896	53
Юго-Западный Памир. Жила Лесхозовская, околомиароловый кварц-полевошпатовый комплекс																
L25-1	1324	64	17642	68	417	62	61	70	4175	70	нпо		—		28	62
L25-2	733	59	19865	36	1709	34	102	34	4552	34	нпо		—		25	38
L25-3	1751	84	13884	90	818	92	56	78	4299	81	нпо		—		63	84
L25-4	540	66	9190	73	486	58	405	62	2787	53	нпо		—		63	62
L25-5	43	69	12934	55	2127	58	145	52	5343	52	нпо		—		40	58
L25-6	706	95	5772	91	270	90	337	108	905	87	нпо		—		32	92
L25-7	1482	92	12817	93	908	104	294	92	1585	102	нпо		—		61	102

Таблица 2.7а (продолжение).

включение	Li		Na		K		Rb		Cs		Cl		As		Sb	
	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%
L25a-1	20	78	9826	65	1391	64	400	63	4568	61	нпо		—		57	49
L25a-2	281	42	9737	49	3435	36	192	38	3357	47	нпо		—		53	45
L25a-3	352	51	11781	47	536	39	53	48	2983	56	нпо		—		68	54
Юго-Западный Памир. Жила Лесхозовская, околомиароловый турмалин-альбитовый комплекс																
pls16-1	120	76	9647	78	415	68	33	67	2236	71	нпо		—		32	73
pls16-3	122	43	11941	63	1391	58	69	47	3309	53	нпо		—		83	64
pls16-10	16	71	13169	75	450	85	70	86	7255	80	нпо		—		37	78
pls16-3	12	47	17402	55	385	52	43	60	3636	76	нпо		—		82	62
pls16-11	1623	88	17490	89	3715	77	250	92	15435	83	нпо		—		130	87
pls16-4	117	52	14158	54	423	52	44	58	5563	67	нпо		—		70	61
pls16-5	9.0	113	18485	87	278	85	29	81	2951	92	нпо		—		37	91
pls16-8	11	43	16919	31	381	32	44	33	3805	27	нпо		—		15	26
pls16-9	326	48	14892	54	782	37	45	45	5348	48	нпо		—		114	60
Юго-Западный Памир. Жила Лесхозовская, стенка миаролы																
pls10-1	427	51	13225	59	940	29	88	31	5403	34	нпо		—		92	44
pls10-2	117	37	20108	52	1632	37	92	36	6445	46	нпо		—		103	53
pl10-11	5101	13	33003	14	14803	11	745	11	9304	12	нпо		—		46	12
pls10-12	738	15	7973	33	7449	16	486	14	3129	15	нпо		—		69	23
pls10-6	196	31	20404	34	670	32	106	47	3507	38	нпо		—		151	42
Юго-Западный Памир. Жила Лесхозовская, миароловый кварц																
pls15m-2	338	80	17758	83	311	86	36	86	3309	86	нпо		—		110	86
pls15m-1	44	77	10215	68	469	63	36	69	2927	66	нпо		—		47	71
pls15m-7	526	53	8592	48	965	44	121	39	4129	33	нпо		—		30	45
pls15m-8	84	48	11755	59	816	41	112	50	6236	52	нпо		—		129	52
pls15m-9	121	19	5451	24	1463	19	133	28	1770	18	нпо		—		65	19
pls15m-11	66	54	17438	72	1104	56	95	63	5465	77	нпо		—		97	60
pls15m-10	23	39	9799	49	205	43	31	45	2280	38	нпо		—		68	47

Таблица 2.7а (продолжение).

включение	Li		Na		K		Rb		Cs		Cl		As		Sb	
	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%
LM-6	433	55	11432	65	2607	56	139	48	4401	45	1516	45	—		200	66
LM-7	199	62	12815	70	3574	64	132	61	1538	56	нпо		—		97	57
LM-8	1702	35	21887	33	1004	39	80	37	2926	35	нпо		—		218	41
LM-9	626	36	14494	37	2186	32	119	31	1619	37	нпо		—		164	35
pls-mk-v-2	5303	4	40973	7	3024	13	145	18	1078	26	—		21453	7	230	10
pls-mk-v-inc3	917	25	19917	39	10005	22	188	49	1443	28	—		12716	17	343	43
pls-mk-11-inc1	992	14	36026	31	6704	11	201	14	2431	10	—		2707	4	114	17
pls-mk-11-inc2	6915	14	31191	30	20503	22	2286	12	2435	14	—		2024	20	99	13
pls-mk-11-inc5	163	21	90257	18	7499	7	129	12	4638	17	—		5475	9	41	12
pls-mk-11-inc4	48	13		53	2984	28	89	26	1286	13	—		2148	17	15	17
Юго-Западный Памир. Жила Шахдаринская, околомиароловый турмалин-альбитовый комплекс																
PSH-6-2	225	26	7002	12	976	26	63	16	3868	5	—		1312	25	306	24
PSH-6-3	197	14	2297	58	857	45	109	24	2651	17	—		1638	26	358	13
PSH-6-4	466	17	22471	14	2303	28	151	36	6113	6	—		6641	47	1599	10
PSH-6-5	375	14	9775	21	1325	21	74	27	3186	19	—		2776	30	669	28
PSH-6-6	211	22	20522	11	321	26	43	32	2812	34	—		7611	29	1187	34
PSH-6-7	1105	33	24636	41	785	28	120	64	2339	51	—		3469	63	122	32
PSH-6-8	1996	10	12026	26	2561	20	342	13	29332	20	—		3362	18	465	9
PSH-6-9	879	23	49151	15	2137	31	42	34	3883	19	—		2745	27	260	33
PSH-6-10	838	59	22834	45	2036	60	76	97	5090	97	—		4044	93	1371	97
PSH-6-11	555	16	58044	14	675	43	95	42	2009	58	—		5413	55	185	79
INC 10	353	4	24034	8	723	7	79	19	4270	7	—		16531	11	1112	11
INC 12b	294	26	15689	26	858	33	162	24	3023	32	—		22780	24	790	24
INC 16	2131	9	нпо	23	2088	21	316	6	7515	6	—		14510	6	957	9
INC 17	1068	32	42859	7	1593	15	523	12	2413	12	—		29049	14	1485	10

Таблица 2.7а (окончание).

включение	Li		Na		K		Rb		Cs		Cl		As		Sb	
	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%
INC 17A	1303	26	46250	8	1578	12	257	16	1949	7	—		25371	7	1573	4
INC 18	838	6	28224	21	1543	9	292	10	3410	23	—		43081	21	2702	8
INC 12	160	6	21046	13	6018	19	328	6	1526	9	—		16195	16	1215	4
Юго-Западный Памир. Жила Шахдаринская, миароловый кварц																
89-147-C1-1	478	8	15668	15	238	14	731	6	2783	9	—		27839	11	788	14
89-147-C1-2	603	15	27715	13	514	29	1340	13	2588	36	—		28508	17	636	22
Юго-Западный Памир. Жила Вездаринская, миароловый кварц																
mv1-1	1760	50	49977	53	13776	37	716	33	22315	33	4484	55	—		7877	54
mv1-2	3018	62	88408	62	18254	61	1357	60	71126	63	16583	60	—		8685	61
mv1-3	2431	34	82553	33	22871	37	1698	32	78246	31	нпо		—		17330	30
mv1-4	1807	48	49493	51	11383	51	955	52	42802	52	нпо		—		5459	46
mv1-5	723	42	64316	48	17193	42	1108	47	56811	54	нпо		—		6527	41

Примечания: ppm – концентрация элемента в ppm (в качестве внутреннего стандарта бралось содержание бора, рассчитанное по данным микротермометрии; % - ошибка определения в отн. %; * - хлор измерялся только на Agilent 7500 (Университет Тасмании, Австралия) где предел обнаружения для разных включений варьировал от 0,1 до 3 мас. %; нпо – ниже предела обнаружения; прочерк – не определялось.

Таблица 2.7б. Содержания редких металлов в индивидуальных включениях в кварце различных комплексов турмалиноносных гранитных пегматитов по данным LA-ICP-MS

включение	Be		Nb		Ta		Mo		W		Bi	
	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%
Центр. Забайкалье. Малханское поле. Жила Моховая, околомиароловый турмалин-лепидолитовый комплекс												
2699/3-1	нпо		**0.1**	**97**	нпо		0.7	90	20	83	—	
2699/3-4	**4**	**116**	нпо		нпо		1.1	87	16	87	—	
2699/3-6	8	89	нпо		нпо		0.5	93	13	81	—	
2699/3-8	нпо		**0.1**	**93**	нпо		**0.6**	**101**	31	99	—	
2699/3-9	2	128	нпо		нпо		нпо		26	87	—	
2699/3-10	нпо		нпо		нпо		1	93	**4**	**109**	—	
Центр. Забайкалье. Малханское поле. Жила Октябрьская, околомиароловый кварц-полевошпатовый комплекс												
2803-9	26	68	0.1	47	0.3	60	нпо		92	77	—	
2803-11	13	73	27	41	26	47	нпо		753	51	—	
2803-12	10	58	2	60	0.8	59	нпо		278	59	—	
2803-13	32	65	нпо		нпо		нпо		385	67	—	
Центр. Забайкалье. Малханское поле. Жила Октябрьская, миароловый кварц												
2803/5-1	14	51	4	29	3	32	нпо		60	37	—	
2803/5-3	12	57	нпо		нпо		нпо		59	36	—	
2803/5-6	5	82	нпо		нпо		нпо		76	56	—	
2803/5-7	12	56	нпо		нпо		нпо		158	57	—	
2803/5-8	53	56	нпо		нпо		нпо		226	50	—	
Юго-Западный Памир. жила Лесхозовская, околомиароловый кварц-полевошпатовый комплекс												
L25-1	8	85	6	73	3	68	0.3	112	666	71	—	
L25-2	87	60	8	51	8	54	нпо		527	57	—	
L25-3	нпо		32	81	26	89	нпо		2179	80	—	
L25-4	34	64	13	60	10	62	0.3	107	798	66	—	
L25-5	78	65	8	56	12	59	нпо		564	63	—	
L25-6	30	95	6	90	5	91	нпо		544	99	—	
L25-7	48	145	**16**	**107**	8	97	нпо		1308	93	—	
L25a-1	40	65	9	67	4	55	нпо		1324	62	—	
L25a-2	111	46	7	48	5	47	нпо		678	47	—	
L25a-3	69	54	нпо		нпо		нпо		75	60	—	
Юго-Западный Памир. Жила Лесхозовская, околомиароловый турмалин-альбитовый комплекс												
pls16-1	**2.4**	**116**	0.1	64	нпо		—		113	73	—	
pls16-3	нпо		2	61	0.2	77	—		387	68	—	
pls16-10	32	80	нпо		нпо		—		18	94	—	
pls16-3	нпо		нпо		нпо		—		236	75	—	
pls16-11	**11**	**124**	13	93	5	86	—		453	101	—	
pls16-4	**3.2**	**113**	нпо		нпо		—		255	67	—	
pls16-5	нпо		нпо		нпо		—		149	91	—	
pls16-8	6.0	114	нпо		нпо		—		295	32	—	
pls16-9	нпо		8.8	60	нпо		—		437	54	—	

Таблица 2.7б. (продолжение).

включение	Be		Nb		Ta		Mo		W		Bi	
	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%
Юго-Западный Памир. Жила Лесхозовская, стенка миаролы												
pls10-1	12	65	нпо		нпо		нпо		306	53	—	
pls10-2	54	44	1.0	60	0.2	53	нпо		431	52	—	
pl10-11	279	22	19	12	24	12	—		250	10	—	
pls10-12	нпо		33	23	44	20	—		238	34	—	
pls10-6	125	37	нпо		нпо		—		540	42	—	
Юго-Западный Памир. Жила Лесхозовская, миароловый кварц												
pls15m-2	10	71	нпо		нпо		—		248	85	—	
pls15m-1	**5**	**118**	нпо		нпо		—		159	74	—	
pls15m-7	25	54	2	34	0.1	35	—		236	49	—	
pls15m-8	21	44	0.2	59	0.1	51	—		312	57	—	
pls15m-9	**0.9**	**102**	0.1	48	нпо		—		190	20	—	
pls15m-11	нпо		6	58	0.3	62	—		178	60	—	
pls15m-10	15	52	нпо		нпо		—		165	49	—	
LM-6	65	65	8	69	0.4	62	нпо		585	66	—	
LM-7	42	60	6	62	0.2	58	нпо		506	58	—	
LM-8	58	42	8	39	0.6	36	0.4	76	631	39	—	
LM-9	57	43	3	38	нпо		0.1	63	479	41	—	
pls-mk-v-inc2	5	46	29	13	5	7	—		1196	12	0.2	18
pls-mk-v-inc3	нпо		2	59	нпо		—		1123	37	0.1	42
pls-mk-11-inc1	15	41	нпо		нпо		—		523	13	нпо	
pls-mk-11-inc2	25	14	6	19	нпо		—		596	14	0.7	17
pls-mk-11-inc5	нпо		нпо		нпо		—		402	13	1	31
pls-mk-11-inc4	нпо		0.2	53	0.5	10	—		359	14	7	13
Юго-Западный Памир. Жила Шахдаринская, околомиароловый турмалин-альбитовый комплекс												
PSH-6-2	13	65	нпо		нпо		—		20	10	нпо	
PSH-6-3	10	54	нпо		нпо		—		18	26	нпо	
PSH-6-4	21	23	нпо		нпо		—		33	8	нпо	
PSH-6-5	16	53	нпо		нпо		—		13	30	нпо	
PSH-6-6	73	42	нпо		0.6	41	—		36	41	нпо	
PSH-6-7	217	58	нпо		нпо		—		85	67	нпо	
PSH-6-8	нпо		11	19	36		—		53	25	4	31
PSH-6-9	26	54	нпо		нпо		—		28	42	нпо	
PSH-6-10	20	47	нпо		нпо		—		41	98	нпо	
PSH-6-11	нпо		нпо		нпо		—		20	50	нпо	

Таблица 2.7б. (окончание).

включение	Be		Nb		Ta		Mo		W		Bi	
	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%
INC_10	нпо		нпо		нпо		—		194	28	2	16
INC_12b	40	27	0.5	31	нпо		—		170	25	нпо	
INC_16	91	45	нпо		нпо		—		223	5	нпо	
INC_17	80	28	0.4	43	нпо		—		297	15	2	14
INC_17A	62	36	нпо		нпо		—		205	9	1	18
INC_18	нпо		нпо		нпо		—		372	7	2	12
INC_12	62	19	нпо		нпо		—		177	10	нпо	
Юго-Западный Памир. Жила Шахдаринская, миароловый кварц												
89-147-C1-1	151	22	7	17	41	9	—		840	13	0.4	
89-147-C1-2	122	30	нпо		43	16	—		730	18	3	21
Юго-Западный Памир. Жила Вездаринская, миароловый кварц												
mv1-1	41	65	2.7	54	1.0	45	нпо		675	56	—	
mv1-2	92	61	5.1	65	0.7	57	нпо		999	62	—	
mv1-3	нпо		2,4	60	0.7	56	нпо		1286	32	—	
mv1-4	61	52	3.4	48	1.0	45	нпо		621	53	—	
mv1-5	82	49	4.4	40	0.7	55	нпо		668	48	—	

Примечания: жирным шрифтом выделены величины, которые свидетельствуют о следовых содержаниях элемента, расшифровку сокращений см. примечания к табл. 2.7а

Таблица 2.8. Обобщенные данные LA-ICP-MS по составам флюидных включений в кварце различных петроструктурных комплексов турмалиноносных гранитных пегматитов.

	B	Cl	Li	Be	Na	K	Rb	Nb	As	Sb	Cs	Ta	W	Bi
	мас. %		ppm											
Ц. Забайкалье. Малханское поле. Жила Моховая турмалин-альбит-слюдистый околомиароловый комплекс														
2699 (6)	**3.2**	**<0.3**	**3957**	**1.0**	**8723**	**207**	**7**	**нпо**	**-**	**225**	**515**	**нпо**	**18**	**-**
min			2588	нпо	7550	99	3			92	79		4	
max			5165	8	12261	320	17			1009	865		31	
Ц. Забайкалье. Малханское поле. Жила Октябрьская, кварц-полевошпатовый околомиароловый комплекс														
2803 (4)	**3.2**	**<0.6**	**978**	**19**	**7949**	**1222**	**70**	**сл**	**-**	**2886**	**7065**	**сл**	**331**	**-**
min			589	10	5584	790	27	нпо		2511	4172	нпо	92	
max			2099	32	15845	3972	125	27		8675	17279	26	753	
Ц. Забайкалье. Малханское поле. Жила Октябрьская, миароловый кварц														
2803/5 (5)	**4.0**	**<0.2**	**2076**	**12**	**12704**	**1492**	**45**	**сл**	**-**	**2672**	**3597**	**сл**	**76**	**-**
min			1477	5	6224	813	21	нпо		1767	2428	нпо	59	
max			3275	53	27699	1864	64	4		6896	6520	3	226	
Юго-Западный Памир. Жила Лесхозовская, кварц-двуполевошпатовый околомиароловый комплекс														
L-2-5 (7)	**2.9**	**<2.8**	**733**	**34**	**12934**	**818**	**145**	**7.9**	**-**	**40**	**4175**	**8.3**	**666**	**-**
min			43	нпо	5772	270	56	6		25	905	3	527	
max			1751	87	19865	2127	405	32		63	5343	26	2179	
L-2-5a (3)	**2.9**	**<0.9**	**281**	**69**	**9826**	**1391**	**192**	**7.2**	**-**	**57**	**3357**	**4.2**	**678**	**-**
min			20	40	9737	536	53	нпо		53	2983	нпо	75	
max			352	111	11781	3435	400	9		68	4568	5	1324	
Юго-Западный Памир. Жила Лесхозовская, турмалин-альбитовый околомиароловый комплекс														
pls16 (9)	**3.0**	**<0.5**	**117**	**2**	**14892**	**423**	**44**	**сл**	**-**	**70**	**3805**	**сл**	**255**	**-**
min			9	нпо	9647	278	29	нпо		15	2236	нпо	18	
max			1623	32	18485	3715	250	13		130	15435	5	453	
Юго-Западный Памир. Жила Лесхозовская, стенка миаролы														
pls10 (5)	**3.6**	**<1.1**	**427**	**54**	**20108**	**1632**	**106**	**1.0**	**-**	**92**	**5403**	**0.2**	**306**	**-**
min			117	12	7973	670	88	нпо		46	3129	нпо	238	
max			5101	279	33003	14803	745	33		151	9304	44	540	

Таблица 2.8. (продолжение).

	B	Cl	Li	Be	Na	K	Rb	Nb	As	Sb	Cs	Ta	W	Bi
	мас. %		ppm											
Юго-Западный Памир. Жила Лесхозовская, миароловый кварц														
pls-mk-v (2)	**4.0**	**-**	**3110**	**сл**	**30445**	**6515**	**167**	**сл**	**17085**	**287**	**1260**	**сл**	**1160**	
min			917	нпо	19917	3024	145	нпо	12716	230	1078	нпо	1123	
max			5303	5	40973	10005	188	1	21453	343	1443	5	1196	
pls-mk-11 (4)	**4.0**	**-**	**578**	**20**	**36026**	**7102**	**165**	**сл**	**2427**	**70**	**2433**	**сл**	**463**	**1**
min			48	нпо	31191	2984	89	нпо	2024	15	1286	нпо	359	0.7
max			6915	25	90257	20503	2286	6	5475	114	4638	1.0	596	7
pls15m (7)	**3.2**	**<0.3**	**84**	**10**	**10215**	**816**	**95**	**сл**	**-**	**68**	**3309**	**сл**	**190**	**-**
min			23	0	5451	205	31	нпо		30	1770	0	159	
max			526	25	17758	1463	133	6		129	6236	0	312	
L-2-M (4)	**3.1**	**<0.17**	**529**	**57**	**13655**	**2397**	**126**	**6.9**	**-**	**182**	**2273**	**сл**	**545**	**-**
min			199	42	11432	1004	80	3		97	1538	нпо	479	
max			1702	65	21887	3574	139	8		218	4401	1	631	
Юго-Западный Памир. Жила Шахдаринская, слюдисто-турмалин-альбитовый околомиароловый комплекс														
PSH-6 (10)	**2.3**	**-**	**511**	**20**	**21496**	**1151**	**86**	**сл**	**3415**	**411**	**3527**	**сл**	**31**	**-**
min			197	0	2297	321	42	нпо	1312	122	2009	нпо	13	
max			1996	217	58044	2561	342	11.0	7611	1599	29332	36.0	85	
INC (7)	**2.3**	**-**	**838**	**62**	**26129**	**1578**	**292**	**сл**	**22780**	**1215**	**3023**	**нпо**	**205**	**2**
min			160	40	15689	723	79	нпо	14510	790	1526		170	нпо
max			2131	91	46250	6018	523	0.5	43081	2702	7515		372	2
Юго-Западный Памир. Жила Шахдаринская, миароловый кварц														
89-147 (2)	**2.3**	**-**	**541**	**137**	**21692**	**376**	**1036**	**сл**	**28173**	**712**	**2686**	**42**	**785**	**2**
min			478	122	15668	238	731	нпо	27839	636	2588	41	730	0.4
max			603	151	27715	514	1340	7	28508	788	2783	43	840	3

Таблица 2.8. (окончание).

	B	Cl	Li	Be	Na	K	Rb	Nb	As	Sb	Cs	Ta	W	Bi
	мас. %						ppm							
Юго-Западный Памир. Жила Вездаринская, миароловый кварц														
M-V-1 (5)	**14**	**0.5**	**1807**	**72**	**64316**	**17193**	**1108**	**3,4**	**-**	**7877**	**56811**	**0.7**	**675**	**-**
min		нпо*	723	нпо	49493	11383	716	2,4	-	5459	22315	0.7	621	
max		1.7	3018	92	88408	22871	1698	5,1	-	17330	78246	1.0	1286	

Примечание: содержание бора определялось методами микротермометрии, в скобках указано количество включений, жирным шрифтом выделены медианы значений. нпо – ниже предела обнаружения, прочерк – не определялось. * - предел обнаружения изменялся от 0,3 до 13,5 мас. %.

хлора были измерены только для нескольких крупных включений в миароловом кварце из жилы Вездаринской, но и они не превышали 1,7 мас.%. Учитывая, что доминирующими в растворах включений являются щелочные металлы и бор с мышьяком, можно утверждать, что сделанное ранее на основании микротермометрических данных предположение о низком содержании хлоридов в растворах включений и большой роли боратов щелочных металлов является верным.

Щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs). После бора важнейшими компонентами водных растворов включений являются щелочные металлы. Во всех исследованных образцах, независимо от места отбора и состава минерального парагенезиса, в растворах включений доминирует Na (0,8–6,4 мас.%). Следующим является Cs, концентрации которого варьируют от 0,05 до 5,7 мас.% и составляют в большинстве случаев 0,1–0,7 мас.%. Во включениях, где обнаружены кристаллы пентаборатов Cs, концентрации этого металла достигают 0,2–5,6 мас.%. Содержания Rb обычно не превышают 0,03 мас.% и только во включениях из миаролового кварца жил Шахдаринской и Вездаринской его содержание достигло 0,1 мас.%. Содержания Li обычно несколько ниже K. Однако следует отметить, что часто по порядку величины они сопоставимы и занимают положение между Rb и Cs. Флюидные включения, в которых в качестве дочерних фаз диагностированы Rb-раманит и сантит, содержат максимальные количества K (0,5–1,7 мас.%) и повышенные – Rb (0,02–0,1 мас.%). Концентрации Li в различных образцах варьируют в широких пределах от 0,008 до 0,4 мас.%. Однако даже в пределах одной группы включений разброс может достигать нескольких порядков. Наиболее высокие концентрации этого элемента отмечены во включениях из миаролы, расположенной в кварц-турмалин-лепидолитовом комплексе жилы Моховая (Малханское поле, Ц. Забайкалье). Включения, содержащие в качестве дочерней фазы неидентифицированный пентаборат (ж. Вездаринская и Лесхозовская, Ю.-З. Памир), характеризуются средней величиной концентрации Li 0,05–0,3 мас.%.

Определенных тенденций в изменении концентраций щелочных металлов во флюидных включениях при переходе от миарол к вмещающим их околомиароловым комплексам не наблюдается. Это объясняется большим разбросом значений аналитических данных. Средние суммарные содержания щелочных металлов варьируют от 1,4 до 5 мас.%. Во включениях пегматитовых флюидов Малханского поля они не поднимаются выше 2 мас.%, а во включениях некоторых миарол в пегматитах жил Лесхозовская и Вездаринская достигают максимума 4–14 мас.%. Максимальные содержания щелочных металлов во флюидах жилы Шахдаринской

оцениваются в 3,6 мас.% и установлены для включений в турмалин-слюдисто-альбитовом околомиароловом комплексе.

Редкие литофильные элементы (Li, Be, Ta, Nb, W, Mo, Bi). Из перечисленных металлов во флюидных включениях главную роль играют литий, концентрации которого рассмотрены выше, и вольфрам. По порядку величины содержания вольфрама сопоставимы с Li (табл. 2.8) и достигают 0,1 мас.%. Наиболее низкие концентрации отмечены во включениях из жил Малханского поля 0,002–0,03 мас.% (Ц. Забайкалье). Наиболее обогащенными этим элементом оказались растворы включений из миарол и околомиароловых комплексов жил Лесхозовская и Вездаринская 0,02–0,1 мас.% (Ю.-З. Памир).

Концентрации бериллия во включениях в среднем на порядок меньше, чем вольфрама. Они достигают максимума в миароле жилы Шахдаринской 0,01 мас.% (Ю.-З. Памир), в то время как в остальных образцах не превышают 0,009 мас.%.

Содержания Ta и Nb даже в пределах одной группы включений характеризуются большим разбросом. Во многих из них концентрации не превышают предела обнаружения. Максимальные содержания в индивидуальных включениях могут достигать 0,004 мас.%. Однако в большинстве случаев воспроизводимые величины находятся на уровне, не превышающем 10 г/т. Наиболее высокие концентрации Ta (0,004 мас.%) зафиксированы во включениях из миаролы ж. Шахдаринской. Устойчивые значения концентраций Nb на уровне 3 г/т и Ta на уровне 1 г/т определены во включениях из миаролы ж. Вездаринской.

Сера, мышьяк и сурьма. Количественные данные о концентрациях серы в данной работе получены не были. Однако находки дочерних сульфатов и сульфидов As и Sb во включениях в миароловом кварце жилы Вездаринской говорят о ее присутствии в составе растворов в значительном количестве. Мышьяк определялся во включениях из различных петроструктурных комплексов жилы Шахдаринской и из миаролового кварца жилы Лесхозовской. Как говорилось выше, количественное определение концентраций осложняется возможным влиянием полиатомных комплексов хлора. Определенные без коррекции на хлор величины концентраций As варьируют от 0,2 до 2,8 мас.%. Определенных закономерностей распределения мышьяка между миаролами и околомиароловыми комплексами не установлено.

Включения пегматитовых флюидов из всех изученных тел характеризуются повышенными содержаниями сурьмы. Наиболее низкие концентрации 0,004–0,03 мас.% установлены во включениях из жилы Лесхозовской (Ю.-З. Памир), в то время как наиболее высокими значениями характеризуются включения в кварце из миаролы и вмещающего ее околомиаролового кварц-полевошпатового комплекса жилы Октябрьской (около 0,3 мас.%) и

из миаролы жилы Вездаринская (0,8 мас.%). Включения из жилы Шахдаринской занимают промежуточное положение (0,04–0,1 мас.%).

На уровне имеющихся данных рассуждать о формах, в которых As и Sb присутствуют во включениях, достаточно сложно. Эти элементы в силу своих химических особенностей могут образовывать комплексные и простые анионы (арсенид, антимонид, арсенат и антимонат и др. ионы), либо могут присутствовать в растворе в виде катионов. Во включении из миаролы жилы Вездаринской методами рамановской спектроскопии и рентгеноспектрального анализа (СЭМ ЭДС) были установлены гетчеллит ($AsSbS_3$), реальгар / аурипигмент (AsS / As_2S_3) и антимонит (Sb_2S_3). Учитывая, что в этих включениях зафиксировано высокое содержание сурьмы (мышьяк не определялся), можно предположить, что в пегматитовых растворах эти халькогенные элементы могут играть роль катионов.

Несмотря на то, что состав пегматитовых флюидов представляет особый интерес для реконструкции флюидного режима очагов гранитной магмы, результатов прямых исследований индивидуальных включений в литературе немного. Аналогичный полученному в данной работе массив данных по составам индивидуальных флюидных включений в кварце гранитов и пегматитов приведен в работах (Audetat et al., 2000; Audetat, Pettke, 2003; Zajacs et al., 2008), которые и будут здесь использованы для сравнения. Кроме этого, в качестве объекта для сравнения будут представлены данные по составам флюидных включений в кварцевых жилах медно-молибден-порфирового месторождения Бьютт (США) по (Rusk et al., 2004).

Следует заметить, что пегматитовые тела, в которых изучались включения в данной работе, имеют достаточно крупные размеры, и, фактически, представляют собой самостоятельные интрузии, а не очаги пегматитовых расплавов внутри материнского гранитного массива, в то время как пегматиты, описываемые в цитируемых работах, в большинстве случаев представляют собой результат кристаллизации остаточных флюидонасыщенных расплавов.

Данные, приведенные в таблице 2.8, показывают, что флюиды, формировавшие разные тела турмалиноносных пегматитов различаются по соотношениям щелочных металлов. Наименьшими концентрациями этих элементов характеризуются флюиды, участвовавшие в образовании околомиароловых комплексов и миаролы жил Малханского поля (Ц.Забайкалье). Наиболее обогащенными щелочными металлами являются флюиды миароловой стадии образования пегматитов жилы Вездаринской на Ю.-З. Памире (рис. 2.17). Эти флюиды ранее были охарактеризованы как боратные рассолы. Флюиды, участвовавшие в образовании пегматитов жил Лесхозовской и Шахдаринской, занимают промежуточное положение.

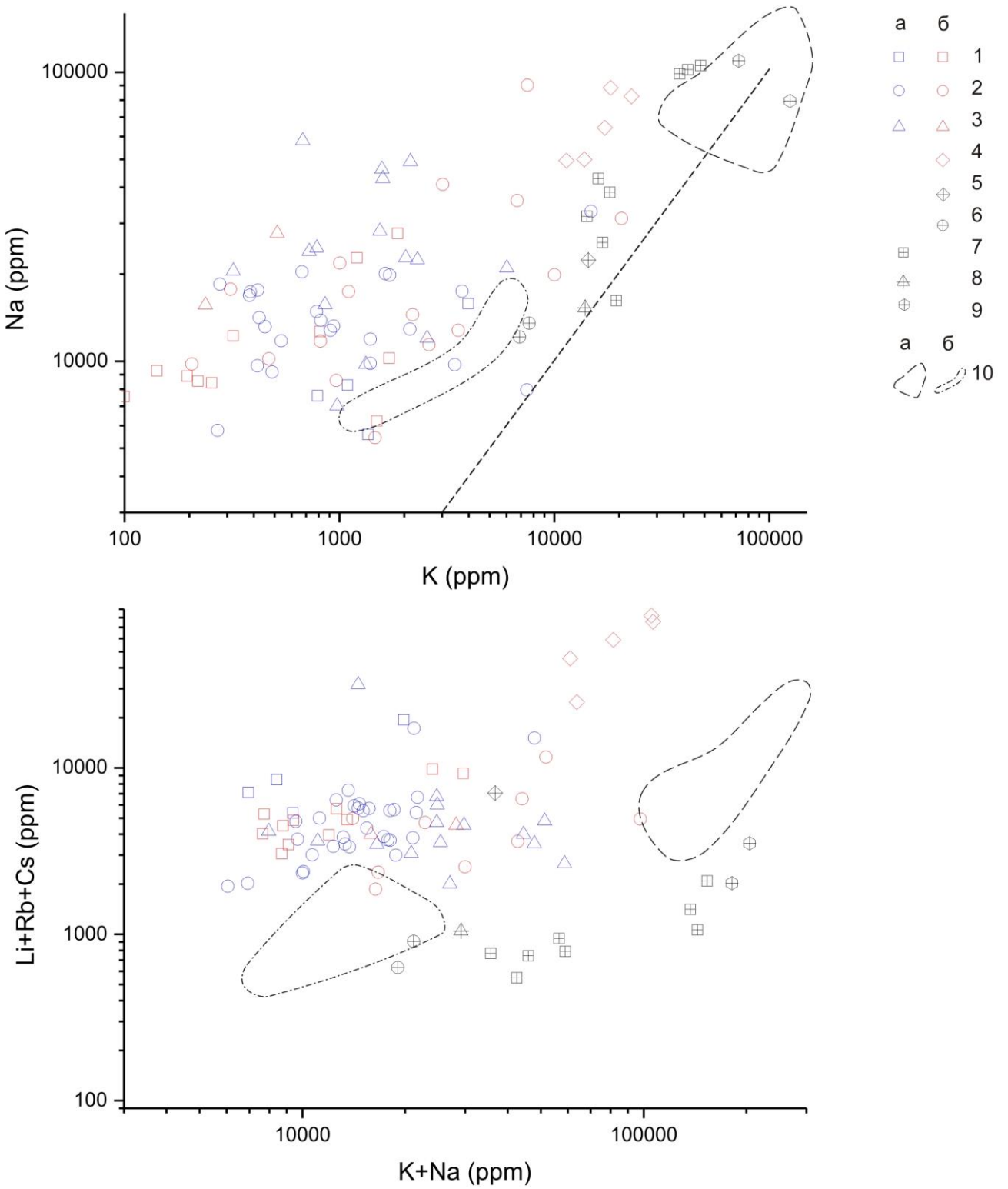


Рис. 2.17. Составы флюидных включений в кварце кварц-полевошпатовых и околомиароловых комплексов (а) и миарол (б) гранитных пегматитов (1-9) и в кварце гранитов (а), грейзенов и жил (б) с редкометалльной минерализацией массива Мол (Австралия). Турмалиноносные пегматиты: 1 - жилы Октябрьская и Моховая Малханского поля (Ц.Забайкалье); 2 - ж. Лесхозовская (Ю.З. Памир); 3 - ж. Шахдаринская (Ю.З. Памир); 4 - ж. Вездаринская (Ю.З. Памир); 5 - Эрефридерсдорф (Германия) (Zajacsz et al., 2008). Внутригранитные пегматиты с редкоземельной минерализацией: 6 - Рито дель Медио (США)(Zajacsz et al., 2008); 7 - Малоса (В. Африка)(Zajacsz et al., 2008); 8 - Бавено (Италия)(Zajacsz et al., 2008); 9 - Куасо аль Монте (Италия)(Zajacsz et al., 2008). 10 - граниты Мол (Австралия) (Audetat et al., 2000)

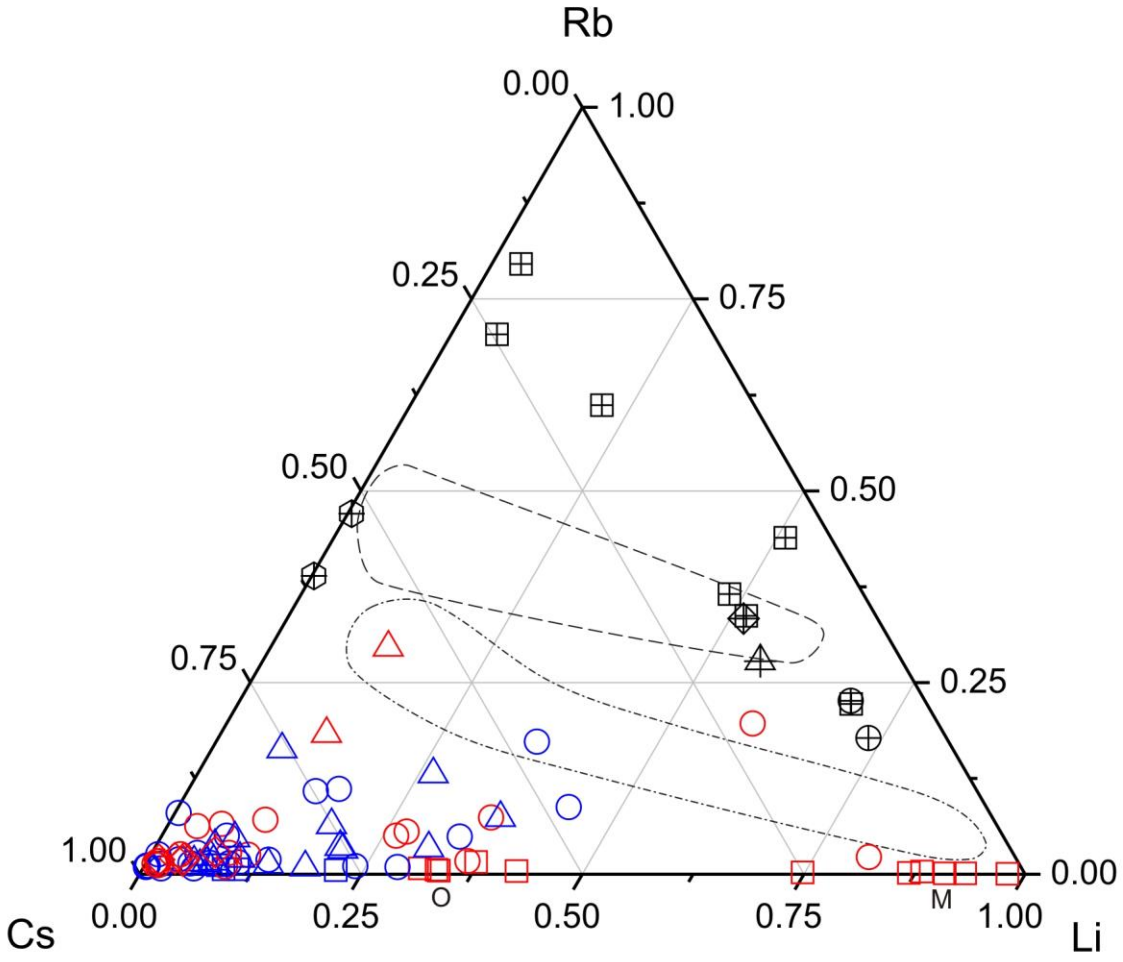


Рис. 2.18. Редкие щелочи в составах флюидных включений в кварце гранитных пегматитов, гранитов, грейзенов и жил с редкометалльной минерализацией. Условные обозначения см. рис. 2.17.

Опираясь на данные, показанные на рис. 2.17 и 2.18, можно сделать вывод, что составы флюидов могли сильно варьировать в пределах одной жилы. Особенно это заметно на примере жилы Лесхозовской, опробование которой было проведено с наибольшей детальностью. Составы флюидов, представленных включениями из миаролового кварца, по суммарному содержанию K и Na изменяются от значений характерных для миарол Малханского месторождения, до величин, приближающихся к составам боратных рассолов жилы Вездаринской.

На рис. 2.17а видно, что отношение K/Na проявляет слабую положительную корреляцию. При этом все определенные составы расположены в области существенно натровых растворов. Растворы пегматитообразующих флюидов жил Малханского поля наиболее обеднены калием, в то время как составы боратных рассолов приближаются к приблизительно равным содержаниям Na и K. Сопоставление полученных данных с опубликованными результатами исследования пегматитообразующих флюидов, основанных на изучении индивидуальных флюидных включений в пегматитовых минералах (Zajacz et al., 2008), показывает, что флюиды изученных пегматитов сопоставимы по содержаниям Na, но в среднем обеднены K. На рис. 2.17а видно, что составы включений располагаются вблизи линии, отвечающей соотношению K/Na = 1. Здесь следует отметить, что в большинстве случаев, в работе (Zajacz et al., 2008) включения, характеризующие флюид перехода от магматической кристаллизации к гидротермальной, содержат высококонцентрированные растворы (рассолы). В нашем исследовании пегматитообразующие флюиды имеют широкий спектр составов и концентраций от разбавленных борнокислых и хлоридно-борнокислых растворов до высококонцентрированных боратных рассолов. Включения последних близки по составам к включениям, описанным в (Zajacz et al., 2008).

В целом, отмеченные выше закономерности в соотношениях K и Na в составе флюидов хорошо согласуются с соотношениями коэффициентов распределения этих элементов между хлоридными растворами и кислыми расплавами (Bai, Koster van Groos, 1999). Так как Na в большей степени перераспределяется в водную фазу в присутствии аниона хорошо растворимой соли натрия (в нашем случае это боратный анион, а в экспериментальных работах – хлоридный), то достоверным выглядит обогащение разбавленных растворов натрием. Концентрации калия в растворе, сосуществующем с силикатным расплавом, увеличиваются по мере увеличения содержания элемента-анионнообразователя. Однако здесь следует учитывать, что боратные рассолы имеют исключительно сложный анионный состав, предполагающий значительную роль карбонат-иона, сульфат-иона, сульфид-иона, а также возможность

присутствия растворимых арсенатов. В отличие от солей Na, соли K с перечисленными анионами часто относятся к солям 1 типа, растворимость которых возрастает с ростом температуры. Не исключено, что при сложном анионном составе магматогенного водного флюида коэффициент распределения калия между флюидом и расплавом проявляет тенденцию к увеличению, что и приводит к увеличению доли калия в магматогенных рассолах.

Смещение составов магматогенных флюидов по мере уменьшения их солености в сторону обогащения натрием наблюдается на примере магматических рассолов и гидротермальных растворов, участвовавших в образовании редкометалльной минерализации гранитного массива Мол (Австралия) (Audetat et al., 2000). На рис. 2.17а показаны поля составов магматических флюидов, которые близки к составам боратных рассолов жилы Вездаринской и флюидов, формировавших грейзены и жилы Sn-W месторождений, которые смещаются в сторону разбавленных борнокислых флюидов жил Ю.-З. Памира и Ц. Забайкалья.

В отличие от содержаний главных породообразующих щелочных металлов, суммарные содержания редких щелочей Li, Rb и Cs обладают меньшей вариативностью (рис. 2.17б). Никаких закономерных отличий между включениями из различных жил и регионов по суммам редких щелочей установить не удается. Наиболее обогащенными редкими щелочами являются миароловые боратные рассолы жилы Вездаринской (20000–80000 ppm или 20–80 г/кг раствора). К ним приближаются некоторые включения из околомиароловых комплексов жил Лесхозовской и Шахдаринской. Остальные включения образуют плотную группу в диапазоне концентраций от 2000 до 10000 ppm (2–10 г/кг раствора). На рис. 2.17б хорошо видно, что магматогенные флюиды внутригранитных пегматитов с редкоземельной минерализацией по данным (Zajacz et al., 2008) обладают более низкими суммарными содержаниями редких щелочей (300–2000 ppm или 0.3–2 г/кг раствора). Флюид, формировавший миароловую ассоциацию турмалиноносного пегматита в редкометалльных гранитах массива Эренфридерсдорф (Эрцгебирге, Германия), напротив, характеризуется сопоставимыми концентрациями этих элементов (около 6000 ppm или 6 г/кг раствора).

Сопоставление с данными по составам магматогенных флюидов гранитов Мол (Австралия) (Audetat et al., 2000) показывает, что суммарное содержание редких щелочных металлов проявляет тенденцию к уменьшению с уменьшением суммы K + Na. Не исключено, что аналогичная тенденция может прослеживаться в составах пегматитообразующих флюидов в исследованных жилах.

На рис. 2.18 показано, что соотношение концентраций редких щелочных металлов в пегматитовых флюидах может коренным образом различаться. Флюиды, принимавшие участие

в образовании крупных тел турмалиноносных гранитных пегматитов на стадии образования околомиароловых комплексов и миароловых полостей характеризуются обогащением Cs и Li. Однако эту черту нельзя рассматривать как универсальную для пегматитов данного минерагенического ряда. Так миароловый флюид из аналогичного пегматита в массиве редкометалльных гранитов Эренфридерсдорф (Германия) в большей степени обогащен Rb, чем Cs. В образовании пегматитов с редкоземельной минерализацией по данным (Zajacz et al., 2008) могли участвовать как водные растворы, состав которых был обогащен Li и Rb в большей степени, чем Cs (Малоса (В. Африка), Бавено (Италия), Рито дель Медиа (США)), так и флюиды, в которых содержание лития было незначительным, по сравнению с Rb и Cs (Куасо аль Монте (Италия)).

В большинстве случаев флюиды, участвовавшие в образовании пегматитов Малханского поля и Ю.-З. Памира, были обогащены Cs по сравнению с Li и Rb (рис. 2.18). Исключение составляет флюид, образовавший кристалл кварца в миароле жилы Моховая Малханского поля (Ц. Забайкалье). Эта миарола окружена мощными оторочками околомиаролового комплекса кварц-турмалин-лепидолитового состава с обильной редкометалльной минерализацией. Состав участвовавшего в ее образовании флюида характеризуется резким обогащением Li по сравнению с Rb и Cs.

Сопоставление составов магматогенных рассолов гранитов Мол (Австралия) и водных растворов, участвовавших в образовании грейзенов и гидротермальных жил по данным (Audetat et al., 2000) показывает, что, если первые обогащены Rb, по сравнению с остальными редкими щелочами, то последние проявляют склонность к обогащению Li и Cs.

Проведенный анализ показывает, что концентрации щелочных металлов варьируют различным образом и определить какую-либо универсальную тенденцию в их поведении на основании имеющихся результатов не удается.

Полученные нами данные показывают, что пегматитообразующий флюид обладает очень высокой степенью рудоносности. Данные по пегматитам Ц. Забайкалья и Ю.-З. Памира предполагают, что эти флюиды были обогащены, прежде всего, редкими литофильными элементами (Li, Cs, Be, Ta, Nb, W) и в меньшей степени такими металлами как Mn, Fe, Zn, Pb и Bi. Результаты исследования пегматитов жил Ю.-З. Памира говорят о том, что пегматитообразующий флюид обладает высокой способностью к транспорту As и Sb.

Изученные пегматитообразующие флюиды в наибольшей степени обогащены W (табл. 2.8), содержания которого на порядки превосходят остальные редкие литофильные элементы за исключением Li и Cs. Анализ сухих остатков вскрытых вакуолей включений не показал

наличия каких-либо солей, позволяющих сделать вывод о формах присутствия вольфрама во флюиде. Это в свою очередь дает возможность предположить, что вольфрам растворен в виде вольфраматов щелочных металлов и при комнатной температуре не дает собственных кристаллов во включениях. Данные по содержаниям олова в пегматитообразующих флюидах (Zajacz et al., 2008) показывают, что они могут быть сопоставимы с концентрациями вольфрама (128–473 ppm в пегматите Малоса (В.Африка)) или даже превышать их (1000 ppm в пегматите Куасо аль Монте (Италия) и 2754 ppm в пегматите Эренфридерсдорф (Германия)).

Бериллий, тантал и ниобий характеризуются наиболее низкими концентрациями в пегматитообразующих флюидах. В отличие от Ta и Nb бериллий стабильно присутствует в растворах на уровне от первых до десятков ppm. Значимые концентрации Ta и Nb характерны для единичных включений в серии. Это связано с крайне низкой растворимостью соединений этих металлов в воде при низких температурах и присутствием во включениях в виде дочерних фаз. По-видимому, в ряде случаев эти фазы по тем или иным причинам не попадали в анализ. По-видимому, в изученных пегматитах наиболее обогащенными танталом и ниобием являются флюиды из миаролы жилы Вездаринской (Ю.-З. Памир). Несмотря на то, что для них, зафиксированы не самые высокие концентрации этих металлов, они установлены во всех включениях серии с относительно небольшим разбросом (табл. 2.8).

Высокие содержания сурьмы и мышьяка и присутствие в виде дочерних фаз во включениях их сульфидов: реальгара, гетчеллита, пекконенита, предполагают эффективный транспорт и активное участие этих элементов в пегматитовом минералообразовании. Качество полученных данных не позволяет оценить связи мышьяка и сурьмы с другими элементами. На рис. 2.19б и в видно, что намечается положительная корреляция между содержаниями сурьмы и вольфрама. В пределах жилы Лесхозовской при переходе от околомиаролового кварц-двуполевошпатового комплекса через околомиароловый кварц-турмалин-альбитовый к миароле происходит снижение содержания вольфрама при увеличении количества сурьмы. В то же время включения в пределах каждого из петроструктурных комплексов показывают положительную корреляцию этих двух элементов. Положительная корреляция между W и Sb проявлена и в составах флюидов, формировавших жилы Шахдаринскую, Вездаринскую (Ю.-З. Памир), Моховую и Октябрьскую (Ц. Забайкалье). Видно, что включения в миароловом кварце и кварце вмещающего миаролу кварц-полевошпатового пегматита жилы Октябрьской мало отличаются друг от друга. В то же время флюид, из которого кристаллизовался кварц миаролы, расположенной в богатом редкометалльными минералами кварц-турмалин-лепидолитовом околомиароловом комплексе жилы Моховой, резко обеднен и сурьмой и вольфрамом. В

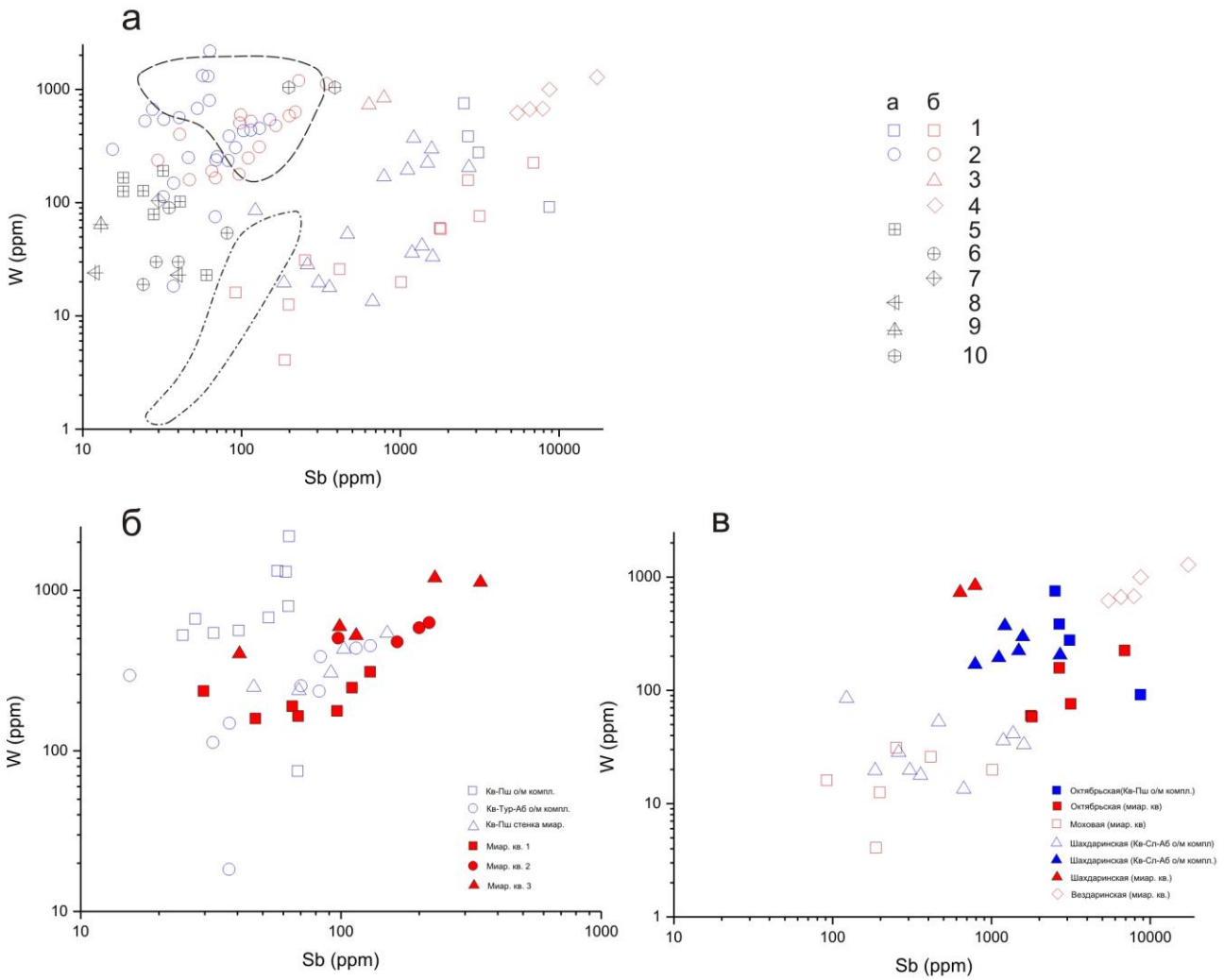


Рис. 2.19. Содержание сурьмы и вольфрама во флюидных включениях в кварце различных комплексов пегматитов, гранитов, грейзенов и связанных с ними гидротермальных жил (а) и детализация составов включений для жилы Лесхозовской (Ю,З. Памир) (б) и жил Шахдаринская, Вездаринская (Ю.З. Памир), Октябрьская и Моховая (Ц. Забайкалье).
Условные обозначения: а - околомиароловые комплексы, б - кварц миарол; 1 - Октябрь-ская и Моховая (Ц. Забайкалье); 2 - Лесхозовская (Ю.З. Памир); 3 - Шахдаринская (Ю.З. Памир); 4 - Вездаринская (Ю.З. Памир); 5 - Малоса (В.Африка); 6 - Рито дель Медио (США); 7 - Эренфридерсдорф (Германия); 8 - Каньяда Пинабете (США); 9 - Бавено (Италия); 10 - Куасо аль Монте (Италия); 11-12 - составы включений во вкрапленниках гранитов (11) и кварце грейзенов и гидротермальных жил массива Мол (Австралия). 1-4 - данная работа, 5-7, 9 ,10 - по Zajacz et al., 2008; 7-8 - по Audetat, Pettke, 2003; 11-12 - по Audetat et al., 2000.

пегматитовых парагенезисах Sb и W часто участвуют в образовании одних и тех же минералов – тантало-ниобатов и их концентрации во флюидных включениях дают представление о том произошло образование редкометалльных парагенезисов или нет до момента захвата изучаемых

включений. Проследить аналогичные закономерности по другим пегматитовым объектам, описанным в литературе, не удается (рис. 2.19а).

Ограниченный набор данных совместного определения мышьяка и сурьмы во включениях позволяет предположить, что они положительно коррелируют друг с другом, что хорошо согласуется с образованием совместных минералов в пегматитовых парагенезисах и ассоциациях дочерних фаз во включениях. По содержаниям этих элементов к исследованным пегматитам приближаются магматогенные рассолы гранитов Мол (Австралия) и флюид турмалиноносного пегматита из массива Эренфридерсдорф (Германия) (рис. 2.20а). Тем не менее, в большинстве своем флюиды исследованных пегматитов более обогащены As и Sb по сравнению с ними. Наименьшим содержанием сурьмы характеризуются те, которые участвовали в образовании жилы Лесхозовской. А наиболее обогащены флюиды, участвовавшие в образовании жил Вездаринской (Ю.-З. Памир) и Октябрьской (Малханское поле, Ц. Забайкалье).

Представленные на рисунках 2.17 – 2.19 данные показывают, что принципиальной разницы в концентрациях различных металлов между флюидами миарол и вмещающих миаролы различных петроструктурных комплексов не наблюдается. Особенно это заметно, если сопоставлять данные из пространственно сопряженных образцов, таких, какими являются, например, образцы из жилы Октябрьской. Это подразумевает, что, вероятнее всего, минералы миарол и вмещающих миаролы комплексов образовывались при участии одной и той же флюидной фазы.

2.4. Экспериментальное исследование форм растворения бора в процессах гидротермального минералообразования

Целью экспериментальных исследований было определение особенностей растворения и химического транспорта борсодержащих соединений в системах $Na_2O–B_2O_3–H_2O$ (520 °С, 1,5 кбар) и $NaF–H_3BO_3–H_2O$ (350–800 °С, 1–2 кбар). Методической особенностью проведенных работ является использование искусственных флюидных включений (ФВ) в кристаллах кварца.

2.4.1. Экспериментальные и аналитические методы.

2.4.1.1. Система $Na_2O–B_2O_3–H_2O$

Кристаллы выращивались в герметично запаянных медных и платиновых ампулах внутренним объемом ~150 см^3. Шихта состояла из синтетического кварца с размером обломков 5-7 мм. Количество шихты в опытах 619-1294 (табл. 2.9) составило 30 г, тогда как в других

содержалось 50 г шихты. Шихта была расположена в нижней части ампулы в зоне растворения. Затравочные пластины, выпиленные параллельно к плоскости (0001) синтетического кварца, подвешивались в верхней половине ампулы (в зоне роста). Вес затравок в разных опытах варьировал от 6 до 21 г. Свободное пространство ампулы заполнялось раствором перед запаиванием. Составы исходных растворов указаны в табл. 2.9. Ампулы помещались в автоклав из нержавеющей стали (рабочий объем 220 см^3). Около 0,6 оставшегося пространства автоклава было заполнено чистой водой. Продолжительность экспериментов по выращиванию составляла 12-24 дня. Градиент температур был $T_{низ}$=540 °С, $T_{верх}$=500 °С. После опыта автоклавы охлаждали (со скоростью около 0,2 °/мин).

Образование включений происходило при зарастании шероховатой поверхности регенерации, отвечающей грани пинакоида (0001). Из кристаллов кварца, содержавших флюидные включения, были изготовлены двусторонне полированные пластинки толщиной 0,2-0,5 мм. При изготовлении во избежание фазовых преобразований в жидких включениях пластинки не нагревались выше 40 °С.

2.4.1.2. Система $NaF–H_3BO_3–H_2O$

Это исследование было выполнено совместно с З. А. Котельниковой (ИГЕМ РАН, Москва) и И. С. Перетяжко (ИГХ СО РАН). З. А. Котельниковой проведены гидротермальные эксперименты. И. С. Перетяжко выполнена большая часть микротермометрических анализов. В качестве матрицы для синтеза флюидных включений использовались кристаллы природного кварца. Метод получения кристаллов с искусственными включениями был аналогичен работам (Котельникова, Котельников, 2002, 2004, 2008). Блоки кварца, испытавшие термоудар, помещали в платиновую ампулу вместе с флюидообразующей смесью. Последняя представляла собой раствор с заданной концентрацией компонентов или навески рассчитанных количеств воды, просушенной соли NaF и кристаллической ортоборной кислоты H_3BO_3.

Кварцевые блоки обращивались в гидротермальных условиях при температурах 350-800 °С и давлениях 1 и 2 кбар (табл. 2.10) в автоклаве или на установке высокого давления (УВД). Точность измерения и регулировки давления в УВД составила ±50 бар. В автоклаве давление задавалось коэффициентом заполнения. Температурный режим поддерживался с точностью ±5 °С. Ввод в режим занимал 1,5-2 ч, закалка до 250-300 °С – 5-8 мин.

В процессе опыта трещины в кварцевых блоках частично залечивались с образованием ФВ, отражающих фазовый и химический составы флюидной среды при заданных параметрах.

Таблица 2.9**.** Составы исходных загрузок и результаты экспериментов в системе Na_2O–SiO_2–H_2O.

Нпп	Номер опыта	NaOH, мас. %	H_3BO_3, мас. %	Результаты экспериментов	
				Скорость роста (мм/день)	Наросший слой и включения
1	1874	0.00	11.0	0.02	включений нет
2	1875	0.06	11.0	0.26	редкие включения до 20 мкм
3	619	0.1	10.8	0.36	многочисленные удлиненные включения до 500 мкм
4	1869	0.12	21.1	0.24	редкие включения до 20 мкм
5	1291	0.80	10.9	0.42	многочисленные удлиненные включения до 500 мкм
6	1292	1.8	10.8	>0.45	многочисленные включения в виде отриц. кристаллов до 200 мкм
7	1293	1.9	10.8	>0.45	многочисленные включения в виде отриц. кристаллов до 200 мкм
8	1294	3.1	10.8	>0.45	многочисленные включения в виде отриц. кристаллов до 200 мкм
9	1870	6.5	10.7	0.31	многочисленные включения в виде отриц. кристаллов до 200 мкм, стекловатая фаза
10	623	6.5	21.3	0.21	многочисленные включения в виде отриц. кристаллов до 200 мкм, небольшие количества стекловтой фазы
11	1873	10.7	21.3	0.05	Рост на верхней части затравки и растворение на нижней. Многочисленные включения в наросшем слое. Стекловатая фаза
12	1872	12.9	21.3	-	Стекловатая фаза. Затравки растворились.
13	1871	12.9	10.7	-	Стекловатая фаза. Затравки растворились.
14	622	12.9	10.7	-	Стекловатая фаза. Затравки растворились.
15	624	12.9	21.3	-	Стекловатая фаза. Затравки растворились.

Примечание: Скорость роста >0.45 в опытах 5-7 означает максимальную скорость. Так как поверхность регенерации (0001) в процессе исчезла, скорость роста к концу эксперимента должна быть ниже.

Таблица 2.10. Условия проведения экспериментов в системе $NaF–H_3BO_3–H_2O$ (по Перетяжко и др., 2010).

№ опыта	Загрузка ампулы								
	Масса блока кварца, мг	Масса аморфн. SiO_2, мг	H_3BO_3, мг	H_2O, мкл	NaF, мг	NaF, 0.5M, мкл	H_3BO_3, мас.%	NaF, мас.%	H_3BO_3/NaF
T = 350 °C; P = 1 кбар, длительность 48 суток									
5412	288	72	-	-	-	310	-	2.11	
5416	179	45	10	76	-	143	4.31	1.29	2.27
T = 450 °C; P = 1 кбар, длительность 46 суток									
5620	149	50	50	140	10	-	25.0	5.00	3.40
5621	142	47	16	-	-	116	11.94	1.82	4.45
5622	130	43	21	142	9	-	12.21	5.23	1.59
T = 700 °C; P = 2 кбар, длительность 21 суток									
5653	168	59	18	-	-	130	11.94	1.82	4.45
5606	120	30	8.5	58	3.5	-	12.14	5.00	1.65
5613	196	65	42	118	9	-	24.85	5.33	3.17
5617	122	40	18	46	7	-	25.35	9.86	1.75
T = 800 °C; P = 2 кбар, длительность 15-21 суток									
5410	118	35	3.5	26	-	115	2.43	1.60	1.03
5409	138	40	6.5	49	-	90	4.50	1.31	2.33
5407	204	60	13	93	-	46	8.55	0.64	9.07
5635	579	193	100	280	20	-	25	5	3.40
5636	422	142	105	273	42	-	25	10	1.70
5411	143	45	18	131	-	-	12.08	-	

Примечание. H_3BO_3/NaF – мольные отношения компонентов, P – давление флюида.

Кроме того, в течение опыта, как правило, происходила перекристаллизация поверхностной части блока кварца, в результате чего на ней появлялись зоны растворения и наросты.

2.4.1.3. Методы аналитических исследований

Для изучения ФВ применялся стандартный набор микротермометрических методов. Эксперименты по замораживанию и анализ методом рамановской спектроскопии при комнатной температуре проводились до нагревания. Фрагменты пластинок с включениями охлаждались до -198 °C с использованием криокамеры конструкции Базарова (1966). Нагревание до 450 °C осуществлялось при помощи термокамеры конструкции Долгова и Базарова (1965). Термокамеры были откалиброваны по температурам плавления химически чистого бихромата калия и нитрата калия, внутрилабораторного стандарта чистой CO_2 (включение Т-100), чистой воды и синтетических флюидных включений, содержащих раствор

H_2O-NH_4Cl. Точность измерений температуры составила ±5 °C в интервале 100-450 °C, ±1 °C в интервале 20-100°C, и ±0.2 °C в интервале от -198 до 20 °C.

Определение форм растворения и диагностика дочерних кристаллов во флюидных включениях выполнялось методом рамановской спектроскопии при помощи многоканальных спектрометров TRIPLIMATE SPEX (Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия) X-Y Dilor (Институт минералогии и петрографии СО РАН, Новосибирск, Россия), оснащенных CCD детекторами, охлаждаемыми по методу Пельтье. Возбуждение производилось газовым (Ar^+) лазером с длиной волны 514 и 498 нм и мощностью на выходе от 0,3 до 1,5 Вт. Особое внимание уделялось диапазону 400–1200 $см^{-1}$, в котором расположены линии разнообразных борсодержащих комплексных ионов и ортоборной кислоты. Регистрация спектров при изучении системы Na_2O-SiO_2-H_2O производилась в температурном диапазоне 20-400 °C. При более высоких температурах исследование оказалось невозможным из-за разгерметизации включений. Для высокотемпературных исследований были использованы включения размером более 20 мкм. Включение нагревалось до требуемой температуры в термокамере, установленной под микроскопом рамановского спектрометра. Затем температура стабилизировалась в пределах ±1 °C. Накопление спектра производилось в течение 4 минут. Изучение включений, полученных в системе NaF-H_3BO_3-H_2O, производилось при комнатной температуре. Диаметр области возбуждения ~2 мкм при глубине 10-20 мкм.

Состав стекол во включениях и продуктов экспериментов в обеих системах определялся на электронном микроанализаторе CAMEBAX Micro при ускоряющем напряжении 15 кВ, токе зонда 10 нА и времени счета 20 сек. Для минимизации эффекта потери натрия в ходе микрозондового анализа водосодержащих силикатных стекол диаметр электронного пучка (там, где это было возможно) расширялся до 10 мкм. Потеря Na в ходе анализа, оцененная по изменению интенсивности аналитической линии Na Kα за время измерения, составляла около 20 отн.%. Вода и бор определены методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на ионном микроскопе CAMECA IMS-4F. Методика измерений описана в работе (Smirnov et al., 1995). Для получения сигнала использован первичный пучок ионов O^{2-} с энергией ~14.5 кэВ. Диаметр фокусного пятна 20 мкм, интенсивность тока бомбардирующих ионов 4-5 нА. Область сбора вторичных ионов (25 мкм в диаметре) ограничивалась полевой диафрагмой и оптическим настройками. При формировании аналитического сигнала для подавления интерферирующих молекулярных и кластерных ионов, уменьшения матричных эффектов использовался метод энергетической фильтрации (Shimizu, Hart, 1982). Среднее по 5 анализам в каждой точке использовалось для вычисления содержания элементов. Содержание воды определялось по концентрации H^+ и замерялось отдельно от других элементов. Перед определением содержаний

воды образец вакуумировался в течение 2–3 дней во избежание загрязнения атмосферной водой. Отношение $^{1}H/^{30}Si$ оставалось практически постоянным во время 5 анализов на одной точке, тогда как $^{11}B/^{30}Si$ слегка выросло от $3.8 \cdot 10^{-6}$ до $4.0 \cdot 10^{-6}$. Правильность и точность определения бора при содержаниях около 13 мас.% B_2O_3 контролировалось анализом стандартного стекла CBAS-1 (Gurenko et al., 2002). Погрешность составила не более 15 отн.%.

Для изучения стекловатых продуктов методами ИК-спектроскопии были изготовлены таблетки из бромида калия. Спектры сняты на спектрометре Specord M80 (ОИГГиМ СО РАН, Новосибирск). Для сравнения изучались спектры стекловатых продуктов, которые хранились в атмосфере и в воде.

Термогравиметрические анализы (TG и DTG) были выполнены в исследовательском центре Новосибирского государственного университета «Молекулярное проектирование и экологически чистые технологии» REC-008. Измерения выполнялись в открытом золотом тигле в потоке Ar высокой чистоты (25 мл/мин) с использованием термовесов TG-209 (Netzsch). Температурный диапазон анализа – 22-800 °C, скорость нагрева 20 °C/мин. Масса образца составляла около 50 мг. Базовая линия строилась с ошибкой приблизительно пропорциональной температуре, и потеря массы при 800 °C была замерена с точностью ±20 мкг, составив ±0.04% полной потери массы в наших экспериментах.

2.4.2. Результаты экспериментальных исследований

2.4.2.1. Система Na_2O-B_2O_3-H_2O

Кварц. Из табл. 2.9 видно, что в чистом водном растворе борной кислоты кварц растет очень медленно. Желтоватые наросты практически не имеют включений. Скорость роста кварца увеличивается при увеличении доли NaOH в исходном растворе до 1.8-1.9 мас.%. Увеличение скорости роста приводит к захвату обильных флюидных включений. Размеры включений положительно коррелируют с начальным содержанием NaOH. Дальнейшее увеличение начального содержания NaOH (3.1-10.7 мас.%) приводит к уменьшению скорости роста. Это может объясняться увеличением растворимости SiO_2 и образованием более плотной силикатной жидкости на дне ампулы, если начальное содержание NaOH превышает 3.1 мас.%. Эта фаза закаливается в стеклообразное вещество. Когда содержание NaOH в исходном растворе достигает ~13 мас.% кварцевые затравки растворяются и в заполненной флюидом части ампулы рост не происходит. Тем не менее, небольшие зерна шихты кварца, сохранившиеся в виде включений в стекловатой фазе, имели тонкий наросший слой со стекловатыми включениями.

Стекловатая фаза. Стекловатая фаза – это макроскопически гомогенное, бесцветное, прозрачное и оптически изотропное вещество. При комнатной температуре она является хрупкой и раскалывается, образуя раковистый излом. Макроскопически стекловатая фаза напоминает обычное стекло.

Предполагая, что скорость остывания автоклава была относительно медленной, можно сказать, что стекловатая фаза могла возникнуть в результате реакции между кремнеземом и водным флюидом при охлаждении автоклава. Для того, чтобы понять, была ли она образована при температурах опыта или позже при охлаждении, был проведен специальный эксперимент. Смесь дробленого искусственного кварца (<0.25 мм), H_3BO_3, NaOH и воды в соотношениях, аналогичных опыту 1872 (табл. 2.9), была помещена в герметично запаянную золотую ампулу. Ампула была помещена в стальной автоклав объемом 9 $см^3$. Автоклав был установлен вертикально в печь и нагрет до 520°C при давлении ~1.5 кбар. Длительность опыта составила 7 дней. По окончании опыта он был быстро развернут горизонтально, вынут из печи (2-3 с) и закален горизонтально. Скорость охлаждения была больше 40 °C/мин, что много больше 0.2 °C в опыте 1872. После вскрытия обнаружилось, что большая часть стекловатой фазы располагается в нижней части ампулы, но часть ее образовала «язык», вытянутый снизу и вдоль ее стенки. Вид, физические свойства и состав полученного вещества аналогичны стекловатым фазам, полученным в других опытах. Таким образом, можно утверждать, что стекловатое вещество является продуктом закаливания жидкости, которая образовалась при температуре и давлении эксперимента. Вязкость жидкости была предположительно подобна вязкости глицерина.

Результаты микроаналитических исследований стекловатой фазы. В таблице 2.11 представлены составы стекловатой фазы, полученные методами рентгеноспектрального (электронно-микрозондового) анализа (EMPA) и вторично-ионной масс-спектрометрии (ионно-зондовый анализ, SIMS). Эти анализы показывают, что она имеет натриево-боросиликатный состав: SiO_2 – 53–62 мас.%, Na_2O – 14–17 мас.% и B_2O_3 – 8.6–15.7 мас.%. Кроме того, все изученные образцы стекловатой фазы содержат K_2O (0.11-0.22 мас.%). Состав стекловатой фазы из опыта 1870 отличается от остальных повышенными количествами Al_2O_3 – 0.31 мас.% и FeO – 0.18 мас.%. Источниками этих примесей, вероятнее всего, являются реагенты и синтетический кварц шихты. Анализы SIMS показывают, что содержание других элементов, которые могут оказаться в ростовой среде из-за загрязнения исходных реагентов, шихты и реакций со стенками ампулы, являются пренебрежимо малыми. Например, содержание Li, Be, и F в стекловатой фазе не превышают десятков грамм на тонну. Cu – единственная примесь с

содержанием, достигающим сотен г/т. Концентрация H_2O в стекловатой фазе (7.7-9.1 мас.%) также была определена методом SIMS. Однако, даже комбинируя данные EMPA и SIMS, оказалось невозможным добиться 100% . Это можно объяснить двумя причинами.

Первая – потеря Na во время анализа EMPA. Подробности этого явления и различные способы коррекции обсуждались в (Lineweaver, 1963; Nielsen, Sigurdsson, 1981; Morgan, London, 1996). Оценка потери натрия по снижению интенсивность линии Na за время анализа, проведенная на микрозонде JEOL JXA8200 (Ин-т химии им. М.Планка, Майнц, Германия), показала, что она могла составить 10–20 отн.%, но не может объяснить значительный недостаток суммы.

Другой причиной полученных результатов может быть недооценка содержания H_2O. Вода растворяется в риолитовых стеклах в основном как молекулярная H_2O, если ее концентрация превосходит 2.5 мас.% (Ihinger et al., 1994). Следовательно, некоторое количество воды может испариться под ионным пучком, и не даст эквивалентное количество H^+ (Ihinger et al., 1994). В дальнейшем будет показано, что, по крайней мере, часть H_2O слабо связано с силикатным каркасом стекловатой фазы. Поэтому мы должны считать, долгий период вакуумирования перед анализом SIMS может быть возможной причиной недооценки содержаний H_2O.

Термогравиметрическое исследование стекловатой фазы. Два образца стекловатой фазы (опыт 1872) были изучены термогравиметрическими методами для определения поведения растворенной в ней воды при нагревании. Рис. 2.21 показывает, что вес стекловатой фазы уменьшается при нагревании до ~660 °C. В ходе прогрева образцы потеряли до 17% и 16,5%, соответственно. На кривых DTG (рис. 2.21) можно выделить три участка с разными динамиками потери массы. Образцы теряют ~4 мас.% при нагревании с 50 до 200 °C с максимальной скоростью потери веса при ~130 ^{0}C. При дальнейшем нагреве от 200 до 360 °C, образцы теряют ~7.5 мас.% с максимальной интенсивностью при ~280 °C. Третья зона выше 360 °C соответствует монотонной потере оставшихся 5.5 мас.%.

Кривые DTG имеют много общего с силикатными гелями, получаемыми гидролизом тетраэтилоксисилана и использующимися в изготовлении синтетических благородных опалов (Денискина и др., 1987). Авторы приписывают первый максимум DTG потере молекул воды связанных водородными связями с кремнекислородным каркасом геля. Следует отметить, что максимум, наблюдавшийся ими, аналогичен полученному в этой работе и по температуре, и по интенсивности (5.5-8.2 мас.%). Второй максимум, который находится в пределах 320-490 °C, в зависимости от образца опала, объясняется потерей гидроксильных групп. Эти данные говорят о том, что значительная часть воды в стекловатой фазе слабо связана с решеткой геля и может

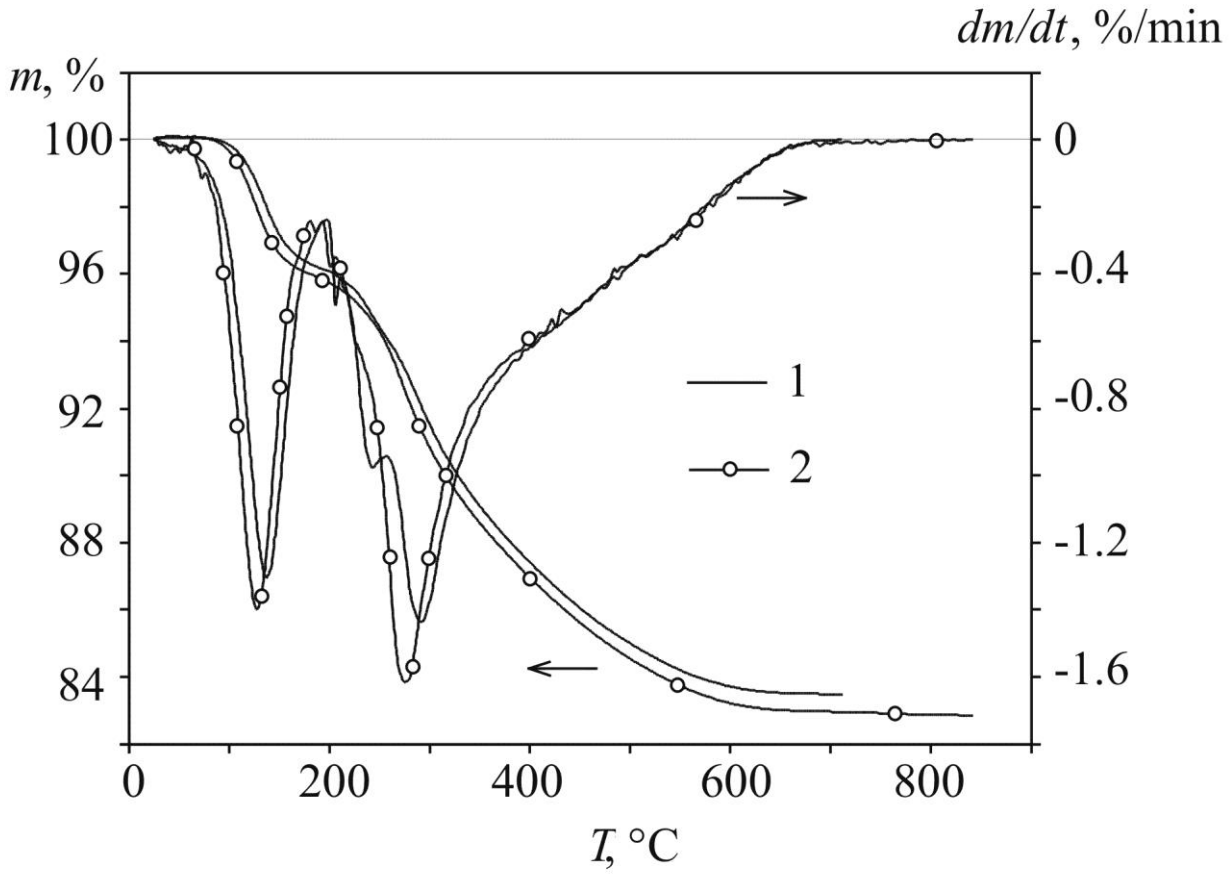


Рис. 2.21. Динамика потери массы стекловатой фазой (опыт №1872). *m* – потеря массы, d*m*/d*t* скорость потери массы. Стрелки указывают на ординаты, соответствующие каждому набору графиков.

быть легко удалена испарением либо при нагревании, либо при вакуумировании и под ионным пучком во время анализа SIMS. Последнее может объяснить недостаток аналитических сумм в табл. 2.11. Добавление 4 мас.% к сумме образца 1872 увеличило бы его до 97,8 мас.%. Дальнейшая добавка 10 отн.% недоопределения Na_2O увеличило бы сумму до 99,56%.

Похожим поведением характеризуются и гидратированные стекла, например, перлиты. Однако, в них первый максимум потери веса менее интенсивен (<0.5 мас.%) и приписывается потере абсорбированной воды. Наибольший максимум (~4.5 мас.%) находится при более высоких температурах (410-570 °C) и приписывается удалению водородно-связанной воды (Петров, 1981). Сравнивая результаты исследования стекловатых фаз эксперимента с термическими превращениями гидрированных стекол, можно предположить, что стекловатая фаза содержит значительно большее количество водородно-связанной воды. Сила связи этой воды с кремнекислородным каркасом стекловатой фазы намного слабее, чем у воды гидрированных стекол.

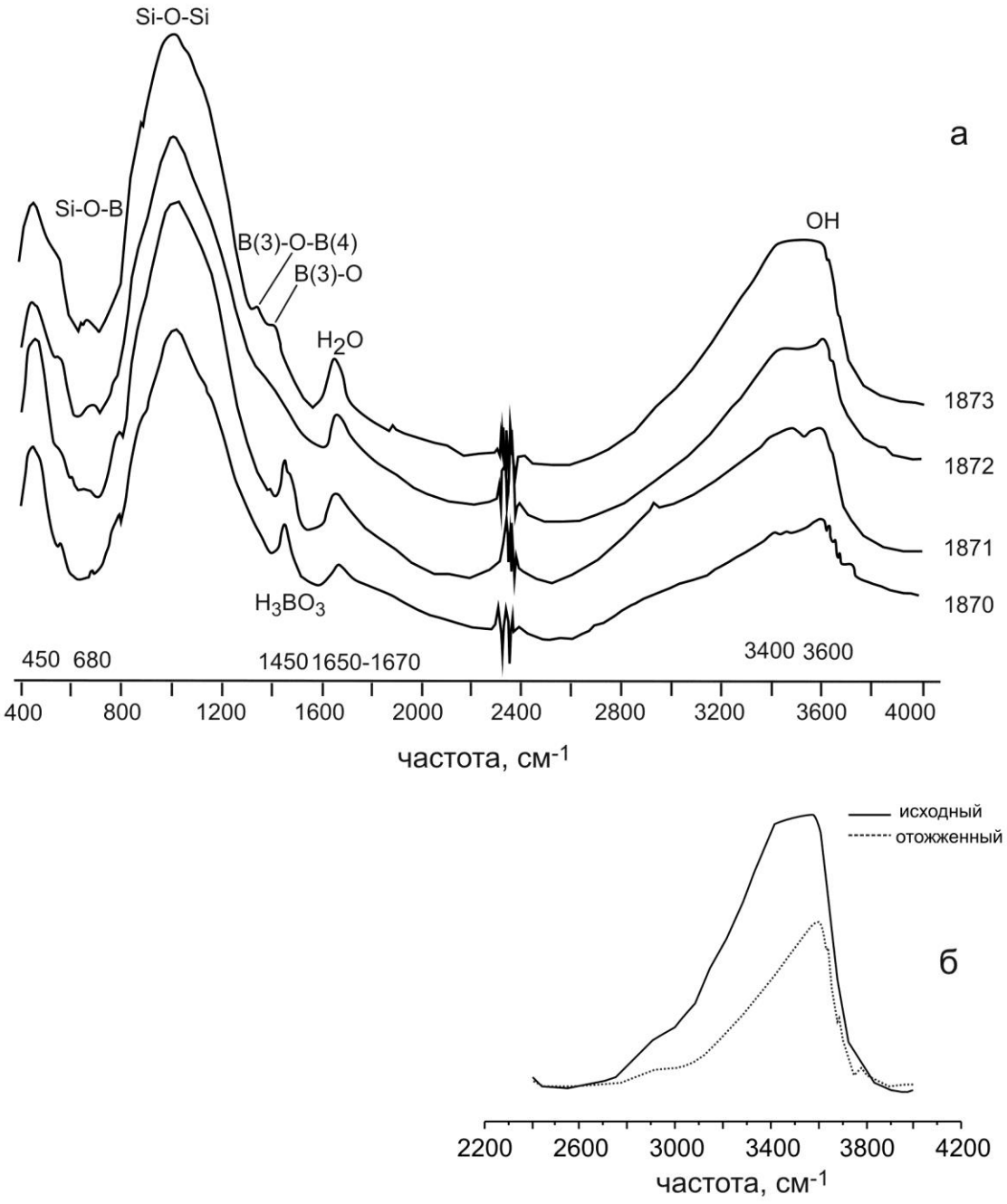


Рис. 2.22. ИК-спектры непрогретой (а) и отожженных при 200°С (б) стекловатой фазы. Числа на рис. а указывают номер опыта. Спектры на рис. б были получены от образца, из опыта 1872.

ИК-спектроскопия стекловатой фазы. На рис. 2.22а представлены спектры поглощения ИК-излучения некоторых образцов стекловатой фазы. Спектры аналогичны спектрам природных опалов (Денискина и др., 1987) и некоторых гидрированных стекол. Наиболее интенсивные линии поглощения на 470 и 1020 $см^{-1}$ обусловлены колебаниями кремнекислородного каркаса стекловатой фазы. Менее интенсивные полосы на 670 и

1350-1450 $см^{-1}$ являются результатом колебаний связей B-O (Валяшко, Власова, 1966; Sigoli et al., 2001). Спектр стекловатой фазы, полученной в опытах с ~11 мас.% H_3BO_3 содержит линию средней интенсивности на 1450 $см^{-1}$, что может быть объяснено наличием комплекса $H_3BO_3^0$ в водном растворе (Валяшко и Власова, 1966). В спектрах стекловатых продуктов из опытов с 21 мас.% H_3BO_3 имеются слабые линии на 1340 и 1400 $см^{-1}$. Они могут быть приписаны колебаниям к связей B(4)-O-B(3) и B(3)-O (Валяшко, Власова, 1966). Слабая линия на 670 $см^{-1}$, появляющаяся во всех спектрах, но наиболее заметная в стекловатой фазе опытов с высокими концентрациями H_3BO_3, может быть отнесена к колебаниям B-O-Si (Sigoli et al., 2001). Эта линия указывает, что как минимум часть бора связана с кремнекислородным каркасом стекловатой фазы.

Колебания H-O представлены узкой линией средней интенсивности на 1650 $см^{-1}$ и широкой асимметричной полосой с максимумом на 3400–3600 $см^{-1}$. Линия на 1650 $см^{-1}$ вызвана деформационными колебаниями H-O-H. Широкая линия на 3400-3600 $см^{-1}$ типична для синтетических и природных опалов (Денискина и др., 1987) и гидрированных стекол (Sigoli et al., 2001). Сложная форма полосы и появление двух максимумов (см. спектры 1871 и 1872) предполагает, что это поглощение вызвано наложением валентных колебаний связи O-H, деформационных Si-O-H (Sigoli et al., 2001) и колебаниями водородно-связанных молекул H_2O (~3340 $см^{-1}$, Libowitzky, 1999).

Рис. 2.22б показывает, что отжиг стекловатой фазы при 200 °C (24 ч) приводит к тому, что в спектре остаются линии на 1650 и 3340 $см^{-1}$. Широкая полоса на 3400-3600 $см^{-1}$ превращается в менее интенсивную полосу с максимумом на 3600 $см^{-1}$ и узким низкочастотным плечом. Низкая температура превращений подтверждает отнесение низкочастотной части 3400-3600 $см^{-1}$ на счет молекул H_2O, слабо связанных с кремнекислородным каркасом.

Низкотемпературная дегидратация и способность к ионному обмену стекловатой фазы. Характер высокотемпературной дегидратации стекловатых продуктов был рассмотрен в разделе, посвященном ее термогравиметрическим исследованиям. Низкотемпературная дегидратация стекловатой фазы начинается при комнатной температуре и сопровождается растрескиванием и помутнением. Однако помутнение оказалось обратимым. Мутный блок

стекловатой фазы (куб со стороной 1 см) после погружения на две недели в дистиллированную воду становится прозрачным. Наблюдавшаяся обратимая дегидратация нетипична для стекловатых продуктов закалки силикатных расплавов, но характерна для твердых силикатных гелей.

Для проверки способности стекловатой фазы к ионному обмену, ее блок был помещен в дистиллированную воду на полгода при комнатной температуре. Воду меняли каждые два дня в течение первого месяца и реже – в последующие месяцы. pH воды измерялось после каждой смены. У первых смен он оказался равен 10. В дальнейшем значение pH снижалось вплоть до нейтрального. Анализы EMPA и SIMS выщелоченной стекловатой фазы показали, что она содержит 77.3 мас.% SiO_2, 0.5 мас.% B_2O_3 и около 5 мас.% Na_2O. Таким образом, она потеряла почти половину Na и почти весь B (ср. с табл. 2.11). Такой заметный ионный обмен также необычен для продуктов закалки силикатных расплавов и указывает на то, что часть Na и большая часть B слабо связаны с кремнекислородным каркасом стекловатой фазы.

Таблица 2.11. Результаты микроаналитических исследований состава стекловатых продуктов экспериментов в системе Na_2O-B_2O_3-SiO_2-H_2O.

Номер опыта	1870(4)	1871(4)	1872(4)	1873(3)
		мас%		
SiO_2	55.4	61.8	53.95	52.79
Al_2O_3	0.31	нпо	нпо	нпо
FeO	0.18	0.01	нпо	0.039
Na_2O	15.4	14.2	15.9	16.77
K_2O	0.17	0.22	0.12	0.108
B_2O_3	15.3	8.66	15.7	-
F	0.02	0.003	нпо	-
Cl	0.12	0.05	0.07	0.04
H_2O	7.69	9.13	8.11	-
		г/т		
Li	74	0.7	0.6	-
Be	28	0.2	0.3	-
Cu	129	293	215	-
Сумма	94.66	94.05	93.80	-

Примечания: нпо – ниже предела обнаружения, прочерк – не определялось. H_2O, F and B определялись методом SIMS.

Включения флюидных и стекловатых фаз в кварце. Таблица 2.9 показывает, что наиболее крупные и обильные включения были получены в опытах с повышенными концентрациями NaOH. Типичные включения представлены на рис. 2.23. Большинство включений расположено возле границы между зерном и наростом. Размеры включений,

полученных в опытах с низким начальным содержанием NaOH (до 0.1 мас.%), зависят от начальных соотношений Na/B. Чем выше было начальное соотношение Na/B, тем большие включения формировались в нарасте (рис. 2.23а и б). Обычно включения, сформированные в опытах с самым низким соотношением Na/B, не превышали 20 мкм (рис. 2.23б) и находились непосредственно на границе между наросшим слоем и затравкой. Большое количество включений размерами в несколько сот микрон были захвачены в наросшем слое кристаллов, полученных в опытах с более высоким содержанием NaOH (рис. 2.23в-е). Включения, полученные в этих опытах, обнаружены не только на границе с затравкой, но и внутри наросшего слоя.

Фазовый состав флюидных включений при комнатной температуре. Флюидные включения, содержащие дочерние кристаллы, наблюдались только в кварце, выращенном в растворах с исходным NaOH < 10.5 мас.% (рис. 2.23а и б). Включения в кварце из других опытов, содержат водный раствор и газовый пузырек, занимающий около 40% объема (рис. 2.23в-е). Большинство включений обладают близкими объемными соотношениями жидкость/газ, которые подчеркивают их гомогенный захват.

Как было упомянуто ранее, в экспериментах с содержанием NaOH > 10.5 мас.% кварцевые затравки растворились. Зерна шихты, оказавшиеся в стекловатой фазе, обладают тонкими внешними зонами, наросшими в процессе эксперимента. Эти зоны содержат включения размером 1-40 мкм (рис. 2.23ж-и). При комнатной температуре включения содержат стекловатую фазу и пузырек. Одинаковые объемные соотношения стекла и пузырька подразумевают гомогенный захват этих включений. В наросших слоях кристаллов, выращенных на затравку, такие включения обычно не наблюдаются. Однако в одном из кристаллов опыта 1294 очень редкие одиночные включения, содержащие стекловатую фазу, все-таки были обнаружены (рис. 2.23к).

Микротермометрия флюидных включений. Таблица 2.12 демонстрирует особенности поведения флюидных включений при нагревании и замораживании. Температуры начала плавления (эвтектики) растворов включения составляют от -3 °С до -12.7 °С. Кристаллический агрегат, формирующийся при замораживании, состоит в основном изо льда. Дочерний сассолин является последней плавящейся фазой во включениях из опытов с низким исходным содержанием Na (<0.8 мас.% NaOH). Дочерний сассолин растворяется во включениях, из опытов с исходным NaOH < 0.12 мас.%, при температурах ниже 45 °С, что несколько ниже ожидавшихся в растворах системы Na_2O-B_2O_3-H_2O. Во включениях, полученных в опытах с 0.1-0.8 мас.% NaOH, дочерний сассолин появляется только при замораживании и растворяется

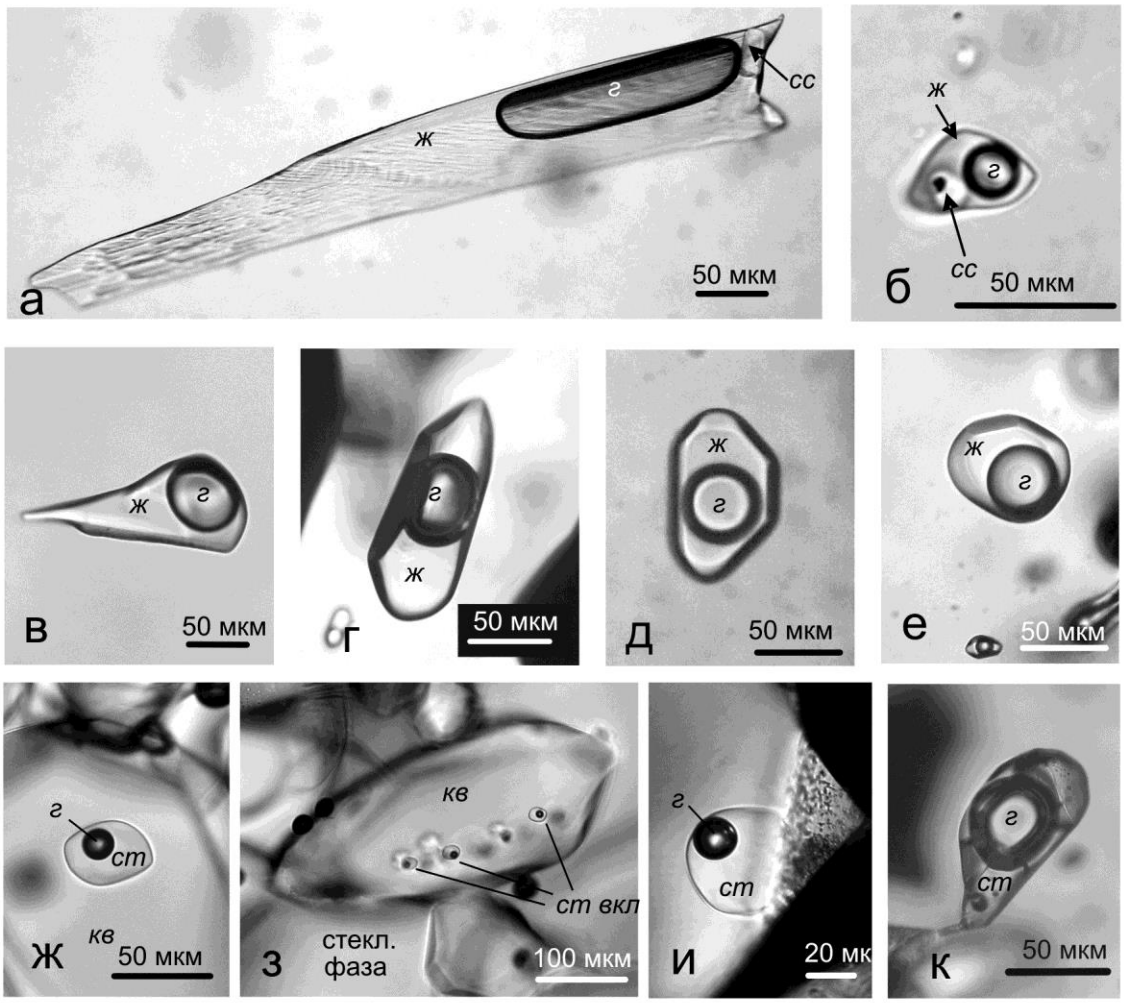


Рис. 2.23. Флюидные включения в синтетическом кварце из экспериментов: а - 1291; б - 1869; в - 1293; г - 1294; д - 623; е - 621; ж - и – включения стекловатой фазы в наросшем слое зерна шихты (опыт 1872), к – включение стекловатой фазы в наросшем на затравку слое искусственного кварца (опыт 1294); г – газовая фаза, ж – водный раствор, сс – сассолин, ст – стекловатая фаза, кв – минерал-хозяин (кварц).

при комнатной температуре. Во включениях, из опытов с начальным NaOH > 0.8 мас.%, лед является последней плавящейся фазой. Низкие температуры эвтектики и таяния льда во включениях из этих опытов указывают, что состав захваченных растворов сложнее и не отвечает системе Na_2O-B_2O_3-H_2O. Дополнительным растворенным компонентом может быть только SiO_2. По-видимому, включения содержат значительное количество растворенного SiO_2 даже после его отложения на стенках включения при охлаждении после захвата. Незначительные различия в температурах таяния льда во включениях из опытов с повышенным содержанием NaOH (>0.8 мас.%) предполагают, что концентрации растворенных веществ в них очень близки.

Рамановская спектроскопия флюидных включений при комнатной температуре. На рис. 2.24 изображены рамановские спектры водных растворов флюидных включений, из опытов с различной начальной концентрацией NaOH. Во избежание большого разброса интенсивностей линий спектры были получены на включениях более 20 мкм, что гарантировало, что весь объем, на котором фокусируется лазер, расположен внутри включения.

Наличие боратных ионов в жидкостях и твердых веществах приводит к появлению линий в диапазоне 300–1500 $см^{-1}$ (Konijnenijk, Stevels, 1975; Maya, 1976; Janda and Heller, 1979; Воронько и др., 1992; Li et al., 1995; Akagi et al., 2001). Единственной особенностью спектров включений, из экспериментов с NaOH < 0.8 мас.%, принадлежащим боросодержащим соединениям, является линия 876 $см^{-1}$ (рис. 2.24а). Она свидетельствует о наличии комплекса $H_3BO_3^0$ в растворе включений. Спектр включений, из эксперимента с 6.5 мас.% NaOH и 21.3 мас.% H_3BO_3, аналогичен спектрам включений из опыта с 3.1 мас.% NaOH и 10.8 мас.%

Таблица 2.12. Поведение флюидных включений в кварце, выращенном в системе Na_2O-B_2O_3-SiO_2-H_2O при нагревании и охлаждении.

Опыт	Состав при комн. темп.	$T_{пл}$, °C	$T_{сс}$, °C
1875	г+ж+сс	-2.7	41
619	г+ж+сс	-1.8	39 – 45
1869	г+ж+сс	-3	63
1291	г+ж	-2.4	20
1292	г+ж	-2.1…-2.7	-
1294	г+ж	-1.8	-
621	г+ж	-2.7	-

Примечание: г – газ, ж – жидкость, сс – сассолин.
Тпл – температура плавления последнего кристалла льда,
Тсс – температура растворения дочернего сассолина.

H_3BO_3, показанным на рис. 2.24а. Рамановские спектры включений, из эксперимента с 6.5 мас.% NaOH и 10.7 мас.% H_3BO_3 (рис. 2.24б), принципиально отличаются от описанных выше. В них присутствуют линии средней интенсивности с волновыми числами 766 и 968 $см^{-1}$ и очень сильная линия 788 $см^{-1}$. Очень слабая линия $H_3BO_3^0$ была обнаружена только в некоторых крупных включениях. Этот набор линий не имеет ничего общего с известными борными, боросиликатными и метасиликатными комплексами. Однако, учитывая щелочно-боратный состав системы, можно предположить, что линия на 766 $см^{-1}$ может быть отнесена к колебаниям связей B-O в тетраэдрической координации в комплексе, похожем на пентаборат-ион (763 $см^{-1}$,

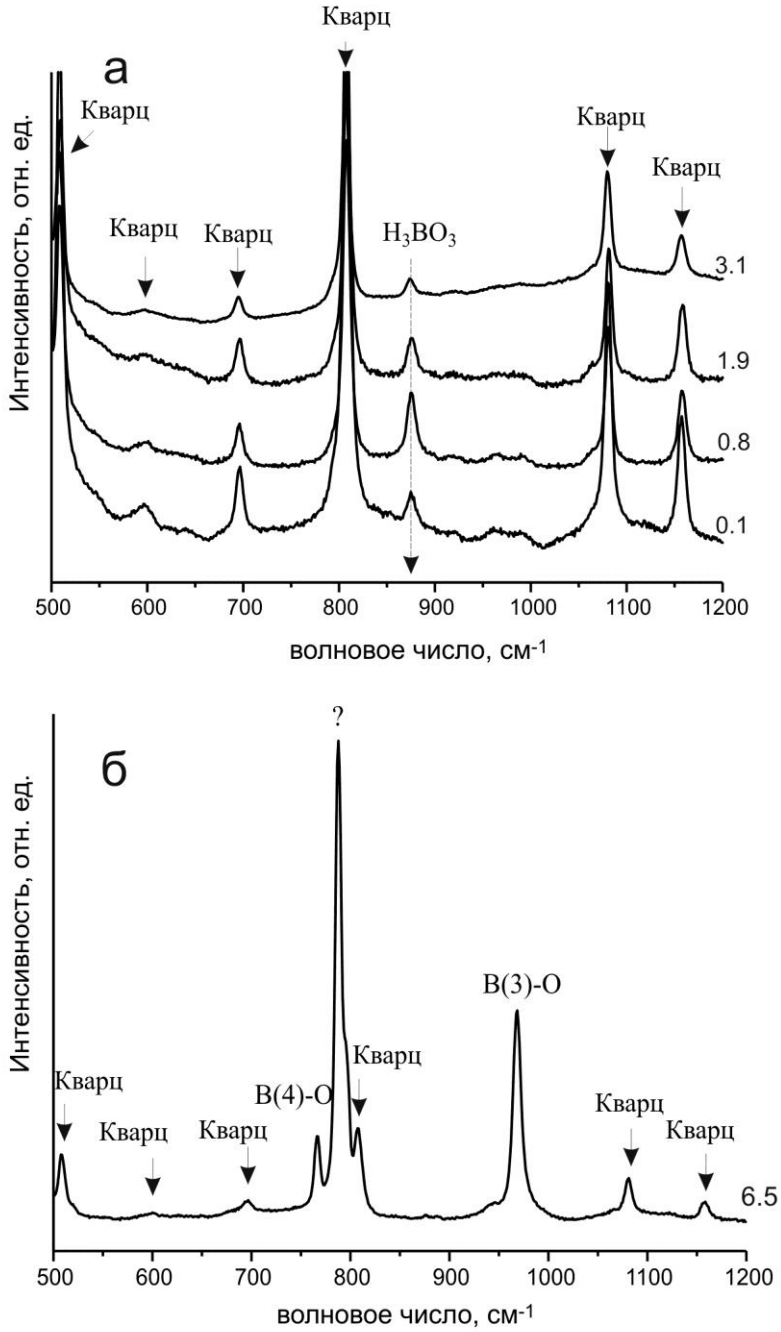


Рис. 2.24. Рамановские спектры растворов флюидных включений, полученных в низко-Na (а) и высоко-Na (б) экспериментах при комнатной температуре .

Maya, 1976; Janda, Heller, 1979). Природу линии на 968 $см^{-1}$ установить сложнее, так как она может отвечать колебаниям связей B-O в тригональной координации, как, к примеру, в ионе $[BO_3]^{3-}$ (930–950 $см^{-1}$, Konijnenijk, Stevels, 1975; Li et al., 1995) или связей Si-O в тетраэдрах SiO_4 (950 $см^{-1}$, Konijnenijk, Stevels, 1976; и 980 $см^{-1}$ Zotov et al., 1996), а также колебаниям связей B-O в тетраборат-ионе (963 cm^{-1}, Janda and Heller, 1979). Линия на 788 $см^{-1}$ не встречается в рамановских спектрах щелочных боратов, полианионных боратных, силикатных или боросиликатных комплексов. Поэтому природа этой линии остается неизвестной и требует дополнительного изучения.

Рамановская спектроскопия флюидных включений при высокой температуре. Добавление щелочных металлов к водным растворам H_3BO_3 должно привести к образованию полимеризованных боратных комплексов, которые содержат бор в тетраэдрической и тригональной координациях (Валяшко, Годэ, 1960; Валяшко, Власова, 1966). Концентрации и число различных полиборатных соединений увеличивается с ростом pH и содержанием щелочей (Janda, Heller, 1979). Таким образом, доля тетраэдрически координированного бора также должна увеличиться с увеличением pH раствора. Степень полимеризации борокислородных группировок в щелочных растворах также увеличивается при нагревании и является наиболее высокой между 50 и 200 °C (Mesmer et al., 1972). Следовательно, растворение бора в виде $H_3BO_3^0$ при низких температурах не является однозначным свидетельством того, что в гидротермальных условиях он будет растворяться в этой же форме.

Флюидные включения в кварце могут рассматриваться как герметично закрытые автоклавы с прозрачными стенками, которые сохраняют свою герметичность до достаточно высоких температур, достигающих 400 °C. Перегрев выше этой температуры может вызвать декрипитацию. По этой причине исследование поведения бора при повышении температуры проводилось в пределах, не превышающих 400 °C. Однако именно в этом диапазоне температур происходит активное образование полиборатных и других борсодержащих комплексов.

Формирование боросодержащих комплексов во флюиде может быть определено либо по появлению новых линий в промежутке 500–1200 $см^{-1}$, либо по уменьшению интенсивности линии H_3BO_3 на 876 $см^{-1}$. В спектрах включений из экспериментов с NaOH < 3.1 мас.% отсутствуют типичные линии водорастворимых боратных соединений в интервале 20–400 °C. В то же время, интегральная интенсивность линии 876 $см^{-1}$ убывает при нагреве на 30–40 °C (рис. 2.25a). Наблюдаемое убывание предполагает поглощение значительной части ортоборной кислоты при образовании неидентифицируемого с помощью рамановской спектроскопии боросодержащего соединения или соединений при повышении температуры. Интенсивность

линии 876 $см^{-1}$ незначительна при комнатной температуре в спектрах включений из опытов с 6.5 мас.% NaOH (рис. 2.24б). Однако она резко возрастает при нагреве до 50 °C и выше (рис. 2.25б). Дальнейшее нагревание выше 200 °C приводит к постепенному снижению интенсивности, сопровождающемуся усилением линий 766 и 968 $см^{-1}$ (рис. 2.25в). Наблюдаемая отрицательная корреляция с интенсивностью линии 876 $см^{-1}$ указывает на то, что появление линий с волновыми числами 766 и 968 $см^{-1}$, скорее всего, связано с наличием борсодержащих соединений, концентрация которых растет за счет уменьшения концентрации $H_3BO_3^0$.

Характерной особенностью растворов включений, полученных в системе Na_2O-B_2O_3-SiO_2-H_2O, является то, что в них не содержится обнаружимых количеств ожидавшихся растворимых щелочных боратов или других полиборатных соединений. Опираясь на данные микротермометрии, химию экспериментов и рамановскую спектроскопию растворов при комнатных и высоких температурах, можно предположить, что H_3BO_3 в водном флюиде частично превращается в другие боросодержащие соединения, которые не выявляются методом рамановской спектроскопии. Наши данные и предшествующие публикации показывают, что даже малые количества полиборатных анионов могут быть обнаружены рамановской спектроскопией. Чувствительность использованного оборудования была оценена путем измерения спектра 2% раствора буры. Типичные линии ортоборной кислоты (876 $см^{-1}$) и тетраборат-иона (741 $см^{-1}$) были уверенно обнаружены в этом растворе при комнатной температуре.

Фазовые отношения в системе Na_2O-B_2O_3-SiO_2-H_2O при параметрах экспериментов. Проведенные эксперименты ясно показывают, что при 520 °C и 1.5 кбар изученная часть системы Na_2O-B_2O_3-SiO_2-H_2O содержит три фазы. Водный флюид и кварц присутствуют в продуктах всех опытов. Важно учесть, что при начальной концентрации NaOH меньше 6.5 мас.% кварц обрастает затравки, подвешенные во флюиде. При исходном содержании NaOH превышающем 3.1 мас.%, реакция между кварцем и водным флюидом приводит к образованию боросиликатной жидкости. Эта жидкость, скапливаясь на дне, предотвращает тепломассоперенос между шихтой и затравками. Это препятствует транспорту кремнезема к затравкам и приводит к локализации процесса роста на зернах шихты. Таким образом, в этом диапазоне составов (3,1–6,5 мас. % NaOH) система подразделяется на части, занятые водным флюидом и боросиликатной жидкостью. Количество боросиликатной жидкости увеличивается с ростом исходного содержания NaOH. По-видимому, полная изоляция шихты от затравок происходит при начальном NaOH >6.5 мас.%. Это приводит к прекращению роста и далее к

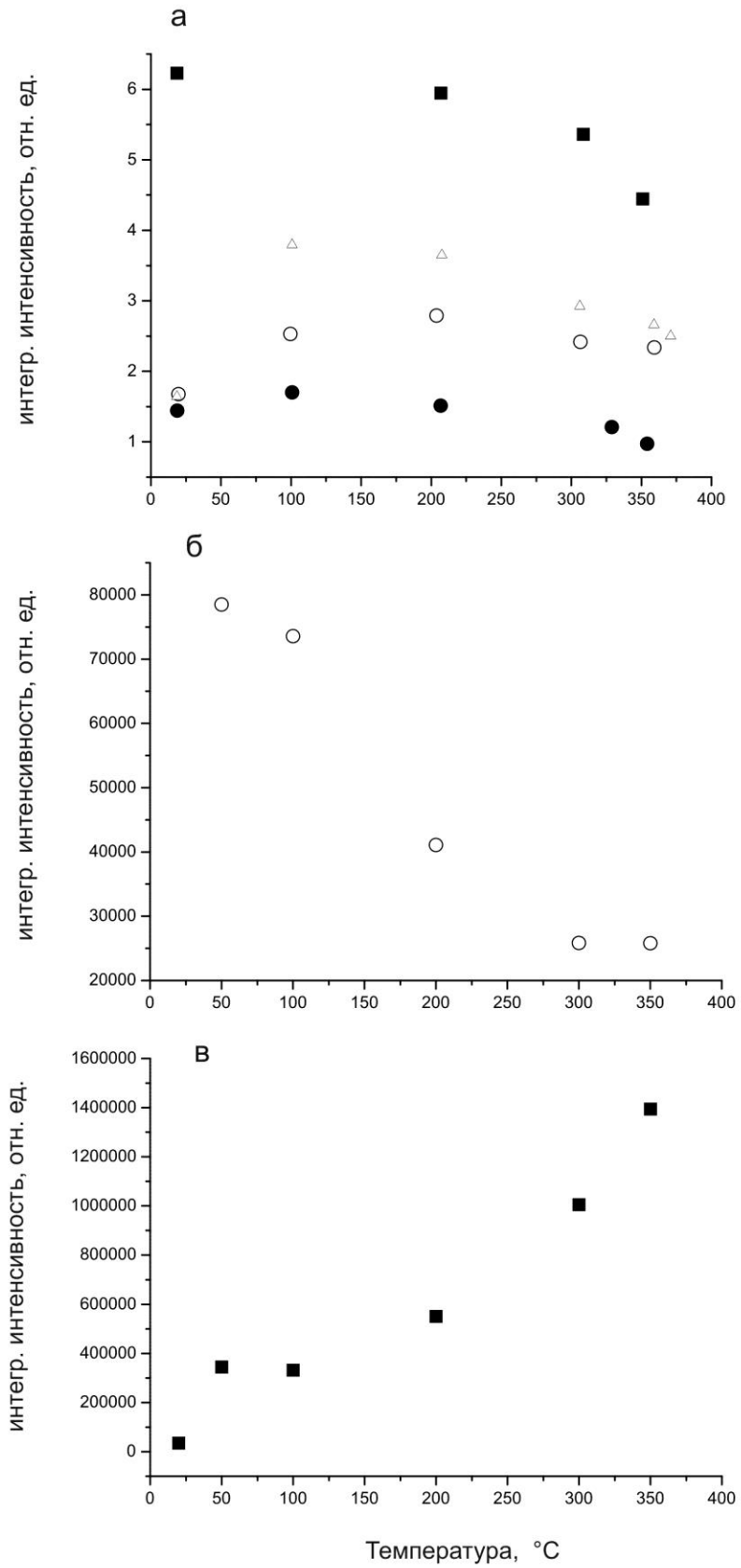


Рис. 2.25. Зависимость интегральной интенсивности линий 876 $см^{-1}$ (а-б) и 968 $см^{-1}$ (в) растворов флюидных включений от температуры: а – 876 $см^{-1}$ при исходном $NaOH/H_3BO_3 \leqslant 0.5$; б – 876 $см^{-1}$ при исходных $NaOH/H_3BO_3 > 0.5$, в – 968 $см^{-1}$ при исходных $NaOH/H_3BO_3 > 0.5$

растворению затравок. Дальнейшее растворение шихты и рост кварца продолжаются в боросиликатной жидкости, а не в менее концентрированном флюиде.

Итак, мы можем считать кремнезем избыточным компонентом в изучаемом диапазоне составов. Наблюдавшиеся фазовые составы продуктов опытов показаны на рис. 2.26 в виде проекции на треугольник Na_2O-B_2O_3-H_2O, предполагая, что SiO_2 всегда находится в избытке.

Физическая природа и происхождение стекловатой фазы. Как правило, наличие силикатных стекловатых фаз считается результатом закалки вязких гомогенных жидкостей, возникших в результате плавления силикатных материалов, т.е. расплавов. Образование силикатных жидкостей в гидротермальных условиях представляет собой необычное явление, так как температуры процесса существенно ниже температур плавления силикатов. Тем не менее, их возникновение было ранее описано в продуктах гидротермальных экспериментов и будет детально разобрано в главе 3. Выше было показано, что стекловатая фаза, полученная в описанных экспериментах, является продуктом закалки или остывания плотной боросиликатной жидкости. Тем не менее, она имеет свойства, не типичные для стекол, являющихся продуктами закалки силикатных и боросиликатных расплавов. Поэтому, прежде чем приступить к рассмотрению фазообразования в рассматриваемой системе, следует ответить на один важный вопрос – природа боросиликатной жидкости: является ли она гомогенной жидкостью (расплавом) или гетерогенной системой (коллоидом или гелем). В доступной литературе ответов на этот вопрос обнаружить не удалось.

Обратимая дегидратация стекловатой фазы, характер температуры выделения водородно-связанной воды (максимум DTG при 130 °C, рис. 2.21) и способность к ионному обмену с дистиллированной водой свойственны скорее гелям кремнезема, чем продуктам закалки силикатных расплавов, что позволяет здесь сделать вывод, что стекловатые продукты описанных экспериментов являются твердыми боросиликатными гелями. Тот факт, что продуктами охлаждения боросиликатной жидкости являются гели, позволяет предположить, что и сама жидкость была коллоидным раствором непосредственно перед охлаждением.

Таблица 2.9 и рис. 2.26 показывают, что в проведенных экспериментах формирование боросиликатной жидкости зависит в основном от валового содержания Na и практически не зависит от валового содержания B.

В главе 3 будет детально разобрано образование и свойства аналогичных жидкостей в различных по составу гидротермальных экспериментах при параметрах перехода от магматической кристаллизации пегматитовых очагов к гидротермальной.

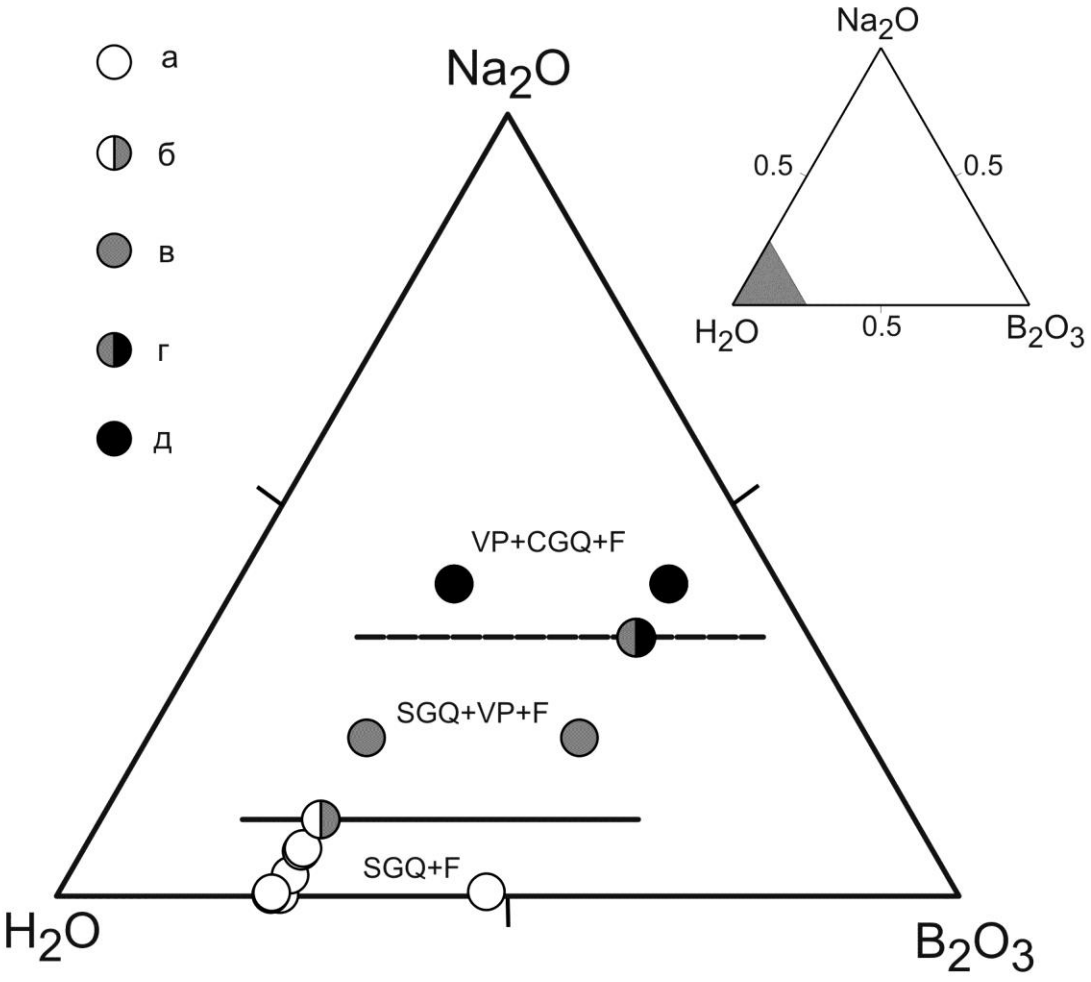


Рис. 2.26. Фазовые наборы экспериментов, представленных в проекции на треугольник Na_2O-B_2O_3-H_2O: а – кварц, наросший на затравку, и водный флюид, б – первое появление стекловатой фазы, в – кварц, выращенный на затравку, стекловатая фаза, и водный флюид, г – растворение затравок, д – стекловатая фаза, водный флюид, и кварц, наросший на зерна шихты, SGQ – кварц, выращенный на затравку, CGQ – кварц, наросший на зернах шихты, F – водный флюид, VP – стекловатая фаза.

Таблица 2.13. Масс-балансовый расчет перераспределения элементов между продуктами экспериментов в системе Na_2O-B_2O_3-SiO_2-H_2O.

Опыт		1870	1871	1872
Массы компонентов шихты (г)	SiO_2	58.2	56.2	55.8
	B_2O_3	5.18	5.52	11.82
	Na_2O	4.34	9.14	9.84
	H_2O	76.08	76.64	76.74
Общий вес твердых продуктов эксперимента (г)		72.9	72.2	77.4
Расчётные массы каждого из твердых продуктов (г)	стекловатая фаза	34.1	55.6	57.3
	остатки кварца шихты	7.0	16.6	20.1
	кристаллы, выращенные на затравку (затравка+наросший слой)	8.2+23.6	-	-
Расчетные массы компонентов в стекловатой фазе (г)	B_2O_3	5.2	4.8	9.0
	Na_2O	5.3	7.9	9.1
	H_2O	1.8	3.3	3.5

Химические составы фаз. Так как при изучении продуктов экспериментов прямых данных по составу водного флюида и точным массам фаз в продуктах опытов получено не было, обсуждение химических составов фаз потребует расчета массового баланса.

Таблица 2.13 демонстрирует, что вес конечных твердых продуктов больше веса исходных твердых веществ, т.е. SiO_2. Это объясняется тем, что Na_2O, B_2O_3 и H_2O, которые в начале эксперимента входили в состав раствора, перераспределяются в боросиликатную жидкость и входят в состав стекловатой фазы. Таким образом, предполагая, что ее состав соответствует боросиликатной жидкости, мы можем оценить ее массу и массы Na_2O, B_2O_3 и H_2O в стекловатой фазе на основании таблицы 2.10. Полученные оценки (табл. 2.13) показывают, что B и Na концентрируются в основном в боросиликатной жидкости. Завышение массы Na в стекловатой фазе опыта 1870 может быть объяснено возможными ошибками, вызванными относительно малым количеством стекловатой фазы, и ошибками анализов. Значения, представленные в табл. 2.13 следует воспринимать исключительно как оценочные.

На рис. 2.27 представлены особенности составов водного флюида (F), сосуществующего с кварцем (Q) и боросиликатной жидкостью (L), оцененные на основе масс-балансовых расчетов. Полагая, что бор не оказывает заметного влияния на фазообразование в системе $Na_2O–B_2O_3–SiO_2–H_2O$, составы фаз могут быть рассмотрены в проекции на треугольник $Na_2O–SiO_2–H_2O$. Валовые составы систем и составы боросиликатных жидкостей отображены на рис. 2.27 на основании данных из табл. 2.9 и 2.10.

Оценка состава водной флюидной фазы проводилась следующим образом (врезка к рис. 2.27). Линия (QF) проходит через точки кварца и валового состава опыта 1294, в котором боросиликатная жидкость появилась впервые. Эта линия должна соединять составы кварца и водного флюида, из которого он растет в момент появления первых капель боросиликатной жидкости. Положение точки V на линии QL, указывающая отношение кварца к боросиликатной жидкости, определено по данным таблицы 2.13. Линия VS, проходящая через точку валового состава системы (S), есть геометрическое место точек, в которых соотношение кварца и боросиликатной жидкости постоянно. Пересечение линий VS и QF – это точка состава водного флюида (F).

На рис. 2.27 полученные точки показаны вместе с данными по системе $Na_2O–SiO_2–H_2O$ при 350 °C и давлении насыщенного пара (Кравчук, Валяшко, 1979). Точка G’ и C’ указывают на составы боросиликатной жидкости и водного флюида соответственно для экспериментов в системе $Na_2O-B_2O_3-SiO_2-H_2O$, а G и C – в системе $Na_2O–SiO_2–H_2O$ по (Кравчук, Валяшко, 1979). Нетрудно заметить, что соотношения Na, Si и воды в экспериментах в системе с бором и без бора очень близки.

Общее сходство фазовых треугольников, полученных в системах $Na_2O-B_2O_3-SiO_2-H_2O$ и $Na_2O-SiO_2-H_2O$, очевидно. Значительное смещение позиций точек C’ и G’ относительно C и G в область более высоких концентраций SiO_2 может быть объяснено более высокой растворимостью кремнезема в водных флюидах при повышении температуры (Kennedy, 1950). В данный момент мы не можем полностью исключить возможность влияния бора на фазовый состав системы; с другой стороны, данные представленные выше показывают, что в изученном диапазоне составов систему $Na_2O–B_2O_3–SiO_2–H_2O$ можно аппроксимировать системой $Na_2O–SiO_2–H_2O$.

Результаты экспериментов позволяют разделить весь изученный диапазон составов на две части, характеризующиеся различным фазообразованием. В области низко-Na составов кварц сосуществует с водным флюидом и может из него кристаллизоваться. Эта область составов согласуется с классическими представлениями о гидротермальной кристаллизации, когда

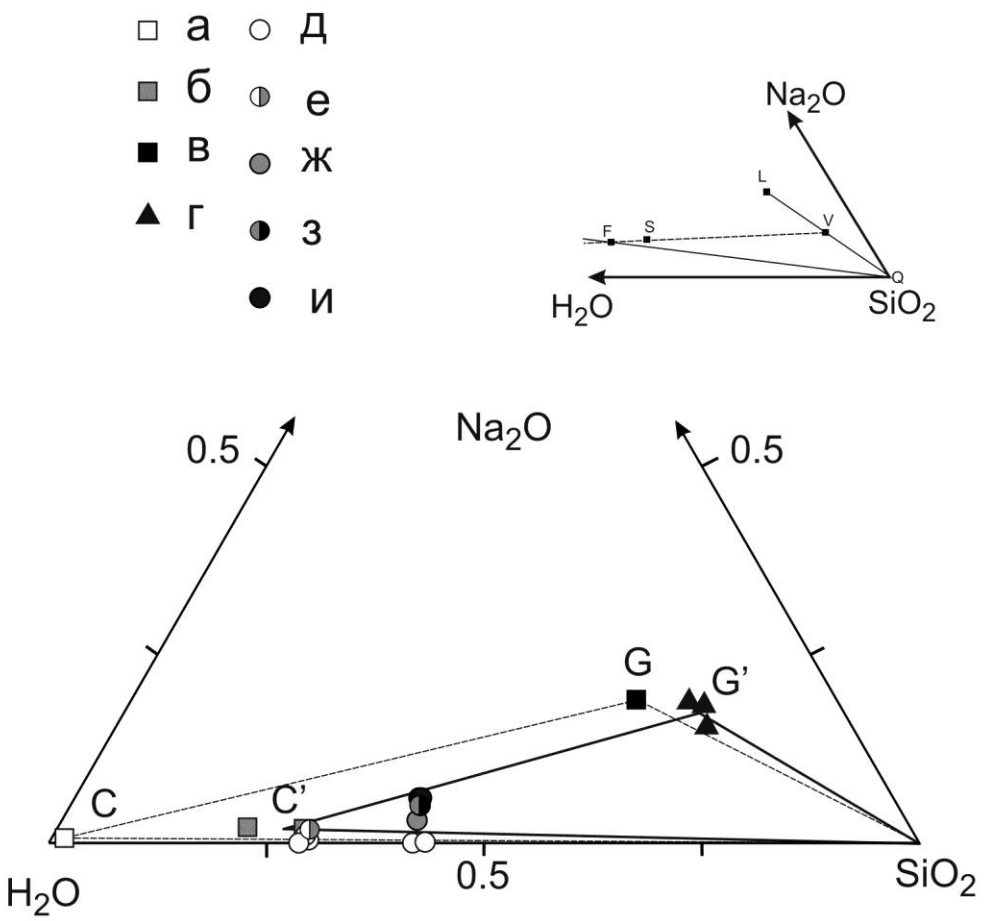


Рис. 2.27. Фазовая диаграмма системы Na_2O-B_2O_3-SiO_2-H_2O при 520 °C и 1.5 кбар, спроецированная на треугольник Na_2O-SiO_2-H_2O (жирные линии). Данные Кравчука и Валяшко (1979) для системы Na_2O-SiO_2-H_2O при 350 °C и давлении насыщенного пара даны для сравнения (пунктир). а – состав водного флюида в системе Na_2O-SiO_2-H_2O по данным (Кравчук, Валяшко, 1979), б – состав водного флюида, полученного в данном исследовании, в – состав водно-силикатной жидкости в системе Na_2O-SiO_2-H_2O (Кравчук, Валяшко, 1979), г – состав боросиликатной жидкости, д-и – валовые составы систем: д-низко-Na область, е-и – высоко-Na область. Условные обозначения те же, что и на рис. 2.26. Условные обозначения для врезки: L – состав боросиликатной жидкости, F – состав флюидных фаз, Q – кварц, S – валовый состав системы, V – отношение кварц/боросиликатная жидкость. Более подробные пояснения в тексте.

минералообразование происходит из нагретых водных растворов. Содержание SiO_2 в этом флюиде меняется от чрезвычайно низких концентраций в растворах борной кислоты (начальный NaOH около 0 мас.%) и до около 25 мас.% (точка C’ на рис. 2.27). Весь Na и весь B растворены в водном флюиде. Это заключение хорошо согласуется с микротермометрией флюидных включений (см. опыты 619, 1869, 1291 и 1292 в табл. 2.12). Увеличение содержания Na в этой области составов приводит к увеличению растворимости SiO_2 и B_2O_3, которое проявляется в том, что сассолин исчезает как дочерняя фаза флюидных включений при комнатной температуре. Отсутствие кристаллов боратов натрия во флюидных включениях указывает на то, что растворимость бора при комнатной температуре в изучаемой части системы $Na_2O–B_2O_3–SiO_2–H_2O$ должна быть выше, чем в системе $Na_2O–B_2O_3–H_2O$ при аналогичных концентрациях Na и B.

Вторая область составов заключена в треугольнике SiO_2-G’-C’. Когда появляется натриевая боросиликатная жидкость (эксперименты с исходным $Na_2O \geq 3$ мас.%), натрий и бор распределяются между ней и водным флюидом.

На рис. 2.27 видно, что увеличение содержания Na не приводит к значительному изменению состава водного флюида. Это подтверждается схожими температурами плавления льда флюидных включений, полученных в опытах с разным исходным содержанием NaOH.

Расчеты баланса масс, представленные в табл. 2.13, показывают, что бор и натрий концентрируются в боросиликатной жидкости. Следовательно, сосуществующий с ней водный флюид должен быть значительно обеднен натрием и бором, тогда как концентрация SiO_2 должна оставаться относительно высокой.

Комплексы бора в водном флюиде и боросиликатной жидкости. Как и предполагалось ранее, молекулярная ортоборная кислота является одной из главных форм транспорта бора водными растворами в широком диапазоне температур. Исследования методом рамановской спектроскопии подтвердили это. В растворах включений, отвечающих низко-Na системам (рис. 2.27), происходит уменьшение интегральной интенсивности линии $H_3BO_3^0$ при увеличении исходного содержания NaOH. Предыдущие исследования (Валяшко, Годэ, 1960; Валяшко, Власова, 1966; Janda, Heller, 1979) показывают, что при этом должны возникать полиборатные комплексы. Спектры включений низко-Na растворов не содержат дополнительных линий, характерных для таких анионов (триборат, тетраборат или пентаборат) в диапазоне температур 20–400 °C. Однако уменьшение интенсивности линии H_3BO_3 приблизительно на 30% (см. рис. 2.24а) означает, что значительная часть исходной ортоборной кислоты была израсходована на образование других боросодержащих соединений. Учитывая отсутствие в спектрах растворов

линий известных полиборатных соединений, которые должны были образовываться, можно предположить формирование растворимых Na-боросиликатных соединений. Это согласуется с экспериментальными данными (Марьина и др., 1999) по растворимости SiO_2 в ортоборнокислотных гидротермальных флюидах. Вероятно, новообразованные боросодержащие соединения не обладают сильными рамановскими спектрами и их слабые линии могут не проявиться при интенсвном фоновом рассеянии или из-за наложения на линии минерала-хозяина (кварца).

Спектры включений, соответствующих флюидам треугольника SiO_2-G'-C' на рис. 2.27, демонстрируют, что в них содержание H_3BO_3 очень близко к порогу обнаружения при комнатной температуре. Это можно объяснить тем, что большая часть бора оказалась в составе боросиликатной жидкости, которая образуется в этой области составов системы. Соответственно, флюидная фаза содержит существенно меньше бора по сравнению с низко Na областью. Наличие линий 766 и 968 $см^{-1}$, однако, свидетельствует о том, что в растворах близких по составу к точке C' (рис. 2.27) появляются другие борсодержащие соединения, и бор входит в их состав в тетрагональной и тригональной координации. Сложное поведение линии H_3BO_3 (876 $см^{-1}$) и отрицательная корреляция ее интенсивности с линиями на 766 и 968 $см^{-1}$ при нагревании говорит о том, что боратные комплексы в изучаемых системах являются более устойчивыми при высоких температурах, в то время как в низкотемпературных растворах часть из них может разлагаться с образованием ортоборной кислоты.

Бор в боросиликатных соединениях входит в кремнекислородный каркас в тетрагональной и тригональной координациях. Это должно прочно связывать бор в подобного рода веществах. Однако тот факт, что бор может быть легко извлечен из стекловатой фазы дистиллированной водой, позволяет сделать вывод, что значительная часть его слабо связана с кремнекислородным каркасом боросиликатной жидкости, полученной в экспериментах, и продуктами ее закалки и отвердевания.

2.4.2.2. Система NaF-H_3BO_3-H_2O

Детальное описание результатов исследования синтетических флюидных включений, полученных в этой системе, изложено в статье И.С. Перетяжко с соавторами (Перетяжко и др., 2010). Большая часть микротермометрических исследований была выполнена И.С. Перетяжко, в то время как все данные рамановской спектроскопии и часть данных микротермометрии получены автором данной работы. В этой связи описание включений и их поведения при нагревании и охлаждении здесь и далее приводится кратко по (Перетяжко и др., 2010), а основное внимание будет уделено характеристике комплексов бора в щелочно-фторидно-

боратных гидротермальных системах. Синтетические ФВ располагались как по залеченным трещинам, так и в наросшей части или вдоль ее границы с зоной регенерации исходного блока кварца. Включения размером от первых единиц до нескольких десятков микрон имели форму различной степени совершенства (уплощенные, удлиненные, изометричные, в виде полностью или частично развитого негативного кристалла), некоторые – сложную морфологию с ответвлениями и пережимами.

Результаты экспериментов и микротермометрия включений в кварце. В работе (Перетяжко и др., 2010) основной акцент делается на результаты исследования включений. Поэтому о фазовом составе системы можно судить по их ассоциациям при комнатной температуре. В табл. 2.14 приведены краткие данные по химизму экспериментальных систем и микротермометрическим свойствам полученных включений.

Из этой таблицы видно, что включения, полученные в опытах при 350-700 °С и 1-2 кбар, характеризуются похожими закономерностями изменения свойств. Наросший слой и трещины в кварце содержали, главным образом, двухфазовые включения, состоящие при комнатной температуре из газа и жидкости. В единичных включениях, полученных в системах с H_3BO_3/NaF < 2, при комнатной температуре обнаружен кубический кристаллик, идентифицированный как NaF.

Оттаивание замороженных растворов ФВ начинается в интервале от -17 до -7.6 °С. Наиболее высокую температуру имеют ФВ из опыта 5412 без H_3BO_3 в исходном растворе. Быстрое охлаждение ФВ в кварце из опытов 5621, 5620, 5653, 5613 (табл. 2.14) с H_3BO_3/NaF в исходных растворах от 3.17 до 4.45 приводит к образованию во включениях анизотропных кристаллов, которые идентифицированы как сассолин. При нагревании он растворяется при от -3.5…-2.9 °С до 17…35 °С. Температура растворения дочернего сассолина положительно коррелирует с отношением H_3BO_3/NaF (см. табл. 2.14). Сопоставление температур растворения сассолина с концентрациями борной кислоты в бинарной системе H_3BO_3-H_2O показывают, что они отвечают более низкой, чем в исходной загрузке, концентрации этого компонента (Перетяжко и др., 2010). Уменьшение температур плавления льда связано с увеличением суммарного содержания H_3BO_3 и NaF в системе от 2.1 до 35.2 мас.%. Все ФВ гомогенизируются в жидкую фазу. Большинство включений становятся гомогенными в диапазоне температур 314–380 °С. Однако имеются группы, в которых гомогенизация происходит около 250 °С и около 400–430 °С. Разброс температур гомогенизации в пределах одной группы был в пределах 20–30 °С. Появление включений с более высокими или низкими температурами может быть связано с их аномальностью, которая обусловлена механизмом

Таблица 2.14. Результаты микротермометрических исследований включений в синтетическом кварце, полученных в системе NaF-H_3BO_3-SiO_2-H_2O по (Перетяжко и др. 2010 с изменениями автора)

№	SiO_2 (ам), мг	Состав р-ра	H_3BO_3 +NaF, мас. %	H_3BO_3/ NaF (мол)	Включения			
					Фаз. состав при комн. темп	$T_{пл. льда}$, °C	$T_{раств. кр.}$, °C	$T_{гом}$, °C
T = 350 °C; P_{fl} = 1 кбар, 48 суток								
5412	72	NaF	2.11		2ф	-2.3…-1.9		317…339 (ж)
5416	45	NaF+ H_3BO_3	5.6	2.27	2ф (сс охл)		-3.5…-2.9 (сс)	314…317 (ж)
T = 450 °C; P_{fl} = 1 кбар, 46 суток								
5620	50	NaF+ H_3BO_3	30.0	3.4	2ф (сс охл)	-4.9…-6.7	24…35 (сс)	373…375 (ж); 320…428 (ж)
5621	47	NaF+ H_3BO_3	13.8	4.45	2ф (сс охл)	-3.1…-2.2	23…29 (сс)	357…375 (ж)
5622	43	NaF+ H_3BO_3	17.4	1.59	2ф, в единичных есть NaF	-5.1…-2.6		354…379 (ж)
T = 700 °C; P_{fl} = 2 кбар, 21 сутки								
5653	59	NaF+ H_3BO_3	13.8	4.45	2ф (сс охл)	-2.8	17 (сс)	369 (ж)
5606	30	NaF+ H_3BO_3	17.1	1.65	2ф	-5.6…-4.7		400…420 (ж)
5613	65	NaF+ H_3BO_3	30.2	3.17	2ф (сс охл)	-5.2…-4.6	23…28 (сс)	246…264 (ж)
5617	40	NaF+ H_3BO_3	35.2	1.75	2ф, 3ф (NaF)	-8.3…-6.3 -6.4…-5.7	47…48 (С)	332…350 (ж); 330…332*
T = 800 °C; P_{fl} = 2 кбар, 14-23 суток								
5410	35	NaF+ H_3BO_3	4.0	1.03	2ф, 3ф (стекло)	-2.2…-0.9 -5.8		396…403 (ж); 401§
5409	40	NaF+ H_3BO_3	5.9	2.33	2ф (сс. охл), 3ф (стекло)	-1.4 -	11…12 (сс)	397…406 (ж) -
5407	60	NaF+ H_3BO_3	9.2	9.07	3ф (сс), мф (сс+ стекло)	-1.2…-0.9 -2.2...-2.0	38…45 (сс)	391…395 (ж) 395…401§
5636	193	NaF+ H_3BO_3	30.0	3.4	2ф, 3ф (сс), мф (NaF+C), 2ф (нзж), 3ф (нзж+ NaF)	-7.9…-2.7 -10.8…-2.8 -8.0 н/з н/з	24…70 (сс) 103-117 (С)	403…447 (г) 410…427 (ж) 424…470 (г) 427…429 (к) н/г н/г н/г

Таблица 2.14. (окончание)

№	SiO_2 (ам), мг	Состав р-ра	H_3BO_3 +NaF, мас. %	H_3BO_3/ NaF (мол)	Включения			
					Фаз. состав при комн. темп	$T_{пл. льда}$, °C	$T_{раств. кр.}$, °C	$T_{гом}$, °C
T = 800°C; P_{fl} = 2 кбар, 14-23 суток								
5637	142	NaF+ H_3BO_3	35.0	1.7	2ф, 2ф (нзж), мф (NaF+C), 3ф (нзж+C), 3ф (нзж+NaF) 3ф (сс) мф (сс+C)	-4.9…-4.0 н/з -9.4…-6.1 н/з н/з -3.2…-2.7 -3.4	 78 (C) 91 (C) 55 (сс) 47 (сс); 66 (C)	435…440 (г); н/г; 455*->460 (г) §§ н/г (г) §§; н/г (г) §§; 424…430 (к) -
5411	45	H_3BO_3	12.1		3ф (сс)	-1.2…-0.9	43…69	387…402 (ж)

Примечания: фазовый состав при комнатной температуре: 2ф – двухфазовые (газ+жидкость), 2ф (нзж) – двухфазовые (незамерзающая жидкость (нзж)+газ); 3ф – трехфазовые, в скобках указываются кристаллические фазы; 3ф (нзж+…) – трехфазовые, в которых отсутствует водный раствор, но присутствует незамерзающая жидкость; мф – многофазовые (более 3 фаз). Обозначения фаз: нзж – незамерзающая жидкость, NaF – дочерний кр. NaF, сс – дочерний кристалл сассолина, сс. охл. – дочерние кристаллы сассолина, появляющиеся при охлаждении; С – неидентифицированные кристаллические фазы. Поведение при охлаждении и нагревании: н/з – не замерзает, н/г – гомогенизация не достигнута при нагреве до 460 °С; (ж), (г), (к) – гомогенизация в жидкость, газ или с критическими явлениями соответственно; * - растворение газового пузырька (частичная гомогенизация); § - во включениях наблюдалось расслоение жидкости при температуре около 400 °С; §§ - во включениях наблюдалось расслоение жидкости в диапазоне температур ~380-415 °С

захвата включений в трещинах. Было также установлено, что некоторые включения с наиболее низкими температурами плавления льда (опыт 5617) длительное время могли находиться в метастабильном состоянии.

Из таблицы 2.14 видно, что результаты экспериментов, проведенных при 800 °С и 2 кбар, характеризуются более сложными соотношениями различных включений. Эти эксперименты по составу следует разделить на три группы. К первой следует отнести опыт 5411, который был поставлен в чистой борнокислой системе. Вторую группу составляют опыты 5407, 5409 и 5410. Они отличаются от первой группы добавлением различных количеств NaF. Эксперименты первой и второй групп проводились при относительно низкой суммарной концентрации H_3BO_3 и NaF (< 35 мас. %) (Перетяжко и др., 2010).

К третьей группе относятся опыты 5636 и 5637. По отношению H_3BO_3/NaF их можно считать аналогами опытов 5409 и 5410 второй группы, но от них и опыта первой группы эти эксперименты отличаются тем, что они проводились при высокой суммарной концентрации H_3BO_3 и NaF (35 мас. %) и с добавлением большего количества SiO_2.

В опыте 5411 был получен блок кварца, наросший слой и трещины которого содержали трехфазовые включения с дочерним сассолином. Температуры плавления льда (-1.2…-0.9 °С) близки к эвтектической температуре (-0.76 °С) бинарной системы H_3BO_3-H_2O (Справочник по …, 1961), а растворение сассолина происходит в интервале 43–69 °С, что соответствует концентрации 9–14 мас.% H_3BO_3, близкой к исходной концентрации раствора (Перетяжко и др., 2010). Гомогенизация включений происходит в жидкость при температурах 387–402 °С.

Кварц из экспериментов второй группы содержит три типа включений. Первый тип содержит при комнатной температуре газовый пузырек и жидкий водный раствор, второй – аналогичен включениям в кварце из опыта 5411, т.е. отличается от первого наличием дочернего кристалла сассолина. Из табл. 2.14 видно, что наличие первого или второго типа включений определяется отношением H_3BO_3/NaF в системе. Третий тип включений характеризуется наличием при комнатной температуре стекловатой фазы. Примеры этого типа включений и особенности их поведения при нагревании показаны на рис. 2.28. В течение 2-4 лет после проведения опытов стекло изменялось (мутнело, становилось неоднородным), а в ряде случаев появлялись изотропные и анизотропные кристаллы. Для двухфазовых газово-жидких включений характерны одинаковые соотношения жидкость/газ, что свидетельствует об их гомогенном захвате. Для включений со стекловатой фазой, напротив, отмечается большой диапазон вариаций объемных соотношений стекло/флюидное обособление (см. рис. 2.28а).

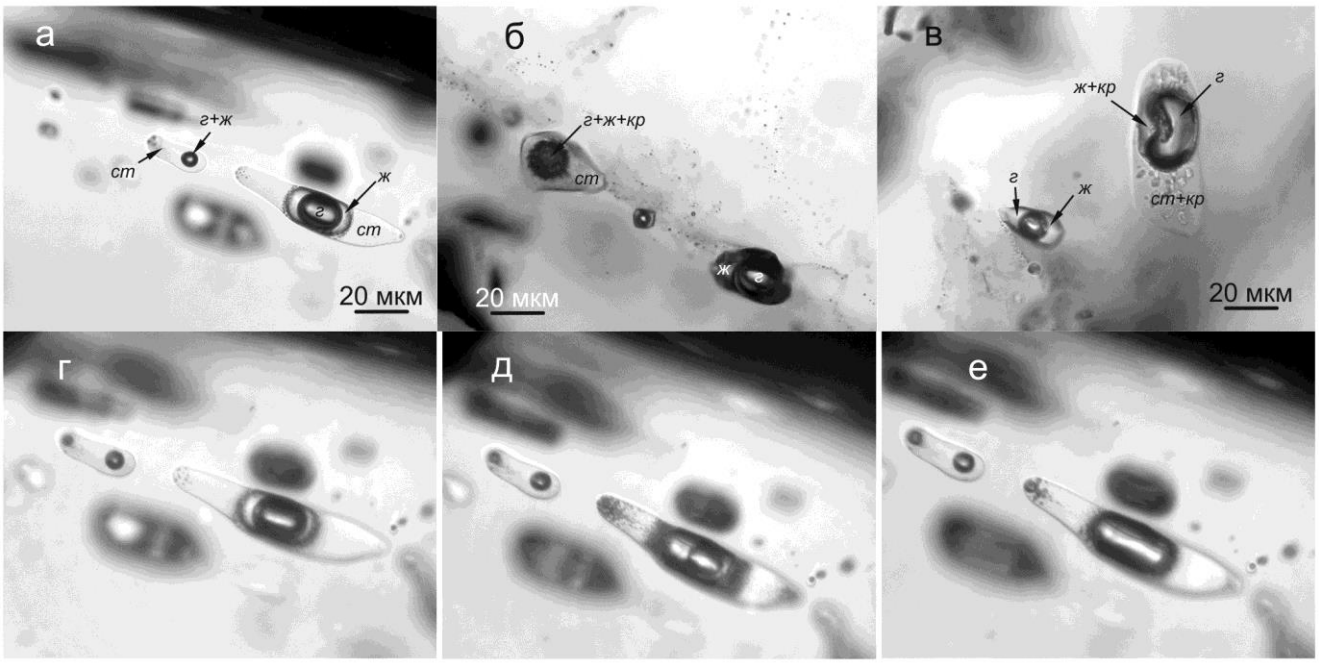


Рис. 2.28. Включения в синтетическом кварце, выращенном в системе $NaF-H_3BO_3-SiO_2-H_2O$ при 800 °С и 2 кбар: а-в - типичные ассоциации включений при комнатной температуре в опытах (см. табл. 2.14) 5407 (а), 5409 (б) и 5410 (в); г-е - изменение фазового состава включений, полученных в опыте 5407 при нагревании до 300 (г), 376 (д) и 390 °С (е). Сокращения: г - газ, ж - жидкий водный раствор, ст - стекловатая фаза, кр - кристаллические фазы.

Во ФВ 1 и 2 типов лед плавится в интервале от -0.9 до -2.2 °С, а во включениях 3 типа со стекловатой фазой – при более низких температурах (-5.8…-2.0 °С). Сассолин появляется после быстрого охлаждения ФВ или существует в ФВ при комнатных температурах (табл. 2.14). Включения этих типов гомогенизируются в жидкость при температурах 391–406 °С.

Нагрев включений 3 типа (рис. 2.28г-е) до 288-300 °С приводил к потемнению стекла вблизи границы с флюидным обособлением из-за выделения большого количества мелких пузырьков (рис. 2.28г). Выделение пузырьков прекращалось около 376 °С (рис. 2.28д). Гомогенизация флюидного обособления происходила в жидкую фазу при 390-396 °С (рис. 2.28е). Стекло при этих температурах вновь становилось прозрачным, так как многочисленные мелкие пузырьки сливались, образуя меньшее количество более крупных. При снижении температуры процесс протекал в обратном порядке и полностью воспроизводился при повторном нагреве ФВ. Данные наблюдения показали, что соотношение выделившегося и поглощенного флюида в стекле в ходе нагрева и охлаждения ФВ оставалось постоянным. Такое поведение не характерно для алюмосиликатных стекол в обычных расплавных включениях. Дальнейший нагрев от 400 до 570 °С приводил к небольшому сокращению размера пузырька гомогенного флюида. В течение часовой выдержки при 570 °С из стеклоподобной фазы

продолжалось выделение редких пузырьков. Большинство из них сливалось с более крупным гомогенным обособлением флюида. Повышение температуры до 600 °С привело к вскрытию некоторых крупных ФВ. Разгерметизация включений сопровождалась обильным выделением пузырей из стеклоподобной фазы и ее превращением в непрозрачную пористую массу. Из данных наблюдений следует, что вязкость стеклоподобной фазы при нагреве существенно уменьшалась до ее перехода в жидкообразное состояние, а при вскрытии ФВ из нее выделялось значительное количество флюида.

Таблица 2.15. Состав стекловатой фазы во включениях 3 типа и на поверхности образца кварца 5407, выращенного в системе NaF-H_3BO_3-SiO_2-H_2O.

Включение	1	2	3	4	5	6	7
d, мкм	3	10	10	3	3	3	10
SiO_2	64.13	67.17	67.52	65.41	61.55	66.48	70.98
Al_2O_3	7.46	7.48	7.50	7.23	9.11	8.22	5.35
MgO	-	-	-	-	-	-	0.53
CaO	1.21	0.97	1.02	0.83	1.04	0.98	0.62
Na_2O	6.62	4.41	3.37	4.81	3.57	2.16	6.88
K_2O	0.21	0.24	0.22	0.19	0.46	0.27	0.13
F	1.40	1.54	1.12	0.99	0.32	1.54	0.62
B_2O_3	-	-	-	-	-	-	5.06
H_2O	-	-	-	-	-	-	11.51
Σ (-O=F_2)	80.44	81.19	80.30	79.18	75.92	79.00	100.92

Примечание. 1, 2-4, 5-6 – составы в трех включениях, соответственно; 7 – стекло на поверхности образца; пробел – нет данных, d – диаметр зонда; B_2O_3, H_2O – вторичная ионная масс-спетрометрия, остальные элементы – рентгеноспектральный микроанализ, прочерк – не определялось.

Результаты электронно-микрозондового анализа стекла в одном из включений 3 типа и на поверхности образца 5407 представлены в таблице 2.15. Видно, что стекловатая фаза включений концентрирует Si, B, Al, Na, H_2O, F. Стекло во включениях по сравнению с таковым на поверхности образца кварца обеднено Si, Na и обогащено Al, F, Ca. Методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) в стекле на поверхности образца определено 11.51 мас.% H_2O и 5.06 мас.% B_2O_3. Значительный дефицит суммы анализов (20-25 мас.%, табл. 2.15, ан.1-6), вероятнее всего, также связан с высокими концентрациями H_2O и B_2O_3. Наличие Al, Ca, K, Mg в составе стекла свидетельствует о способности данной фазы экстрагировать при 800 °С и 2 кбар элементы, присутствующие в шихте даже в следовых количествах (за счет растворения

микровключений полевых шпатов и слюды в образце природного кварца, используемого для проведения опытов).

Включения в кварце третьей группы экспериментов отличаются очень большим разнообразием фазового состава. Здесь установлены двух-, трех- и многофазовые включения (табл. 2.14). Во включениях отсутствует фаза стекла, но может присутствовать большое количество кристаллических фаз, среди которых диагностированы сассолин и NaF. Кроме этого присутствует несколько недиагностированных фаз. Сассолин и NaF не встречаются в одних и тех же включениях. В то же время как сассолин, так и NaF могут присутствовать в ассоциации с одной или несколькими недиагностированными кристаллами. Здесь следует отметить, что включение, в котором сассолин ассоциирует с другой кристаллической фазой, было обнаружено только одно в кварце из опыта 5637, в то время как NaF ассоциирует с другими кристаллами в большом количестве включений из обоих экспериментов.

По поведению при охлаждении включения были разделены на две группы. Жидкость во включениях первой группы замерзала при охлаждении. Лед в двухфазовых включениях, которые располагались по залеченным трещинам в кварцевом блоке, плавился при температуре -7.9…-2.7 °С. В этом же диапазоне температур плавится лед в трехфаховых и многофазовых включениях с дочерним сассолином и NaF. Обычно температуры плавления льда несколько ниже во включениях с дочерним NaF и выше во включениях с дочерним сассолином. Дочерний сассолин растворялся при нагревании до температур 44–70 °С. Сопоставление этих температур с растворением сассолина в бинарной системе H_3BO_3-H_2O показывает, что оцененные в ней концентрации существенно ниже ожидаемых по валовому составу системы. Дочерний NaF во включениях первой группы при нагревании несколько увеличивался в размерах и не растворялся вплоть до максимальных температур нагрева 470–490 °С.

Растворы включений второй группы, будучи похожими при комнатной температуре на включения первой группы, не замерзали даже при охлаждении включений до температуры жидкого азота. При нагревании таких включений до комнатной температуры никаких фазовых преобразований не происходило. Лед не образовывался и не плавился. Такое поведение может характеризовать фазу стекла, подобную той, которая присутствует во включениях из второй группы опытов. Однако нагрев до 150 °С приводит к округлению газового пузырька, после чего он начинает перемещаться по вакуоли включения. Такое поведение не характерно для стекловатых включений и свидетельствует о том, что во включения второй группы содержат вязкую незамерзающую жидкость. Включения второй группы не содержат сассолин. В качестве дочерних фаз в них присутствуют кристаллы NaF и других недиагностированных соединений.

При нагревании кристаллы NaF не увеличиваются в размерах, как во включениях первой группы, а уменьшаются и округляются. Таким образом, если во включениях первой группы NaF сохраняет ретроградную растворимость, то во второй – уже не обладает этим свойством.

Гомогенизация включений также отличается большим разнообразием. Значительная часть двухфазовых включений гомогенизируется в газ при 403–447 °С. Однако в кварце из опыта 5636 обнаружены двухфазовые включения, гомогенизирующиеся в жидкость при температуре 405–415 °С. Включения с дочерним сассолином гомогенизируются по-разному. Большинство из них гомогенизируются в жидкость, но отмечены более редкие включения, гомогенизирующиеся с критическими явлениями и в газ (табл. 2.14). Во включениях первой группы, содержащих кристаллы NaF и других недиагностированных соединений, гомогенизации не удается достичь температур 470 °С. В некоторых из них газовый пузырек растворяется при температурах 408-414 °С, близких к температурам гомогенизации двухфазовых включений. В других происходит исчезновение каймы жидкости, и включения переходят в состояние равновесия пара с кристаллами NaF и других соединений.

Поведение кристаллов, относящихся к неидентифицированным соединениям, также отличается разнообразием. Часть из них растворяется при температурах 47–117 °С, остальные не исчезают при нагревании.

В нескольких ФВ первой и второй групп из образца 5637 наблюдалось явление расслаивания. Оно наблюдалось в двух- и трехфазовых ФВ (с кристаллом NaF, в одном ФВ – с сассолином). В большинстве из них расслоение начинается при 376–381 °С. В большинстве случаев новообразованная более плотная жидкость появлялась у стенок ФВ первой группы. Во ФВ второй группы новая жидкость образовывалась в виде каймы вокруг газового пузыря. Этот тип превращений может отвечать либо разделению гомогенной жидкости на две в присутствии газовой и кристаллической фаз, либо конденсации жидкости из газовой фазы в присутствии еще одной жидкости и кристаллической фазы. В обоих случаях роль кристаллической фазы играют дочерние минералы и минерал-хозяин. Далее жидкость, расположившаяся вдоль стенок вакуоли, будет называться тяжелой, а обволакивающая газовый пузырек – легкой.

При 407-418 °С газовый пузырь либо растворялся в легкой жидкости, иногда с критическими явлениями, либо увеличивался в объеме за счет испарения легкой жидкости. Вплоть до этих температур во включениях одновременно находились три несмесимых флюида (две жидкости и газ), иногда NaF и другие кристаллические фазы. Расслоение флюида часто сопровождалось кипением с хаотичным перемещением пузырька и очень быстрым сокращением или увеличением его объема. Разные варианты поведения флюидных фаз во

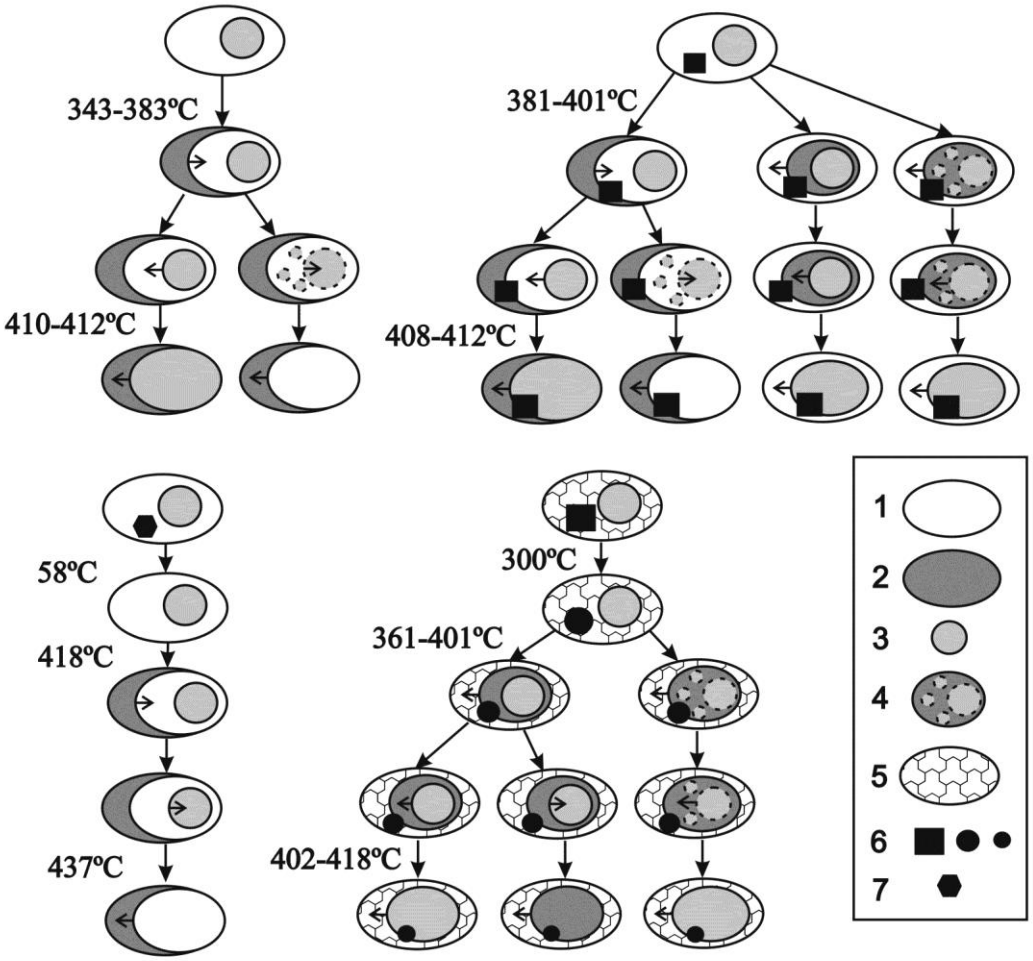


Рис. 2.29. Схемы возникновения явлений расслаивания во флюидных включениях разных типов, полученных в экспериментах 3 типа, по (Перетяжко и др., 2010): а-в - расслаивание растворов во включениях первой группы; г - расслаивание растворов во включениях второй группы. 1 - легкая жидкость, 2 - тяжелая жидкость, 3 - газовая фаза, 4 - кипение и критические явления при нагревании, 5 - плотная незамерзающая жидкость, 6 - дочерние кристаллы NaF, 7 - дочерние кристаллы сассолина .

включениях в температурном диапазоне расслаивания показаны на рис. 2.29. Нагрев включений растворов первой и второй группы с кристаллами NaF после проявления расслаивания до температуры 470 °С не приводит к полной гомогенизации. Полной гомогенизации удалось достичь только для включения с раствором первой группы и дочерним кристаллом сассолина. Это включение гомогенизировалось в жидкость при температуре 437–440 °С.

Таблица 2.16. Данные рамановской спектроскопии (КР-спектры) жидкой фазы включений в синтетическом кварце, выращенном в системе $NaF-H_3BO_3-H_2O$.

Опыт	Фазовый состав	Частотный диапазон, $см^{-1}$				
		500–600	600–700	700–760	760–800	800–900
5416	2ф					878
5622	2ф					878
5613	2ф					878
5617	2ф		613	752, 754	763	878
	3ф (NaF)		611	757*	763	878
5410	3ф (сс)					880
5409	3ф (сс)					880
5407	3ф (сс)					880
5636	3ф (NaF)	568	620	748	769	879
5637	3ф (сс)		609		763	877
	3ф (С) (вкл. 1 гр)	566		744*		881
	3ф (нзж+NaF) (вкл. 2 гр)	567		748		881
5411	G+L+S					878
Борсодержащие комплексы		$[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$	$[B_3O_3(OH)_4]^-$ $B_3F_6O_3^{3-}$	$[B(OH)_4]^-$ $[BF_2(OH)_2]^-$	$[B_5O_6(OH)_4]^-$ $[BF_3(OH)]^-$ BF_4^-	$[B(OH)_3]^\circ$

Примечание: фазовый состав включений указан при комнатной температуре; условные обозначения см. в примечании к таблице 2.15; * – линии без однозначной интерпретации.

Рамановская спектроскопия жидких фаз включений. В таблице 2.16 результаты исследования жидких фаз ФВ методом КР-спектроскопии при комнатной температуре. Во всех изученных ФВ из образцов 5416, 5622, 5613, 5410, 5409, 5407, 5411 в КР-спектрах растворов при комнатной температуре в интервале частот 878-881 $см^{-1}$ присутствует только пик комплекса ортоборной кислоты $[B(OH)_3]^\circ$ (рис. 2.30а,б). Перечисленные опыты характеризуются низкой суммарной концентрацией H_3BO_3+NaF (< 17 мас.%), в то время как мольное отношение H_3BO_3/NaF варьирует от 1 до 9. Повышение концентрации NaF в исходных растворах значительно снижает интенсивность этого пика. Даже при максимальной мощности лазера ~1 Вт (0.3 Вт на образце) и длительных выдержках не удалось обнаружить в КР-спектрах растворов ФВ из этих опытов каких-либо других пиков.

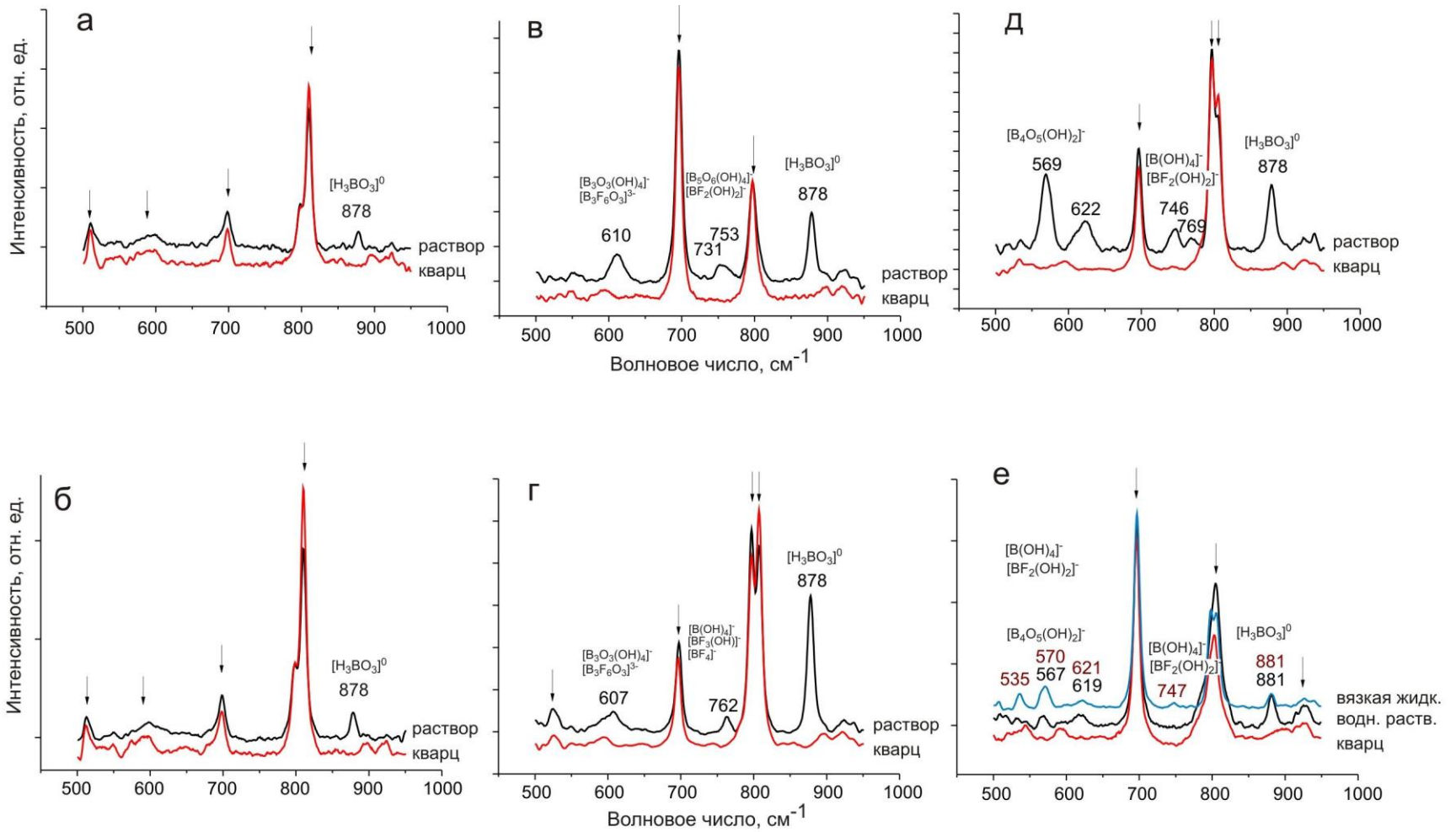


Рис. 2.30. Рамановские спектры растворов флюидных включений в синтетическом кварце, выращенном в системе $NaF-H_3BO_3-SiO_2-H_2O$: а – опыт 5416, фазовый состав включения – 2ф ; б – опыт 5622 2ф; в – 5617 3ф (NaF); г – 5636 3ф (NaF); д – 5637 3ф (сс); е – 5637, спектры включений с водным раствором и вязкой незамерзающей жидкостью.
На каждом рисунке для сравнения показан спектр кварца (минерала-хозяина). Стрелками обозначены главные пики кварца, цифры - волновые числа ($см^{-1}$).

Наиболее разнообразны КР-спектры водных растворов и вязкой незамерзающей жидкости во ФВ из образцов 5617, 5636, 5637, где суммарная концентрация H_3BO_3+NaF была значительно выше (> 30 мас.%) при вариациях H_3BO_3/NaF 1,7–3,4. Здесь кроме пика 878-881 $см^{-1}$ в интервале частот 567-769 $см^{-1}$ присутствуют от одного до четырех дополнительных пиков (рис. 2.30в-е). Спектры комбинационного рассеяния растворов ФВ имеют много общего со спектрами щелочноборатных растворов в системе NaOH-H_3BO_3-H_2O при pH 6-10 по данным (Maya, 1976). Это позволяет предположить, что наблюдаемые линии связаны с присутствием полиборатных ионов. Если эти так, то опираясь на данные (Janda, Heller, 1979), можно заключить, что в растворах ФВ, полученных в системе NaF-H_3BO_3-SiO_2-H_2O, содержатся следующие соединения бора: $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ (568-569 $см^{-1}$), $[B_3O_3(OH)_4]^-$ (611-613 $см^{-1}$), $[B(OH)_4]^-$ (746-748 $см^{-1}$), $[B_5O_6(OH)_4]^-$ (763-769 $см^{-1}$).

В жидкой фазе ФВ могут также находиться водорастворимые комплексы фтороборных соединений. На основании данных (Maya, 1976) следующие линии интерпретируются как результат присутствия комплексов бора и фтора: $[B_3F_6O_3]^{3-}$ (610 $см^{-1}$), $[BF_2(OH)_2]^-$ (752-754 $см^{-1}$), $[BF_3(OH)]^-$ (763 $см^{-1}$). В КР-спектрах ФВ из опытов 5617 и 5636 (рис. 2.30в,г) волновые числа линий 607-610 $см^{-1}$, 753 $см^{-1}$ и 762 $см^{-1}$ близки к таковым для фторзамещенных полиборатных (гидроксофторборатных) соединений, а во ФВ из опыта 5637 они ближе к полиборатным комплексам (рис. 2.30д,е). Таким образом, растворы ФВ могут содержать как ионы полиборатов, так и гидроксофторборатов.

Не исключено, что замещение $F^- \leftrightarrow OH^-$ приводит к смещению пиков в интервалах частот 560-620 $см^{-1}$ и 730-770 $см^{-1}$. В растворах включений из образца 5637 также может быть комплекс $[BF_4]^-$. В кристаллических соединениях ему соответствует линия 772 $см^{-1}$. По аналогии со смещением от 881 до 878 $см^{-1}$ линий комплекса $[B(OH)_3]^0$ в сассолине и борнокислом растворе можно предположить, что волновое число комплекса $[BF_4]^-$ будет несколько меньше в водной среде. Если это так, то линия 769 $см^{-1}$ (рис. 2.30д) может быть связана с присутствием комплекса $[BF_4]^-$. Аналогичное волновое число для этого комплекса приводится в работе (Goubeau, Bues, 1952). Однако по более поздним данным (Edwards et al., 1955) ему соответствует линия 786 $см^{-1}$. Кроме перечисленных пиков в КР-спектрах растворов ФВ имеются широкие полосы в области 615-625 $см^{-1}$, которые также могут принадлежать борсодержащим соединениям. Так, в работе (Konijnenijk, Stevels, 1975), линия около 630 $см^{-1}$ связывается с кольцевыми комплексами $[B_3O_6]^{3-}$.

Сделать количественные оценки соотношения разных бор-фторсодержащих комплексов, на основании сравнения интенсивностей пиков в полученных спектрах жидкой фазы ФВ, не

представляется возможным, поскольку большинство из включений имеют размеры, сравнимые с размером области фокусировки лазера ~20 мкм, и соответственно интенсивности линий могут зависеть от размера включений, в равной степени как и от концентрации соответствующего соединения.

Бор в природных процессах с участием водных флюидов. Опираясь на данные и рассуждения, представленные в предыдущих разделах, мы можем заключить, что при разных содержаниях щелочных металлов и фтора бор может вести себя по-разному в процессах гидротермального минералообразования. Концентрация бора в щелочно-боратном гидротермальном флюиде может быть выше 6.7 мас.% B_2O_3, если общее содеражение Na_2O <3 мас.%. Приведенные данные и результаты других исследований указывают, что добавление SiO_2 и B_2O_3 в щелочных водных растворах взаимно увеличивают растворимость друг друга (Pichavant, 1983; Марьина и др., 1999). Результаты исследования растворов включений методом рамановской спектроскопии при различных температурах показывают, что если при низких температурах главной формой переноса бора является борная кислота, то в высокотемпературных процессах (200–400 °C) происходит образование других растворимых борсодержащих соединений. Причем, вероятнее всего, эти соединения содержат кремнезем. Такое взаимодействие между борными комплексами и кремнеземом способствует совместному транспорту этих компонентов в низкощелочных водных растворах.

Выделение соединений бора из водных растворов с низким содержанием щелочей может происходить только на геохимическом барьере. Таким барьером может стать карбонатная порода, содержащая значительные количества двухвалентных ионов, например, Fe, Ca, и Mg. При реакции флюида с такой породой возникают ассоциации силикатных минералов и боратов Mg и Fe, например, в боросиликатных скарнах. Если на пути флюидов не возникает геохимический барьер, единственным фактором, определяющим растворимость бора, будет температура. Приведенные выше результаты экспериментов показали, что значительное количество бора остается растворенным в низко-Na растворах флюидных включений даже при комнатных температурах. Это означает, что бор может транспортироваться водными растворами до поверхности Земли, где он совместно с кремнеземом может осаждаться при охлаждении или испарении воды как, например, сассолин и опал в отложениях термальных источников.

Если содержание Na_2O в щелочном флюиде превышает 3 мас.%, поведение бора будет отличаться существенно. В этих условиях формами транспорта в водных растворах становятся, главным образом, различные щелочно-боратные соединения, а боросиликатная жидкость

становится основным концентратором B, Na и кремнезема. В этом случае, бор не может транспортироваться далеко от источника флюида и, наиболее вероятно, накапливается в нем. Поэтому в природных силикатных системах с относительно высокой щелочностью можно было бы ожидать, что бор будет формировать в соответствующих условиях боросиликатную минерализацию. Важно отметить, что существенная часть боросиликатной и боратной минерализации образуется в пегматитах с разным содержанием щелочей при переходе от магматической кристаллизации к гидротермальной или при более поздних метасоматических процессах. В этой связи, особенно актуальным становится исследование природы боросиликатной жидкости и ее аналогов в других щелочных флюидных системах, которые могут возникнуть в этих процессах при реакции между флюидом и последними фракциями пегматитовых расплавов или ранними минеральными комплексами.

Изучение роли бора в процессах минералообразования имеет долгую историю. Главным образом, это касалось участия бора в транспорте рудных элементов и образованием Sn и Sn-W скарновых, грейзеновых и других гидротермальных месторождений (Александров, 1982; Коваленко и др., 1991; Прокофьев и др., 2002; Thomas et al., 2003). Экспериментальные исследования и термодинамическое моделирование соотношений борных соединений в процессах гидротермального транспорта элементов проводилось из представления о том, что они связаны с несиликатными веществами. Наши эксперименты показали, что даже при низких концентрациях щелочей поведение бора уже не может рассматриваться с точки зрения несиликатных систем.

В системах, которые можно охарактеризовать щелочно-фторидно-боратные, характер растворения и, как следствие, транспорта соединений бора водными растворами, оказался похожим на тот, что наблюдался в системе без фтора. В работе (Перетяжко и др., 2010) показано, что, также как и в щелочно-боратных растворах, в щелочно-фторидно-боратных кремнезем хорошо растворяется в широком диапазоне температур, и соответственно система становится не трех, а четырех компонентной H_3BO_3-NaF-SiO_2-H_2O. Бор-кремнистые соединения появляются, по-видимому, в экспериментах при 350-700 °C и 1-2 кбар, но наиболее интенсивно они образуются при 800 °C и 2 кбар.

О наличии кремнистых соединений позволяют судить результаты микротермометрии включений, которые не согласуются со свойствами водных растворов H_3BO_3 и NaF. Так температуры плавления льда и начала плавления замороженного агрегата существенно ниже эвтектик бинарных водных растворов NaF и H_3BO_3. Это может свидетельствовать как об образовании сложных фтор-боратных соединений (Перетяжко и др., 2010), так и о наличии

соединений с кремнием. Опираясь на результаты исследования растворов включений полученных в системе Na_2O-B_2O_3-SiO_2-H_2O, изложенных выше, можно объяснить отсутствие линий щелочно-бор-кремнистых соединений слабой рамановской активностью (Smirnov et al., 2005).

Наличие только линии $[B(OH)_3]^0$ в КР-спектрах растворов ФВ из опытов 5416, 5622 и 5613 предполагает, что захваченные флюиды не содержат бор-фторсодержащих комплексов. Однако следует учитывать то обстоятельство, что область их стабильности ограничивается высокими температурами. Это косвенно подтверждается особенностями поведения линии 876 $см^{-1}$ в щелочно-боратных растворах при нагревании. В работе (Thomas et al. 2005) сразу после нагрева расплавных включений в кварце из пегматитов до 750 °С при 1 кбар в КР-спектрах жидкой фазы в них была диагностирована гидратированная форма кислоты $HBF_2(OH)_2$. Однако это соединение быстро разрушалось под действием лазера, что выражалось в быстром снижении интенсивности соответствующей линии при накоплении спектра. Через сутки полосы поглощения $HBF_2(OH)_2$ и $[B(OH)_3]^0$ исчезали, но появлялся пик 776 $см^{-1}$ комплекса $[BF_4]^-$. После выдержки в течение нескольких дней при комнатной температуре в спектре раствора присутствовала только линия, отвечающая борной кислоте. Из этого следует, что бор-фторсодержащие соединения, образующиеся и участвующие в переносе вещества высокотемпературными водными растворами становятся нестабильными при понижении температуры. В нашем случае КР-спектры растворов ФВ получены более чем через год после проведения опытов, и поэтому нельзя исключить, что часть бора и фтора в ходе экспериментов была связана с комплексами, которые со временем разрушились.

КР-спектры растворов жидкой фазы ФВ усложняются в опытах с наиболее концентрированными исходными растворами NaF и H_3BO_3 (H_3BO_3+NaF > 30 мас.%), выполненных при 700 °С (5617), 800 °С (5636, 5637) и 2 кбар. Здесь, кроме пика $[B(OH)_3]^0$, появляются пики полиборатных или гидроксофторборатных комплексов (табл. 2.16, рис. 2.30в-е). Судя по микротермометрическим данным и фазовому составу ФВ, свойства флюидной среды при их образовании существенно различались. Большинство двухфазовых и трехфазовых ФВ с кристаллом NaF содержат водный раствор, который замерзает при охлаждении. Совместно с ними находятся ФВ, заполненные незамерзающей вязкой жидкостью, иногда с NaF и другими кристаллическими фазами. Повышенная растворимость кварца в растворах борной кислоты при высоких температурах и давлениях (Pichavant, 1983; Марьина и др., 1999) предполагает, что в состав жидкой фазы ФВ входит также кремнезем. Исходя из этого и экспериментальных данных (Рысс и др., 1952), повышение вязкости жидкой фазы ФВ может

быть связано с образованием полиборатов или фторзамещенных полиборатов при участии кремнезема, возможно, и натрия.

Общей чертой для щелочно-боратной и щелочно-фтор-боратной систем с кремнеземом является образование силикатной жидкости при высоких содержаниях щелочного компонента. В системе H_3BO_3-NaF-SiO_2-H_2O образование таких жидкостей произошло в экспериментах, проведенных при 800 °С и 2 кбар в широком диапазоне суммарных концентраций H_3BO_3+NaF. В экспериментах с низким суммарным содержанием эта жидкость отличалась высоким содержанием кремнезема и после охлаждения превращалась в стекловатую фазу. Очевидно, она образовалась за счет взаимодействия бор-фторсодержащего флюида с кварцем. Состав стекла на поверхности образца 5407 можно представить с минимальными невязками по массе оксидов как сумму нормативных миналов кварца, альбита, ридмергнерита ($NaBSi_3O_8$), флюорита, мусковита, боромусковита ($KAl_2BSi_3O_{10}F_2$) (Перетяжко и др., 2010). Несмотря на близость состава к котектике кварц-полевошпатовых расплавов, которые могли существовать при условиях эксперимента, ее трудно отнести к обычным продуктам плавления силикатов. В отличии от эвтектического состава стекло содержит намного больше воды (11.5 мас.%), значительное количество бора (5.06 мас.% B_2O_3) и примесь F (0.62 мас.%). После проведения опыта в атмосферных условиях стекло на поверхности образца кварца могло потерять часть воды, поэтому содержание воды в табл. 2.15 может быть занижено. Содержание H_2O в стекловатой фазе, обволакивающей кварц из опыта 5407, намного выше ее растворимости в гранитном расплаве при параметрах опыта. По данным (Holtz et al., 1995, 2001), при 800 °С и 2 кбар в гаплогранитном расплаве может быть растворено до 6.5 мас.% H_2O. Высокие концентрации бора и фтора в этих P-T условиях увеличивают в нем растворимость воды, но даже в этом случае ее содержание не превышает 6.86 и 8.22 мас.% при добавлении, соответственно, 4.35 мас.% B_2O_3 и 4.55 мас.% F (Holtz et al., 1993). Следует заметить, что содержания воды в стекловатой фазе сопоставимо с содержанием воды в боросиликатной жидкости из опытов в высоко-Na части системы Na_2O-B_2O_3-SiO_2-H_2O (см. раздел 2.4.2.1). Однако, происходит образование этой жидкости при более низких температурах 520 °С и давлениях 1,5 кбар. Свойства и особенности образования таких жидкостей будут более подробно рассмотрены в главе 4 данной работы.

В опытах, проведенных при наиболее высоких суммарных содержаниях H_3BO_3+NaF (35 мас.%) и SiO_2, многочисленные ФВ содержат при комнатной температуре вязкую незамерзающую жидкость. Признаков образования жидкости, превращающейся при охлаждении в стекло, не установлено. Для флюидов, представленных включениями в кварце из

щелочно-фтор-боратной системы, характерно проявление расслаивания с образованием двух несмешивающихся жидкостей в присутствии пара и кристаллической фазы при температурах 200–400 °С. Это явление не установлено в щелочно-боратной системе, но является характерным для растворов включений в кварце, выращенном в системах NaF-SiO_2-H_2O, Na_2CO_3-SiO_2-H_2O и Na_2SO_4-SiO_2-H_2O (Котельникова, Котельников, 2008, 2009, 2011а, 2011б). Ассоциации флюидных включений, содержащих стекло, замерзающую и незамерзающую жидкости являются однозначным признаком присутствия в системах жидкого вещества, отличного от обычных водных растворов в над- и субкритическом состоянии, что ставит задачу определения причин их появления и роли в образовании минеральных парагенезисов в природе.

2.5. Заключение к главе 2

Результаты исследования составов включений в минералах различных петроструктурных комплексов турмалиноносных гранитных пегматитов позволяют сделать важные выводы относительно состава и свойств флюидной фазы при их образовании.

Исходя из анализа кристаллических фаз во включениях и валового анализа вещества индивидуальных флюидных включений, можно однозначно утверждать, что в образовании различных петроструктурных комплексов турмалиноносных гранитных пегматитов участвовали борнокислые, хлоридно-борнокислые (с различными B/Cl отношениями), боратно-борнокислые водные растворы и сложные по составу боратные рассолы. Помимо воды, в качестве одного из важнейших летучих компонентов, в них присутствовала углекислота и в виде небольшой примеси – метан. Анионнообразователем помимо бора и хлора могла выступать сера в виде сульфат и сульфид иона. Нельзя также исключать, что в роли анионнообразователя в этих растворах присутствует и вольфрам.

На уровне имеющихся данных, рассуждать о формах, в которых As и Sb присутствуют во включениях, достаточно сложно. Эти элементы, в силу своих химических особенностей, могут образовывать комплексные и простые анионы (арсенид, антимонид, арсенат и антимонат-ионы) либо могут присутствовать в растворе в виде катионов. Ранее высокие концентрации As были установлены во включениях флюида в пегматитах Muiane (Мозамбик) (Yardley, 2005; James-Smith et al., 2014). Во включениях из миаролы жилы Вездаринской методом рамановской спектроскопии и электронной микроскопии были обнаружены дочерние кристаллы гетчеллита ($AsSbS_3$), реальгара (As_4S_4) и паакконеита (Sb_2AsS_2). Это позволяет предположить, что в пегматитовых растворах эти халькогенные элементы могут транспортироваться в катионной форме. Полученные в ходе данного исследования данные показывают, что мышьяк и сурьма являются не примесными, а одними из главных компонентов пегматитообразующих флюидов.

Анализы сухих остатков и водных вытяжек растворов включений из минералов жил Амазонитовая (Ц. Памир) (Перетяжко и др., 1999) и Вездаринская (Ю.-З. Памир) позволяют также говорить о присутствии в них значительных количеств фтора в растворах включений. Совокупность имеющихся в литературе и полученных данных позволяет сделать вывод о том, что в кристаллизации минералов в миаролах, околомиароловых комплексах и в некоторых случаях более ранних зон пегматитов, сложенных кварц-плагиоклаз-калишпатовыми парагенезисами, участвовали концентрированные и разбавленные водные и углекислотно-водные растворы, в которых одним из важнейших компонентов был бор в виде ортоборной кислоты и боратов щелочных металлов. Этот вывод является принципиальным, так как впервые материалами данного исследования и публикаций на его основе обосновано существование в природе боратных и борнокислых водных флюидов и участие бора в минералообразовании не в качестве рассеянного элемента, а компонента, равного по значимости хлору, фтору и сере.

Полученные данные позволяют сформулировать следующее защищаемое положение:

Борная кислота и ее солевые производные являются важнейшими компонентами магматогенных пегматитовых флюидов. Низкие концентрации в растворах включений хлора и фтора и наличие дочерних кристаллов пентаборатов предполагает, что среда при высоких Р-Т параметрах имела слабощелочной характер. Экспериментально установлено, что в зависимости от температуры, щелочности флюида и наличия в нем фтора, бор в гидротермальных растворах может присутствовать в виде борной кислоты, щелочно-боратно-силикатных, щелочно-полиборатных и фторзамещенных щелочно-боратных комплексов.

Детальные исследования минералов различных по отношению ко времени протекания пегматитового процесса комплексов позволяют однозначно утверждать, что борнокислые и боратные водные флюиды участвуют не только в гидротермальной стадии пегматитообразования, но и сосуществуют с силикатным расплавом при формировании магматических зон пегматитов. В связи с этим возникает и остается не решенным вопрос о происхождении водных флюидов резко обогащенных бором. На основании полученных нами данных можно предложить два варианта его происхождения. Учитывая то, что жилы, в которых обнаружены включения концентрированных борнокислых растворов и боратных рассолов, являются самостоятельными интрузивными телами, и имеются представления о том, что при внедрении таких тел пегматитовая магма является гетерогенной и содержит обособления водной флюидной фазы (протомиаролы по Перетяжко, 2010), можно предполагать, что борнокислые или боратные флюиды играют особую роль в генерации пегматитовых магм либо

при частичном плавлении (синтексис), либо в результате метамагматического вызревания (Загорский, Перетяжко, 1992а). Вторым вариантом генерации флюидной фазы, обогащенной бором, следует рассматривать дегазацию глубокодифференцированной гранитной магмы. Однако сопоставление содержаний бора во включениях в кварце внутригранитных пегматитов (Zajacz et al., 2008; Thomas et al., 2002) и крупных тел, таких как пегматиты Малханского поля в Ц. Забайкалье или Памира, дают основание полагать, что максимальные концентрации бора в пегматитовых флюидах обусловлены не просто отделением водной фазы от силикатной в процессе ретроградного или декомпрессионного кипения, а, вероятно, связаны с более сложными процессами, аналогичными метамагматизму.

Из экспериментальных работ следует, что высокие концентрации бора способствуют расширению области смесимости воды и бороалюмосиликатного расплава (Pichavant, 1987). Известно также, что в парогазовых эксгаляциях современных вулканов миграция бора осуществляется в виде растворенной борной кислоты. Результаты термодинамического моделирования, проведенного в работе (Юшков и др., 1988), позволяют предположить, что в бороносных термальных (до 95 °С) водах областей современного вулканизма (Кавказ, Камчатка, Курилы) около 50% бора переносится в форме комплекса $H_3BO_3^0$. А в гидротермальных условиях, при образовании магнезиально-скарновых месторождений, вероятно также присутствие бора в форме гидроксофторборатных комплексных соединений калия и натрия (Александров и др., 1968; Александров, 1982; и др.). В работе (London, 1986) предполагается участие бора в виде тетраборатных комплексов в ходе процессов минералообразования редкометалльного пегматита Танко. Незначительные концентрации борной кислоты (не более 10^{-4} мол.%) определены в газовой фазе флюидных включений, выделенной из различных минералов миароловых субредкометалльных пегматитов турмалинового ряда в округе Сан-Диего (Калифорния, США) (Williams, Taylor, 1996). Находка сассолина во флюидных включениях дает основание предполагать о важной роли концентрированных растворов ортоборной кислоты на этапе образования околомиароловых зон и миарол жил субредкометалльных миароловых гранитных пегматитов турмалинового минерагенического ряда (по Гранитные пегматиты, 1999). Особо следует отметить то обстоятельство, что высокие концентрации бора во включениях минералов характерны как для жил, содержащих в значительном количестве турмалин и другие борсодержащие минералы (данбурит, гамбергит, боромусковит), так и для тех тел, в которых борная минерализация представлена в резко подчиненном количестве.

Включения с сассолином обнаружены в многочисленных образцах минералов из более 30 тел миароловых пегматитов, входящих в состав наиболее представительных пегматитовых полей в различных регионах мира, таких как: Тоскана (Италия) (Thomas et al., 2008), Рудные горы (Германия, Чехия) (Thomas et al., 2000, 2002, 2006), Центральное и Восточное Забайкалье, Урал, Памир, Афганистан, Пакистан, Непал, Калифорния, Мадагаскар (Смирнов и др., 2000; Перетяжко и др., 2000). Описание основных закономерностей геологического положения, особенностей внутреннего строения, геохимии и минералогии этих пегматитов приведены в работах (Ферсман, 1960; Россовский и др., 1978; 1991; Перетяжко и др., 1986; Шмакин, 1987; Foord et al., 1991; Загорский, Перетяжко, 1992; 1996; Загорский и др., 1999). Большинство объектов представлено миароловой фацией гранитных пегматитов разных формаций: субредкометалльных топаз-берилловых (Восточное Забайкалье, Средний Урал, Центральный Памир) и турмалиновых (Центральный и Юго-Западный Памир, Центральное и Восточное Забайкалье, Непал, Калифорния, Италия, Германия) пегматитов кристаллоносной формации; берилл (морганит)-турмалиновых (Центральное и Восточное Забайкалье, Калифорния, Мадагаскар) и турмалин-кунцитовых (Афганистан, Калифорния) пегматитов редкометалльной формации; редкометалльно-мусковитовых пегматитов слюдоносной формации в Пакистане.

Как отмечено в работе (Перетяжко и др., 2000), некоторые из этих пегматитов известны уже более 100 лет и являются крупнейшими объектами добычи драгоценных камней. В России - это описанные еще А. Е.Ферсманом турмалиноносные пегматиты Борщовочного кряжа и берилл-топазоносные пегматиты Адун-Челона в Забайкалье, а также знаменитая своими голубыми топазами жила Мокруша на Среднем Урале (Ферсман, 1960). В Калифорнии - это всемирно известная своими музейными и ювелирными образцами жила Хималайа (Foord et al., 1991), а на Мадагаскаре – пегматиты поля Сахатани (Шмакин, 1987). Пегматиты Борщовочного кряжа, Среднего Урала, Мадагаскара и Калифорнии являются классическими модельными объектами, на базе исследования которых создавались и уточнялись основы теории пегматитообразования.

Концентрации ортоборной кислоты и боратов в водных флюидах проявляют тенденцию к увеличению от ранних к поздним генерациям минералов в пределах пегматитовых тел. В образцах минералов из миарол содержания H_3BO_3 вначале растут, а затем могут немного снижаться. Это означает, что рост кристаллов в миароловых камерах сопровождался возрастанием концентраций борной кислоты в минералообразующем флюиде. Вероятно, это связано с уменьшением свободного объема изолированных миароловых камер за счет преимущественного (относительно турмалина) роста в них кристаллов, не содержащих бор минералов – кварца, полевых шпатов и слюд (Перетяжко и др., 2000).

Трудности в диагностике сассолина (Смирнов и др., 2000) объясняют тот факт, что его раньше не отмечали во флюидных включениях. Сассолин либо пропускался (в том числе и нами) из-за небольших размеров кристаллов и близости показателя преломления по одной оптической оси к показателю преломления водного раствора, либо принимался за другую фазу. Еще в пятидесятых годах В. В. Якубова описала многочисленные находки легкорастворимого борсодержащего минерала гексагонального облика в кристаллах топаза и кварца из жилы Мокруша на Среднем Урале (Якубова, 1952; 1955). Минерал был принят за буру. В 1955 году М. М. Сливко среди твердых фаз во включениях всех просмотренных им турмалинов Борщовочного кряжа обнаружил кристаллы легкорастворимого минерала-узника, обладающего высоким двупреломлением (Сливко, 1955). Было отмечено очень характерное его свойство – «исчезать» при повороте поляризатора микроскопа из-за близости одного из показателей преломления минерала к показателю преломления раствора включений. В. А. Калюжный очень точно оценил меньший показатель преломления минерала, который составил 1.328±0,005 (у сассолина Np = 1.331-1.337). Позже М. М. Сливко описал включения с легкорастворимым дочерним минералом в турмалинах Среднего Урала и предположил о его принадлежности к фторборатам ряда ферручит-авогардит (Сливко, 1958). Проведенные нами исследования КР-спектров этого минерала в образцах из пегматитов Борщовочного кряжа (жилы Гремяченская, Савватеевская, Моховая, Лесковская) и жилы Мокруша на Среднем Урале свидетельствуют, что М. М. Сливко и В. В. Якубова обнаружили не фторбораты и буру, а сассолин. Следует отметить, что в цитируемых работах приведены прекрасные фотографии с включениями сассолина. По-видимому, при исследовании включений в кварце из жилы Хималайа (Калифорния) кристаллы дочернего сассолина ошибочно были приняты за необычные газогидраты, растворяющиеся при температурах около 22,9 ^{o}C (Williams, Taylor, 1996). Борнокислые растворы во включениях могут пропускаться еще и потому, что криометрические характеристики водно-солевых растворов (температуры эвтектики, плавления льда) мало изменяются при добавлении к ним даже больших количеств борной кислоты. По этой причине, вероятно, она не была диагностирована ранее во включениях в минералах пегматитов Борщовочного кряжа (Моторина, Бакуменко, 1968; Косухин и др., 1984), Юго-Западного и Центрального Памира (Бакуменко, Коноваленко, 1988; Россовский и др., 1991; Перетяжко и др., 1999), Калифорнии и Афганистана (Россовский и др., 1978; London, 1986; Williams, Taylor, 1996). Такая же ситуация вероятна и для пегматитов острова Эльба (Ruggieri, Lattanzi, 1992).

Итак, накопление бора, в виде борной кислоты и растворимых боратов, характерно для минералообразующих флюидов при образовании боратных и боросиликатных минералов в

миароловых пегматитах из разных регионов мира вне зависимости от их геологического положения, возраста, формационной принадлежности и минерального состава.

Боратные и борнокислые растворы обладают кислотно-основными свойствами, которые сильно отличают их от хлоридных. При нормальных условиях борная кислота проявляет свойства слабой кислоты, соответственно растворы солей борных кислот (имеются в виду борокислородные кислоты) имеют слабокислую (пентабораты) и щелочную (цепочечные трибораты, тетраборатыи менее полимеризованные формы) реакцию (Валяшко, Годэ, 1960; Валяшко, Власова, 1966). Данные исследования поведения растворов борной кислоты при нагревании позволяют утверждать, что с повышением температуры до 350 °С борная кислота переходит из ортоборной $H_3BO_3^0$ в борат-ион $B(OH_4)^-$ и приобретает свойства сильного основания (Wofford et al., 1998). Таким образом, можно ожидать, что увеличение содержания борной кислоты при высоких температурах и давлениях будет приводить к смещению кислотно-основных свойств в сторону увеличения pH. Хотя оценить величину этого смещения, на основании имеющихся данных, не представляется возможным.

При растворении в воде кристаллогидраты боратов щелочных металлов в большинстве случаев ведут себя как соли 1 типа. Однако при повышении температуры выше 100–330 °С происходит дегидратация кристаллогидратов, что сопровождается уменьшением ТКР вплоть до проявления тенденции к отрицательному наклону ликвидуса бинарного водного раствора при дальнейшем повышении температуры. Такое поведение, в частности, отмечается у бинарных водных растворов пентаборатов (Киргинцев и др., 1972). В то же время бинарный раствор тетрабората натрия относится к системам с солями 1 типа (Валяшко, 1990; Урусова, Валяшко, 1993; см. главу 1). Из приведенной информации следует, что при высоких температурах боратные растворы могут себя вести и как системы 1 типа, и как системы 2 типа. Последнее подтверждается результатами экспериментальных исследований (см. ссылки в Урусова, Валяшко, 1993). Однако более поздние эксперименты с визуальным наблюдением и отбором проб растворов в «бомбах» показали, что растворы метаборатов, тетраборатов и пентаборатов Na и K вплоть до 400–413 °С и давлении насыщенного пара ведут себя как системы с солями 1 типа. При этом в растворах метабората и тетрабората Na наблюдается область стабильного трехфазового расслаивания G+L1+L2 в ненасыщенной области при температурах 280–396 °С. Признаков расслаивания в растворах пентаборатов не установлено (Урусова, Валяшко, 1993).

Резюмируя приведенные выше данные, можно отметить, что в природных условиях растворы ортоборной кислоты и пентаборатов щелочных металлов должны проявлять себя как системы с солями 1 типа. Высокие концентрации Na могут способствовать возникновению

явлений низкотемпературного расслаивания и стимулировать переход метастабильного расслаивания в пограничных системах 2 типа (например, силикат–вода) в стабильное. Высокие концентрации бора в природных флюидах могут смещать кислотно-основные свойства водных флюидов в сторону увеличения щелочности и способствовать увеличению растворимости SiO_2 с формированием щелочно-силикатных растворимых соединений. Это, в свою очередь, будет способствовать возникновению водно-силикатных жидкостей (см. главу 3).

Глава 3. Водно-силикатные жидкости и их роль в формировании поздне- и постмагматических парагенезисов гранитных пегматитов

3.1. Введение

Остаточная полость миарол (то, что остается свободным после кристаллизации друзового комплекса) гранитных пегматитов часто оказывается заполнена глинистыми и слюдистыми минералами, иногда в ассоциации с цеолитами. Эти минералы обычно трактуются как продукты гидролиза ранее образованных силикатов (Ферсман, 1960). При проведении исследований небольшого пегматитового тела – жилы Сибирячка, в пределах Липовского месторождения никелевых кор выветривания (Ц. Урал), была вскрыта миарола (рис. 3.1), внутренняя часть которой без остатка была заполнена слюдисто-глинистым агрегатом, состоящим, главным образом, из смеси смектитов и лепидолита. В верхней части миаролы находились крупные кристаллы кварца, калиевого полевого шпата, гребенчатые агрегаты альбита, которые составляли друзовый комплекс стенок. В подчиненном количестве присутствовали частично резорбированные кристаллы голубого топаза. По мере приближения к нижней части полости количество топаза становится меньше, но появляются крупные, хорошо образованные, кристаллы полихромного турмалина. Эти кристаллы сопровождаются большим количеством мелких игловидных кристаллов турмалина зеленого цвета. Кристаллы турмалина в этой части полости находятся во взвешенном состоянии в слюдисто-глинистой массе. При этом крупные кристаллы несут признаки обламывания, в то время как игловидные часто полностью ограничены. В придонной части миаролы присутствуют подушковидные, практически мономинеральные выделения крупночешуйчатого лепидолита, отделенные друг от друга прослойками слюдисто-глинистой массы. Эта масса заполняет также интерстиции между кристаллами калиевого полевого шпата, альбита и кварца друзового комплекса. При этом альбит образует чистые пластинчатые кристаллы, а поверхность калиевого полевого шпата несет черты незначительной резорбции. Следов гидротермального изменения высокотемпературных минералов друзового комплекса и минералов, взвешенных в слюдисто-глинистой массе, не обнаружено. Все эти наблюдения говорят о том, что эта масса в значительной степени является закономерным продуктом эволюции минералообразующей среды, заполняющей миаролу, а не продуктом низкотемпературного гидротермального

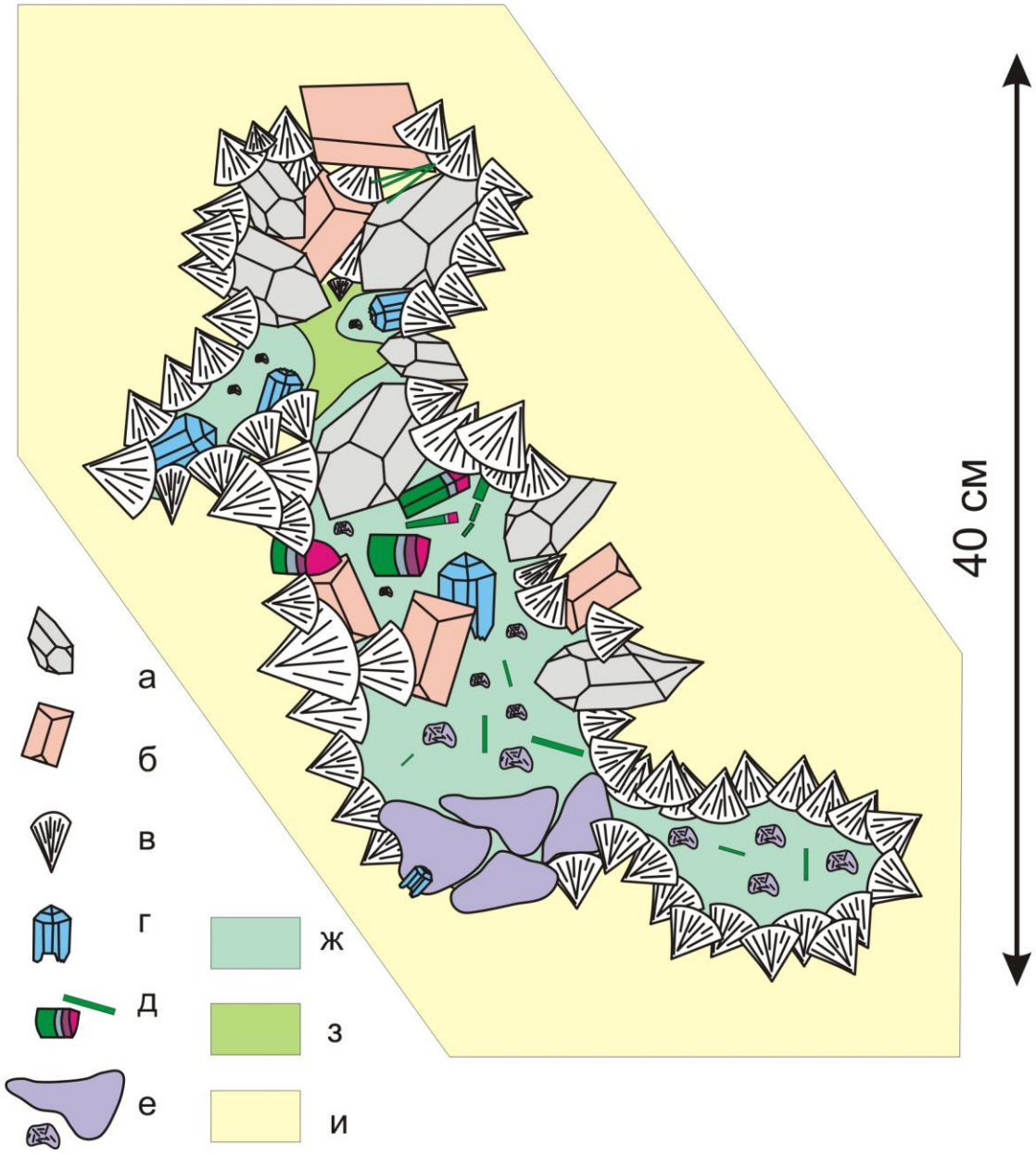


Рис. 3.1. Вертикальная схема миаролы в гранитном пегматите Сибирячка (Ср. Урал); а - кристаллы кварца, б - кристаллы калиевого полевого шпата, в - сростки пластинчатых кристаллов альбита, г - кристаллы топаза, д - кристаллы эльбаита, е - мономинеральные стяжения лепидолита, ж - плотный скрытокристаллический агрегат, сложенный преимущественно смектитами, е - то же самое, но менее плотное, и - вмещающий кварц-полевошпатовый пегматит.

преобразования ранних пегматитовых парагенезисов и друзового комплекса миарол. Такие примеры не единичны, и их описания встречаются в литературе по гранитным пегматитам (Загорский и др., 1999).

Обилие силикатных минералов, образовавшихся на поздних стадиях формирования пегматитовых тел, отсутствие пустых пространств, которые можно было бы отнести к объемам, заполненным низко концентрированным водным флюидом, а также целый ряд других признаков позволяет предположить, что на стадии перехода от магматической кристаллизации к гидротермальной минералообразующие среды имели водно-силикатный состав, а не представляли собой типичный водный раствор, обладающий низкой растворяющей способностью по отношению к силикатным соединениям. Так как вместе с кварцем и силикатами из этих же сред образуются рудные минералы, то решение проблемы транспорта кремнезема одновременно позволит подойти к решению проблемы химического транспорта других, в том числе и рудных элементов.

Процессы и составы минералообразующих сред на стадии перехода от магматической кристаллизации к гидротермальной, включающей образование рудной минерализации, представляют большой интерес, и результаты их изучения представлены в большом количестве работ (например, Halter, Webster, 2004). Однако до сих пор предметом дискуссий остаются условия и механизмы перехода от конкретной магмы к конкретной гидротермальной минерализации или руде. Существует несколько моделей отделения летучих компонентов от магм: обособление надкритического водно-солевого раствора (Barnes, 1979; Burnham, 1979), водно-солевого расплава/рассола (например, Соловова и др., 1991; Roedder, 1992; Lowenstern, 1994; Shinohara, 1994; Webster, 1997; Veksler et al., 2002). Считается, что именно водные растворы и рассолы отвечают за перенос к местам, где происходит гидротермальное минералообразование вещества, экстрагированного из магмы (Audetat et al., 2000; Duc-Tin et al., 2007; Kamenetsky et al., 2004; Rankin et al.,1992; Yardley, 2005).

Опираясь на обзор физико-химических представлений о выделении летучих и флюсующих компонентов из силикатных расплавов, сделанный в главе 1, можно предположить, что и сверхкритические водные растворы, и водно-солевые расплавы/рассолы должны быть обеднены Si. Немногими примерами обогащения кремнием водно-солевого (боратно-хлоридно-фторидного) расплава являются включения типа B в кварце гранитного пегматита массива Еренфридерсдорф (Германия) (Thomas et al., 2000; Rickers et al., 2006). Экспериментально эта возможность подтверждена экспериментами И. Векслера (Veksler et al., 2002; Veksler, Thomas, 2002).

В главе 2 данной работы было показано, что при P-T параметрах высокотемпературных гидротермальных процессов в богатой натрием части системы Na_2O-B_2O_3-SiO_2-H_2O благодаря высокой растворимости кремнезема происходит образование вязкой жидкости, которую от расплава отличает очень высокое содержание воды, а от водного раствора – большое количество SiO_2.

Экспериментальные исследования показывают, что в системах силикат-H_2O-AX (AX – солевой компонент, где A – ион щелочного металла, X – гидроксильный, карбонатный, боратный или фторидный ион), при T = 200–800 °C и P = 1–3 кбар силикатные минералы и водный флюид сосуществуют с жидкостями, состоящими в основном из SiO_2 и H_2O в почти одинаковых молярных пропорциях (Balitsky et al., 2000; Бутузов, Брятов, 1957; Ганеев, Румянцев, 1971; Котельникова, Котельников, 2002; 2004; 2008; 2010; 2011а; 2011б; Кравчук, Валяшко, 1979; Morey, Fenner, 1917; Morey, Fleisher, 1940; Mustart, 1972; Перетяжко и др., 2010; Румянцев, 1999; Smirnov et al., 2005; Tuttle, Friedman, 1946). В своем анализе процессов расслоения различных магматических систем И.В. Векслер (Veksler et al., 2004) назвал подобные среды водно-силикатными жидкостями**, отличая их, тем самым, от классических водонасыщенных силикатных расплавов.** Далее в данной работе будет использовано это название, подразумевая под водно-силикатными жидкостями (**ВСЖ**) жидкие среды с мольным отношением SiO_2 / H_2O около 1–2, сосуществующие с водным флюидом.

Ранее Дж. Уилкинсон (Wilkinson et al., 1996) предположил, что жидкости, подобные ВСЖ, могут быть агентами массопереноса в литосфере. Позднее нами в работе (Peretyazhko et al., 2004а) предположена важная роль таких сред на стадии перехода от магматической кристаллизации к гидротермальной в гранитных пегматитовых системах.

Все перечисленное выше ставит вопросы о том, при каких условиях могут возникать в природе ВСЖ, какую эволюцию претерпевают, какую роль играют они в процессах массопереноса, отложения вещества и за формирование каких минеральных ассоциаций отвечают. Несмотря на то, что водно-силикатным жидкостям или, как их иногда называют, «тяжелым флюидам» уделялось значительное внимание в экспериментальных исследованиях, данные, которые позволили бы ответить на такие вопросы, крайне разрознены и несистематичны. В этой главе будут представлены результаты систематического исследования механизма образования ВСЖ, их физической природы и роли, которую они могут играть в процессах переноса вещества и минералообразования, связанных с кристаллизацией гранитных и пегматитовых расплавов, богатых летучими и флюсующими компонентами.

3.2. Водно-силикатные жидкости в пределах исследуемых составов и постановка задач исследования

Из обзора, приведенного в главе 1, видно, что силикатные жидкости с высоким содержанием воды, имеющие мольное отношение H_2O / SiO_2 близкое к 1, обычно возникают в системах SiO_2-H_2O или силикат-H_2O, при добавлении к ним солей слабых или средних кислот или щелочей. По этой причине для целей настоящей работы были выбраны системы SiO_2-Na_2O-H_2O и гранит-Na_2O-H_2O. Водно-силикатные жидкости можно рассматривать как проявление возможности непрерывной трансформации силикатного расплава в водный флюид. В системах кремнезем-вода и силикат-вода это возможно при исключительно высоких давлениях (Kennedy et al., 1962; Schmidt et al., 2004; Kessel et al., 2005; Buerau, Keppler, 1999). Добавление B, F и особенно щелочных металлов к водонасыщенному гаплогранитному и пегматитовому расплаву меняет геометрию гетерофазовых областей и такая трансформация становится возможной при температурах менее 600 °C и давлениях порядка 1-2 кбар, которые отвечают параметрам кристаллизации водонасыщенных редкометалльных гранитных и пегматитовых магм (Sowerby, Keppler, 2002).

Жидкости и продукты их отвердевания, похожие по составу на полученные в наших экспериментах, были обнаружены при добавлении к системе SiO_2-H_2O щелочей, таких как Na_2O (Morey, Ingerson, 1938; Morey, Hesselgesser, 1952; Mustart, 1972, Кравчук, 1979; Кравчук, Валяшко, 1979), K_2O и Cs_2O (Morey, Fenner, 1917; Румянцев, 1999), Li_2O (Balitsky et al., 2000), а также солей и других соединений – NaF (Котельникова, Котельников, 2002, 2004, 2008, 2011а, 2011б), NaF и H_3BO_3 (Перетяжко и др., 2010в), Na_2CO_3 (Бутузов, Брятов, 1957, Котельникова, Котельников, 2009, Wilkinson et al., 1996), Na_2O и H_3BO_3 (Smirnov et al., 2005), и Na_2SO_4 (Котельникова, Котельников, 2010).

Для целей настоящего исследования, в качестве базовой, была выбрана наиболее хорошо изученная система SiO_2-Na_2O-H_2O. Влияние щелочных металлов, минерализаторов (NaF и NaCl) и глинозема на образование ВСЖ, химический транспорт вещества и минералообразование в ВСЖ изучалось путем добавления этих компонентов по одному к базовой системе. Для изучения совокупного влияния щелочей и глинозема на процессы образования ВСЖ и переноса вещества при кристаллизации редкометалльных гранитов и пегматитообразовании была использована система редкометалльный гранит-вода с добавлением Na_2O ((Li_2O+Na_2O+K_2O)–Al_2O_3–SiO_2–H_2O).

Из всей области возможных составов в системе (Na_2O+K_2O)–Al_2O_3–SiO_2–H_2O, в настоящей работе, мы ограничим свое внимание тетраэдром $Na_2Si_2O_5$ (***Ds***)–$NaAlSi_3O_8$ (***Ab***)–SiO_2–H_2O, с возможной частичной заменой Na на K и Li.

Бинарные системы грани тетраэдра ***Ds***–SiO_2–H_2O : ***Ds***–H_2O (Mustart, 1972; Коротаев, Кравчук, 1985) и SiO_2–H_2O (Kennedy et al, 1962) изучены в широком интервале температур и давлений. Обе системы являются системами 2 (p-Q) типа (Равич, 1974, Валяшко, 1990) с метастабильными областями расслаивания. Исследования внутри треугольника ***Ds***–SiO_2–H_2O при T =350 °C и давлении насыщенного пара (Кравчук, Валяшко, 1979) показали, что в этой системе образуется водно-силикатная жидкость состава SiO_2 – 58-60, Na_2O – 18-20 и H_2O – 22 мас.%, причем содержание этих компонентов в жидкой фазе остается практически неизменным при значительных вариациях валовых составов. Исследования при температуре 600 °C и давлении 0.7 кбар показали, что повышение температуры приводит к снижению содержания воды в водно-силикатной жидкости до 14–15 мас.% (Mustart, 1972). При близких параметрах аналогичное по составу вещество в системе Na_2O-B_2O_3-SiO_2-H_2O представляет собой вязкую глицериноподобную жидкость, превращающуюся в стекло при охлаждении (Smirnov et al, 2005). Продукты отвердевания ВСЖ в этой системе принципиально отличаются от таковых, полученных в пограничной бинарной системе *Ds*–H_2O: последние являются водорастворимыми (Mustart, 1972), тогда как первые представляют собой стекловатое вещество, обладающее свойствами твердых силикатных гелей (Smirnov et al, 2005).

Фазовые превращения при высоких P-T параметрах для составов, соответствующих грани *Ds*–*Ab*–H_2O приведены в (Mustart, 1972; Bailey, Macdonald, 1969). Обширная информация относительно фазовых переходов бинарной системы *Ab*–H_2O обобщена в (Hack et al., 2007). Внутрь тетраэдра *Ds*–*Ab*–SiO_2–H_2O, если принять частичную замену Na на K, попадают результаты исследований (Анфилогов и др., 1972) в системе «гранит-H_2O». Особенностью этой работы является изучение высоководных разрезов тетраэдра. Так в (Анфилогов и др.,1972) при изучении системы «гранит–Na_2SiO_3–H_2O» к гранитной шихте добавлялось десятикратное по массе количество 1–11% раствора метасиликата натрия.

Обобщая результаты этих работ, можно отметить, что добавление щелочи и кремнезема (в виде смеси Na_2O-SiO_2 или в виде мета- и дисиликатов Na) к системе ***Ab***–H_2O приводит к появлению водно-силикатных жидкостей со значительным содержанием H_2O (30–70 мас.% (Анфилогов и др., 1972)). При этом следует отметить, что если в одних работах отмечается сосуществование ВСЖ с силикатным расплавом (содержание H_2O не более 10 мас.%) (Анфилогов и др., 1972; Труфанова, Глюк, 1977), то в других предполагается постепенный

переход от водосодержащего расплава к высоководному раствору-расплаву, который мы рассматриваем как аналог ВСЖ, образование которой возможно до температур, сопоставимых с температурой критической точки чистой воды (Bailey, McDonald, 1969). Такое поведение не является характерным только для систем с альбитом и щелочными силикатами. В работе (Таттл, 1961) приводятся данные по кристаллизации системы $KAlSi_3O_8$–SiO_2–K_2O–H_2O при давлении воды 1 кбар, в которой наблюдается аналогичный переход от водосодержащего расплава $KAlSi_3O_8$ при температурах около 800 °C к высоководному раствор-расплаву, обогащенному силикатом K, устойчивому до температур около 400 °C.

В литературе, посвященной гидротермальным экспериментам с появлением ВСЖ, остается еще достаточно много вопросов, связанных с механизмом их возникновения, внутренним строением и химическими свойствами. Экспериментальные водно-силикатные жидкости рассматриваются либо как специфические «тяжелые» жидкие фазы коллоидной природы (Ганеев, Румянцев, 1971; Перетяжко и др., 2010; Smirnov et al., 2005; Smirnov et al., 2012), либо как силикатный расплав (Анфилогов и др., 1972; Коротаев, Кравчук, 1985), либо как специфическая флюидная фаза (Mustart, 1972). Во всех случаях они сосуществуют с водным раствором (флюидом). Не вдаваясь, в настоящий момент, в конституционную природу ВСЖ, отметим, что для всех трех упомянутых точек зрения остается открытым вопрос, который является одной из задач настоящего исследования – *как происходит образование водно-силикатной жидкости: путем реакционного плавления на границе шихты и флюида или путем гетерогенизации самого водного флюида, пересыщенного SiO_2.*

Сопоставление данных, приводимых в разных работах, показывает, что продукты стеклования водно-силикатных жидкостей часто отличаются по составу и свойствам друг от друга в зависимости от состава системы. Жидкости, образующиеся в экспериментах с широко изученной системой Na_2O–SiO_2–H_2O, по составу должны отличаться от природных. Эти отличия, прежде всего, будут заключаться в наличии в природных системах значительных количеств глинозема, калия, а в некоторых случаях, и редких щелочей (Li, Rb и Cs), что может оказать принципиальное влияние на процесс их образования. В связи с этим, второй задачей настоящего исследования являлось *выяснение влияния последовательного усложнения системы от Na_2O–SiO_2–H_2O до Na_2O–K_2O–Li_2O–Al_2O_3–SiO_2–H_2O на образование водно-силикатной жидкости, сосуществующих с ней кристаллических фаз и свойства ВСЖ.*

Природные водные флюиды, сосуществующие с гранитными и пегматитовыми расплавами, имеют сложный состав. В главе 2 были показаны различные вариации этих составов в системах, формирующих миароловые гранитные пегматиты. Как было показано в

главе 2 важнейшими минерализаторами пегматитовых флюидов можно считать борную кислоту, бораты и хлориды. Хотя, при этом следует понимать, что подчиненную, но, тем не менее, заметную роль могут играть карбонаты, сульфаты и сульфиды (см. также Thomas et al., 2005; Rickers et al., 2006; Борисенко и др., 2012). Наличие фторидов в составе магматогенных флюидов установлено только в единичных случаях (например, Перетяжко, Савина, 2010). Однако анализ минеральных парагенезисов постмагматических образований и внутримиароловой минерализации гранитных пегматитов позволяет считать фториды также одной из важнейших составляющих водных флюидов, производных от гранитной и пегматитовой магм. Выше было экспериментально показано, что добавление даже значительных количеств борной кислоты в систему Na_2O-SiO_2-H_2O не оказывает существенного влияния на процесс формирования ВСЖ. Нет оснований считать, что такое влияние имеет место при добавлении ее в систему NaF-SiO_2-H_2O. В этой связи встает задача *определения влияния таких важнейших минерализаторов природных водных флюидов как NaCl и NaF на образование ВСЖ*.

В работах (Mustart, 1972; Peretyazhko et al., 2004a, Smirnov et al., 2005; Котельникова, Котельников, 2011б) было сделано предположение, что именно водно-силикатные жидкости (тяжелый флюид) являются концентраторами и, в некоторых случаях, транспортерами рудных компонентов. Таким образом, третьей задачей было *выяснение способности ВСЖ концентрировать различные металлы, составляющие основу рудной минерализации, генетически связанной со становлением гранитных и гранитно-пегматитовых систем*.

3.3. Методики гидротермальных экспериментов и анализа их продуктов

3.3.1. Стратегия экспериментов

Принципиально экспериментальные методики не отличались от тех, которые применялись в опытах по изучению системы Na_2O-B_2O_3-SiO_2-H_2O, результаты которых представлены в главе 2. Для решения поставленных экспериментальных задач были избраны несколько различных схем загрузки компонентов и снаряжения ампул (рис. 3.2).

Система Na_2O-SiO_2-H_2O является упрощенной моделью, позволяющей при соответствующих температурах и давлениях исследовать взаимодействие щелочного флюида с магмами и породами кислого и среднего состава. Далее эту систему мы будем называть **базовой**. Влияние глинозема, минерализаторов (NaCl и NaF) исследовалось их последовательным добавлением в виде чистых веществ к базовой системе. Для установления

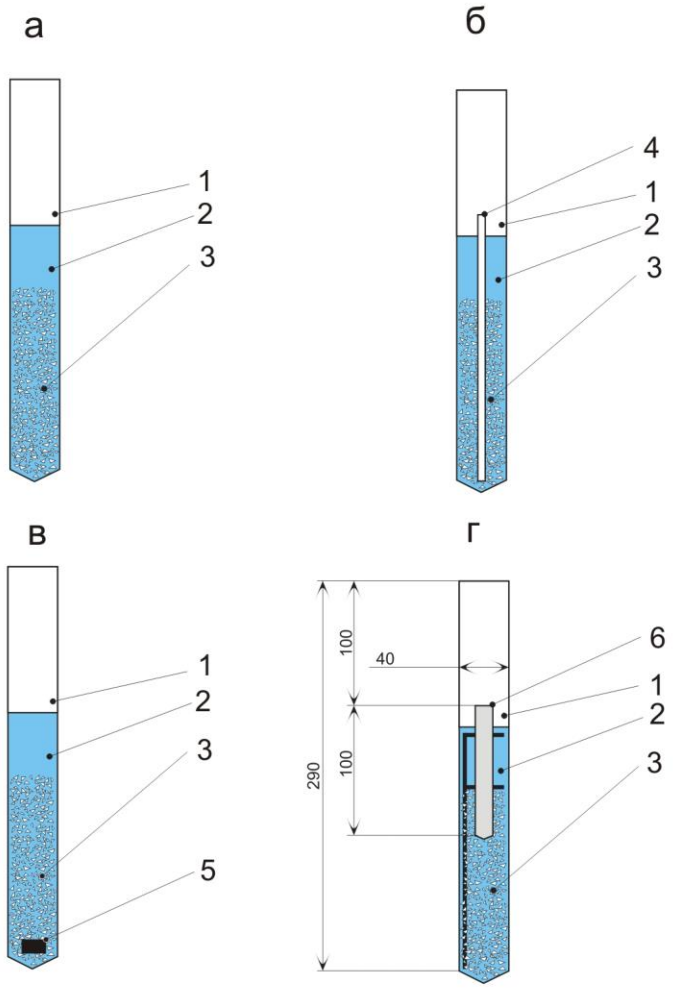


Рис. 3.2. Схема загрузки автоклава: а - загрузка ампулы для опытов по исследованию процессов образования ВСЖ (1 – пустое пространство ампулы; 2 – водный раствор; 3 – шихта (гранит или кварц)); б - загрузка ампулы для изучения процессов образования ВСЖ и образования минералов в них с кварцевым блоком (4); в - загрузка ампулы для изучения растворения и транспорта тантала в ВСЖ с пластинкой металлического тантала (5); г - загрузка и снаряжение ампулы для опытов по изучению образования ВСЖ с ампулой ловушкой (6).

совокупного влияния щелочей (K_2O, Na_2O, Li_2O) и глинозема, входящих в состав редкометалльных гранитов и гранитных пегматитов, на образование и свойства водно-силикатных жидкостей и продуктов их отвердевания использовалась шихта редкометалльного богатого Li гранита (табл. 3.1). Главными задачами всех перечисленных экспериментов было установление валовых составов, при которых устойчиво образуются ВСЖ, механизмов их образования, составов самих ВСЖ и их свойств.

Изучение особенностей накопления и переноса редких элементов изучалось двумя способами. Первый способ заключался в добавлении точечного источника металла, помещаемого на дно ампулы. Для этого были использованы пластинки чистого тантала. Такой способ имеет преимущество перед добавлением вещества в диспергированном или растворенном виде. Он позволяет установить возможность растворения и диффузионного переноса металла в данной среде.

Второй способ заключался в добавлении раствора, содержащего примеси исследуемых металлов. Такой подход удобен для определения характера распределения элементов между ВСЖ и водным раствором. Задачей этих экспериментов было исследование особенностей перераспределения Li, Rb, Sn, W, Mo, Rb и Cs в системе редкометалльный гранит-Na_2O-H_2O с добавлениями NaCl и NaF.

Фазообразование в системе Na_2O-SiO_2-H_2O, а также гранит-Na_2O-SiO_2-H_2O детально исследовано ранее другими авторами в широком диапазоне составов (см. Главу 1 данной работы), по этой причине в этой главе основное внимание было обращено на составы и свойства ВСЖ, образующихся при условиях экспериментов, а не на исследование фазовых равновесий.

3.3.2. Снаряжение экспериментов и методы исследования их продуктов

Для проведения экспериментов в качестве исходных веществ использовались: дистиллированная вода, NaOH, NaCl, NaF и Al_2O_3 – реактивы марки «ХЧ», SiO_2 – порошок дробленых кристаллов синтетического кварца фракции менее 0.25 мм или пластинка 40х3 мм, выпиленная из синтетического кварца параллельно (0001), порошок дробленого сподуменового

Табл. 3.1. Состав сподуменового гранита Алахинского месторождения (мас. %)

мас. %	1	2
SiO_2	74.51	71.34
TiO_2	0.018	0.02
Al_2O_3	15.57	18.46
Fe_2O_3	0.087	0.28
CaO	0.14	0.29
MnO	0.024	0.06
K_2O	2.43	2.07
Na_2O	5.69	7.09
Li_2O	1.25	0.78
П.п.п	0.52	н.о.
Сумма	100.26	100.94
ppm		
Rb	933	750
Cs	149	189
Be	124	72
Nb	64	
Ta	154	
Zn	66	
Mo	0.27	
Sn	2.5	
W	0.95	

Примечания: главные компоненты по данным рентгено-флюоресцентного анализа, Li – атомно-абсорбционный метод, остальные редкие металлы – ICP-MS.

гранита Алахинского месторождения (Горный Алтай) фракции менее 0.25 мм. Состав гранита, приведенный в табл. 3.1, соответствует модальной минеральной ассоциации (мас.%): альбит – 48.14, микроклин – 14.35, сподумен – 13.07, кварц – 23.69; сумма – 99.25.

Все эксперименты проводились в золотых герметичных плавающих (не закрепленных в автоклаве) ампулах объемом 8,5 и 40 мл при температурах 600 и 620 °С. Размер ампулы определялся целями опыта. В тех случаях, когда требовалась быстрая закалка или максимально близкое приближение к равновесию, использовались ампулы малого объема. Тогда, когда необходимо было получить достаточно много вещества для проведения полного комплекса аналитических исследований, использовались большие ампулы.

Ампулы, заполненные перемешанными твердыми компонентами шихты и водными растворами, герметизировались электросваркой и помещались в автоклав из стали 12Х18Н10Т. Температура контролировалась двумя хромель-алюмелевыми термопарами, размещенными в пятке и обтюраторе автоклава. В большинстве опытов в пределах ампулы создавалось

безградиентное температурное поле (градиент менее 3 °С по длине ампулы), что должно было препятствовать возникновению конвекции.

В силу особенностей выбранной экспериментальной методики, давление изменялось вместе с температурой. В экспериментах, где ставились задачи получения ВСЖ и изучения их свойств, свободное пространство ампулы, после заполнения твердыми ингредиентами, и автоклава, после помещения в него ампулы, заполнялись одинаково. Заполнение было таким, чтобы давление при достижении искомой температуры (600 или 620 °С) достигало 1,5 кбар в соответствии с изохорой воды плотностью 0,5 г/см^3. Такой подход обеспечивал равномерный рост давления внутри и снаружи ампулы и препятствовал ее деформированию в процессе эксперимента. Время вывода на температурный режим составляло от 4 до 8 часов. Длительность выдержки при заданной температуре составляла от 2 до 18 дней.

3.3.2.1. Особенности снаряжения экспериментов по исследованию процесса образования ВСЖ в системе Na_2O-SiO_2-H_2O и влияния на него добавления минерализаторов и других петрогенных компонентов

Загрузка ампул для этих опытов отвечает схеме, приведенной на рис. 3.2а. Составы загрузок и распределение твердых продуктов в базовой системе Na_2O-SiO_2-H_2O показаны в таблицах 3.2 и 3.3. Опыты этой серии отличались по режиму охлаждения. Часть опытов завершалась закалкой, а часть охлаждением. Составы загрузок опытов, направленных на установление влияния алюминия и других щелочей на образование ВСЖ показано в таблице 3.4 (опыты 1-4). После изотермической экспозиции этих экспериментов автоклав охлаждался до комнатной температуры в течение 10 часов, аналогично опытам с охлаждением в базовой системе.

Эксперименты с закалкой проводились в автоклаве объемом 20 мл. Изотермическая выдержка составляла 2, 4 и 9 часов. После этого автоклав закаливался на воздухе со скоростью 100 °С/мин в течение первых минут после извлечения его из печи. Такой характер охлаждения позволил проследить процессы, происходящие с исходными веществами в ходе изотермической выдержки, а также характер изменения составов и свойств образующейся ВСЖ.

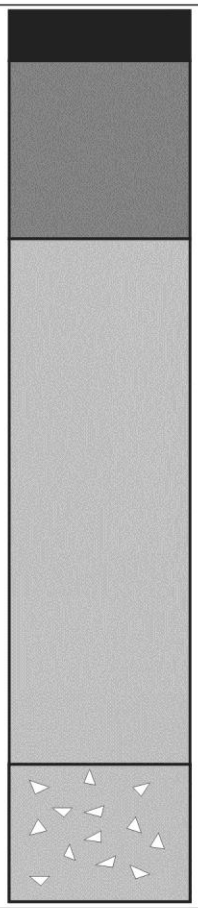
Эксперименты с медленным охлаждением проводились в автоклавах большего объема (250 мл). Изотермическая выдержка составила 18 дней. После этого автоклав остывал до температуры 100 °С в течение 10 часов и извлекался из печи. Такой способ охлаждения позволил проследить характер изменений происходящих с ВСЖ и сосуществующим с ней водным флюидом по мере снижения температуры и давления. Иными словами, эти

Таблица 3.2. Составы исходной загрузки и фазовый состав продуктов экспериментов в системе Na_2O-SiO_2-H_2O с добавлением Ta, NaCl и NaF.

Номер эксп.	Исходная загрузка							Продукты эксперимента		
	Базовая система, г/мас. %			Дополнительные компоненты, г/мас. %			Общая масса, г	Водный раствор*, г	Твердые продук-ты, г	Твердые фазы
	NaOH	SiO_2	H_2O	NaF	NaCl	Ta				
				Эксперименты с закалкой						
2910	0.480 10.5	1.54 33.8	2.00 43.9	0.50 11.0		0.037 0.8	4.56	1.807	2.753	vtp, qtz, Ta, NTS, NaF
2881	0.480 10.5	1.54 33.8	2.00 43.9	0.50 11.0		0.036 0.8	4.56	1.626	2.938	vtp, qtz, Ta, NTS, NaF
2880	0.480 10.5	1.54 33.8	2.00 43.9	0.50 11.0		0.035 0.8	4.56	1.860	2.695	vtp, qtz, NTS, NaF
				Эксперименты с охлаждением						
2202	0.004 0.11	1.54 43.4	2.00 56.40				3.54	1.98	1.56	qtz
2203	0.065 1.80	1.54 42.7	2.00 55.5				3.61	1.98	1.62	qtz
2204	0.109 3.00	1.54 42.2	2.00 54.8				3.65	1.86	1.79	vtp, qtz, ps
2206	0.483 12.0	1.54 38.3	2.00 49.7				4.02	1.96	2.06	vtp, qtz, ps
2399	0.450 11.2	1.54 38.2	2.00 49.7			0.036 0.90	4.03	2.01	2.08	vtp, qtz, NTS, ps
2408	0.480 10.5	1.54 33.8	2.00 43.9	0.50 10.9		0.039 0.9	4.56	1.89	2.60	vtp, qtz, NaF, ps
2405	0.500 10.4	1.54 32.1	2.00 41.7		0.71 14.8	0.042 0.90	4.79	2.54	2.13	vtp, qtz, NTS, ps

Примечание: qtz – кварц, vtp – стекловатые фазы, ps – фарфоровидный кремнезем, NTS – тантало-силикат Na. * - вес водного раствора был вычислен как разница веса ампулы перед вскрытием после эксперимента и суммы весов твердых продуктов и пустой ампулы. Эксперменты с закалкой: 2910 – 2 дня, 2881 – 4 дня and 2880 – 9 дней.

Таблица 3.3 Распределение твердых продуктов эксперимента в столбиках в системе Na_2O-SiO_2-H_2O-NaF-Ta.

		закалка через 2 дня	закалка через 4 дня	закалка через 9 дней	медленное охлаждение через 18 дней
3Ol		отсутствует			фарфоровидн. кремнезем
		белый порошок и редкие стекловатые шарики	стекловатые шарики + скелетные кристаллы NaF	стекловатые шарики+NaF+ qtz	vtpII+qtzII+NaF
		vtpI+NaF	vtpI+NaF	vtpI+NaF	vtpI+qtzII+NaF
		vtpI+NaF+qtz +Ta	vtpI+NaF+qtzI +Ta+NTS	vtpI+NTS	vtpI+qtzI+NTS

эксперименты позволили смоделировать процессы, происходящие с ВСЖ по мере остывания в природных системах.

На исследование процессов формирования ВСЖ системе гранит–SiO_2-Na_2O-H_2O ориентированы опыты 5, 6 и 7 (табл. 3.4). Эти опыты мы рассматриваем вместе, несмотря на некоторые методические различия. Их объединяет наличие в составе исходной шихты гранита (является источником K, Li и Al в системе) и одинаковый способ охлаждения после изотермической выдержки – закалка. Исходный гранит обеднен кварцем по сравнению с гаплогранитом, поэтому в загрузку опытов 6 и 7 добавлялось некоторое количество кварца в виде моноблока (рис. 3.2б).

Для выяснения роли NaF и NaCl на образование ВСЖ в системе с гранитом и в дальнейшем для определения их влияния на способность ВСЖ концентрировать редкие металлы была поставлена серия экспериментов 8–10 (табл. 3.4). Методически они аналогичны

Таблица 3.4. Стартовые составы загрузок ампул и особенности постановки экспериментов в системах Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O и гранит-Na_2O-SiO_2-H_2O.

№ оп.	NaOH, г	Al_2O_3, г	SiO_2, г	гранит, г	NaF, г	NaCl, г	KOH, г	раствор1/ раствор2, г	H_2O, г	Время эксп., сут	Объемы, мл	
											автоклав	ампула***
Образование ВСЖ при добавлении Al и в системе с гранитом												
1**	0.48		1.54						2.00	18	230	8,5
2**	0.48	0.065	1.54						2.00	18	230	8,5
3**	0.52	0.13	1.54						2.00	18	230	8,5
4**	0.50	0.26	1.54						2.00	18	230	8,5
5*	13.75			137.6					144.58	18	560	350
6*	0.50		0.80†	5.08					4.90	16	230	12
7*	0.48		1.90†	5.11					4.72	16	230	12
Способность к концентрированию металлов в системе гранит-Na_2O-SiO_2-H_2O												
8*	0.50		0.80†	5.08				(1) 4.6	0.8	18	220	11
9*	0.49		1.32†	5.11	0.053			(1) 4.5	0.8	18	220	11
10*	0.51		0.58†	5.10		0.076		(1) 4.6	0.8	18	220	11
11*	0.48		1.91†	5.11				(2) 4.4	0.8	18	220	10
12*	0.50		0.87†	5.11	0.054			(2) 4.6	0.8	18	220	11
13*	0.50		0.79†	5.11		0.075		(2) 4.6	0.8	18	230	11
Способность быть средой для роста крупных кристаллов кварца и полевого шпата												
14§	6.0		9.6	64.8					64.8	50	220	155
15§	3.0		9.6	64.8			4.2		64.8	50	230	155

* После опыта автоклав закаливался в воде со скоростью ~ 150°C/мин.

** После опыта автоклав остывал в печи до комнатной температуры в течение 10 часов.

*** Объем ампулы до загрузки и обжимки.

† - SiO_2 загружался в виде кварцевой пластинки.

§ - Длительность опыта 50 суток. Пояснения к режиму охлаждения см. в тексте

Составы растворов 1 и 2 рассмотрены в тексте.

опытам 6 и 7. Кварц добавлялся в виде моноблока (4, рис. 3.2б). Для задания определенных концентраций F и Cl использовались твердые реактивы NaCl и NaF марки о.с.ч.. Их количество рассчитано исходя из растворимости этих солей при параметрах эксперимента. NaOH добавлялся в виде водного раствора. В качестве режима охлаждения была выбрана закалка. После охлаждения ампулы взвешивались для контроля герметичности. Водные растворы отделялись от твердых продуктов и извлекались сразу же после вскрытия ампулы. Количество жидких продуктов рассчитывалось как разница веса между загруженной и пустой ампулой, с вычетом веса сухих твердых продуктов опыта. После отбора жидкие продукты эксперимента подкислялись, чтобы предотвратить гелирование и осаждение растворенного кремнезема.

3.3.2.2. Методы исследования продуктов эксперимента

Диагностика новообразованных твердых продуктов опыта, которые представляли собой компактный столбик, состоящий из смеси рентгеноаморфных, визуально стекловатых, и кристаллических фаз, осуществлялась методами оптической микроскопии на поляризационном микроскопе Olympus BX-51 и сканирующей электронной микроскопии с использованием СЭМ. Рентгенофазовый анализ выполнялся по стандартным методикам (Хайкер, Зевин, 1963) на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 ($Cu_{K\alpha}$-излучение). На электронном микроскопе образцы просматривались и фотографировались в режиме обратно-рассеянных электронов (BSE).

Главные компоненты твердых фаз (стекловатых и кристаллических) определялись волнодисперсионным (WDS) методом рентгеноспектрального микроанализа. Продукты экспериментов в базовой системе исследовались на электронном микрозонде Cameca SX-100 в Университете Тасмании (Хобарт, Австралия). Для анализа выбрано ускоряющее напряжение 15 кВ. Калибровка производилась по хорошо охарактеризованным природным минералам: Mg-оливину (Si), тугтупиту (Cl), апатиту (F), и синтетическому стеклу UTAS-3 (Na). Проблема недоопределения Na при микрозондовом анализе водосодержащего стекловатого вещества (Lineveawer, 1962; Nielsen, Sigurdsson, 1981; Morgan, London, 1996; Morgan, London, 2005) решалась путем применения при его анализе низкого тока зонда (10 нА) и расфокусированного до 40 мкм электронного пучка. Измерение изменения интенсивности линии Kα Na при этих параметрах в течение 30 сек. показало, что она уменьшается не более чем на 1 отн.%. Учет наличия воды, при расчете вклада матричных эффектов в совокупности с предпринятыми мерами по предотвращению потери натрия, позволил оценить содержание воды как разницу между суммой анализа и 100%.

Для контроля данных микроанализа фрагменты стекловатых продуктов, не содержащие кристаллических фаз, были проанализированы методами мокрой химии. Анализы выполнены в лабораториях Аналитического центра Института геологии и минералогии СО РАН в городе Новосибирске Козьменко О. А. Образец сплавлялся с 1,25 г метабората лития и растворялся в 2,5% растворе азотной кислоты. Si определялся спектрофотометрически по полосе поглощения кремний гетерополимолибдатного синего комплекса (Foner, Gal, 1981), а фтор по поглощению Th-арсеназо (III) комплекса (Jeffrey, 1970). Na определялся методом нейтронно-активационного анализа на спектрометре Perkin Elmer 400.

Измерение содержаний Si и Na в водных растворах производилось непосредственно после их извлечения также с использованием методов мокрой химии, приведенных выше. Аликвоты жидкостей разбавлялись для определения элементов с высокими концентрациями.

Для исследования твердых и жидких продуктов экспериментов с добавлением глинозема и шихты редкометалльного гранита были применены те же методические подходы, что и при изучении базовой системы, однако сами методы были несколько модифицированы для анализа более сложных по составу материалов. Определение фазового состава производилось методами электронной и оптической микроскопии, а также рентгенофазового анализа.

Определение валового химического состава исходной шихты и продуктов эксперимента, включая составы водных растворов, производилось на атомно-эмиссионном спектрометре IRIS Advantage фирмы ThermoJarrell Intertechs Corporation (США). Расчет концентраций проводился с помощью внешней градуировки и с применением внутреннего стандарта. Процедура определения приводится в (Шацкий и др., 2006), а анализы выполнены О. А. Козьменко (ИГМ СО РАН, Новосибирск).

Для исследования состава кристаллических и стекловатых продуктов, в отличие от серии опытов в базовой системе, был использован энергодисперсионный (EDS) метод рентгеноспектрального анализа на сканирующем электронном микроскопе с источником на основе полевой эмиссии TESCAN MIRA-3 LMU. Применение EDS позволяет минимизировать недоопределение натрия в водосодержащих аморфных силикатах, так как анализ можно проводить при низких токах зонда. Несмотря на низкий ток, диаметр сфокусированного зонда около 10 нм обеспечивает достаточно высокую его плотность для определения относительно низких концентраций элементов (около 0,1 мас.%). Для минимизации воздействия электронного пучка на анализируемый препарат было применено сканирование по площади, чтобы время воздействия на конкретную точку было минимальным. Методика анализа

разрабатывалась и применялась совместно с к.г.-м.н. Н. С. Кармановым (ИГМ СО РАН, Новосибирск).

Для кристаллических фаз использовалось ускоряющее напряжение 20 кВ, для стекловатых – 15 кВ. Ток зонда составлял 1 нА. Для количественного анализа стекловатых продуктов при этих параметрах сканировались несколько (1–5) находящихся рядом площадок размером не менее 10×10 мкм. Результаты измерения усреднялись. Корректность определения Na контролировалась съемкой искусственных стекол гранитного состава, полученных с добавлением 2–5 мас.% воды (стекла предоставлены В. П. Чупиным). Калибровка производилась по хорошо охарактеризованным искусственным оксидам и природному альбиту. Для контроля стабильности тока источника измерялась интенсивность линии Kα Co. Для контроля правильности анализа измерялся состав природного чистого альбита, смонтированный в одной шашке с изучаемыми образцами.

Содержание Li_2O определялось в стекловатых продуктах методом вторично-ионной масс-спектрометрии на ионном микрозонде CAMECA ims-4f в Ярославском филиале ФТИАН РАН (г. Ярославль) по методике, аналогичной той, которая описана для стекловатых продуктов экспериментов в системе Na_2O–B_2O_3–SiO_2–H_2O (см. гл. 2). Анализы выполнены С. Симакиным (ЯФ ФТИАН РАН, г. Ярославль).

Для полных анализов стекол, выполненных комплексом микроаналитических методик, содержание H_2O рассчитывалось по недостатку суммы для систем без Li и по измеренному методом рентгеноспектрального анализа содержанию кислорода для систем, содержащих Li. Правильными считались анализы, в которых при удовлетворительном воспроизведении стандартов, сумма анализируемых компонентов составляла 98–101 мас.%.

Для определения содержания воды в стеклообразных продуктах был также использован термогравиметрический метод. Измерения производились на термовесах TG-209 Netzsch аналогично исследованию стекловатых продуктов экспериментов в системе Na_2O – B_2O_3–SiO_2–H_2O (см. гл. 2). В отличие от них для TG-экспериментов использовались образцы разной массы (от 7,5 до 28,0 мг) и разной фракции (от одного куска размером около 5 мм до порошка фракции ~0.5 мм). Скорости нагрева составляли 12, 15 и 20 °С/мин. Порошок для измерений готовился растиранием куска образца в агатовой ступке со спиртом и помещался для эксперимента в алюминиевые или золотые тигли. Результаты измерений образца корректировались на результаты измерений пустого тигля. Анализы выполнены к.г.-м.н. В. А. Дребущаком (ИГМ СО РАН, НГУ, г. Новосибирск).

3.3.2.3. Особенности снаряжения экспериментов по исследованию характера распределения различных элементов между ВСЖ и водным флюидом и анализа их продуктов

Схема загрузки опытов с точечных источником металла показана на рис. 3.2в. Эти опыты проводились в системе Na_2O-SiO_2-H_2O с добавлением NaCl и NaF в двух режимах: с закалкой и медленным охлаждением в течение 10 часов до комнатной температуры. Опыты с закалкой проводились в системе с танталом и NaF, в то время как эксперименты с медленным охлаждением проводились с добавлением NaF, NaCl, Ta.

Для выяснения концентрирующей способности ВСЖ в отношении выбранных редких металлов и Zn в системе гранит-Na_2O-SiO_2-H_2O были проведены две серии опытов (табл. 3.4). Первая серия (опыты 8–10) была направлена на выяснение того какие металлы и в каких количествах экстрагируются водным раствором из гранита и какие перераспределяются в ВСЖ. Для этих опытов готовился водный раствор NaOH, который обеспечивал около 0,5 г щелочи на валовый состав эксперимента (раствор 1). Во второй серии (опыты 11–13) в этот раствор были добавлены оксиды и хлориды исследуемых металлов (раствор 2) так, чтобы общее содержание NaOH сохранилось аналогичным опытам 8–10. Металлы добавлялись в виде специально приготовленных растворов, стабильных при комнатной температуре. Примерно 35 мг Sn и Zn растворялись в 5 мл HCl и осаждались в виде гидроокисей, которые затем растворялись в 25 мл водного 12 г/л раствора NaOH. Затем растворы объединялись, и в получившийся раствор добавлялись WO_3, MoO_3, RbCl и CsCl (40-53 мг для разных металлов). Общий объем раствора доводился до 55 мл. В результате заполняющий ампулу раствор содержал 200–500 ppm различных металлов. Количество добавляемого раствора выбиралось таким образом, чтобы обеспечить на вал около 100 ppm соответствующего металла. Аналогично предыдущим сериям опытов, влияние минерализаторов на характер распределения металлов между ВСЖ и водным флюидом определялось добавлением NaCl и NaF.

3.3.2.4. Методы исследования продуктов экспериментов

Для анализа растворов на содержание Li, Rb, K и Cs использовался метод атомной адсорбции. Остальные металлы анализировались методом ICP-MS. Концентрации F и Cl определялись спектрофотометрически по поглощению Th-арсеназо (III) комплекса (Jeffrey, 1970), а Na – методом нейтронно-активационного анализа на спектрометре Perkin Elmer 400.

Состав главных компонентов стекловатых фаз экспериментов анализировался методом EDS рентгеноспектрального микроанализа в соответствии с принципами, изложенными выше для анализа стекловатых продуктов экспериментов с гранитной шихтой. Содержания Li и

других металлов, добавлявшихся в опыты, были определены методом масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы с лазерной абляцией (LA-ICP-MS). Анализ проводился на спектрометре Element 2 фирмы Thermo Scientific, укомплектованном приставкой лазерной абляции UP 213 фирмы New Wave. Анализ проводился в ИГМ СО РАН. Для анализа выбирался участок без кристаллических фаз, и сигнал набирался сканированием лазерным пучком по профилю или площади. Калибровка масс производилась по стандарту NIST 612. В качестве внутреннего стандарта использовалась концентрация Al, определенная методом рентгеноспектрального анализа. Для проверки правильности использовалось сопоставление содержаний Na, полученных методами LA-ICP-MS и рентгеноспектрального анализа. Сходимость определения Na методами EDS и LA-ICP-MS составила в среднем ±20 отн.%.

Содержание воды рассчитывалось по количеству кислорода, определенному методом рентгеноспектрального анализа.

3.4. Описание результатов экспериментов

3.4.1. Система Na_2O-SiO_2-H_2O и исследование добавления NaF, NaCl и Al_2O_3 на процессы образования ВСЖ

3.4.1.1. Результаты экспериментов в системе Na_2O-SiO_2-H_2O с добавлением NaF, NaCl

Ампулы после эксперимента содержали водный раствор и компактную смесь стекловатых и кристаллических продуктов, характер распределения твердых фаз в которых показан в таблице 3.3.

Кристаллические продукты опытов.

Эксперименты с закалкой. Кварц присутствует во всех продуктах закалочных экспериментов и относится к двум морфологическим типам. Первый тип зерен (qtzI) расположен в нижней части столбиков и представляет собой кварц шихты, испытавший частичную регенерацию в ходе эксперимента (рис 3.3а). Количество этого кварца уменьшается по мере увеличения времени экспозиции при высокой температуре. Он исчезает в продуктах 9 дневного опыта. Хорошо заметно, что уменьшение количества кварца шихты согласуется с увеличением количества новообразованных стекловатых продуктов. Поэтому высота столбиков во всех опытах остается примерно одинаковой. Зерна кварца первого типа иногда содержат включения среды, в которой происходила регенерация. Среди них установлены 2 типа включений: включения, содержащие при комнатной температуре стекловатую фазу и газовый

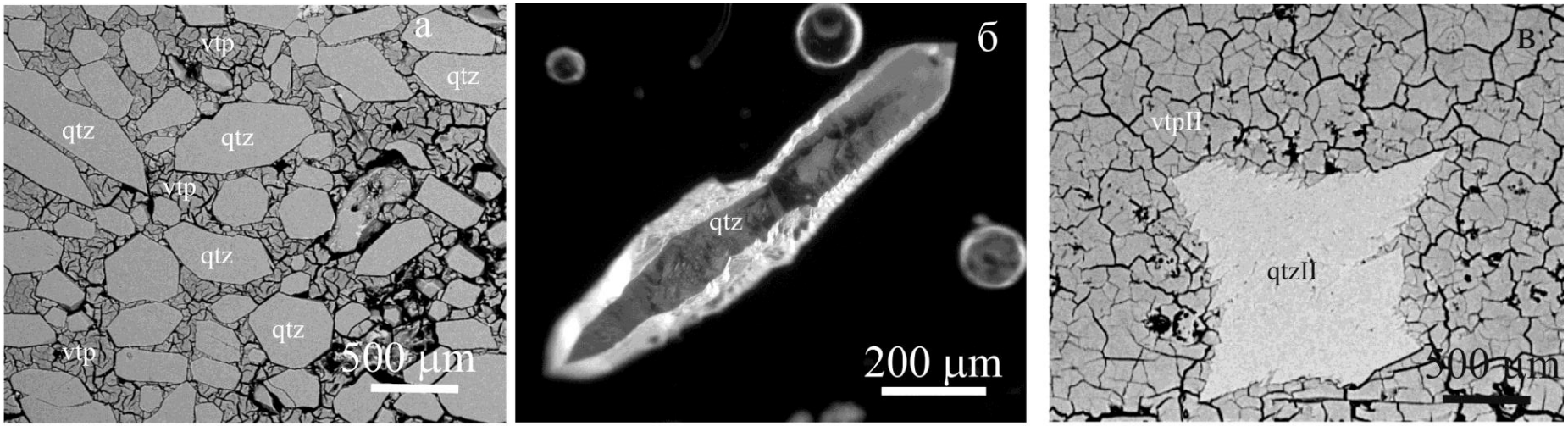


Рис. 3.3. Кристаллы кварца из экспериментов по исследованию образования водно-силикатных жидкостей: а - кварц 1 типа, образующийся в закалочных экспериментах и опытах с охлаждением и представляющий собой частично регенерированные зерна шихты; б - кварц 2 типа, образующийся только в закалочных экспериментах, в - кварц 2 типа из стекловатой фазы vtp II экспериментов с охлаждением, обладающий скелетной морфологией.

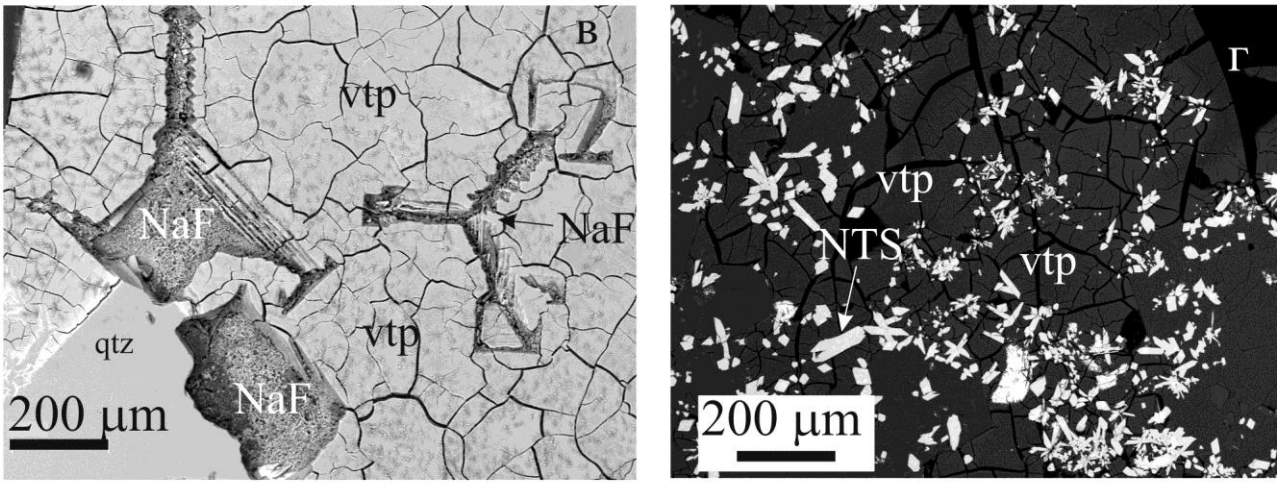


Рис. 3.4. Кристаллы NaF(а) и водного тантало-силиката Na (б) из экспериментов в системе Na_2O-SiO_2-H_2O. а - скелетные кристаллы NaF, нарастающие на кристалл кварца 1 типа (эксперимент с закалкой), б - мелкие кристаллы водного тантало-силиката Na (NTS) в стекловатой фазе vtpI из эксперимента с закалкой.

п

узырек, и включения, содержащие при комнатной температуре жидкость и газовый пузырек. Аналогичные, но более обильные включения были обнаружены в таком же кварце опытов с медленным охлаждением и будут описаны ниже.

Второй тип кристаллов кварца имеет призматическую морфологию, типичную для низкотемпературного кварца, образующегося в природных гидротермальных процессах (рис. 3.3б). В экспериментах с закалкой такие кристаллы были обнаружены только на поверхности столбиков в 9 дневном опыте, где они ассоциировали с несцементированными стекловатыми шариками.

Кристаллы NaF присутствуют в столбиках как в виде частично регенерированных зерен шихты, так и в виде скелетных кристаллов, включенный в стекловатое вещество (рис. 3.4а). Количество частично регенерированных кристаллов шихты уменьшается по мере увеличения времени изотермической экспозиции. В этом же направлении увеличивается число мелких скелетных кристаллов. В продуктах 9 дневного опыта NaF был обнаружен на поверхности столбика вместе со стекловатыми шариками и призматическими кристаллами кварца второго типа.

Эксперименты с охлаждением. В экспериментах, проведенных в базовой системе, единственной кристаллической фазой был кварц, представленный тремя морфологическими типами. К первому типу, аналогично экспериментам с закалкой, отнесены частично или полностью регенерированные кристаллы кварца шихты (рис. 3.3а), расположенные в нижних частях столбиков. Количество этих кристаллов было больше, чем в экспериментах с закалкой.

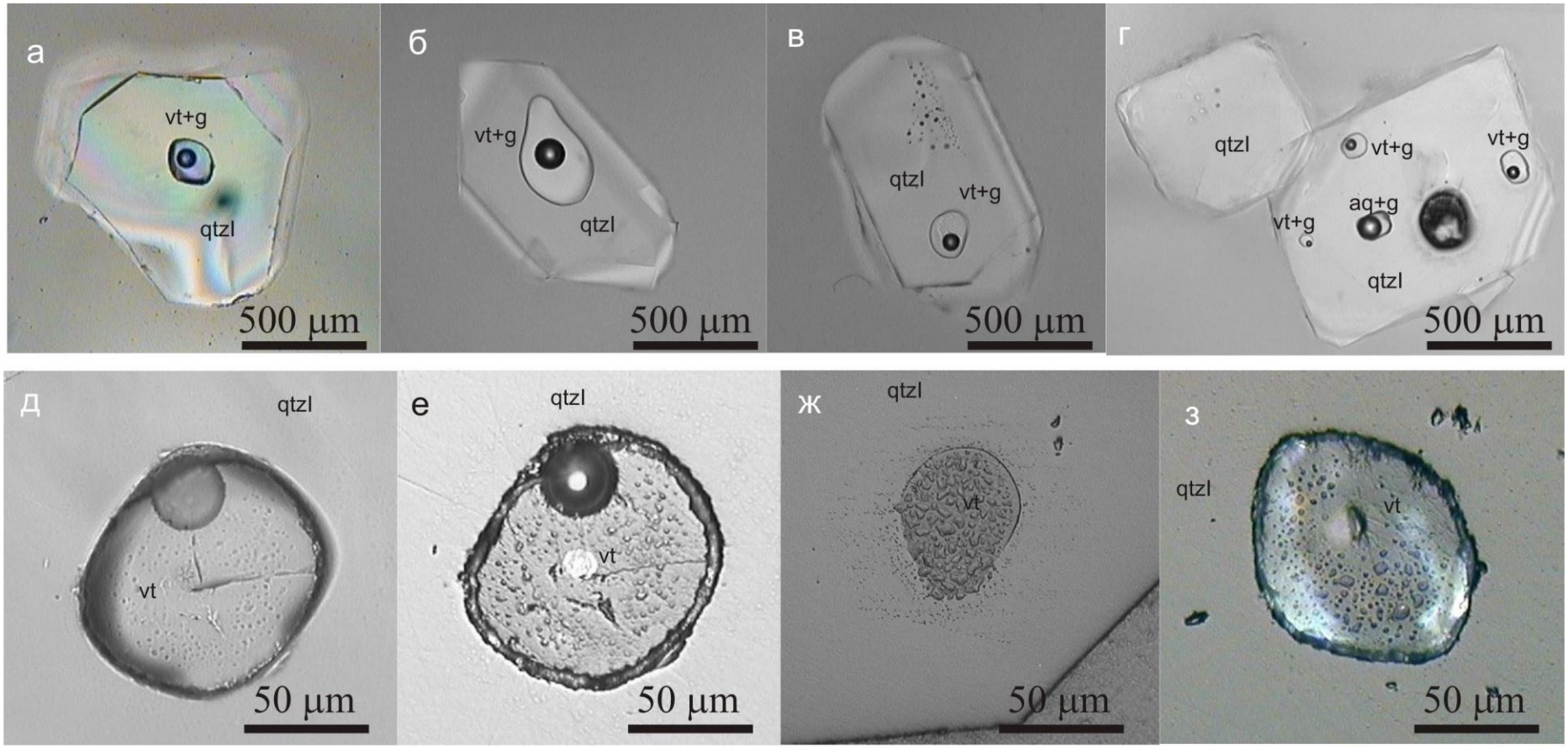


Рис. 3.5. Включения минералообразующих сред в кварце 1 типа из экспериментов с охлаждением в проходящем (а-г) и отраженном (д-з) свете. а - в - включения водно-силикатных жидкостей, содержащие при комнатной температуре стекло (vt) и пузырек (g); г - кристалл кварца, содержащий сингенетичные включения водно-силикатной жидкости (vt+g) и водного флюида. Флюидные включения состоят из водного раствора (aq) и пузырька (g). В отраженном свете на поверхности стекловатой фазы отчетливо наблюдается “испарина”.

На рис. 3.5 представлены кристаллы кварца первого типа из экспериментов с исходным низким содержанием щелочи (<3 мас.% NaOH), содержащие включения среды кристаллизации. Часто мелкие кристаллы содержат одно или несколько достаточно крупных включений (рис. 3.5а-в), что подтверждает их захват в процессе роста (Реддер, 1984). При комнатной температуре эти включения содержат стекловатую фазу и газовый пузырек (рис. 3.5д-з). Нам не удалось обнаружить ни одного кристалла кварца первого типа, который содержал бы одновременно стекло, жидкость и газ. В то же время кристаллы, содержащие два типа включений: стекло + газ и жидкость + газ (рис. 3.5г), - встречаются довольно часто.

Второй тип кристаллов кварца имеет изометричный облик. Эти кристаллы нарастают на стенки ампулы или включены в стекловатые продукты опытов (рис. 3.3в). Вероятнее всего, они огранены бипирамидой или ромбоэдром. В отличие от кварца первого типа эти кристаллы встречены в стекловатом веществе средних и верхних частей столбиков.

На поверхности столбиков обнаружены призматические кристаллы кварца, аналогичные кварцу второго типа из опытов с закалкой (рис. 3.3б). Кристаллы кварца второго и третьего типов из экспериментов с медленным охлаждением не содержат включений среды кристаллизации.

Добавление NaCl не приводит к образованию принципиально новых фаз. В столбиках установлены кристаллы первого и второго типов, но на поверхности отсутствует призматический кварц. В экспериментах с добавлением NaF, аналогично опытам с закалкой, образовались скелетные кристаллы фторида натрия, включенные в стекловатые продукты экспериментов в средней части столбика. Частично регенерированных зерен NaF не обнаружено.

Стекловатые продукты экспериментов.

Эксперименты с закалкой. Столбики твердых продуктов экспериментов, которые завершались закалкой, состоят, главным образом, из стекловатого вещества. Высота столбиков составляет 10-12 мм, а их нижние части повторяют сферическую форму этой части ампулы (рис. 3.6а и б). Отчетливо выраженной зональности нет. Однако верхние (2-3 мм) части столбиков, полученных в 2 и 4 дневных опытах, непосредственно после извлечения имели резиноподобную консистенцию и были мягче, чем остальное вещество. Столбик 9 дневного опыта был однородно твердым. Кроме этого, в верхних частях столбиков 4 и 9 дневных опытов присутствуют крупные поры неправильной формы. Мягкие части столбиков через несколько дней экспозиции на воздухе отвердевают, несколько уменьшаясь в объеме. Тонкий слой, по

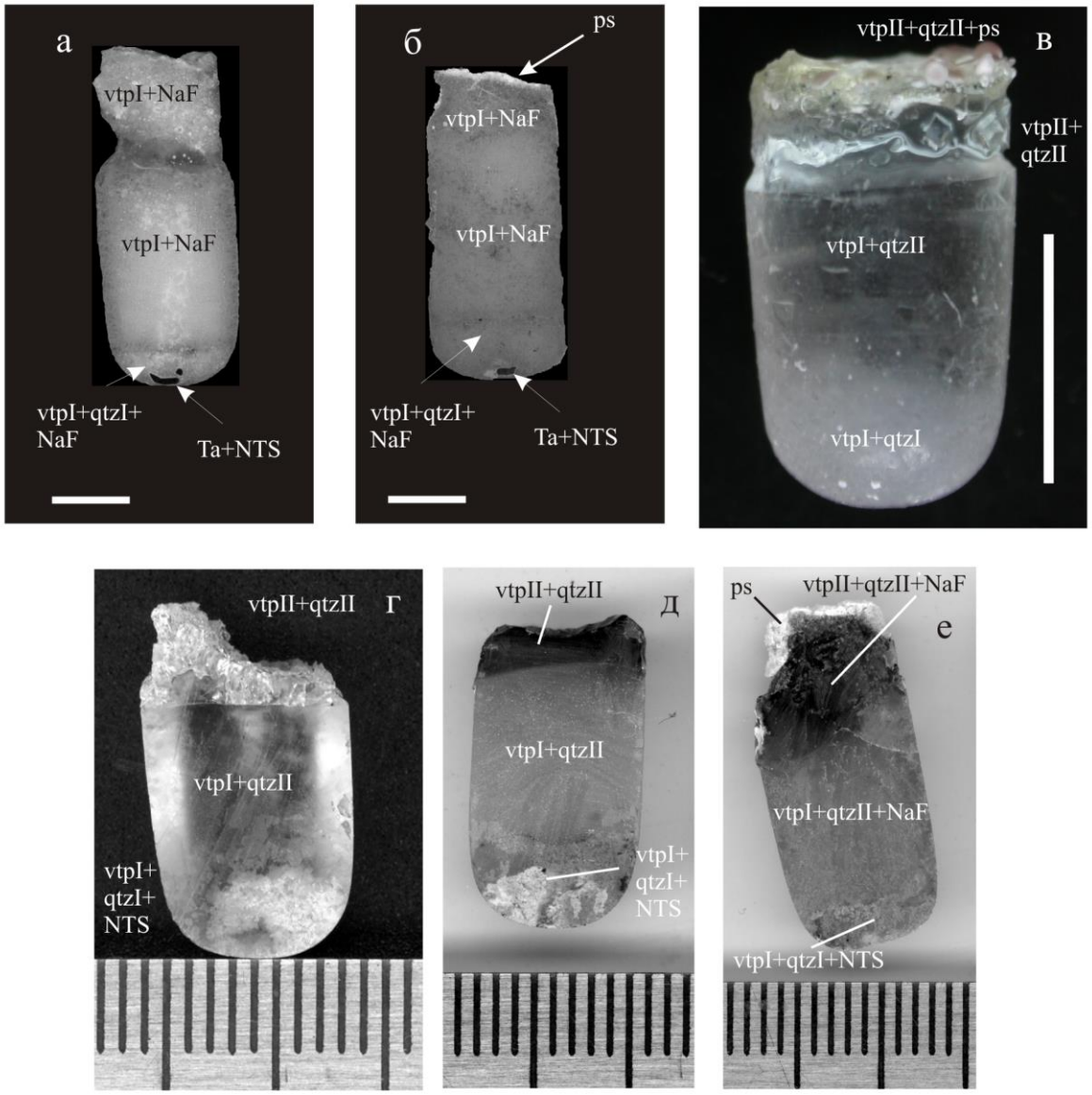


Рис. 3.6. Столбики твердых продуктов из экспериментов по исследованию образования водно-силикатных жидкостей в системе Na_2O-SiO_2-H_2O. а - столбик из эксперимента с добавлением NaF и Ta и закалкой через 4 дня; б - столбик из эксперимента с добавлением NaF и Ta и закалкой через 2 дня; в-е - столбики из экспериментов с охлаждением, в - в базовой системе; г - столбик из эксперимента с добавлением Ta; д - столбик из эксперимента с добавлением NaCl и Ta; е - столбик из эксперимента с добавлением NaF и Ta. vtpI - продукты отвердевания ВСЖ, образовавшиеся на стадии изотермической выдержки; vtpII - продукты отвердевания ВСЖ, образовавшиеся на стадии охлаждения; qtzI - регенерированные зерна кварца шихты; qtzII - кристаллы новообразованного кварца 2 типа из экспериментов с охлаждением; NaF - кристаллы NaF; NTS - кристаллы танталосиликата Na.

внешнему виду похожий на фарфор, покрывает верх столбика, полученного после 2 дневного опыта (рис. 3.6б), в то время как верх столбиков 4 и 9 дневных опытов содержит слой несцементированных стекловатых шариков, размер и количество которых больше в более длительном опыте.

Эксперименты с охлаждением. Стекловатые фазы были обнаружены во всех экспериментах в базовой системе, где содержание NaOH было более 1,8 мас.%. (табл. 3.2, опыты 2204-2206). В опытах с относительно низким содержанием NaOH (1,8-3,0 мас.%) стекловатые продукты заполняют интерстиции между регенерированными зернами кварца шихты. При высоких исходных содержаниях щелочи (~12 мас.% NaOH), они формируют столбики, аналогичные полученным в экспериментах с закалкой (рис. 3.6в-е). Столбики экспериментов с охлаждением имеют отчетливое двухзонное строение с резкой границей между зонами. В нижней части столбика стекловатые продукты (vtpI) непосредственно после опыта находились в твердом состоянии, в то время как в верхней (vtpII) имели резиноподобную консистенцию. Через несколько дней на воздухе последние уменьшились в объеме и стали похожими по свойствам на стекловатую фазу из нижней части, так же как в продуктах закалки 4 и 2 дневных опытов.

Слой шариков непрозрачного фарфоровидного материала, по данным рентгеноспектрального микроанализа состоящего более чем на 80-90 мас.% из SiO_2 (далее по тексту мы будем называть его фарфоровидным кремнеземом, ps, рис. 3.6в и е), аналогичного наблюдавшемуся на поверхности столбика из 2 дневного эксперимента с закалкой, был обнаружен на всех столбиках. Добавление NaF и NaCl не оказало заметного влияния на количество и внешний вид vtpI и vtpII (рис. 3.6д-е).

Состав и свойства стекловатых продуктов.

Стекловатые продукты экспериментов с закалкой. Составы стекловатых фаз столбиков закалочных экспериментов, которые в среднем содержат 15,2 мас.% Na_2O и 67.9 мас.% SiO_2 (табл. 3.5), близки к составам стекловатых фаз экспериментов с медленным охлаждением. Низкие суммы (около 83 мас.%) объясняются присутствием значительного количества H_2O (17±2 мас.%). Эта оценка подтверждается величинами потерь при прокаливании 18 мас.% (±1 отн.%), которые были получены на небольших (0,5 г) кусочках, не содержащих включений других твердых фаз, которые можно было отобрать из нескольких столбиков. Эти составы хорошо согласуются с данными (Mustart, 1972), где содержание воды в силикатной жидкости при 600 °С и 0,7 кбар составило ~14-15 мас.%. Концентрации главных компонентов варьируют по высоте столбика в пределах 4-10 отн.%. Содержания фтора (0,26–0,83 отн.%) варьируют в

Таблица 3.5. Усредненные составы стекловатых фаз из экспериментов в системе Na_2O-SiO_2-H_2O с добавлением Ta, NaF и NaCl мас. %

Номер эксп.	Na_2O	SiO_2	F	Cl	Ta_2O_5	Сумма	H_2O, выч	мольное SiO_2/H_2O
стекловатые фазы экспериментов с закалкой								
2880	16,16	65,33	0,48		0,68	82,65	17	1,2
2881	14,57	67,39	0,83		0,02	82,60	17	1,2
2910	16,14	65,70	0,26		0,02	82,11	18	1,1
стекловатые фазы экспериментов с охлаждением								
2204	15,34	68,27				83,61	16	1,2
2204-вк	10,9	73,83				87,96	12	1,85
2206	14,80	70,12				84,92	15	1,4
2399	14,50	68,60			0,18	83,28	17	1,2
2405	16,17	68,44		0,47	0,61	85,69	14	1,4
2408	14,06	69,22	0,17		1,31	84,76	15	1,4

Примечание: H_2O выч. – содержание воды определенное по разнице между аналитической суммой и 100 %.

большей степени (около 30 отн.%) и проявляют тенденцию к увеличению по мере увеличения времени изотермической экспозиции.

Эксперименты с охлаждением. Содержания главных компонентов в стекловатых фазах (vtpI и vtpII) экспериментов, проведенных в базовой системе (табл. 3.5, опыты 2204, 2206, 2399), отличаются относительным постоянством (14,9 мас.% Na_2O и 69 мас.% SiO_2), несмотря на существенные вариации их в исходном составе экспериментов. Низкие суммы анализов соответствуют содержаниям воды ~16 мас.%. Стекловатые фазы опыта с добавлением NaCl отличаются небольшим, но заметным содержанием Cl (0,17 мас.%). Добавление NaF привело к появлению также заметной концентрации F (0,47 мас.%)(табл. 3.5). Обращает на себя внимание то, что содержание фтора почти в два раза ниже, чем в закалочных экспериментах.

Составы включений в кварце первого типа отличаются от состава стекловатых фаз, в которых они росли, более низким содержанием Na_2O и H_2O и более высокими концентрациями SiO_2 (табл. 3.5, 2204-вк). Столь существенное отклонение трудно объяснить различиями составов ВСЖ на момент захвата включений и после экспериментов. На фотографиях полированной поверхности включений (рис. 3.5д-з) непосредственно перед анализом видны капельки жидкости, образующие плотный слой «испарину» на самом включении и на прилегающих частях минерала-хозяина. Эти капельки представляют собой влагу, выделяющуюся из стекловатого вещества включений, на воздухе. Вероятно, с этой влагой выделяется часть Na, что подтверждается результатами проверки ионообменных свойств стекловатых продуктов, о которых речь пойдет далее. В отличие от фрагментов столбиков, включения невозможно приполировать перед анализом, чтобы экспонировать менее обезвоженную часть. Поэтому в анализах включений мы фиксируем меньшее содержание воды и щелочи, и более высокие концентрации кремнезема, который не обладает такой мобильностью. Учитывая возможные потери за счет испарения, можно считать, что составы включений в целом отвечают составу стекловатых продуктов опытов.

Помимо макроскопически наблюдаемой зональности в столбиках отмечены существенные градиенты концентраций. В экспериментах с добавлением NaCl концентрации SiO_2 снижаются по направлению к нижней части столбика, в то время как добавление NaF не приводит к сколько-нибудь значимым последствиям (рис. 3.7). Концентрации других компонентов не проявляют закономерности в вариациях, что показано на рис. 3.7б на примере Na_2O.

Физические свойства стекловатых фаз.

Одним из самых заметных отличительных свойств всех стекловатых фаз, полученных в экспериментах с закалкой и охлаждением, является способность к ионному обмену. Небольшой фрагмент стекловатого вещества помещался в дистиллированную воду при комнатной температуре, и раствор менялся один раз в неделю. При каждой смене измерялась pH раствора. Аналогично стекловатой фазой, полученной в системе Na_2O-B_2O_3-SiO_2-H_2O при температуре 520 °C и 1,5 кбар (Smirnov et al., 2005), в течение нескольких месяцев pH снизился от 11 до 7. Как было показано в главе 2, изменение pH связано, главным образом, с выщелачиванием Na. Подобный опыт был проведен со стеклообразными продуктами эксперимента, полученными в системе гранит-Na_2O-SiO_2-H_2O. Было установлено, что и эти продукты обмениваются с водой Na и Li, как об этом будет сказано далее. Таким образом, стеклообразные продукты экспериментов, полученные в различных условиях и при различных исходных составах, обладают сходными способностями к ионному обмену даже при низких температурах.

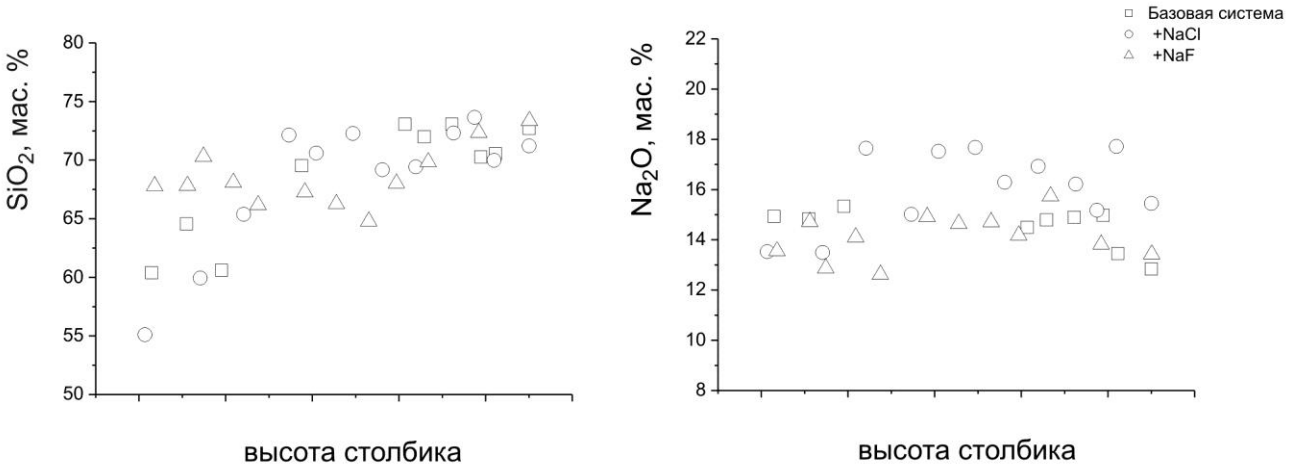


Рис. 3.7. Вариации содержаний главных компонентов в стекловатых продуктах экспериментов по высоте столбиков.

Другим отличительным свойством стекловатых продуктов является способность к регидратации. Появление капелек жидкости на поверхности включений или стекловатых продуктов опытов однозначно свидетельствуют о том, что стекловатые фазы обезвоживаются без нагревания в комнатных условиях. На фотографии включения (рис. 3.5д) заметно, что частично обезвоженное включение содержит трещины в центральной части, которых нет во включениях, невыведенных на поверхность. Это может быть свидетельством уменьшения объема при дегидратации. Сама по себе дегидратация на воздухе и связанное с ней сжатие

(усыхание) позволяет сделать вывод, что захваченная в виде включений фаза, равно как и стекловатые фазы столбиков, имеют рыхлое, пористое строение. Очевидно, что регидратация возможна в только том случае, если вещество обладает такой структурой, которая не изменяется принципиально после удаления из нее воды.

Стекловатые продукты столбиков очень быстро разбиваются сетью трещин, которую можно видеть на фотографиях (рис. 3.3 и 3.4). Эта полигональная сеть, похожа на сеть трещин в усыхающих гелях. В течение года после эксперимента стекловатые продукты превращаются в белый порошкообразный рентгеноаморфный материал. Следует отметить, что продукты безглиноземного опыта перешли в порошкообразное состояние быстрее, чем продукты опытов в системах с Al_2O_3.

Для проверки возможности к регидратации образцы стекловатых фаз из всех экспериментов, где была возможность вырезать блок объемом около 1 $см^3$, были выдержаны на воздухе до появления признаков дегидратации. К таким признакам относятся: потеря прозрачности образов (помутнение) и появление трещин. Помутневшие блоки были помещены в дистиллированную воду на 1-2 недели, после чего к ним вернулась прозрачность или они стали просвечивать. Позднее было замечено, что способность к регидратации зависит от состава стекловатых продуктов и снижается по мере усложнения состава системы.

3.4.1.2. Результаты экспериментов в системе Na_2O-SiO_2-H_2O с добавлением Al_2O_3

Составы и свойства стекловатых фаз.

Столбик твердых продуктов, представленный на рис. 3.8а, состоит из двух частей, аналогично опытам с охлаждением в базовой системе. Нижняя часть сложена, в основном, стекловатой фазой (vtpI). Верхняя часть (vtpII), также как и в опытах без добавления Al, находилась в резиноподобном состоянии и в течение нескольких часов твердела на воздухе, превращаясь в белый рентгеноаморфный агрегат, легко разрушаемый до порошка. Этот процесс происходит с уменьшением объема, по визуальным оценкам, до половины от исходного, в результате чего vtpII теряет около 25% от исходной массы. Изменение объема и потерю массы можно объяснить потерей большей части содержащейся в vtpII воды.

Массовое отношение vtpI/vtpII для этих опытов не определялось, однако по визуальным оценкам, можно заключить, что количество vtpI многократно превосходит количество vtpII.

Непосредственно после эксперимента vtpI представляет собой прозрачную, бесцветную, оптически изотропную массу. В течение длительного времени нахождения в воздушной

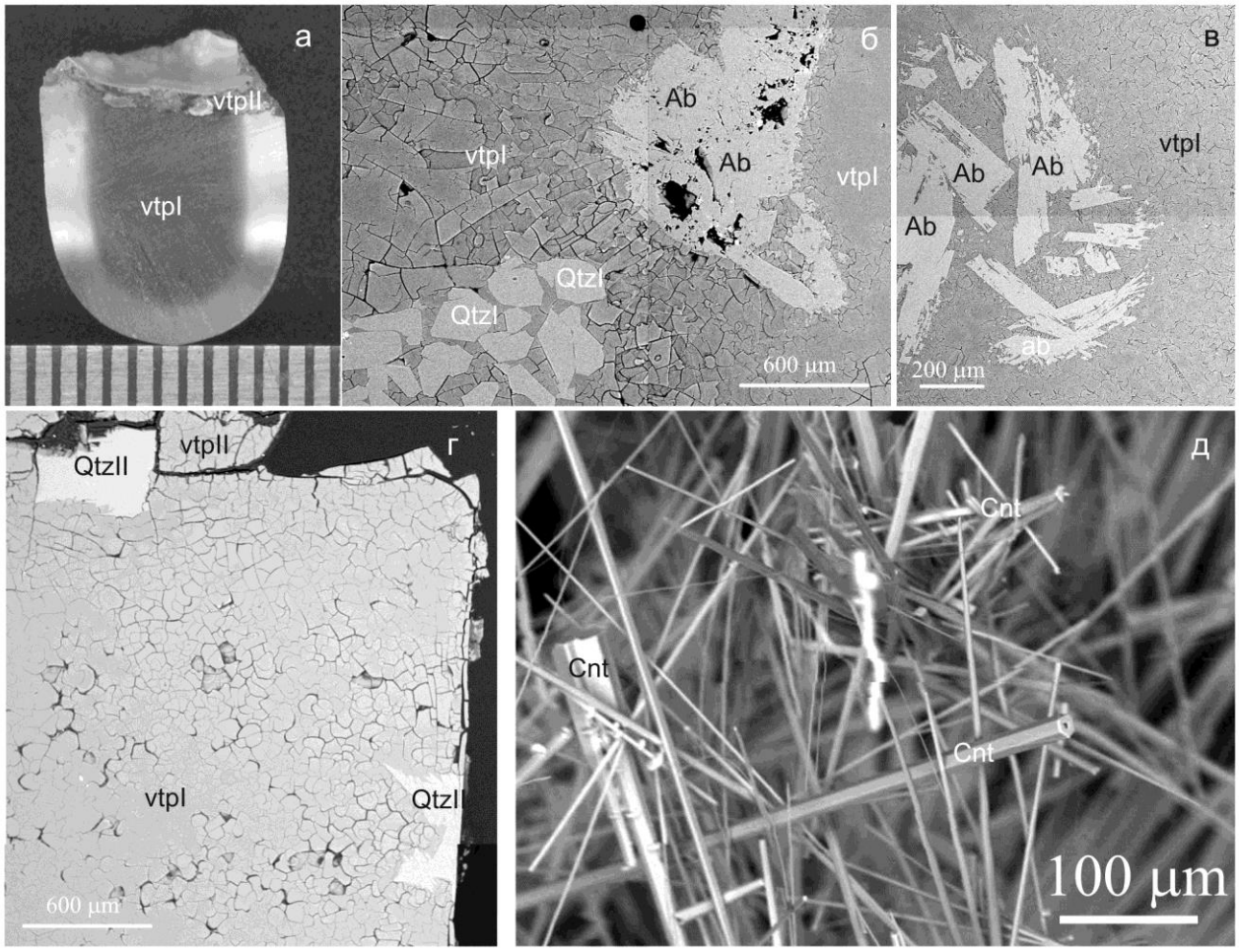


Рис. 3.8. Твердые продукты экспериментов в системе Na_2O-SiO_2-H_2O с добавлением Al_2O_3. а - столбик твердых продуктов опыта 4 (табл. 3.5); б - регенерированные зерна шихты (QtzI) и сросток кристаллов новообразованного альбита (Ab) в стекловатых продуктах отвердевания водно-силикатной жидкости опыта 2 (табл. 3.5); в - скелетные кристаллы новообразованного кварца (QtzII) в стекловатых продуктах отвердевания водно-силикатной жидкости опыта 1 (табл. 3.5); г - агрегат кристаллов Na аналога канкринита с поверхности столбика продуктов отвердевания водно-силикатной жидкости опыта 4 (табл. 3.5).

атмосфере она постепенно так же мутнеет и растрескивается. Однако время необходимое для полного помутнения образца значительно превосходит время помутнения стекловатых продуктов опытов в системе Na_2O-SiO_2-H_2O.

Химические составы vtpI и vtpII (для vtpII - после дегидратации и отвердевания на воздухе) приведены в табл. 3.6. Соотнесение этих составов с валовыми составами исходной загрузки иллюстрируется на рис. 3.9а. Из таблицы 3.6 видно, что добавление к базовой системе алюминия приводит к изменению составов существующей при 600 °С и 1.5 кбар жидкой фазы, продуктом отвердевания которой является vtpI. Содержание глинозема в стекловатой фазе столбика прямо коррелирует с исходным содержанием Al_2O_3 в шихте. Добавление алюминия явно приводит к снижению содержания воды в vtpI от 16.39 мас.% в безглиноземистой системе до 10.32–13.41 мас.% в глиноземистой. Пересчитывая данные табл. 3.6 на мольные отношения, можно убедиться, что отношение SiO_2 / H_2O для опытов 1–4, составляющее соответственно 1,34, 1,87, 1,65 и 0,97, как функция исходной глиноземистости системы, характеризуется экстремумом при минимальном содержании Al_2O_3 в глиноземистых опытах. Если считать, что состав vtpI полностью отвечает составу жидкой фазы, сосуществовавшей с водным флюидом при 600 °С и 1.5 кбар, то можно заключить, что в опытах 2 и 3 эта жидкая фаза, согласно определению ВСЖ, близка к максимуму отношения SiO_2 / H_2O. Можно допустить, что в данном случае мы наблюдаем постепенный переход от типичных ВСЖ к кислым водонасыщенным расплавам.

Распределение главных компонентов стекловатых продуктов по длине столбика неоднородное, но степень вариаций нельзя назвать во всех случаях значительной. Характер неоднородностей отражен в таблице 3.7 и на графиках рис. 3.10 и 3.11. В vtpI Na_2O проявляет тенденцию к повышению содержания по мере удаления от нижней части (рис. 3.10). Но эта тенденция сменяется на выполаживание в опыте с минимальным содержанием Al_2O_3 (рис.3.10а), и на снижение в опытах с более высоким содержанием глинозема (рис. 3.10б-в). На рис. 3.10в заметно, что в наиболее глиноземистом опыте происходит резкий скачок содержаний Na в нижней части столбика. В то же время в менее глиноземистых экспериментах повышение концентраций этого элемента хоть и заметно, но не настолько существенно. Составы vtpII наследуют тенденции, видимые в vtpI, но характеризуются большим разбросом значений.

Содержания SiO_2 варьируют несущественно в пределах 2 мас.% и характеризуются некоторыми закономерностями (рис. 3.11). Опыт с минимальным исходным содержанием глинозема (опыт 2, табл. 3.4) характеризуется возрастанием кремнеземистости vtpI, которая несколько снижается в vtpII. В опыте с промежуточным исходным содержанием Al_2O_3

Таблица 3.6. Фазовый состав столбиков твердых продуктов экспериментов и химический состав продуктов отвердевания водно-силикатных жидкостей в системе Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O и гранит-Na_2O-SiO_2-H_2O после опытов.

№ оп	Комментарий	Фазовый состав	Химический состав продуктов отвердевания водно-силикатных жидкостей, мас.%							
			SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	Li_2O	H_2O	Остальное (оксиды)	Сумма
1	Верх столбика	vtpII >> QtzII	–	–	–	–	–	–	–	–
	Низ столбика	vtpI > QtzI >> QtzII	68.27	нпо	нпо	15.34	–	16.39‡	–	100
2	Верх столбика	vtpII	73.16	3.30	нпо	10.53	–	13.01‡	нпо	100
	Низ столбика	vtpI > QtzI > Ab >> QtzII	72.00	3.59	нпо	13.09	–	11.32‡	нпо	100
3	Верх столбика	vtpII	68.21	5.38	нпо	11.80	–	13.91†	нпо	99.30
	Низ столбика	vtpI >> Ab	70.60	5.62	нпо	13.46	–	9.49†	нпо	99.17
4	Верх столбика	vtpII; на поверхности Na-Cnt	50.43	14.00	нпо	19.27	–	11.05†	нпо	99.74
	Низ столбика	vtpI	57.64	14.09	нпо	14.86	–	13.12†	нпо	99.71
5	Линза из ловушки	vtpI	61.72	10.73	2.66	10.95	2.01	11.3	0.55	99.92
	Верх столбика	vtpI* > Ab + San	56.21	14.15	1.73	12.70	–	–	–	–
	Низ столбика	Ab > vtpI* > San	56.93	2.73	0.78	16.14	–	–	–	–
6	Верх столбика	vtpI* > Ab + San	72.79	6.15	2.60	6.31	2.00**	11.10	0.07	101.02
	Низ столбика	Ab+San > vtpI >> K-Fsp = Ne = Anc	–	–	–	–	–	–	–	–
7	Верх столбика	vtpI* > Ab + San	71.05	6.34	2.57	6.29	0.94**	11.13	0.06	98.38
	Низ столбика	Ab+San > vtpI = Qtz (остаток) >> K-Fsp = Ne = Anc	–	–	–	–	–	–	–	–

Примечание: анализы выполнены атомно-эмиссионным методом из растворов, * - данные методов рентгено-спектрального анализа, ‡ - содержание воды определено, как недостаток суммы, † - содержание воды определено, как потери при прокаливании, в остальных случаях содержание воды пересчитано из измеренного содержания кислорода, ** - содержание Li определено методом вторично-ионной масс-спектрометрии,. прочерк – содержание не определялось.

Таблица 3.7. Точечные электронно-микрозондовые анализы стекловатых продуктов экспериментов в системе Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O, мас. %

Расстояние от дна ампулы, мм	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	Ta_2O_5	FeO	MoO_3	H_2O*	Сумма
Опыт 4, Al_2O_3 исх 0,26 г. мол SiO_2/Al_2O_3 = 10								
0.0	56.99	13.93	15.07	0.10	0.03		13.76	99.88
1.7	58.29	14.26	14.65				12.47	99.67
2.3	56.14	14.25	17.41				12.04	99.84
3.2	54.74	13.94	19.83	0.08	0.05	0.16	11.06	99.88
5.8	56.03	13.70	19.85	0.08		0.12	10.13	99.90
8.3	55.04	13.98	19.76		0.01		10.99	99.78
9.4	55.85	14.12	19.53		0.01		10.39	99.89
10.3	54.75	14.00	19.22	0.11	0.02		11.69	99.79
Опыт 3, Al_2O_3 исх 0,13 г. мол. SiO_2/Al_2O_3 = 20								
0.0	70.36	5.72	12.59		0.40	0.16	10.54	99.77
1.8	70.91	6.02	13.17		0.30	0.19	9.07	99.67
3.3	70.19	5.92	14.03		0.34	0.14	9.10	99.72
4.7	70.00	5.83	13.84		0.32	0.15	9.55	99.70
5.8	71.58	5.71	13.22		0.31	0.30	8.56	99.68
7.0	70.03	5.50	13.41		0.36	0.23	10.15	99.69
9.7	71.38	5.25	13.69		0.37	0.23	8.84	99.76
11.0	70.11	5.11	12.88		0.28	0.22	11.13	99.73
12.8	68.56	4.71	12.90		0.32	0.20	12.96	99.65
13.0	65.98	6.46	11.02		0.32	0.08	15.93	99.78
10.3	70.09	4.96	11.48		0.34	0.11	12.85	99.85
Опыт 2, Al_2O_3 исх 0,026 г. мол. SiO_2/Al_2O_3 = 40								
0.0	71.05	5.35	12.66	0.18	0.28	0.07	10.19	99.78
2.3	71.57	4.04	12.33		0.28	0.21	11.28	99.71
3.8	71.80	3.63	13.40		0.28	0.15	10.49	99.76
5.1	71.12	3.77	13.27		0.29	0.12	11.09	99.66
6.0	72.00	3.63	13.23		0.28	0.26	10.29	99.69
8.2	73.06	3.51	13.44		0.27	0.20	9.19	99.68
10.0	73.98	3.27	12.88		0.21	0.19	9.21	99.74
13.2	72.58	3.20	10.98		0.26	0.11	12.48	99.61
13.6	73.74	3.39	10.07		0.25	0.12	12.30	99.87

Примечание: анализы выполнены на электронном микрозонде Cameca SX-100 в Университете Тасмании (Хобарт, Австралия). * - Содержание воды вычислено как недостаток суммы с последующим учетом при определении коррекции матричных эффектов.

(опыт 3, табл. 3.4) содержание кремнезема остается приблизительно постоянным на всем протяжении столбика vtpI, но существенно снижается в vtpII. Для стекловатых продуктов из наиболее глиноземистого опыта (опыт 4, табл. 3.4) наблюдается скачок кремнеземистости в нижней части vtpI с последующим снижением, далее концентрации практически не меняются.

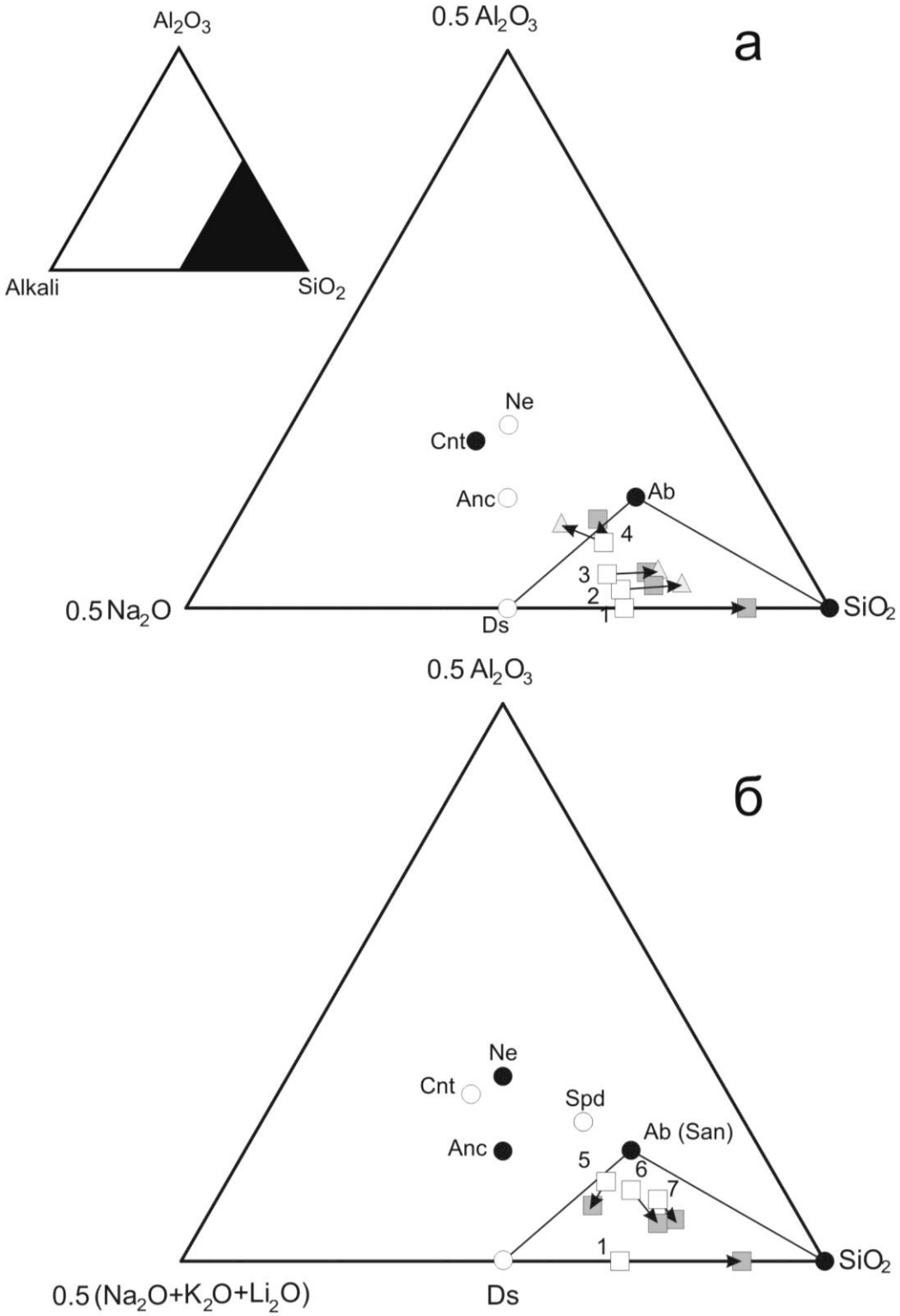


Рис. 3.9. Составы водно-силикатных жидкостей (серые квадраты) и исходных составов (белые квадраты) в экспериментах в системах Na_2O-SiO_2-Al_2O_3-H_2O (а) и гранит-Na_2O-SiO_2-H_2O (б). Кружками обозначены точки, соответствующие идеализированным составам возможных (белые кружочки) и обнаруженных (черные кружочки) кристаллических фаз: Ds - $Na_2Si_2O_5$, Ne - нефелин; Anc - анальцим; Cnt - Na аналог канкринита; Ab - альбит; San - санидин; SiO2 - кварц. При расчете составов фаз в системе с гранитом в натриевой вершине треугольника расположена сумма щелочей.

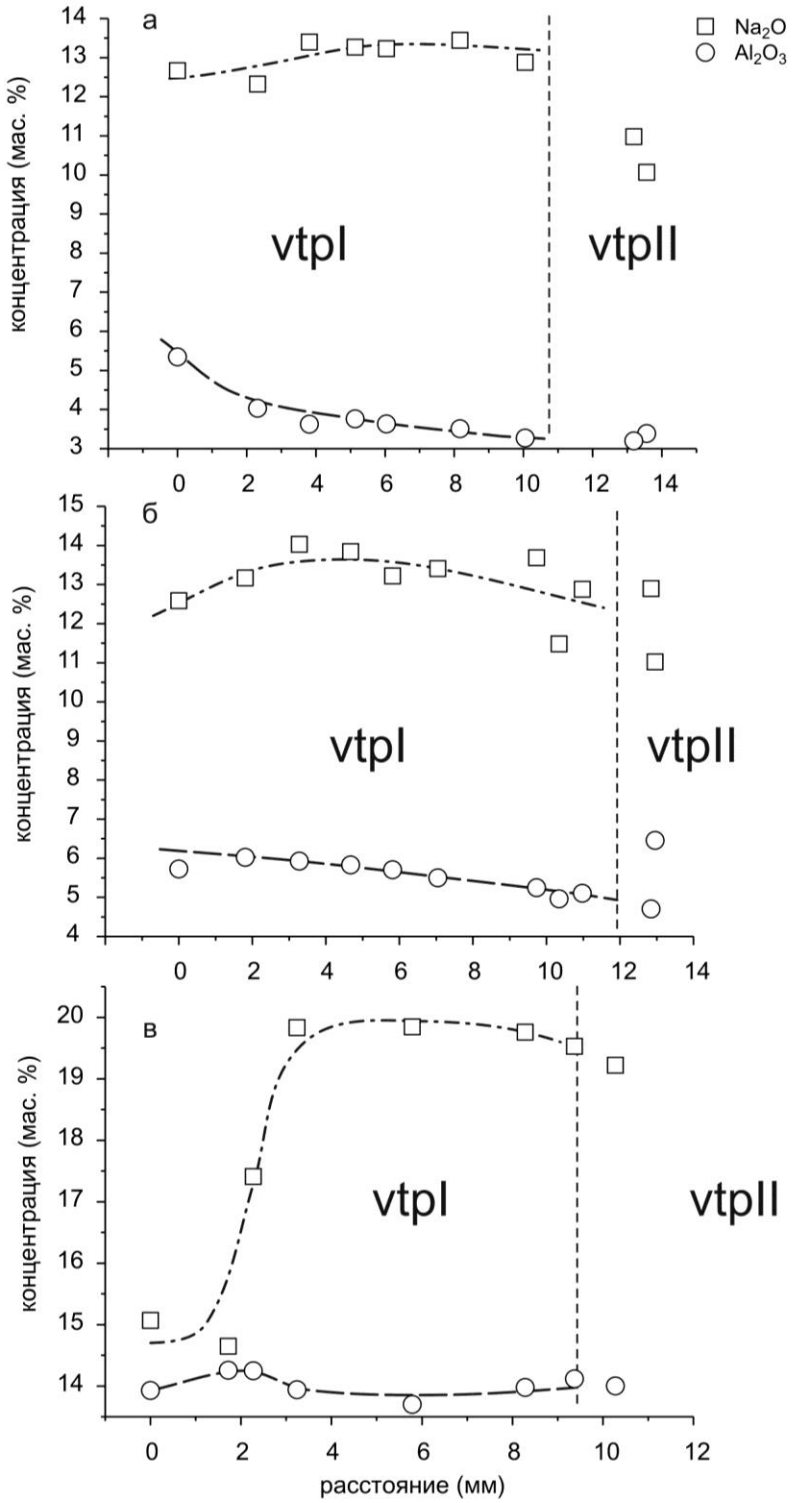


Рис. 3.10. Неоднородность распределения главных компонентов стекловатых продуктов отвердевания водно-силикатной жидкости по высоте столбиков опытов 2 (а), 3 (б) и 4(в). Вертикальная пунктирная линия - граница между водно-силикатной жидкостью, образовавшейся на изотремической стадии эксперимента (vtpI) и в процессе охлаждения (vtpII).

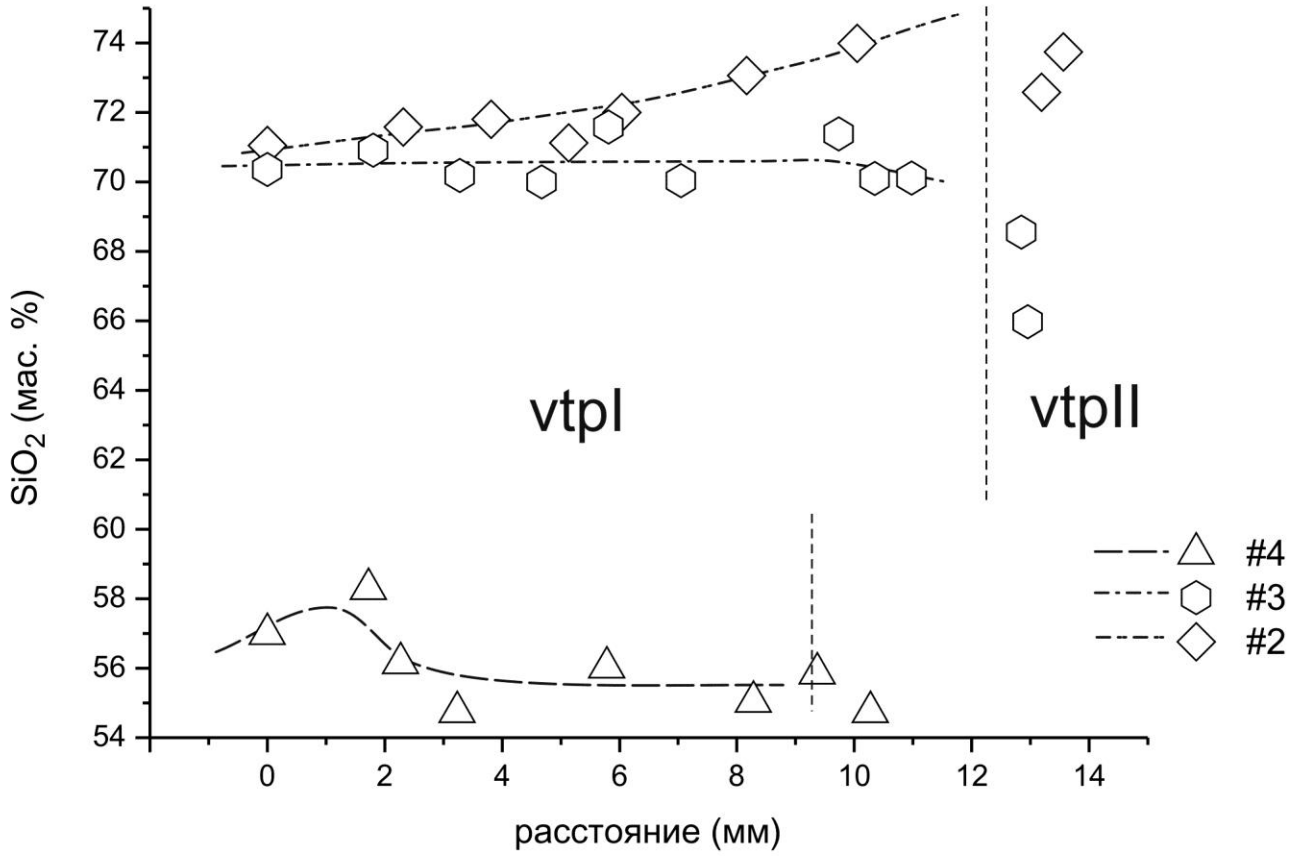


Рис. 3.11. Характер распределения концентраций SiO_2 в стекловатых продуктах отвердевания водно-силикатных жидкостей из экспериментов в системе Na_2O-SiO_2-Al_2O_3-H_2O. Номера опытов соответствуют табл. 3.4.

Очевидно, что вариации главных компонентов в столбиках, за исключением опыта 4 незначительны. По этой причине в таблице 3.6 приведены усредненные составы, и дальнейшие рассуждения мы будем вести на основании этих данных.

Кристаллические продукты опытов

Во всех экспериментах, за исключением содержащего максимальное количество глинозема опыта 4, в толще vtpI, а в безглиноземном опыте 1 и в vtpII были обнаружены кристаллические фазы. В опытах 1, 2 главной кристаллической фазой является кварц. Кварц представлен зернами шихты, которые расположены в нижних частях столбиков стекловатых продуктов. Эти зерна аналогичны кристаллам кварца первого типа опытов с закалкой и медленным охлаждением в базовой системе (см. рис. 3.8б и рис. 3.3а) и имеют неправильную форму. Довольно часто сечения зерен обладают полигональными границами, что может говорить о частичной регенерации в ходе эксперимента. Главным отличием безглиноземистого опыта 1 от глиноземистых 2–4 является образование в нем, наряду с частичной регенерацией зерен шихты, кристаллов, похожих на кварц второго типа из опытов с охлаждением в базовой системе (см. рис. 3.8г и 3.3в).

В опыте 2 в нижней части столбика помимо кварца обнаружены скелетные кристаллы альбита, взвешенные в vtpI (рис. 3.8б). При увеличении содержания Al_2O_3 (опыт 3), альбит остается единственной кристаллической фазой в системе. В этом случае он также образует скелетные кристаллы, взвешенные в vtpI (рис. 3.8в).

При дальнейшем увеличении содержания глинозема (опыт 4), стекловатые продукты vtpI и vtpII не содержат кристаллических фаз. Вместе с тем, на верхней поверхности столбика обнаружены игольчатые кристаллы (рис. 3.8д), которые по данным рентгеноспектрального анализа оказались Na-содержащей алюмосиликатной фазой. Последняя по дифракционным максимумам d: 6.24(100), 4.58(50), 3.61(100), 3.19(60), 2.71(60), 2.59(20), 2.09(30) (анализ рентгенограммы выполнен д.г.-м.н. Ю. В. Середкиным (ИГМ СО РАН)) диагностирована нами, как фаза состава $Na_8Al_6[SiO_4]_6(OH)_2(H_2O)_{2.8}$ (Vilars et al., 2007) – натрийсодержащий аналог канкринита, симметрия $P6_3$. Морфология кристаллов канкринитоподобной фазы, характер агрегата и локализации не позволяет рассматривать ее, как результат кристаллизации водно-силикатной жидкости. Наиболее вероятно, образование канкринитоподобного соединения связано с осаждением из водного раствора на стадии охлаждения ампул уже после образования vtpII.

3.4.1.3. Результаты экспериментов в системе гранит–Na_2O–SiO_2–H_2O и исследование влияния NaF и NaCl на образование в ней ВСЖ

Результаты экспериментов в системе гранит-Na_2O-SiO_2-H_2O

После изотермической экспозиции при 600 °С и последующей закалки до комнатной температуры твердые продукты реакций представляют собой компактный столбик, повторяющий форму ампулы. Кроме того, в опыте 5, снабженном ампулой-ловушкой (рис. 3.2в), была обнаружена бесцветная прозрачная линза стекла массой 0.507 г, захваченная ловушкой. Сами столбики неоднородны по строению (рис. 3.12а). Их нижняя часть содержит значительное число пор, находящихся среди зерен кристаллических фаз, сцементированных стекловатыми продуктами. В столбике опыта 5, поставленного во ампуле диаметром 40 мм, поры в нижней части в значительной мере заполнены стеклом. Поры в нижней части столбиков из опытов 6 и 7, поставленных в ампулах диаметром 12 мм, наоборот, содержат, как правило, лишь тонкую внешнюю оторочку стекла. Выше по столбику наблюдается практически свободное от пузырьков стекло, содержащее множество мелких кристалликов, делающих его мутным. И, наконец, самая верхняя часть столбика представлена практически прозрачным бесцветным стеклом с включенными в него редкими отдельными кристалликами и мелкими пузырьками. Как правило, пузырьки в стекле верхней части столбика сопровождаются «треком» из кристаллических фаз (рис. 3.12б).

Добавление небольших количеств NaCl и NaF не отразилось в количестве, свойствах и составе твердых продуктов экспериментов.

Составы и характеристика стекловатых продуктов

Стекловатые продукты, полученные в системе гранит–Na_2O–SiO_2–H_2O, обладают высоким до 2 мас.% содержанием Li_2O (табл. 3.6). Столбик опыта 5 по высоте характеризуется неоднородностью состава, выражающейся в повышении снизу вверх содержаний SiO_2, Al_2O_3 и K_2O и уменьшении – Na_2O. Эта тенденция может быть прослежена и по содержаниям SiO_2, K_2O и Na_2O в составе линзы стекловатых продуктов из ампулы-ловушки. Отличие стекловатых продуктов опытов 6 и 7 от опыта 5 в более высоких концентрациях SiO_2 (71-73 мас.%) и низких Al_2O_3 (около 6 мас.%) и Na_2O (около 6 мас.%), что объясняется добавлением SiO_2 в виде кварцевых блоков. Содержания воды в стекловатых продуктах опытов 5-7 составляют около 11 мас.%, что аналогично водосодержанию продуктов экспериментов в системе Na_2O-SiO_2-Al_2O_3-H_2O (табл. 3.6 и 3.7).

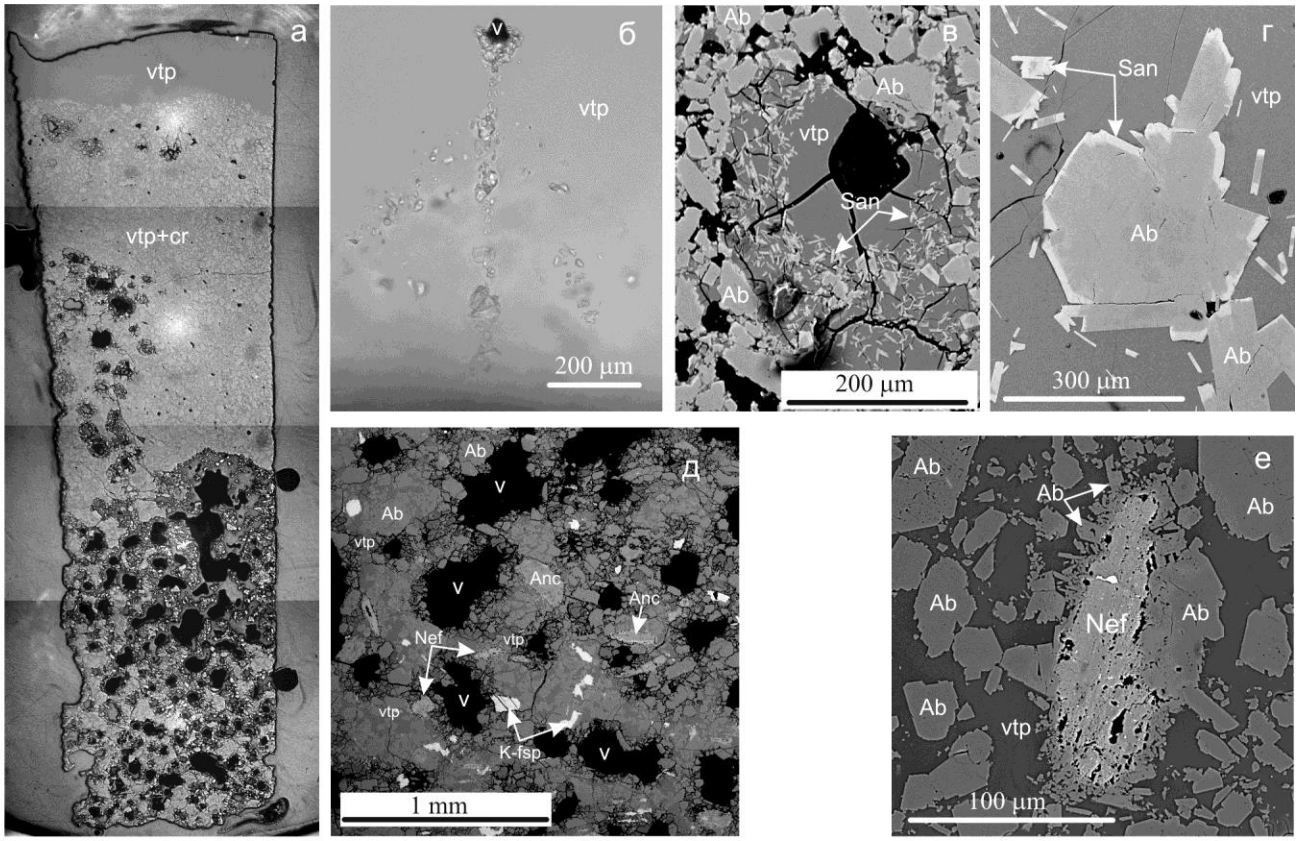


Рис.3.12. Твердые продукты опытов в системе гранит – Na_2O – SiO_2 – H_2O: а – внешний вид столбика продуктов опыта 6 (табл. 3.4); б – поднимающийся пузырек в толще продуктов отвердевания водно-силикатной жидкости, сопровождаемый треком мелких кристаллов; в – пора из нижней части столбика продуктов опыта 5 (табл. 3.4), окруженная зернами альбита (Ab) с более светлой оторочкой санидина (San), заполненная стеклом (vtp) и мелкими кристаллами санидина; г – зерна альбита с каймой санидина в стекле из верхней части столбика продуктов опыта 5 (табл. 3.4); д – пористая нижняя часть столбика продуктов опыта 6 (табл. 3.4) со стеклом, альбитом (Ab), КПШ (K-fsp), нефелином (Nef) и Na алюмосиликатом, состав которого близок к анальциму или жадеиту (Anc); е – зерно нефелина с оторочкой мелких кристаллов альбита (ab). а, б – микрофотографии, в-е – фото получено на СЭМ в режиме обратнорассеянных электронов. vtp – стекловатые продукты закалки водно-силикатной жидкости, vtp+cr – смесь стекловатых продуктов закалки и кристаллических фаз.

С целью изучения содержания и конституционной природы воды, входящей в состав стекловатых продуктов, были предприняты термогравиметрические измерения их образца из верхней части столбика опыта 5 без примеси кристаллических фаз. Результаты показали, что потеря содержащейся в стекле воды происходит в два этапа, для которых можно условно выделить температурные границы от 20 до 250 °C и от 250 до 650 °C. На первом этапе выделяется меньшая часть воды (примерно 2 мас.%), а на втором – около 9 мас.%. На интервале от 650 до 850 °C (максимальная температура измерений) потеря массы находилась в пределах ошибки эксперимента (менее 0.05 мас.%). В ходе TG-экспериментов с образцами разной массы и разной фракции было обнаружено, что при нагревании до 500 °C реология образца зависит от его размеров и скорости потери массы. Большие по размеру фрагменты образца становились текучими уже при температуре 300 °C, в то время как порошок оставался сыпучим даже после нагревания до 460 °C, хотя при этом размеры частичек порошка увеличивались (гранулы образца вспучивались).

На рис. 3.13 показаны результаты измерений образца порошка массой 11.35 мг в золотом тигле на скорости нагревания 20 °C/мин. Хорошо видны два пика потери массы с максимумами при 150 и 290 °C. Потеря массы составляет: на первом этапе – 2.3%, на втором – 9.15%. Общая потеря массы составила 11.5%, что близко к содержанию воды в стекловатой линзе, извлеченной из ампулы-ловушки (табл. 3.6). После завершения эксперимента и охлаждения от 850 °C до комнатной температуры в тигле находилась одна капля стекла – порошок расплавился.

Для проверки наличия ионообменных свойств у стекловатой фазы vtpI, образовавшейся в системе гранит–Na_2O–SiO_2–H_2O, ее моноблок из прозрачной верхней части столбика из опыта 5 массой около 0,25 г был залит 100 мл дистиллированной воды и выдерживался в ней в течение недели. После недельной экспозиции анализ этой воды (ICP-AES), в сравнении с исходной, показал присутствие в ней Na, Li и Si в концентрациях 0.506, 0.040 и 0.036 мг/л соответственно. Присутствие значимых количеств K и Al обнаружено не было. Пересчет указанных концентраций Na, Li и Si на молярные дает, соответственно, 22.01, 5.76 и 1.28 мкМоль/л, из чего можно заключить, что при экспозиции vtpI в воде происходит не растворение стекловатой фазы, а селективное выщелачивание из нее легких щелочей. Два аналогичных блока vtpI из верхней части столбика твердых продуктов опыта 5 были изучены для выявления возможной обратимости процесса ее дегидратации. Выше ее наличие уже было продемонстрировано для продуктов отвердевания ВСЖ из систем Na_2O-SiO_2-H_2O и Na_2O-B_2O_3-SiO_2-H_2O. Для проведения проверки один фрагмент был прокален при 180 °C в течение 6 часов (при этой

температуре ожидалось удаление воды, отвечающей низкотемпературному пику на DTG-кривой (рис. 3.13)), потом выдержан в течение недели в дистиллированной воде и затем неделю при комнатной температуре выдержан на воздухе. Другой, эталонный, образец в течение 2 недель выдержан на воздухе. В результате прогрева образец vtpI помутнел, потрескался и потерял около 1% массы. После недельной экспозиции в воде образец вернул 0.5% массы, прозрачность его частично восстановилась. Однако в ходе последующей экспозиции на воздухе он потерял за счет испарения ранее поглощенной воды 0,42% массы и вновь помутнел. Эталонный образец, все это время находившийся на воздухе при комнатной температуре, остался неизменным. Мы считаем, что это различие обусловлено тем, что в ходе попытки регидратации прогретого образца вода не сорбировалась повторно, а проникала в микротрещины и легко испарялась при извлечении образца на воздух. Таким образом, можно заключить, что дегидратация образовавшейся в системе гранит–Na_2O–SiO_2–H_2O vtpI, проведенная даже при относительно низкой температуре (180 °C), является необратимой.

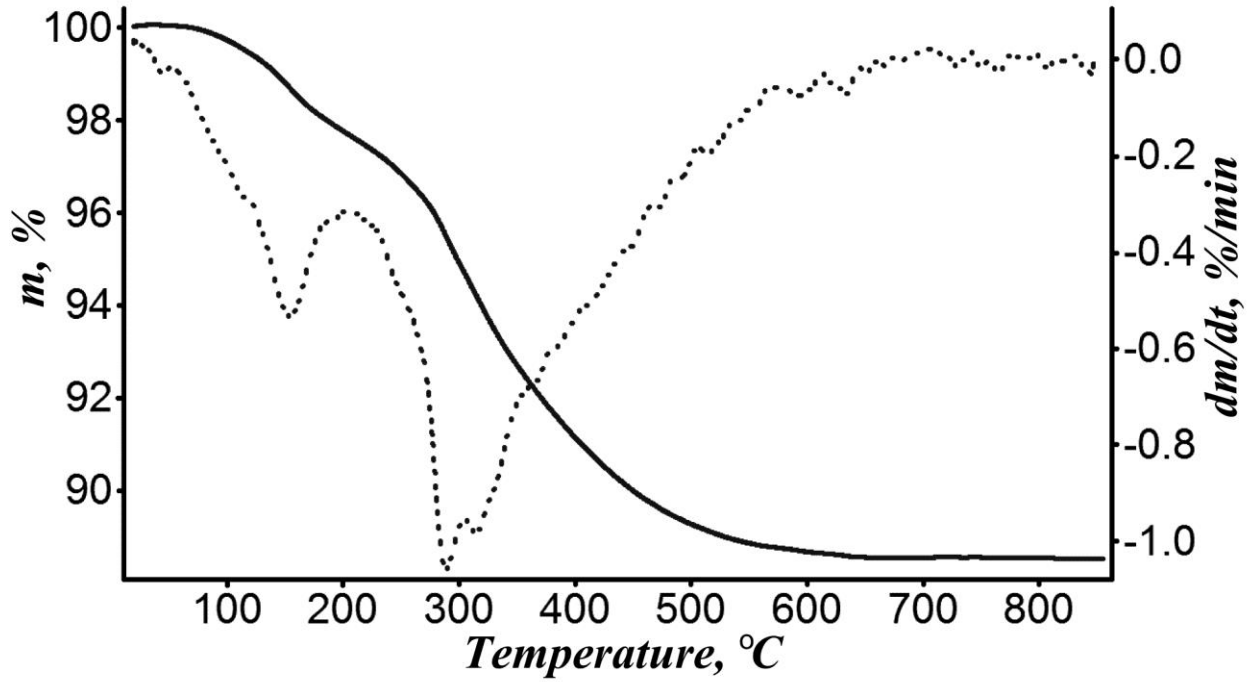


Рис.3.13. Кривые потери массы (сплошная) и скорости потери массы (штриховая) образца стекловатых продуктов отвердевания водно-силикатной жидкости.

Составы стекловатых фаз в экспериментах с добавлением NaCl и NaF

В общих чертах, внешний вид, консистенция и взаимное расположение твердых продуктов экспериментов в системах с NaCl и NaF аналогичны описанным выше. Однако в отличие от них, добавление NaF привело к изменению состава стекловатых продуктов и появлению кристаллов кварца, включенных в стекловатую фазу в верхней части столбика.

Стекловатая фаза, полученная в эксперименте с добавлением NaF, содержит значительное количество F (0.5–0.63 мас.%) (табл. 3.8). Несмотря на небольшой разброс, вариации содержания фтора характеризуются закономерностью. Они выше в тех участках, где стекловатая фаза содержит меньше кристаллов. Заметна положительная корреляция с концентрациями SiO_2 и отрицательная с Al_2O_3 (рис. 3.14а-б). Следует обратить внимание на то, что содержания фтора в экспериментах с системой гранит–Na_2O–SiO_2–H_2O близки к таковым в стекловатых продуктах экспериментов в системе Na_2O–SiO_2–H_2O (0,28–0,83 мас.%) с закалкой. Однако в отличие от последних в них не обнаружено ни регенерированных зерен NaF шихты, ни новообразованных скелетных кристаллов. Эти наблюдения могут свидетельствовать в пользу того, что использованная валовая концентрация NaF в системе близка к пределу растворимости, но не превышает ее, даже при снижении температуры при закалке.

На рисунках 3.14в-г показаны вариации главных компонентов стекловатых фаз для обсуждаемых экспериментов, где выделены пунктиром поле значений для экспериментов с добавлением NaCl, а сплошной линией – поле значений для экспериментов с NaF. Из этих графиков становится ясным, что при добавлении NaF (опыт 9, табл. 3.4) в стекловатых продуктах увеличивается содержание Na, а содержание Al варьирует в широких пределах, в отличие от экспериментов без NaF. При этом концентрации SiO_2 не изменяются и аналогичны опыту, в котором минерализаторы не добавлялись (опыт 8, табл. 3.4).

Стекловатая фаза эксперимента с добавлением NaCl (опыт 10, табл. 3.4) характеризуется невысоким, но заметным, содержанием Cl (не более 0,1 мас.%) (табл. 3.8), отличается пониженными, относительно опытов без минерализаторов, содержаниями кремнезема и повышенными глинозема. Различия в содержаниях натрия незначительны.

Состав и характеристика кристаллических фаз

Среди кристаллических фаз, обнаруженных в столбиках продуктов опытов 5-15, в больших количествах наблюдаются только полевые шпаты. В некоторых опытах валовый рентгенофазовый анализ показал возможное присутствие следовых количеств сподумена и мусковита. Следов зерен кварца и калиевого полевого шпата, присутствующих изначально в

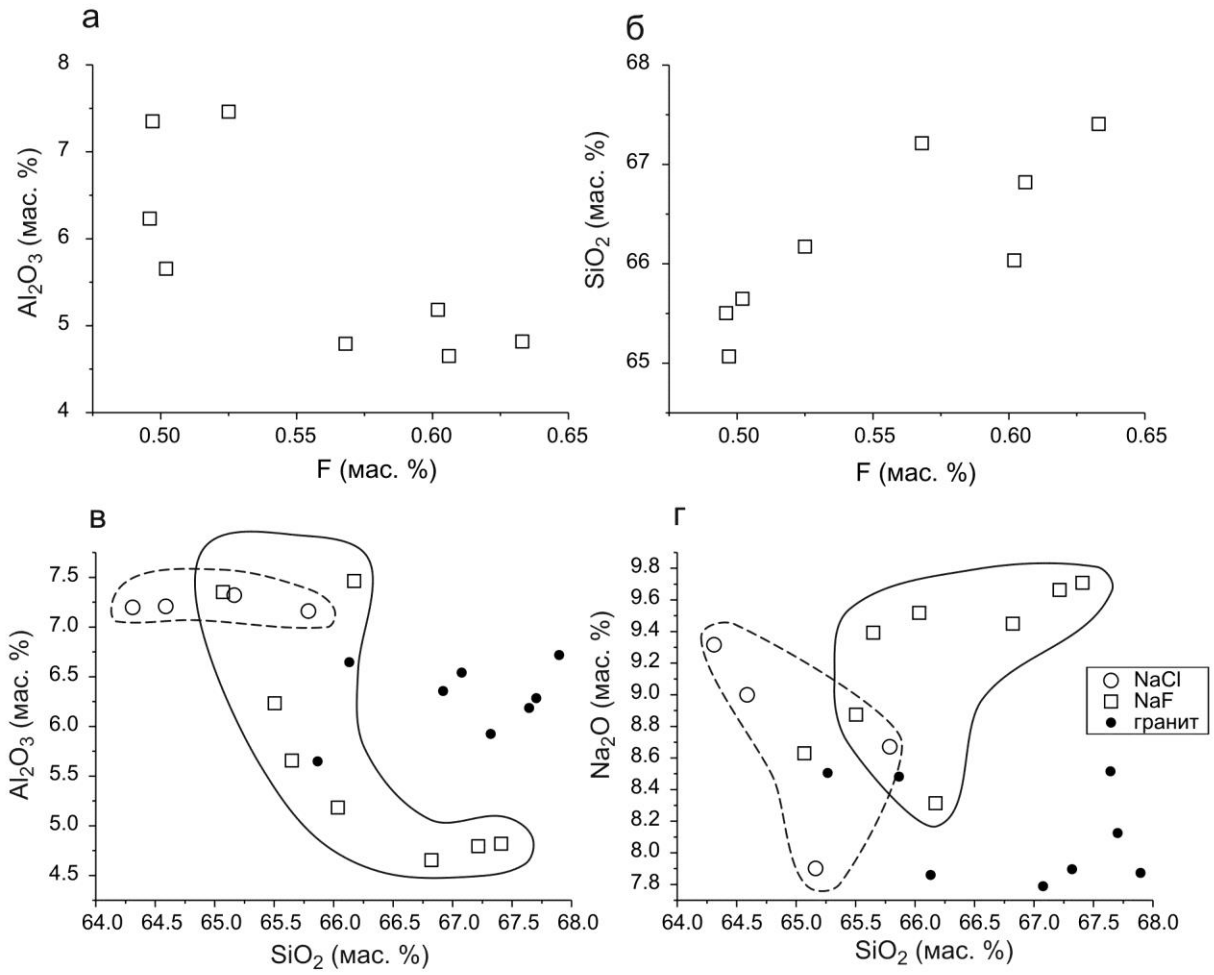


Рис. 3.14. Вариации составов водно-силикатных жидкостей из экспериментов в системе гранит-Na_2O-SiO_2-H_2O. Гранит - опыты без добавления минерализаторов; NaF - опыты с добавлением NaF; NaCl - опыты с добавлением NaCl. (см. объяснения в тексте)

Таблица 3.8. Составы стекловатых продуктов отвердевания водно-силикатных жидкостей, полученных в системе гранит – Na_2O – SiO_2 – H_2O при 600 °C и 1,5 кбар с добавлением NaCl, NaF и металлов.

	Номера экспериментов*													
	8				9		10	11		12			13	
	верх	верх	верх	центр	верх	центр	центр	верх	центр	верх	центр	низ	верх	низ
мас. %														
SiO_2	72.73	73.00	72.64	71.28	70.78	70.07	69.06	71.05		69.88	69.48		69.57	
Al_2O_3	6.12	6.11	6.22	6.71	5.18	7.00	7.31	6.34		5.88	6.94		6.55	
FeO	0.06	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо		нпо	нпо		нпо	
CaO	0.03	0.12	нпо	нпо	0.03	нпо	0.12	0.06		0.03	0.06		0.15	
Na_2O	6.12	6.35	6.46	6.55	8.01	7.77	7.02	6.29		7.72	7.54		6.96	
K_2O	2.63	2.60	2.57	2.84	2.28	2.46	3.37	2.57		2.54	2.62		2.74	
Li_2O	2.00	2.00	2.00	2.00	1.53	1.53	2.40	0.94		0.89	0.89		0.90	
Cl	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	0.09	нпо		нпо	нпо		0.10	
F	нпо	нпо	нпо	нпо	0.55	0.55	нпо	нпо		0.56	0.56		нпо	
$H_2O^{\S}$	11.1	11.1	11.1	11.1	11.2	11.1	11.1	11.1		11.1	11.0		11.1	
Сумма	100.82	101.27	100.98	100.46	99.55	100.50	100.48	98.38		98.58	99.09		98.09	
ppm														
Be		124			264	131	138	190	205	85	121	78	130	230
Zn		43			21	31	46	706	150	367	742	403	796	184
Rb		892			740	799	822	2138	1824	820	2042	1691	1872	1194
Nb		42			17	28	20	44	56	24	31	22	42	86
Mo		0.54			0.72	0.51	0.47	260	120	122	330	209	212	122
Sn		6.30			4.61	1.44	1.57	967	34	703	1289	840	1616	244
Cs		139			108	118	113	1165	846	406	1026	776	912	522
Ta		59			29	63	23	52	46	53	38	32	62	110
W		1.34			1.18	0.69	0.69	552	188	225	585	355	420	157

Примечания: * - номера опытов соответствуют табл. 3.5; данные по главным окислам определены методом EDS на СЭМ Tescan Miral 3LMU (ИГМ СО РАН, Новосибирск); концентрации Cl и F определены методом WDS на микрозонде JEOL JXA 8100 (ИГМ СО РАН, Новосибирск); содержания Li определены методом SIMS на ионном микрозонде Cameca ims-4f (ЯФ МФТИ, Ярославль); содержание воды рассчитано из измеренного методом EDS содержания кислорода; концентрации металлов определены методом LA-ICP-MS на масс-спектрометре Thermo Scientific Element 2 (ИГМ СО РАН, Новосибирск).

загружаемом в ампулу порошке гранита, среди продуктов опытов не обнаружено. Составы полевых шпатов и фельдшпатоидов, полученных в экспериментах представлены в таблицах 3.9 и 3.10.

Среди полевых шпатов в нижних частях столбиков всех экспериментов резко преобладают плагиоклазы (рис. 3.12в). Таблица 3.9 показывает, что они относятся к альбитам. Альбиты характеризуются резкими различиями в содержаниях K_2O, которые в пределах одного кристалла, которые могут меняться от величин, не превышающих или незначительно превышающих предел обнаружения (не более 0,1 мас.%) до концентраций порядка 1,0–1,5 мас.%. Как правило, большее количество калия сосредоточено во внешних зонах кристаллов альбита. Непосредственно на контакте со стекловатой фазой зерна альбита имеют идиоморфную огранку. Такая же форма характерна для альбита, включенного в стекловатую фазу (рис. 3.12в-г).

Кристаллы альбита, непосредственно контактирующие со стекловатыми фазами, имеют зональное строение (рис. 3.12в). Однако внешняя зона роста не просто обогащена калием, как в остальных случаях. Она представлена санидином (табл. 3.10). Атомное отношение K/Na в санидинах составляет 0.9–6.0. Как правило, внешняя форма зерен полевого шпата, сформированная наросшим слоем санидина, характеризуется прямыми полигональными границами. В то же время внутреннее альбитовое ядро таких зерен зачастую имеет неправильные очертания, что позволяет предполагать, что санидин мог нарастать на непрореагировавшие остатки альбита исходной шихты. Толщина санидиновой оторочки на кристаллах альбита, примыкающих к крупным полостям, заполненным стекловатыми продуктами, заметно больше, чем у кристаллов, удаленных от полостей. Стекловатая фаза, заполняющая наиболее крупные полости, содержит множество мелких ограненных кристаллов полевого шпата, представленного санидином практически полностью (рис. 3.12в). Верхняя часть столбика продуктов опытов 5–15, сложенная в основном стекловатыми продуктами, так же содержит взвешенные кристаллы альбита с санидиновой оторочкой. В отличие от описанных выше, альбитовое ядро последних имеет полигональную форму (рис. 3.12г), а максимальные размеры кристаллов достигают 0.5 мм, что вдвое превосходит максимальные исходные размеры зерен стартовой загрузки. Замена части NaOH на KOH в опыте 15 привела к увеличению количества новообразованного калиевого полевого шпата.

Столбики твердых продуктов опытов 6–15, в отличие от опыта 5, содержат реликты исходного калиевого полевого шпата (рис. 3.12д). Кроме того, в столбике опытов 7 и 11–13 (табл. 3.4) обнаружены остатки исходных блоков кварца. В опытах 8, 14 и 15 установлен

Таблица 3.9. Результаты рентгеноспектрального микроанализа плагиоклазов, полученных в экспериментах в системе гранит – Na_2O – SiO_2 – H_2O (мас. %)

	8		9		10	11	12		13		14		14	
	X	стдо	X	стдо			X	стдо	X	стдо	X	стдо	X	стдо
SiO_2	69.11	0.95	66.96	0.64	67.66	67.22	68.34	0.90	68.20	0.79	68.76	0.80	68.76	0.80
Al_2O_3	18.60	1.38	19.94	0.17	19.74	20.24	19.28	0.28	19.39	0.69	19.54	0.41	19.54	0.41
CaO	0.07	0.04	0.09	0.07	0.03	0.00	0.06	0.10	0.09	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00
Na_2O	11.24	0.64	12.09	0.11	11.86	12.68	11.48	0.28	11.76	0.37	11.18	0.23	11.18	0.23
K_2O	0.54	0.64	0.05	0.07	0.52	0.75	0.41	0.48	0.25	0.26	0.00	0.00	0.00	0.00
Rb_2O	0.00	0.01	0.08	0.03	0.00	0.01	0.04	0.03	0.04	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
Cs_2O	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.06	0.00	0.01	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
Сумма	99.71	1.15	99.30	0.83	99.92	101.07	99.70	0.76	99.86	0.10	99.48	1.22	99.48	1.22
Формульные единицы (на 8 O)														
Si	3.03	0.05	2.96	0.01	2.97	2.94	3.00	0.02	2.99	0.03	3.01	0.01	3.01	0.01
Al	0.96	0.06	1.04	0.01	1.02	1.04	1.00	0.02	1.00	0.04	1.01	0.02	1.01	0.02
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.96	0.05	1.04	0.00	1.01	1.07	0.98	0.02	1.00	0.03	0.95	0.01	0.95	0.01
K	0.03	0.04	0.00	0.00	0.03	0.04	0.02	0.03	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Rb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cs	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Миналы														
Ab	0.97	0.03	0.99	0.00	0.97	0.96	0.97	0.03	0.98	0.01	1.00	0.00	1.00	0.00
An	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Or	0.03	0.04	0.00	0.00	0.03	0.04	0.02	0.03	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00

Примечание: X – среднее значение содержаний, стдо – стандартное отклонение (мас. %).

Таблица 3.10. Результаты рентгеноспектрального микроанализа K-Na полевых шпатов и фельдшпатоидов, полученных в экспериментах в системе гранит – Na_2O – SiO_2 – H_2O (мас. %)

Номер эксп	10		15		14		15	14
Фаза	K-Na полевой шпат				нефелин		нефелин	анальцимоподобный алюмосиликат Na
	X	стдо	X	стдо	X	стдо		
SiO_2	64,05	0,62	64,48	0,42	40,71	0,97	39,88	47,11
Al_2O_3	19,28	1,06	17,84	0,20	32,33	0,57	32,69	28,81
CaO	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо
Na_2O	2,54	3,25	1,90	0,22	15,11	0,41	15,39	14,18
K_2O	12,29	3,97	13,58	0,29	5,06	0,13	6,00	2,41
Rb_2O	0,15	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо
Cs_2O	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо
Сумма	98,34	0,83	97,79	0,76	93,77	1,20	93,96	92,83
Формульные коэффициенты								
Si	2,97	0,03	3,02	0,01	4,16	0,04	4,08	1,76
Al	1,05	0,04	0,98	0,01	3,90	0,05	3,94	1,27
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,22	0,29	0,17	0,02	3,00	0,02	3,05	1,03
K	0,73	0,25	0,81	0,02	0,66	0,02	0,78	0,11
Rb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cs	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Миналы								
Ab	0,23	0,29	0,18	0,02				
An	нпо	нпо	нпо	нпо				
Or	0,77	0,29	0,82	0,02				
Ne					0,72	0,01	0,75	
Qz					0,12	0,01	0,06	0,35
Ks					0,16	0,01	0,19	
Anc								0,58
Lc								0,07

Примечание: X – среднее значение, стдо – стандартное отклонение. Формулы K-Na полевых шпатов пересчитывались на 8 атомов кислорода, нефелина – на 16 атомов кислорода, анальцимоподобного алюмосиликата – на 6 атомов кислорода. Миналы: Ab – альбит, An – анортит, Or – ортоклаз, Ne – нефелин, Qz – кварц, Ks – кальсилит, Anc – анальцим, Lc – лейцит.

новообразованный кварц. Он расположен в верхней части столбиков в форме хорошо образованных кристаллов (рис. 3.15а) или кристаллов со следами скелетного роста (рис. 3.15б). В опыте с заменой части гидроокиси натрия на гидроокись калия эти кристаллы обнаружены в срастании с идиоморфными кристаллами калиевого полевого шпата (рис. 3.15в).

Помимо новообразованных полевых шпатов, среди которых доминирует альбит и санидин, в нижних частях столбиков обнаружены кристаллы Na алюмосиликата, по составу близкого к анальциму (рис. 3.12д) и нефелин (рис. 3.12е). Оба соединения включены в стекловатые продукты опытов и покрыты густой рубашкой альбита с санидином. Альбит и санидин, образующиеся в этих опытах, по характеру выделения и составу аналогичны описанным выше.

В подчиненных количествах в опытах установлены оксиды Ta и Nb, апатит и соединение, которое предположительно рассматривается как силикат Li. Последнее при электронно-микрозондовом анализе устойчиво содержит около 79 мас.% SiO_2 при общей сумме анализа около 86 мас.%. Образует оно удлиненные идиоморфные кристаллы, в которых видных трещины спайности вдоль удлинения.

3.5. Водно-силикатные жидкости, как среда переноса и осаждения редких металлов

3.5.1. Система Na_2O-SiO_2-H_2O с добавлением Ta

В экспериментах, завершившихся закалкой, танталовые пластинки присутствуют в продуктах опытов, длительность которых составила 2 и 4 дня. Их поверхность покрыта друзовым агрегатом белых полиэдрических кристаллов, которые идентифицированы как тантало-силикат натрия (9,0 мас.% Na_2O, 16,8 мас.% SiO_2, 70,1 мас.% Ta_2O_5). В продуктах 9 дневного эксперимента пластинка отсутствует, а тантало-силикат натрия является единственной тантал-содержащей кристаллической фазой, кристаллы которой включены в стекловатую фазу в придонной части ампулы.

В опытах с медленным охлаждением исходные танталовые пластинки растворились полностью, и, аналогично 9 дневному закалочному эксперименту, единственной танталовой кристаллической фазой являлся тантало-силикат натрия. Тантало-силикат натрия отсутствует среди продуктов опыта, проведенного с добавлением NaF, но присутствует в базовой системе и системе, осложненной добавкой NaCl. Визуально количество кристаллов тантало-силиката натрия больше в опытах с добавкой NaCl.

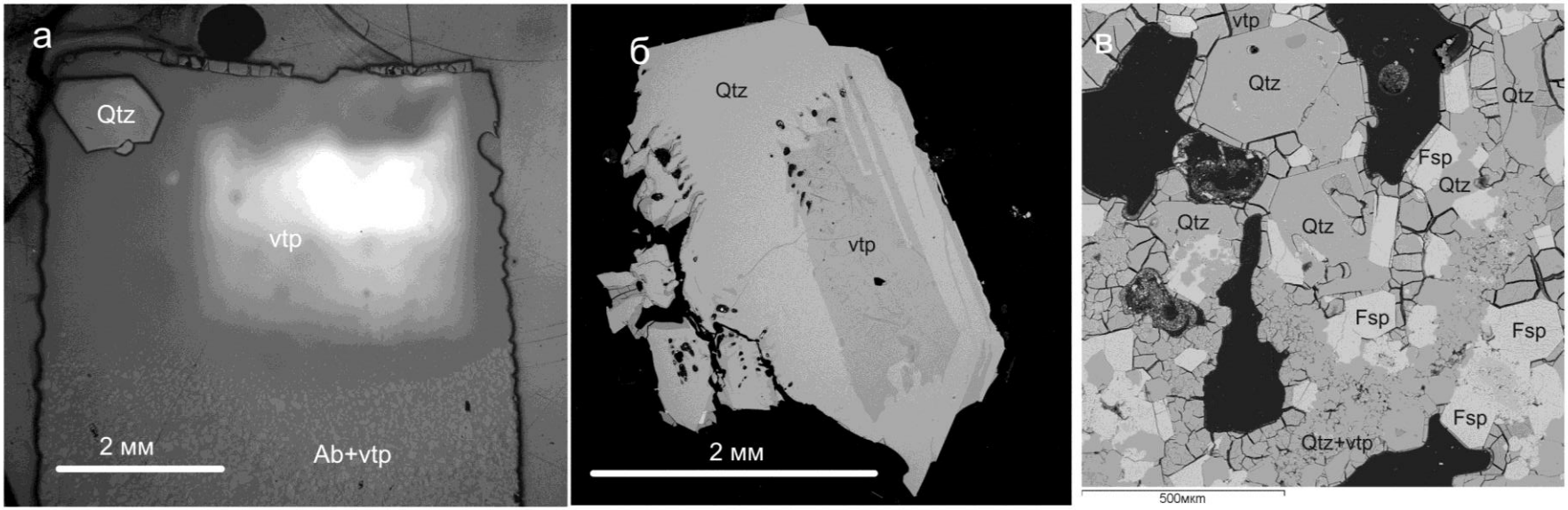


Рис. 3.15. Кристаллы кварца из экспериментов в системе гранит-SiO_2-Na_2O-H_2O: а - новообразованный кристалл кварца, “плавающий” в однородной стекловатой фазе (опыт 8, табл. 3.4); б - крупный кристалл кварца с элементами скелетного роста и включениями стекловатой фазы (vtp) из верхней части столбика опыта 14 (табл. 3.4); в -новообразованные кристаллы кварца в ассоциации с калиевым полевым шпатом (Fsp) из верхней части столбика опыта 15 (табл. 3.4).

3.5.1.1. Состав и свойства стекловатых продуктов эксперимента

Стекловатые продукты закалочных экспериментов содержат до 1,5–2,0 мас.% Ta_2O_5. В табл. 3.5 приведены средние содержания Ta по столбикам. Распределение концентраций Ta по длине столбиков показано на рис. 3.16а и б. Из этого рисунка видно, что распределение Ta отличается крайней неоднородностью. Наиболее обогащенными являются стекловатые фазы в придонных частях столбиков, тогда как средние и верхние – обеднены. Наиболее высокие средние и локальные концентрации установлены в стекловатой фазе 9 дневного эксперимента (рис. 3.16а). В придонных частях столбика содержания Ta достигают 2,8 мас.%. В средней и верхней части они снижаются и варьируют от 0,0n до 1,5 мас.%. На рис. 3.17 приведены карты интенсивностей характеристического рентгеновского излучения Ta для средней и нижней частей столбика из опыта 2880 (табл. 3.2), которые показывают, что неоднородность распределения Ta имеет сложное зональное строение. Форма и расположение слоев предполагает, что перемешивание происходило механически, вероятно, благодаря слабым конвективным течениям в жидкости, которая затем превратилась в стекло. Жидкость обладала достаточно высокой вязкостью, что препятствовало быстрому диффузионному выравниванию концентраций. Толщина слоев с высокими содержаниями Ta в средней части столбика составляет 10–50 мкм, границы их резкие, а градиент концентраций в этой части может достигать 0,5–1,0 мас.%. При таких концентрационных градиентах 9 дневной выдержки не хватило, чтобы диффузия сыграла сколько-нибудь значимую роль в выравнивании составов.

Рисунок 3.16б демонстрирует характер распределения концентраций Ta по длине столбика опыта с 4 дневной выдержкой и последующей закалкой. Видно, что максимальные и средние концентрации Ta в этом опыте ниже, чем в 9 дневном. Учитывая то, что в нижней части столбика образуется тантал-содержащая кристаллическая фаза и присутствуют остатки исходной пластинки, низкие концентрации можно объяснить малым количеством Ta, растворенного за время эксперимента.

Длительность опытов с медленным охлаждением была выше, чем в закалочных экспериментах, что позволило рассмотреть особенности переноса Ta и его осаждения в составе минеральных фаз как с участием минерализаторов, так и без. Во всех экспериментах, завершавшихся медленным охлаждением, остатков исходных танталовых пластинок не обнаружено. В эксперименте с добавлением NaF не установлено также новообразованных тантал-содержащих кристаллических фаз. В остальных в придонной части столбиков присутствуют друзовые агрегаты хорошо образованных кристаллов тантало-силиката натрия. Таблица 3.2 показывает, что средние содержания Ta в стекловатых продуктах экспериментов

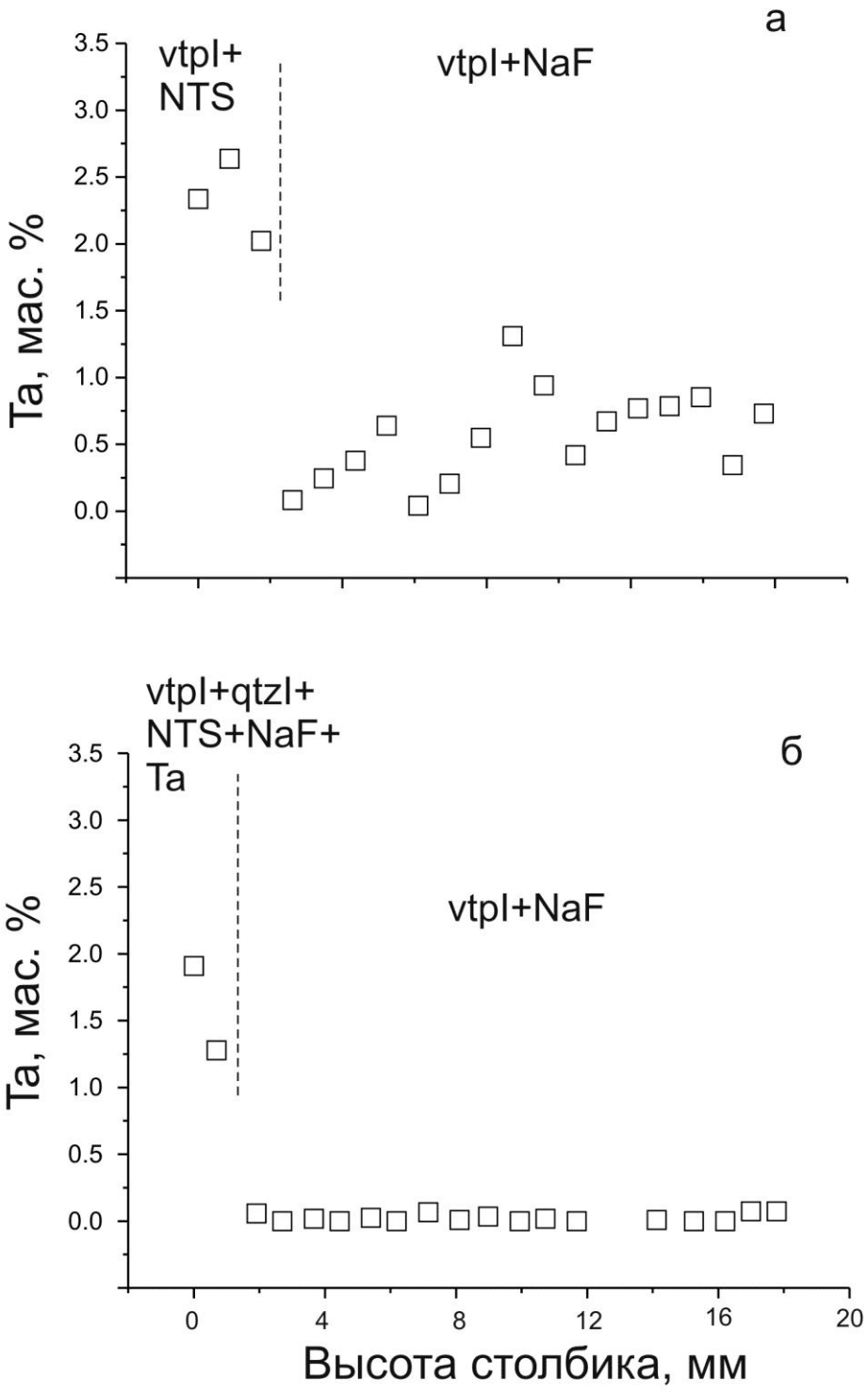


Рис. 3.16. Характер распределения Ta по высоте столбика стекловатых продуктов экспериментов в системе Na_2O-SiO_2-H_2O с добавлением NaF и Ta и закалкой после опыта. Вертикальная пунктирная линия показывает верхнюю границу распространения регенерированных зерен шихты (qtzI) и тантало-силиката натрия. а - эксперимент с 9 дневной выдержкой; б - эксперимент с 4 дневной выдержкой.

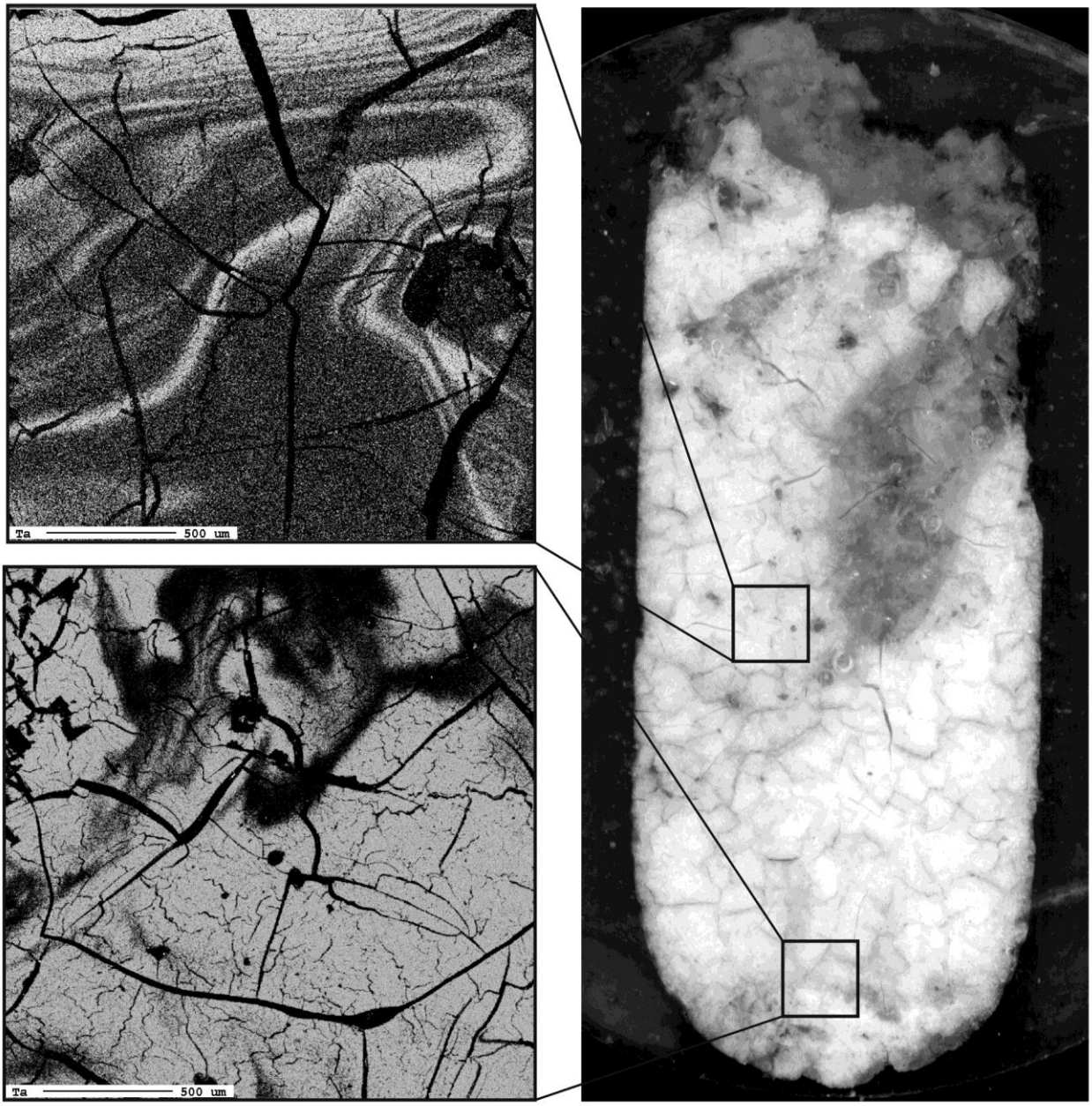


Рис. 3.17. Характер распределения Ta в стекловатых продуктах 9 дневного опыта в системе Na_2O-SiO_2-H_2O с добавлением NaF и Ta и закалкой после эксперимента. Справа показано расположение сканированных областей, слева карты распределения концентраций тантала в пределах этих областей. На картах светлый тон означает высокие концентрации, темный - низкие. Данные получены на электронном микрозонде JEOL JXA-8200 в Институте химии им. М. Планка, Майнц, Германия (аналитик Д.В. Кузьмин).

превышают 0,18 мас.%. Максимальные значения установлены для опытов с добавлением NaF, где средняя концентрация Ta составляет 1,31 мас.% Ta_2O_5. Минимальные значения 0,18 мас.% Ta_2O_5 характерны для опыта, проведенного без добавления минерализаторов. Опыт с добавлением NaCl характеризуется промежуточными значениями.

Рисунок 3.18 показывает, что аналогично опытам с закалкой, содержания Ta в стекловатых продуктах экспериментов с медленным охлаждением распределены неоднородно. Однако характер их распределения более гладкий, чем, например, для 9 дневного опыта с закалкой (ср. рис. 3.16а и 3.18в). Максимальные концентрации Ta установлены для придонных частей столбиков, а в направлении их верхней части происходит монотонное их уменьшение. Наиболее высокие концентрации характерны для опыта с добавлением NaCl (до 8 мас.% Ta_2O_5), однако за пределами зоны, где присутствуют кристаллы кварца 1 типа и тантало-силикат натрия (рис. 3.18б), они резко снижаются до 1 мас.% и приближаются к максимальным

содержаниям Ta_2O_5 в придонной стекловатой фазе из опыта без добавления минерализаторов (1,2–1,3 мас.%, рис. 3.18а). В пределах фазы vtpI, полученной в опытах без минерализаторов и с добавлением NaCl, по данным La-ICP-MS концентрации Ta снижаются до 200–300 ppm. В vtpII эти концентрации составляют 100–150 ppm.

Опыт с добавлением NaF отличается от описанных выше более высокими средними содержаниями Ta_2O_5 в стекловатых продуктах (табл. 3.5). Максимальные концентрации (2,0–2,3 мас.%) достигаются в пределах придонной зоны, где присутствуют кристаллы кварца 1 типа (рис. 3.18в). В пределах vtpI содержание Ta снижается до 0,2–0,3 мас.% и далее в vtpII до 0,1 мас.% Ta_2O_5.

Жидкие продукты экспериментов представляли собой прозрачные бесцветные растворы. Некоторые из них, находясь на воздухе, быстро превращались в гель. Содержания Ta в них не превышало 0,001 мас.%. Главными растворенными компонентами в экспериментах без добавления минерализаторов являются Na и Si, содержания которых составили 1,84 и 0,46 мас.% соответственно. Растворы из экспериментов с добавлением NaF имеют похожий состав (1,63 мас.% Na и 0.56 мас.% Si), в то время как в опытах с добавлением NaCl были получены растворы с более высоким содержанием Na (8,62 мас.%) и более низким – Si (0,17 мас.%). Эти данные показывают, что NaF практически не растворяется в водном растворе, в то время как NaCl после эксперимента находится в нем.

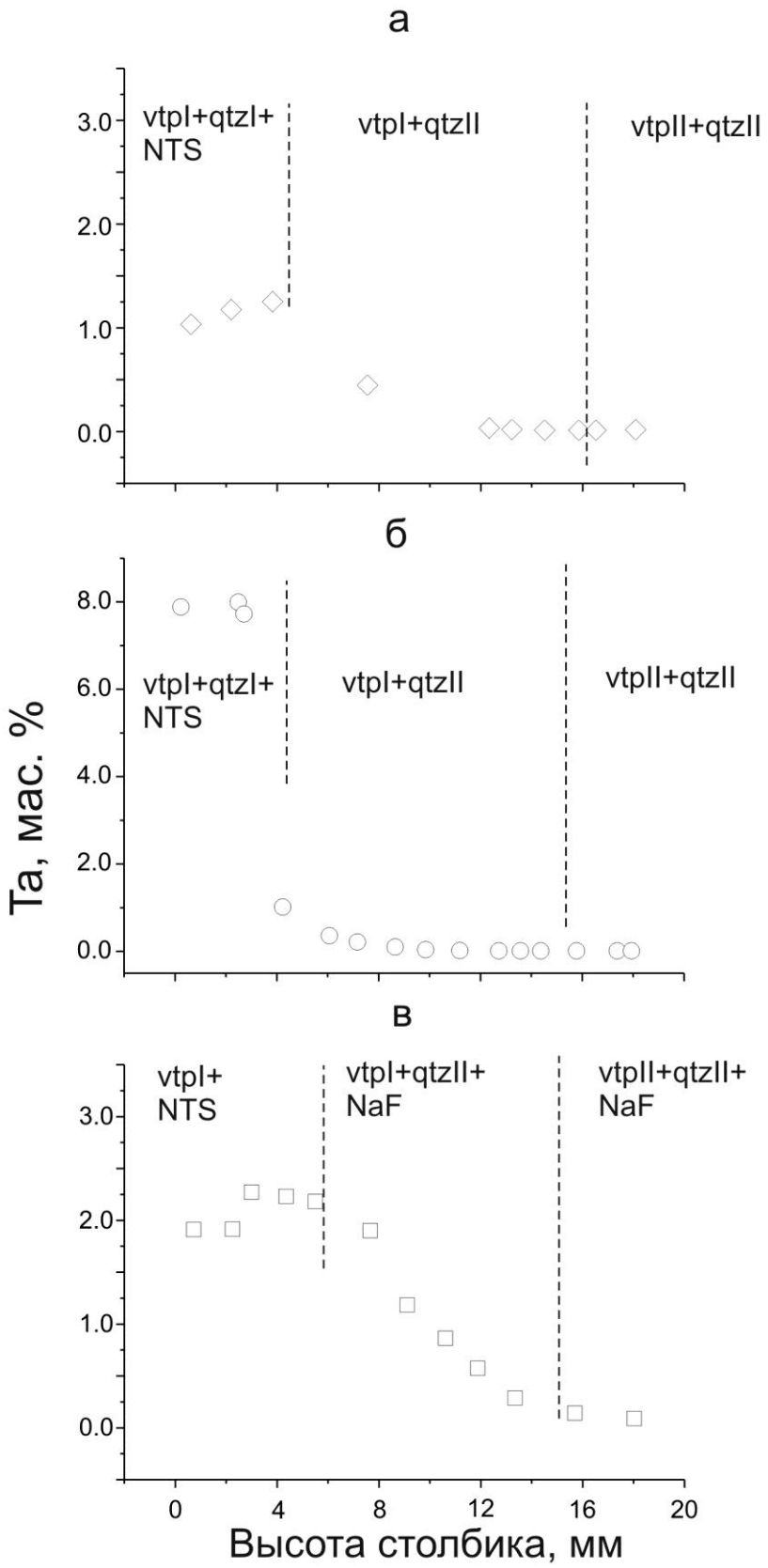


Рис. 3.18. Характер распределения тантала по высоте столбиков из экспериментов с охлаждением. а - в базовой системе, б - в системе с добавлением NaCl, в - в системе с добавлением NaF.

3.5.2. Система гранит-Na_2O-SiO_2-H_2O с добавлением редких металлов, NaCl и NaF

Методические особенности проведения экспериментов аналогичны опытам 8-10 (табл. 3.4). Поэтому в этом разделе результаты экспериментов с добавлением металлов (11–13) будут сравниваться с результатами опытов 8–10.

На поверхности столбиков присутствует тонкий слой чистой стекловатой фазы, содержащий включения кристаллов в нижней части. Остальная часть столбиков представляет собой агрегат кристаллов, который плотно сцементирован стекловатыми продуктами в верхней части и имеет пористую структуру – в нижней (рис. 3.19). Распределение этих агрегатов неравномерное. Зона сцементированных кристаллов может распространяться практически до придонной части, а чистое стекло может быть приурочено к кварцевому блоку и находиться не на поверхности (рис. 3.19, опыты 12 и 13). Такие особенности распределения фаз обусловлены, по нашему мнению, пористостью исходной шихт и неоднородным характером пропитывания ее раствором на ранних стадиях нагрева, когда происходит образования водно-силикатной жидкости.

Во всех столбиках обнаружены остатки кварцевого блока. Признаков их роста не установлено, а форма говорит об интенсивном растворении. Размеры остатков блоков сопоставимы для опытов 11 и 12 (без добавления минерализаторов и с добавлением NaF, соответственно). В опыте 13 (с добавлением NaCl) остаток блока имеет существенно меньшие размеры (рис. 3.19). Новообразованные кристаллы кварца не обнаружены. Кристаллические фазы представлены полевыми шпатами, составы которых приведены в таблицах 3.9 и 3.10. В небольших количествах обнаружен нефелин, интенсивно замещаемый альбитом и санидином. Состав минеральных фаз, их количественные соотношения, текстурные особенности твердых продуктов опытов 11–13 в общих чертах похожи на таковые для опытов 8–10.

3.5.2.1. Составы стекловатых продуктов экспериментов

Стеклообразные продукты опытов с добавлением металлов аналогичны по своим свойствам стекловатым фазам экспериментов, которые были описаны выше. Составы стекловатых фаз приведены в таблице 3.8, где видно, что по основным компонентам стекловатые продукты экспериментов серий 8–10 и 11–13 принципиально не отличаются.

Редкие металлы

Содержания Li в составах стекловатых фаз опытов 11–13 ниже, чем в опытах 8–10 и варьируют от 0,89 до 0,94 мас.% в опытах 11–13 и от 1,53 до 2,4 мас.% в опытах 8–10. Добавление NaCl незначительно меняет содержание лития в стеклах, в то время как введение

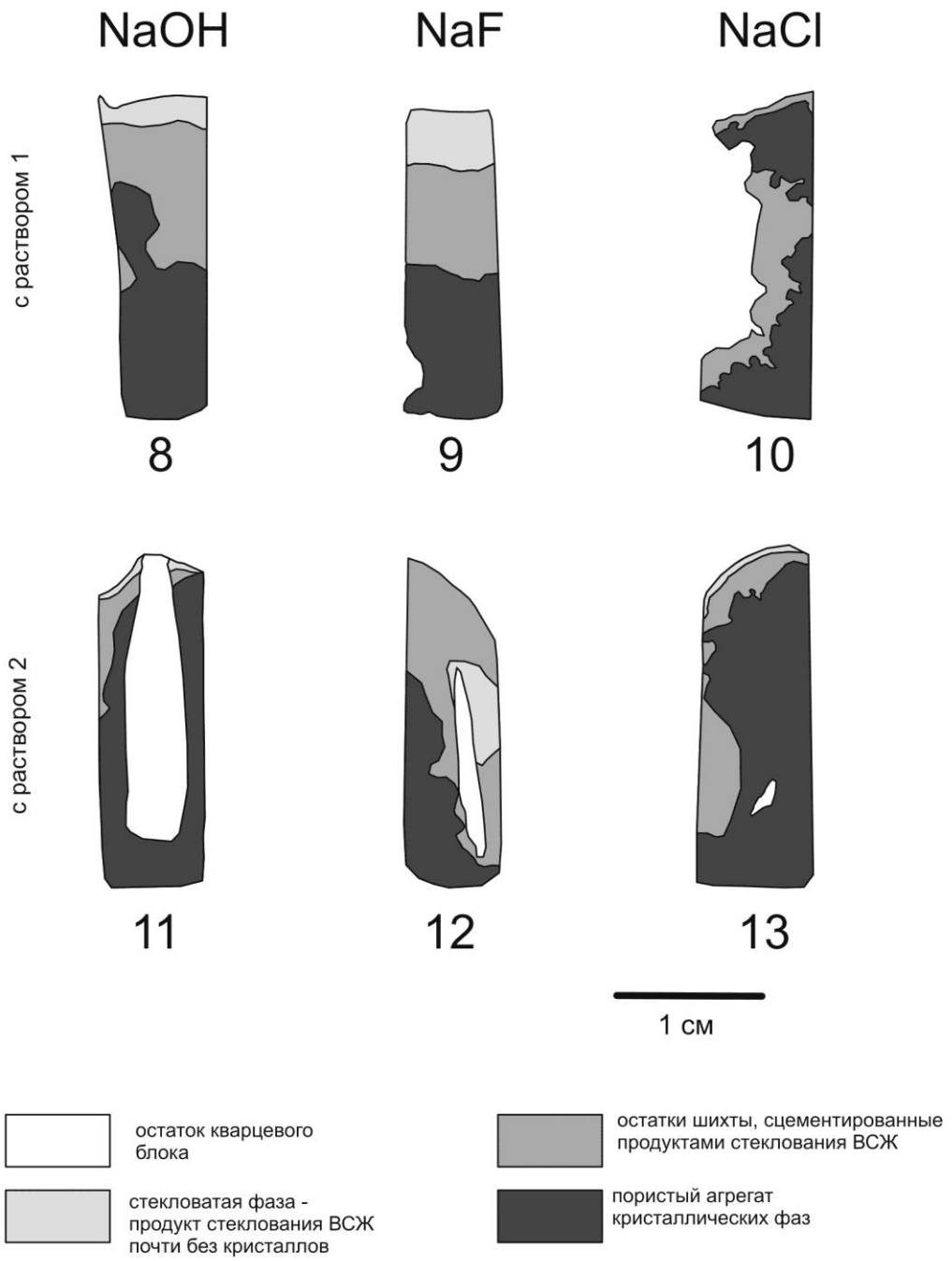


Рис. 3.19. Строение столбиков твердых продуктов экспериментов в системе гранит-SiO_2-Na_2O-H_2O.

NaF приводит к заметному уменьшению Li_2O как в опытах с добавлением металлов, так и без них.

На примере Be, Ta и Nb можно проследить экстрагирующую способность ВСЖ по их концентрациям в продуктах закалки. Из таблицы видно, что стекла обеих серий обладают повышенными содержаниями этих элементов. Сравнивая данные таблиц 3.1 и 3.8 можно заметить, что концентрации Be в стеклах превышают таковые для исходной шихты гранита, в то время как содержания Nb – сопоставимы, а Ta – ниже, чем в исходном граните. Содержания Li, о котором говорилось выше, сопоставимы с исходным гранитом для экспериментов без добавления металлов и ниже в экспериментах с добавлением.

Сопоставление составов стекловатых продуктов обеих серий экспериментов (рис. 3.20) позволяет утверждать, что введение Rb, Cs, Sn, W, Mo, Zn в форме водного раствора привело к обогащению этими металлами продуктов отвердевания ВСЖ.

Mo и Zn

Молибден и цинк часто входят в состав редкометалльных минеральных ассоциаций, но с некоторой долей условности могут быть отнесены оба к халькофильным элементам. Оба элемента присутствуют в исходном сподуменовом граните. Уровни концентрации в нем цинка и молибдена не определялись, а в исходном растворе, который добавлялся в опыты серии 8–10 (табл. 3.4) содержания этих элементов не превышали 1 и 0,02 ppm соответственно. Тот факт, что и цинк, и молибден были обнаружены в составе стекловатых продуктов (табл. 3.8) этой серии говорит о том, что происходит их экстракция из гранита. Цинк экстрагируется в больших количествах (до 46 ppm), в то время как концентрации Mo не превысили 1 ppm. Добавление этих металлов привело к повышению концентраций в стекловатых продуктах до 120–130 ppm Mo и 150–196 ppm Zn.

В таблице 3.11 приведены составы растворов, извлеченных из ампул после опытов. Обращает на себя внимание, что содержание цинка в водном растворе после опыта для экспериментов серии 8–10 не превысило 1 ppm, что является пределом обнаружения. Концентрации молибдена в этих же растворах превысили таковые для стекловатых продуктов и составили 1,8, 1,7 и 2,3 ppm соответственно для опыта без минерализаторов NaF и NaCl, опыта с NaF и опыта с NaCl. Несмотря на то, что уровни концентраций в стекловатых продуктах приблизительно одинаковы, для продуктов опыта 10 с добавлением NaF они несколько ниже, что хорошо согласуется с более высоким содержанием молибдена в растворе.

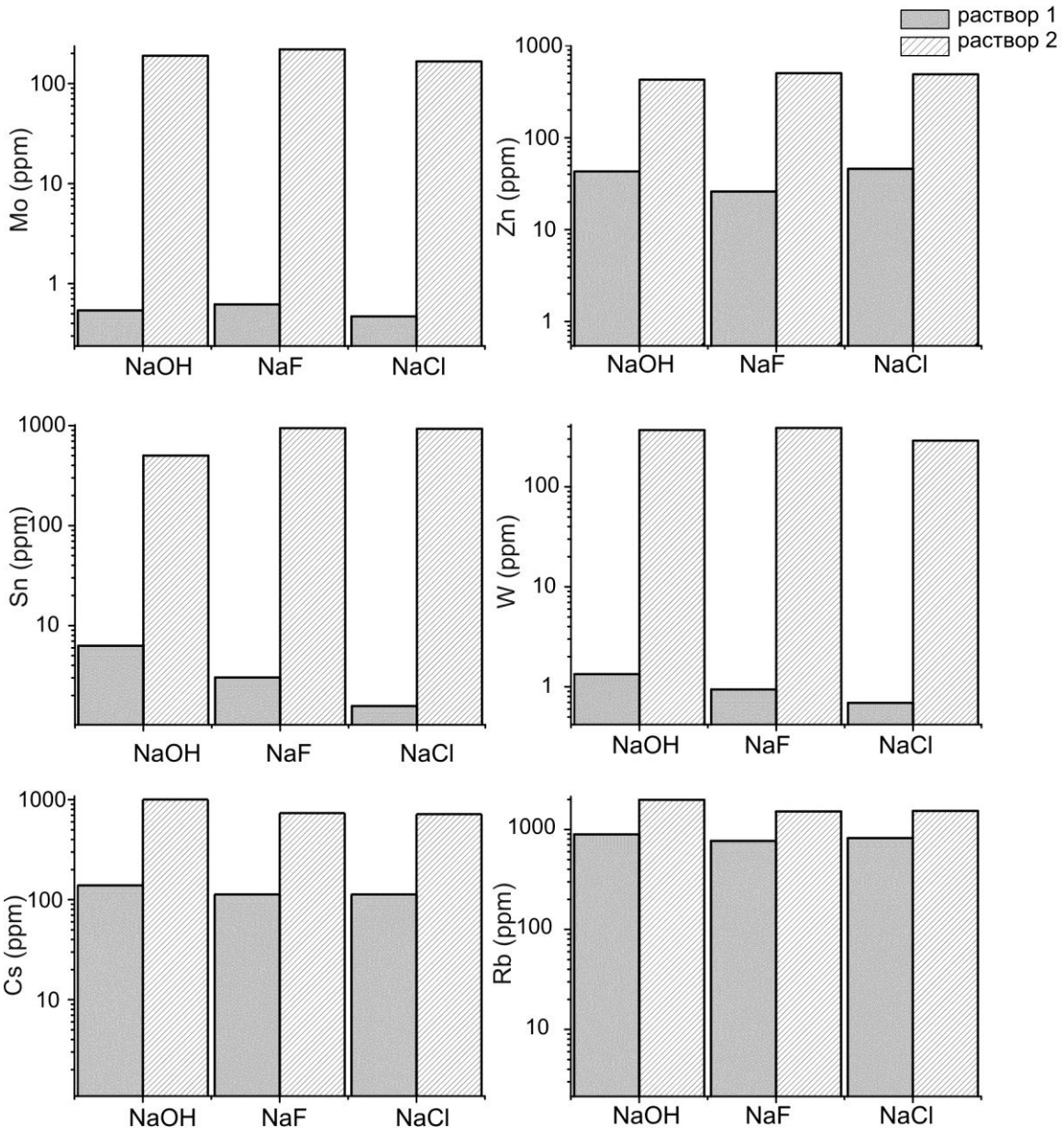


Рис. 3.20. Содержания редких металлов и цинка в продуктах отвердевания водно-силикатных жидкостей в экспериментах в системе гранит-SiO_2-Na_2O-H_2O. Для сопоставления приведены данные из экспериментов без добавления металлов (раствор 1) и с добавлением металлов (раствор 2).

Таблица 3.11 Составы растворов до и после экспериментов в системе гранит-Na_2O-SiO_2-H_2O с добавлением металлов (ppm).

		Li	Na	K	Rb	Cs	Be	Zn	Nb	Mo	Ta	Sn	W	Si	Al	F	Cl
									исходные растворы								
Раствор 1		<0.1	57500	102	-	<0.1	<0.05	<1	<0.02	<0.02	<0.01	1.5	0.9	<5	<1	-	-
Раствор 2		<0.1	62100	40	530	540	<0.05	260	<0.02	500	<0.01	410	500	3000	1000	-	-
									растворы после эксперимента								
8		32	940	143	8.7	1.2	<0.05	<1	<0.02	1.8	<0.01	-*	2.0	15	<1	-	-
9	раствор 1	81	1814	280	15	2.0	<0.05	<1	<0.02	1.7	<0.01	-	1.3	24	<1	1130	-
10		139	4930	1931	135	24	<0.05	<1	<0.02	2.3	<0.01	-	1.7	16	<1	-	4380
11		54	1200	260	28	18	<0.05	<1	<0.02	321	<0.01	-	140	8	<1	-	-
12	раствор 2	119	2640	588	51	31	<0.05	<1	<0.02	312	<0.01	-	157	22	<1	1050	-
13		67	1862	780	74	44	<0.05	<1	<0.02	166	<0.01	-	146	5	<1	-	1850

Примечания: прочерк – элемент не определялся; * - содержания олова настолько малы, что при низком фоне сигнала определение предела обнаружения не представляется возможным.

Добавление Zn не привело к появлению в растворе его содержаний превышающих предел обнаружения в 1 ppm. Напротив, концентрации Mo поднялись до 166–321 ppm, что сопоставимо по порядку величины с содержаниями Mo в стекловатых продуктах.

Sn и W

Олово и вольфрам, наряду с молибденом являются типичными рудными металлами редкометалльных грейзеновых и пневматолито-гидротермальных ассоциаций. Их минералы образуются как из гидротермальных растворов, так и встречаются в виде вкрапленников в магматических породах, пегматитах и в виде захваченных минералов в расплавных включениях.

Экстракция олова и вольфрама из гранита привела к их накоплению в стекловатых продуктах опытов 8–10 на уровне 1,44–6,30 ppm и 0,69–1,34 ppm соответственно. Добавление олова и вольфрама привело к резкому увеличению концентраций Sn и W в стеклообразных продуктах до 34–1289 и 157–585 ppm соответственно. На рис. 3.20 В системах с добавленными NaF и NaCl степень экстракции несколько снижается. При этом добавление NaCl вызывает более сильное обеднение Sn и W, чем добавление NaF. При добавлении металлов в растворе присутствие минерализаторов не оказывает существенного влияния на содержания их в продуктах отвердевания ВСЖ. Наиболее высокие концентрации Sn и W в стекловатых фазах были установлены в тех участках, где стекловатые продукты содержат мало кристаллических фаз. В местах же, где они цементируют кристаллы шихты концентрации несколько ниже.

Содержание олова в растворах извлеченных после опытов 8–13 не превышают предел обнаружения (табл. 3.11). Содержания вольфрама в растворах за счет экстракции его из гранитной шихты составляют 1,3–2,0 ppm, что сопоставимо и даже несколько выше гео концентраций в стекловатых продуктах. Добавление W в растворе приводит к увеличению его концентрации до 140–150 ppm. Однако эти значения значительно ниже средних содержаний в стекловатых продуктах. Введение минерализаторов не сказывается существенным образом на перераспределении вольфрама.

Rb и Cs

Рубидий и цезий являются важнейшими элементами, накопление которых связано с эволюцией редкометалльно-гранитных и пегматитовых магм. Оба относятся к щелочным металлам и их накопление часто сопутствует накоплению лития.

В отличие от остальных металлов, которые вводились в форме кислородных соединений, рубидий и цезий растворялись в форме хлоридов.

Концентрации этих элементов в стекловатых продуктах, обусловленные экстракцией их из гранитной шихты, составили 108–139 ppm Cs и 740–892 ppm Rb. В экспериментах с растворами, содержавшими хлориды Rb и Cs, были получены стекловатые фазы, в которых содержания Rb и Cs были 820–2138 и 406–1165 ppm соответственно. Добавление NaF и NaCl существенного влияния на характер накопления рубидия и цезия в стекловатых продуктах не оказывает. Наблюдается тенденция, когда наиболее высокими концентрациями Rb и Cs характеризуются стекловатые продукты, не содержащие большого количества кристаллических фаз, в то время как стекло, цементирующее кристаллики, обеднено этими элементами.

Концентрации Rb и Cs в растворе обусловленные экстракцией из гранитной шихты достигли 1,2–23,6 ppm Cs и 8,7–135 ppm Rb. В отличие от стекловатых продуктов на состав получившихся растворов значительное влияние оказало добавление NaF и NaCl. В обоих случаях содержания рубидия и цезия в растворах увеличились. Однако введение NaF привело к их увеличению примерно в 2 раза по сравнению с опытом без минерализаторов, а добавление NaCl – к почти двадцатикратному. Сопоставление составов растворов по другим элементам показывает (табл. 3.11), что похожий результат получен и по другим щелочным металлам - калию и литию.

В опытах 11–13 были получены растворы, в которых концентрации рубидия и цезия меняются от 28 до 74 и от 18 до 44 ppm соответственно. Увеличение содержаний этих металлов подчиняется той же закономерности, что и в случае опытов 8–10, описанной выше. Растворы опытов с минерализаторами содержат большие их количества, и добавление NaCl увеличивает содержание рубидия и цезия в растворе больше, чем NaF. Этой закономерности подчиняется калий. Добавление минерализаторов сказывается на увеличении содержания Li в растворах, но в отличие от других щелочей (кроме Na) добавление NaF способствует более высоким концентрациям Li, чем добавление NaCl.

3.6. Образование водно-силикатных жидкостей и их характеристика как агентов переноса вещества и сред минералообразования

Наличие силикатных стекловатых продуктов во всех описанных выше экспериментах показывает, что при 600 °С и 1,5 кбар в изученных системах, содержащих кремнезем или силикаты и водный флюид, произошло образование водно-силикатной жидкости, а стекловатые продукты возникли в результате ее охлаждения или закалки. Говоря далее о составах ВСЖ, мы

будем подразумевать их тождественность составам продуктов стеклования – vtpI и vtpII. Случаи, когда эта тождественность не очевидна будут рассматриваться отдельно.

Обсуждая структуру водно-силикатных жидкостей и опираясь на вывод о структурной близости щелочно-силикатных расплавов и стекол одного состава (Быков и др., 1998), рассуждения по поводу структуры vtpI и vtpII будут спроецированы на структуру порождающих их ВСЖ. Ввиду высокой вязкости последних, это можно признать правомерным, по крайней мере, для случая опытов с закалкой. Впрочем, для случая медленного охлаждения продуктов реакций признается важность замечаний (Veksler, 2004) о том, что коллоидное состояние продуктов охлаждения ВСЖ не является прямым доказательством коллоидной природы последней при высоких температурах и давлениях.

3.6.1. Водно-силикатные жидкости в системе Na_2O-SiO_2-H_2O и их роль в переносе и накоплении редких металлов

Эксперименты с закалкой позволяют проследить процесс образования ВСЖ во времени. Тот факт, что стекловатые продукты в нижней (полусферической) части ампулы повторяют форму ампулы, позволяет сделать вывод: вещество, превратившееся в стекло после закалки, было жидким в процессе эксперимента. Этот вывод нам представляется важным, так как нельзя исключать возможность образования ВСЖ в результате быстрого охлаждения при закалке. Образование ВСЖ в ходе изотермической экспозиции эксперимента было подтверждено ранее при исследовании системы Na_2O-B_2O_3-SiO_2-H_2O, где также было зафиксировано образование стекловатых продуктов (Smirnov et al., 2005). Специальным экспериментом было показано, что ВСЖ обладает текучестью при 520 °С и 1,5 кбар.

Закалочные эксперименты в системе Na_2O-SiO_2-H_2O показали, что исходный кварц растворяется в течение первых дней. Его остатки расположены в нижней части объема, занимаемого жидкостью (в нижней части стекловатого столбика). Отсюда можно сделать вывод, что ВСЖ начинает образовываться на границе между шихтой и водным раствором и занимает объем растворившейся шихты. Количество шихты уменьшается с увеличением времени изотермической выдержки опытов. Это означает, что в ходе изотермической выдержки происходит растворение, а не рост кварца. Однако кварц первого типа часто содержит включения стекла и водного раствора (рис. 3.5г). Это означает, что зерна претерпели частичную регенерацию в ходе опыта в присутствии ВСЖ и водного флюида. Уменьшение количества шихты со временем подтверждает, что регенерация или рост кристаллов происходил не на стадии изотермической выдержки. Кроме того, скелетные формы, наличие которых свидетельствует о быстром росте кристаллов, были установлены только для внешних зон роста

кварца 2 типа. Это свидетельствует в пользу того, что основная стадия роста этих кристаллов происходила не в процессе закалки. Единственным объяснением морфологии кристаллов кварца первого типа, содержащих включения ВСЖ, может быть рост после резкого снижения температуры, то есть уже после закалки эксперимента. Таким образом, можно утверждать, что ВСЖ не испытывает закалки или быстрой кристаллизации в результате быстрого охлаждения. Она остается средой, пригодной для роста кристаллов при достаточно низких температурах.

Опыты с относительно медленным охлаждением были проведены с целью определения того, как образование ВСЖ и ее дальнейшая эволюция зависят от исходных составов. При 600 °С и 1,5 кбар ВСЖ начинает образовываться при относительно низких содержаниях Na_2O (около 2 мас.%). Интересно отметить, что эта концентрация воспроизводится в системах Na_2O-SiO_2-H_2O и Na_2O-B_2O_3-SiO_2-H_2O. Образующаяся жидкость сосуществует с водным флюидом, что подтверждается одновременным захватом как включений ВСЖ (при комнатной температуре они представлены ассоциацией стекло+газ), так и водного флюида (при комнатной температуре – жидкость+газ) в зернах кварца 1 типа (рис. 3.5). Столбики стекловатых продуктов состоят из двух зон. Это означает, что в ходе эксперимента было два этапа образования ВСЖ. Нижняя часть столбиков (vtp I) образовалась в ходе изотермической выдержки, в то время как верхняя (vtp II) – в ходе охлаждения. Этот вывод дополнительно подтверждается тем, что столбики закалочных экспериментов не имеют зонального строения. Резкая граница между верхней и нижней зонами в столбиках из экспериментов с охлаждением предполагает, что реакция образования ВСЖ при изотермической выдержке прошла полностью и вся система, состоящая из ВСЖ, водного флюида и кристаллических фаз, перед охлаждением находилась в состоянии, которое можно считать приближенном к равновесию. Образование дополнительных порций ВСЖ при охлаждении означает, что этот процесс не является исключительно высокотемпературным и может происходить и при более низких температурах.

В толще стекловатых продуктов vtpI и vtpII присутствуют взвешенные кристаллы кварца 2 типа. Их морфология отличается от кварца 1 типа. Судя по сечениям, они имеют бипирамидальную или ромбоэдрическую форму. От вершин и ребер этих кристаллов отходят отростки, в результате чего весь кристалл имеет форму похожую на скелетную. Наличие кварца 2 типа подразумевает, что ВСЖ не только способствует перекристаллизации зерен шихты, но и может служить ростовой средой для новообразованных кристаллов.

Дальнейшее охлаждение водного раствора, истощенного кремнеземом, приводит к осаждению кварца 3 типа, который имеет столбчатую форму, характерную для тригональной модификации, возникающей из гидротермальных растворов. Вслед за осаждением столбчатого

кварца происходит образование фарфоровидного аморфного кремнезема. Следует отметить, что в экспериментах с закалкой образование кварца 2 типа не происходит, в то время как кварц, морфология которого подобна третьему типу из экспериментов с охлаждением, и слой фарфоровидного кремнезема присутствуют. Таким образом, проведенные эксперименты показывают, что при охлаждении и ВСЖ и водный флюид оказываются пересыщенными кремнеземом. Однако принимая во внимание результаты закалочных экспериментов, мы не можем отнести образование кристаллов кварца 1 и 2 типов к конкретной стадии эксперимента, так как они могли образоваться как на изотермической стадии, так и в процессе охлаждения.

3.6.1.1. Влияние добавления NaF и NaCl на образование водно-силикатных жидкостей

Уменьшение количества регенерированных зерен NaF в шихте и стекловатых продуктах закалочных экспериментов свидетельствует в пользу того, что фторид натрия растворяется в ВСЖ и она может быть обогащена фтором. Однако присутствие большого количества мелких скелетных кристаллов предполагает, что при охлаждении или закалке растворенный в ВСЖ фторид натрия легко выпадает из нее. Следовательно, низкие концентрации фтора в стекловатых фазах (табл. 3.5) не соответствуют его растворимости при высоких T и P, которая должна быть выше концентраций фтора в стекловатых фазах закалочных экспериментов (> 0.8 мас.%).

Считается, что добавление NaF увеличивает растворимость кремнезема в воде в соответствии с реакциями (Котельникова, Котельников, 2004):

$$6NaF + SiO_2 + 2H_2O \leftrightarrow Na_2SiF_6^{(fluid)} + 4NaOH \qquad (1)$$

$$4NaOH + 2SiO_2 \rightarrow 2Na_2SiO_3^{(fluid)} + 2H_2O \qquad (2).$$

Эксперименты с закалкой показали, что кварц растворяется быстрее NaF. Это предполагает, что растворение в большей степени контролируется реакцией 2. Следовательно, в изученных нами системах фторид натрия сам по себе не стимулирует образования ВСЖ как в системе $NaF\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$ (Котельникова, Котельников, 2004). Тем не менее, он продолжает растворяться в ней, что подтверждается уменьшением количества исходного NaF в продуктах закалочных экспериментов с 2 и 9 дневной выдержкой.

Добавление Cl в виде NaCl, который играет важную роль в комплексообразовании и химическом транспорте металлов в минерализованных гидротермальных системах, также не привело к увеличению растворимости кварца и не отразилось на процессе образования и эволюции ВСЖ в экспериментах с относительно медленным охлаждением. Таким образом, в отличие от влияния натриевых солей слабых и средних кислот (например, борных (Smirnov et

al., 2005) и угольной (Бутузов, Брятов, 1957; Котельникова, Котельников, 2004; Wilkinson et al., 1996)), добавление NaCl не способствует образованию ВСЖ.

Низкое содержание Cl в стекловатых продуктах экспериментов показывает, что очень малое количество (около 0,8 мас.%) NaCl растворяется в ВСЖ. В то время как остальная часть, в отличие от NaF, остается в водном флюиде. Отсюда следует важное заключение о том, что в системах, где образуются ВСЖ, F и Cl фракционируют между водной и водно-силикатной фазами.

Полученные результаты показывают, что если гидротермальная система содержит не скомпенсированные сильными кислотами щелочные элементы (в наших экспериментах это Na), добавление NaF и NaCl не оказывает стимулирующего влияния и не подавляет образование водно-силикатных жидкостей в системе Na_2O-SiO_2-H_2O.

3.6.2. Образование и физическая природа ВСЖ, полученной в системе Na_2O-SiO_2-H_2O

Природе ВСЖ, образование которой часто наблюдалось разными авторами в экспериментах в пределах системы Na_2O-SiO_2-H_2O, уделялось мало внимания. В наиболее подробных исследованиях (Mustart, 1972; Кравчук, 1979) равновесия с силикатными жидкостями в этих экспериментах интерпретируются как равновесия необычных водосодержащих силикатных расплавов и водного флюида. Однако наши наблюдения показывают, что эти жидкости не закаливаются в том смысле этого термина, который используется для расплавов. Во-первых, стекло образуется как при быстром, так и при медленном охлаждении. Во-вторых, помимо стекловатого состояния для продуктов охлаждения характерны резиноподобные выделения, которые превращаются в прозрачное стекло, будучи извлеченными из ампулы на воздухе.

В стеклообразном состоянии продукты отвердевания ВСЖ долгое время находиться не могут. На воздухе они дегидратируются, разбиваются трещинами и через некоторое время разрушаются до порошкообразного состояния. Находясь в твердом состоянии стекла, проявляют способность к ионному обмену с водными растворами, регидратации и исключительную способность к разбуханию при нагревании. Все эти свойства типичны для гелей кремнекислоты, но не характерны для продуктов закалки водонасыщенных силикатных расплавов.

Закалка в состояние геля не является обычным свойством типичных силикатных расплавов даже с высокими концентрациями воды. Ранее предполагалось, что эти необычные жидкости могут иногда трансформироваться в обогащенные кремнеземом водные флюиды без

критических явлений (Коротаев, Кравчук, 1985). Кварц в изучаемой системе не может плавиться при температуре 600 °C или ниже. Наоборот, наши наблюдения показывают, что кварц сначала растворяется в водном флюиде.

В концентрированных водных растворах кремнезем растворяется, главным образом, в форме мономеров $Si(OH)_4$, которые полимеризуются в димеры и затем в трехчленные кольца (Айлер, 1982). При pH, превышающем 7, этот процесс приведет к образованию коллоидных частиц и их агрегации в трехмерный каркас геля. Такие жидкости часто образуются в экспериментах, где щелочные водные растворы взаимодействуют с кварцем или силикатами при температурах существенно ниже 600 °C (Tuttle, Friedman, 1946; Rowe, et al., 1967; Кравчук, Валяшко, 1979). В. Н. Румянцев (Румянцев, 1999) предположил для них коллоидную природу. Гелирование или образование коллоидных растворов является причиной увеличения вязкости водных растворов кремнезема, что сильно ослабляет способность к диффузионному транспорту вещества.

Данные, полученные в экспериментах, проведенных в системе Na_2O-SiO_2-H_2O, не позволяют однозначно ответить на вопрос о механизме образования ВСЖ. Опыты, которые дают более определенный ответ, будут рассмотрены для системы, где в качестве шихты использовался гранит, но в этом разделе мы рассмотрим вопрос о возможных сценариях образования водно-силикатных жидкостей. Если допустить плавление, то, учитывая, что при высоких температурах флюид пропитывает практически весь объем шихты, плавление следует ожидать на границе фаз и вдоль стенок ампулы. Мы предполагаем, что другим возможным сценарием может быть образование ВСЖ за счет реакции шихты с водным флюидом. В этом случае наиболее интенсивное образование ВСЖ будет наблюдаться вблизи поверхности раздела шихты и водного флюида, а также в тех участках шихты, которые были пропитаны раствором ходе эксперимента. Третий сценарий предполагает растворение кварца в водном растворе до высоких концентраций кремнезема и осаждение последнего в виде капель, возникших в результате полимеризации и гелирования высококремнистого водного раствора, как это было описано выше.

В своей работе К. Г. Кравчук и В. М. Валяшко (Кравчук, Валяшко, 1979) наблюдали начальные стадии образования «тяжелой» жидкости как осаждение из раствора хлопьевидного материала. Наши эксперименты с закалкой показали, что наиболее чистая (без примеси кристаллических фаз) ВСЖ и наибольшее ее количество образуется на границе между шихтой и водным флюидом. Агрегат зерен шихты сцементирован стекловатыми продуктами, что подтверждает образование ВСЖ и в этой части ампулы. Использование больших ампул для

некоторых экспериментов показало, что шихта не однородно пропитывается водным флюидом, и поэтому в верхней части столбика чаще всего агрегат плотно сцементирован стекловатыми продуктами, а в нижней сохраняются поры и агрегат имеет более рыхлое строение. Последние порции кварцевой шихты были зафиксированы в нижней части столбиков, из чего следует, что образование ВСЖ в значительной степени происходило вдали от стенок ампул. Таким образом, эти предварительные наблюдения показывают, что образование ВСЖ не было результатом плавления, а связано с реакцией между шихтой и водным раствором, и механизм этого процесса вероятнее всего описывается вторым или третьим сценарием.

Приведенные выше рассуждения ведут к заключению, что ВСЖ может легко образоваться тогда, когда флюиды, в которых Na не скомпенсирован сильной кислотой, взаимодействуют с кварцем. Минимальное количество Na, необходимое для образования ВСЖ, не должно быть большим. При достаточно больших концентрациях Na добавление в раствор минерализаторов NaF и NaCl не сказывается на процессе образования и свойствах ВСЖ. Хотя ВСЖ в системе Na_2O-SiO_2-H_2O и относительно вязкая жидкость, она может быть средой, способствующей диффузионному транспорту элементов и росту кристаллов, как при условиях изотермической выдержки, так и при более низких температурах.

3.6.3. Изменение состава и свойств водно-силикатных жидкостей при усложнении системы от Na_2O-SiO_2-H_2O до (Na, K, Li)$_2O$-Al_2O_3-SiO_2-H_2O

Как уже говорилось (Mustart, 1972; Кравчук, Валяшко, 1979; Smirnov et al., 2012; данные настоящей работы), водно-силикатные жидкости в системе Na_2O–SiO_2–H_2O образуются в широком интервале температур и давлений – по крайней мере, 350-700 °C и ~200-5000 атм. Более того, в работах (Кравчук, Валяшко, 1979; Коротаев, Кравчук, 1985) делается предположение, что указанные жидкости могут существовать до гораздо более низких температур – около 200 °C.

В интересующей нас малощелочной области этой системы (мольное отношение $0.1 \le Na / Si \le 0.5$) водно-силикатная жидкость представляет собой фазу практически постоянного состава. При 600 °C эта фаза содержит ~16 мас.% воды. Рассматривая vtpII как продукт отвердевания низкотемпературной ВСЖ, можно заключить, что с понижением температуры содержание воды в ВСЖ растет, доходя 40–50 мас.%. Это согласуется с данными (Mustart, 1972), по которым при температурах около 400 °C ВСЖ содержит до 30 мас.% воды. Анализ литературных данных (Mustart, 1972; Кравчук, Валяшко, 1979; Smirnov et al., 2005;

Smirnov et al., 2012) и сопоставление их с данными по системе с гранитной шихтой показывает, что содержание воды в стекловатых продуктах немного растет с увеличением давления.

Продукт стеклования ВСЖ, образовавшейся в системе $Na_2O–SiO_2–H_2O$, представляет собой при нормальных условиях нерастворимое в воде прозрачное стекло, подвергающееся частичной дегидратации при хранении на воздухе. Мы рассматриваем его как твердый силикагель – аморфную среду с сильно развитой поверхностью, обладающую способностью к регидратации и ионному обмену. Сопоставление данных (Smirnov et al., 2005) по термогравитационному (DTG) изучению стекловатых продуктов с результатами аналогичного исследования синтетических благородных опалов (Денискина и др., 1987) показывает их близость. На DTG-кривой для стекловатой фазы присутствуют 2 пика ~130 °C (потеря около 4 мас.%, удаление сорбированных молекул воды) и ~280 °C (потеря около 7.5 мас.%, удаление воды, образовавшейся при разрушении Si-OH-связей). Аналогичные данные для синтетического благородного опала составляют ~130 °C и 320–480 °C (в зависимости от способа приготовления) соответственно.

Ниже мы рассмотрим, какое влияние оказывает усложнение системы на составы и свойства водно-силикатных жидкостей и продуктов их закалки.

Добавление Al_2O_3. Продукт отвердевания ВСЖ, образовавшейся в системе $Na_2O–Al_2O_3–SiO_2–H_2O$, также представляет собой при нормальных условиях нерастворимое в воде прозрачное стекло. Оно так же подвержено частичной дегидратации при хранении на воздухе, однако ее скорость существенно ниже по сравнению с безглиноземистой системой. Сравнение данных анализов vtpI, образовавшейся в системе $Na_2Si_2O_5$ (Ds)–$SiO_2–H_2O$ (опыт 1, табл. 3.4) и в опытах с добавлением Al_2O_3 (опыты 2-4, табл. 3.4) показывает, что добавление алюминия в систему приводит к увеличению его содержания и снижению содержания воды в vtpI с 15-16 до 10-11 мас.%. Этот факт вполне согласуется с предполагаемой нами коллоидной природой продуктов отвердевания ВСЖ. Известно, что добавление алюминия приводит к уменьшению объема пор в гидрогелях кремнезема (Айлер, 1982), следствием чего и является уменьшение в них содержания воды.

В отличие от ВСЖ, образовавшихся в системе без Al_2O_3 (опыт 1 из табл. 3.4 и опыты табл. 3.2) и обладающих практически неизменным составом, при добавлении Al_2O_3 в систему водно-силикатная жидкость становится фазой переменного состава. Это вполне естественно, поскольку при добавлении компонента (Al_2O_3) в соответствии с правилом фаз возрастает число степеней свободы системы. Из рис. 3.9а, на котором представлены проекции составов исходной загрузки и образовавшихся водно-силикатных жидкостей в системе $Na_2O–Al_2O_3–SiO_2–H_2O$,

видно, что для опытов с малым содержанием глинозема (опыты 1-3, табл. 3.4) составы водно-силикатных жидкостей смещаются относительно исходной загрузки в направлении стороны $Ab–SiO_2$ треугольника составов $Ds–Ab–SiO_2$. Этой закономерности не соответствуют результаты опыта 4, где мольное отношение SiO_2 / Al_2O_3 составляет ~10. Проекции составов продуктов отвердевания этих ВСЖ смещаются относительно исходной загрузки в противоположную сторону и даже выходят за пределы треугольника составов $Ds–Ab–SiO_2$. Исходя из последнего факта, можно допустить, что водно-силикатные жидкости, образовавшиеся в богатой кремнеземом системе, аналогичные по составу таковой из опыта 4, будучи образованными в природе, могут служить средой формирования минеральных ассоциаций, содержащих недосыщенные кремнеземом алюмосиликатные минералы (фельдшпатоиды и цеолиты).

Обсуждая последний опыт, отметим, что проекция его исходных составов лишь слегка смещена со стороны Ds–Ab в направлении SiO_2. Поэтому мы можем сопоставить его результаты с результатами (Mustart, 1972), полученными для системы $Ds–Ab–H_2O$ при 600 °C и 1241 бар. Стартовый состав опыта 4 (табл. 3.4) можно разложить на компоненты: альбит (Ab) – 31.7, дисиликат Na (Ds) – 15,7, SiO_2 – 3,6, H_2O – 49,0 мас.%. Пренебрегая малым количеством свободного SiO_2 и нанося точку составов на диаграмму $Ds–Ab–H_2O$ цитируемой работы, можно убедиться, что продуктом реакции должна являться смесь из 20,5 мас.% альбита, 29,7 мас.% водно-силикатной жидкости, содержащей около 13 мас.% воды и 49,8 мас.% водного флюида, обедненного растворенными компонентами. В нашем же случае, в опыте 4 альбит не зафиксирован вовсе, т. е. даже небольшое количество дополнительного кремнезема, внесенное в систему $Ds–Ab–H_2O$, принципиально меняет ее топологию.

Многое из сказанного можно отнести и к низкотемпературным водно-силикатным жидкостям, образовавшимся на стадии охлаждения опытов (продуктом их отвердевания является vtpII), с поправкой на более низкие температуры формирования и, соответственно, большее содержание воды. Эффект «разбегания» составов ВСЖ в сторону обогащения Na и Al или в сторону обогащения Si относительно исходных составов системы проявлен еще более сильно. При увеличении глиноземистости системы (опыт 4, табл. 3.4) состав ВСЖ еще сильнее смещается в сторону каркасных алюмосиликатов с цеолитными мотивами в структуре – анальциму и Na аналогу канкринита, а при уменьшении – наоборот, в сторону чистого SiO_2. В связи с этим уместно вспомнить, что в некоторых из экспериментов в системе $Na_2O–SiO_2–H_2O$ на поверхности vtpII обнаруживалась фарфоровидная фаза, по составу представляющая собой

водную форму кремнезема с небольшой примесью натрия (рис. 3.6б), а в опыте с максимальным содержанием алюминия – кристаллы Na аналога канкринита (рис. 3.8д).

Для объяснения «разбегания» составов ВСЖ в разные стороны от точек исходных составов системы следует привлечь данные о различной роли щелочей, алюминия и кремния в построении структуры алюмосиликатных расплавов и стекол (Быков и др., 1996). Кремний и алюминий в щелочно-силикатных системах являются типичными сеткообразователями. Натрий же представляет собой модификатор, разрушающий каркас из SiO_4- и AlO_4-тетраэдров. Таким образом, степень полимеризации кремнекислородных тетраэдров и состав каркаса образующейся ВСЖ будут определяться отношением Na_2O / Al_2O_3 в валовом составе системы, где добавление Na будет способствовать деполимеризации, в то время как добавление алюминия, напротив, будет приводить к увеличению степени полимеризации и уплотнению каркаса. В щелочно-алюмосиликатных системах при условии Na_2O / $Al_2O_3 > 1$ алюмосиликатные мотивы разделяются на два компонента: в значительной степени деполимеризованный обогащенный Na и высокополимеризованный обогащенный Al и Si. При отсутствии Al, так как каркасообразователем является один Si, составы водно-силикатных жидкостей смещаются в сторону SiO_2. При добавлении Al, составы ВСЖ обогащаются Na и Al. При этом алюминий замещает часть кремния в полимерном каркасе ВСЖ, уменьшая его содержание, что приводит к смещению составов в сторону щелочных каркасных алюмосиликатов и обуславливает эффект «разбегания» наблюдаемый нами.

Добавление K_2O, Li_2O, Al_2O_3 в виде шихты редкометалльного гранита. Как известно, добавление K_2O и Li_2O к системе SiO_2–H_2O приводит к формированию водно-силикатных жидкостей (Morey, Fenner, 1917; Balitsky et al., 2000) также как и добавление Na. В работе (Румянцев, 1999), тем не менее, отмечается, что в отличие от Na_2O добавление K_2O приводит к частичному подавлению образования ВСЖ при гидротермальном выращивании кварца при давлениях превышающих 1 кбар. А в работе (Таттл, 1961) показано, что с понижением температуры в системе $KAlSi_3O_8$–SiO_2–K_2O–H_2O при давлении 1 кбар возможен постепенный переход от водонасыщенного силикатного расплава к водно-силикатной жидкости, обогащенной силикатом калия.

В проведенных экспериментах продукты отвердевания водно-силикатных жидкостей в системе гранит–Na_2O–SiO_2–H_2O, по сравнению с системой Na_2O–Al_2O_3–SiO_2–H_2O, содержат дополнительно K и Li, присутствующие в исходной шихте. Сравнивая составы стекловатых продуктов, составляющих верхнюю часть столбика опыта 5 и стекла из пор в нижней части столбика из того же опыта (табл. 3.6), можно заметить значительные различия в содержании

K_2O и Al_2O_3, которыми поровое стекло обеднено. Это может свидетельствовать либо о различиях процессов образования водно-силикатных жидкостей в верхней и нижней частях столбика, либо о различных условиях эволюции ВСЖ, находящейся над поверхностью шихты и в поровом пространстве кристаллического агрегата.

На рис. 3.9б составы vtp из верхней части столбиков и исходные составы систем нанесены на треугольник щелочи–Al_2O_3–SiO_2. Для них также как и в системе Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O наблюдается «разбегание» в разные стороны составов водно-силикатных жидкостей по линии, соединяющей состав ВСЖ безглиноземистой системы (опыт 1) и анальцима (Anc). Однако это «разбегание» выражено слабее – состав опыта 5, содержащего наибольшие количества глинозема, все-таки остается в пределах треугольника щелочи–Al_2O_3–SiO_2. Более того, в отличие от системы Na_2O–Al_2O_3–SiO_2–H_2O образовавшиеся в этих опытах водно-силикатные жидкости обеднены алюминием.

Упомянутые количественные различия в составах ВСЖ, образовавшихся в двух рассмотренных системах, приводят к появлению аналогичных различий в физических свойствах продуктов их стеклования. Так, согласно термогравиметрическим исследованиям, положение низкотемпературного пика выхода молекулярной воды в случае стекла, образовавшегося в системе гранит–Na_2O–SiO_2–H_2O, составляет 150 °C, т. е. на 20 °C выше таковой для стекла, образовавшегося в более простой системе, а амплитуда его в 2.5 раза ниже. Такой сдвиг по температуре может свидетельствовать об увеличении энергии активации процесса дегидратации. По-видимому, этим объясняется тот факт, что стекловатые продукты, в системе гранит–Na_2O–SiO_2–H_2O, не подвергаются заметной дегидратации при хранении на воздухе. Вероятно, в отличие от более простых систем, они обладают менее рыхлым каркасом и, возможно, частично изолированным поровым пространством. Их можно рассматривать как более плотный гидрогель алюмосиликатного состава. Отмечавшееся выше поведение стекла при нагревании (зависимость от реологии образца) и потеря способности к регидратации вполне согласуются с уже упоминавшимися данными об упрочнении каркаса в силикагелях и уменьшении объема пор в них при добавлении алюминия (Айлер, 1982).

Вероятно, существенную роль в построении каркаса стекловатых продуктов играет и добавление в систему K_2O. Об этом свидетельствуют данные по недельной экспозиции образца стекла в воде при нормальных условиях. Натрий и литий выщелачиваются из него, и соотношение их концентраций в водной вытяжке близко к соотношению в составе исходной стекловатой фазы, принципиально отличаясь этим от калия. Отсутствие следов калия в водной вытяжке позволяет предположить отличную от других щелочей энергетику его вхождения в

структуру отвердевшей ВСЖ и допустить более прочные связи К с алюмосиликатным каркасом.

Завершая раздел, обсудим конституционную природу водно-силикатных жидкостей. Что же они все-таки представляют собой: специфические водосодержащие кислые расплавы или коллоидные среды? Как отмечалось выше, классический кислый расплав можно (даже при отсутствии в нем воды) рассматривать как систему, состоящую из двух частей: а) предельно деполимеризованные силикатные анионы, б) алюмосиликатные группировки высокой степени полимеризации. В ней усматривается некоторая аналогия с ультрадисперсной системой, в которой в качестве дисперсионной среды выступает первая часть, а дисперсной фазы – вторая. Однако классические коллоидные системы предполагают наличие не только хорошо развитой поверхности дисперсной фазы, но и высокие значения поверхностной энергии на ее границе раздела с дисперсионной средой (Фролов, 1989). Для безводного алюмосиликатного расплава этого ожидать трудно. Но подобное становится реальным при введении в систему значительных количеств воды и модификаторов – щелочных металлов, в случае селективного их взаимодействия с дисперсной фазой или дисперсионной средой.

Для ответа на поставленный в начале предыдущего абзаца вопрос сравним температуры удаления высокотемпературной воды из стекол, образовавшихся из ВСЖ и из классических кислых водосодержащих алюмосиликатных расплавов. Удаление высокотемпературной воды (~4.7 мас.%) для последних происходит при температурах 410–570 °С (Петров, 1981). В то же время, как было показано в настоящей работе, удаление такой воды из стекловатых продуктов, образовавшихся в системе гранит–Na_2O–SiO_2–H_2O (~9 мас.%), начинается при существенно более низких температурах (~250 °С) и характеризуется пиком выхода воды при 280 °С. К моменту нагрева до 410 °С образец теряет более 7 мас.% воды. Из сказанного можно заключить, что продукты отвердевания водно-силикатных жидкостей качественно отличаются от стеклованных водосодержащих алюмосиликатных расплавов совершенно другой энергетикой связи ОН-групп с алюмосиликатным каркасом. Это требует допущения существования принципиальных структурных различий между водно-силикатными жидкостями и водосодержащими алюмосиликатными расплавами. Впрочем, учитывая отмеченное ранее снижение содержания воды в ВСЖ с ростом температуры ее образования и влияние температуры на устойчивость силанольных связей, можно ожидать, что по мере приближения снизу к температуре солидуса кислых силикатных систем различия между свойствами этих двух жидких фаз будут стираться.

3.6.4. Механизм образования водно-силикатной жидкости и ее эволюция в системе гранит-Na_2O-SiO_2-H_2O

В разделе, посвященном образованию ВСЖ в системе Na_2O-SiO_2-H_2O, было отмечено, что оно предполагает три возможных сценария: плавление шихты в присутствии водного флюида, реакционное взаимодействие шихты с флюидом и осаждение из водного флюида.

Вопрос о механизме образования водно-силикатных жидкостей возник с самого начала их исследования. Действительно, если принять, что ВСЖ является прямым продуктом взаимодействия двух явно неравновесных сред – твердой фазы с высокими содержаниями кремнезема и щелочного флюида, появление водно-силикатной жидкости следует ожидать на границе этих двух фаз. Ввиду того, что плотность твердых компонентов шихты (~2.6-3.2 г/см^3) выше таковой для ВСЖ (~2 г/см^3), последняя, как продукт реакции, должна накапливаться на границе раздела «шихта–флюид» и препятствовать их дальнейшему взаимодействию. С момента перекрытия поверхности шихты водно-силикатной жидкостью дальнейшее прямое образование ВСЖ может идти только по механизму встречной диффузии компонентов шихты и флюида через среду высокой вязкости. Этот процесс, во-первых, должен быть весьма медленным, а во-вторых, в условиях отсутствия конвективного перемешивания в пределах ВСЖ, фиксироваться в ее составе в виде градиентов концентраций главных компонентов. Как было показано на примере составов продуктов отвердевания ВСЖ в системе Na_2O-SiO_2-H_2O такие градиенты даже если и присутствуют, то разница в концентрациях главных компонентов достаточно мала (Smirnov et al., 2012).

Ранее уже обсуждалось, что характер взаимного расположения остатков шихты кварца и продуктов отвердевания ВСЖ не позволяет рассматривать плавление в качестве механизма образования самих жидкостей. В случае гранита, который имеет более сложный минеральный состав, такой механизм становится возможным. ВСЖ не является закалочной фазой, как это было установлено ранее (Smirnov et al., 2005). Распределение стекловатых продуктов в пределах столбика (рис. 3.19) аналогично таковому для столбиков в системе Na_2O-SiO_2-H_2O, что, как было сказано выше, исключает процесс плавления. Поэтому мы предположили, что образование ВСЖ идет либо путем взаимодействия на границе шихты и водного флюида, либо путем ее осаждения из пересыщенного кремнеземом флюида. Для проверки этого предположения был поставлен специальный опыт, который проводился в ампуле большого объема (опыт 5, табл. 3.4) с ампулой-ловушкой (6, рис. 3.2г). Срез ампулы-ловушки располагался существенно выше границы раздела «шихта-раствор» и выше уровня водного раствора при комнатной температуре (рис. 3.2г). При постановке этого опыта предполагалось,

что в случае, если водно-силикатная жидкость образуется путем гетерогенизации водного флюида, ампула-ловушка будет содержать продукты ее отвердения, в противном случае ловушка окажется пустой. Во избежание попадания в ловушку взмученной шихты в процессе подготовки опыта и выведения автоклава в температурный режим, верхний край ампулы (6) был затянут тонкой полиэтиленовой пленкой. При нагреве выше 100 °С эта пленка разрушалась, открывая ампулу для продуктов эксперимента.

Компоновка опыта была аналогична эксперименту в системе гранит-Na_2O-SiO_2-H_2O в работе (Анфилогов и др., 1972). Однако в отличие от последней ампула-ловушка была не перфорированной, а открытой сверху. Наличие стекловатых продуктов отвердевания водно-силикатной жидкости в ампуле-ловушке говорит о том, что, по крайней мере, часть ВСЖ образовалась путем гетерогенизации флюида, пересыщенного SiO_2. В.Н. Анфилогов с соавторами (Анфилогов и др., 1972) сделал вывод, что водно-силикатные фазы являются продуктами плавления гранитной шихты и расслоения этого расплава. Опираясь на полученные данные, можно сделать другой вывод, что вся водно-силикатная жидкость образовалась именно путем осаждения из водного флюида. Проверим этот вывод.

Допустим, что концентрации капелек водно-силикатной жидкости**,** оседающих при гетерогенизации из столба флюида над ампулой-ловушкой и вне него, равны. Тогда отношение количеств захваченной и не захваченной ловушкой жидкости будет прямо пропорционально отношению объемов столбов флюида над ампулой-ловушкой и вне него. Это отношение при диаметре ловушки 5 мм ~ 1:60 (рис. 3.2г), откуда с учетом того, что в ампуле находилось 0,5 г стекловатых продуктов, получаем, что снаружи ампулы должно было образоваться ~30 г водно-силикатной жидкости. Проверим, насколько эта величина согласуется с реальным количеством ВСЖ, образовавшимся в опыте 5.

Прямое определение всего количества ВСЖ, образовавшегося в опыте, затруднительно из-за того, что продукты ее отвердевания находятся в тесной смеси с другими твердыми фазами. Так же не представляется возможным определение количества ВСЖ из расчета материальных балансов, анализируя увеличение массы твердых продуктов в сравнении с исходной загрузкой за счет вхождения в состав конечных твердых продуктов Na_2O и H_2O из раствора, как это сделано в (Smirnov et al., 2005). Причина затруднений обусловлена тем, что часть объема пор нижней части столбика заполнена априори неизвестным количеством водного раствора. Поэтому проведем оценку, исходя из надежного определения полного химического состава вещества обнаруженного в ампуле-ловушке.

Как отмечалось выше, среди кристаллических продуктов нам не удалось достоверно обнаружить Li-содержащие кристаллические фазы. Поэтому, не смотря на то, что рентгенофазовый анализ столбика твердых продуктов позволяет предположить наличие в нем первых процентов сподумена (содержание Li_2O в сподумене - 8.03 мас.%), примем допущение, что единственной твердой Li-содержащей фазой является стекло. Из табл. 3.1 и 3.2 видно, что загруженная шихта содержит максимум 1.72 г Li_2O. Анализ остаточного раствора показал наличие в нем 116 ppm Li_2O, или в пересчете на 130 г остаточного раствора менее 0,02 г Li_2O, т.е. практически весь литий вошел в состав стекловатой фазы. Исходя из этого и из содержания Li_2O в ней, составляющем 2,01 мас.% (табл. 3.8), находим полное количество образовавшейся водно-силикатной жидкости, составляющее 85 г. Напомним, что в силу сделанного выше допущения эта величина является грубой оценкой «сверху». Однако, даже принимая эту оценку, заметим, что она менее чем в 3 раза превосходит определенное выше из отношения объемов большой ампулы и ловушки количество ВСЖ, составляющее 30 г. Т. е. можно утверждать, что, по крайней мере, более трети ВСЖ образовалось именно путем гетерогенизации флюида, пересыщенного кремнеземом.

3.6.5. Процесс образования водно-силикатных жидкостей при взаимодействии щелочного водного флюида с кварцем и гранитом

Известно, что щелочные водные растворы легко растворяют кремнезем и силикаты в широком диапазоне температур. Экспериментальные исследования, описанные в главе 1 настоящей работы, показывают, что исследованные нами составы принадлежат высококремнистой области, описываемой треугольником силикат–щелочи–H_2O. Изложенные выше параметры экспериментов и составы систем позволяют для интерпретации полученных результатов использовать фазовые диаграммы с дисиликатом, кварцем и водой: Ds–SiO_2–H_2O, Ds–H_2O и гранит–Ds–H_2O. Опираясь на обзор, приведенный в главе 1, можно сделать вывод, что в этом наборе присутствуют трехкомпонентные системы, где присутствует низкотемпературное расслаивание водных растворов, которое, по-видимому, является результатом перехода метастабильного расслаивания, характерного для бинарных растворов дисиликата натрия и чистого кремнезема в стабильное состояние (Кравчук, Валяшко, 1979; Валяшко, 1990). Верхний температурный предел области расслаивания в цитируемых работах не рассматривается, однако из экспериментов видно, что подобное расслаивание возможно при 500 °С, а область давлений не превышает 2 кбар. Солидус трехкомпонентной системы Ds–SiO_2–H_2O не пересекает критические кривые, в отличие от пограничных систем, и тем самым система при низких давлениях становится аналогичной бинарным водным растворам с солями 1 типа

(рис. 1.12). Это означает, что в присутствии двух твердых фаз возможен непрерывный переход от щелочно-силикатного расплава к богатому кремнеземом водному раствору. Этот переход предполагает промежуточное состояние, когда мольные соотношения между силикатной составляющей и водой в составе раствора будут близки к 1. Этому промежуточному состоянию соответствуют водно-силикатные жидкости, рассматриваемые в данной главе. При давлениях превышающих давления солидуса трехкомпонентной системы эти жидкости могут сосуществовать с водным флюидом или паром и одной из кристаллических фаз. Из этого следует, что образование ВСЖ при 500–600 °С и давлениях 1 кбар может быть обусловлено как проявлением низкотемпературного расслаивания водного раствора, так и непрерывной трансформацией водонасыщенного щелочно-силикатного расплава в водный флюид. При низких температурах (около 200-400 °С) равновесия водный флюид-расплав, могут перейти в равновесие расслаивания водный флюид 1–водный флюид 2, где флюиды обладают различной концентрацией растворенного силикатного компонента. Такое расслаивание характерно для систем с NaF, как было показано в работах (Котельникова, Котельников, 2004, 2008, 2011а, 2011б; Перетяжко и др., 2010) и главе 2 настоящей работы.

Исходная смесь – водный раствор ± гранит ± SiO_2, содержащий около 1–9 мас.% NaOH является неравновесной при высоких температурах и давлениях. В результате этого в ней происходят реакции направленные в первую очередь на насыщение водного флюида кремнеземом (ангидрид кремниевой кислоты) и глиноземом (амфотерный оксид). Опираясь на данные закалочных опытов в системе Na_2O-SiO_2-H_2O, можно считать, что насыщение кремнеземом происходит с очень высокими скоростями за счет растворения кварца шихты. При использовании гранитной шихты кварц растворяется одним из первых. Анализ кристаллических продуктов экспериментов в системе гранит–Na_2O-SiO_2–H_2O говорит о том, что вместе с кварцем быстро растворяются сподумен и слюды. Микроклин – соль более сильного основания, растворяется несколько медленнее, в результате чего в опытах с добавкой дополнительного количества кварца остаются непрореагировавшие реликты этой фазы. В еще меньшей степени расходуется альбит вследствие высокой концентрации одного из его компонентов (Na) в щелочном флюиде. Стабильность альбита в ВСЖ подтверждается его синтезом в системе Na_2O-SiO_2-H_2O при добавлении даже небольших количеств глинозема. Следует отметить, что в начальные стадии взаимодействия водного щелочного раствора с шихтой, по-видимому, еще до насыщения его кремнеземом, происходит реакция с образованием щелочных алюмосиликатов, недосыщенных кремнеземом – нефелина и соединения по составу похожего на анальцим.

В ходе гидротермального процесса Na переходит из более активной (раствор щелочи) в менее активную форму (раствор средней и далее, по-видимому, кислой соли полиалюмокремниевой кислоты), в результате чего, при снижении щелочности системы до некой критической величины, начинается процесс образования золя (рис. 3.21а) (Айлер, 1982). В настоящей работе показано, что продукты отвердевания водно-силикатных жидкостей легко отдают Na в водный раствор при выдерживании их в дистиллированной воде. Сказанное позволяет предположить, что при формировании водно-силикатной жидкости значительная часть Na не образует силикатных соединений, а сорбируется на поверхности частиц золя, в результате чего щелочность системы еще более снижается, и процесс образования коллоидных частиц становится лавинообразным. При дальнейшем снижении щелочности флюида золь становится неустойчивым, и начинаются процессы слипания частиц – образуются капли водно-силикатной жидкости, оседающие на поверхность шихты и пропитывающих ее (рис. 3.21б).

Этот процесс происходит не только в части ампулы, занятой водным флюидом, но и в агрегате шихты. Так как шихта представляет собой тонкий порошок, размеры пор в ней достаточно малы. В пределах шихты объем, в котором происходит образование ВСЖ, ограничивается размерами порового пространства. Несмотря на достаточно однородное заполнение пространства шихтой, ее пропитывание водным флюидом не было однородным. Наиболее интенсивной пропиткой характеризуются те участки, которые непосредственно примыкают к границе раздела шихта–водный раствор (рис. 3.21в). По мере углубления внутрь пространства, занятого шихтой, степень пропитки уменьшается. Накопление сплошного слоя ВСЖ на границе раздела шихта–флюид и в верхней части столбика препятствует конвективному массообмену между внутренними и нижними частями шихты. Образование ВСЖ становится возможным только за счет диффузионного обмена. Увеличение вязкости жидкости по мере увеличения степени полимеризации и удаления воды из ее кремнекислородного каркаса замедляет процессы диффузии, что в конечном итоге приводит к изоляции нижних частей столбика от основного объема водного раствора. Отсутствие связи с ним приводит к быстрому истощению порового флюида за счет образования ВСЖ, дальнейшее ее образование прекращается, в результате чего в нижней части ампулы остаются полости занятые водным флюидом, представленные в столбике твердых продуктов порами различного размера (рис. 3.21г). Как правило, пористые участки присутствуют в нижней и средней внутренних частях столбиков (рис. 3.16).

Очевидно, что независимо от скорости последующего охлаждения в ходе изотермической выдержки процессы шли одинаково. Охлаждение по замыслу эксперимента должно было

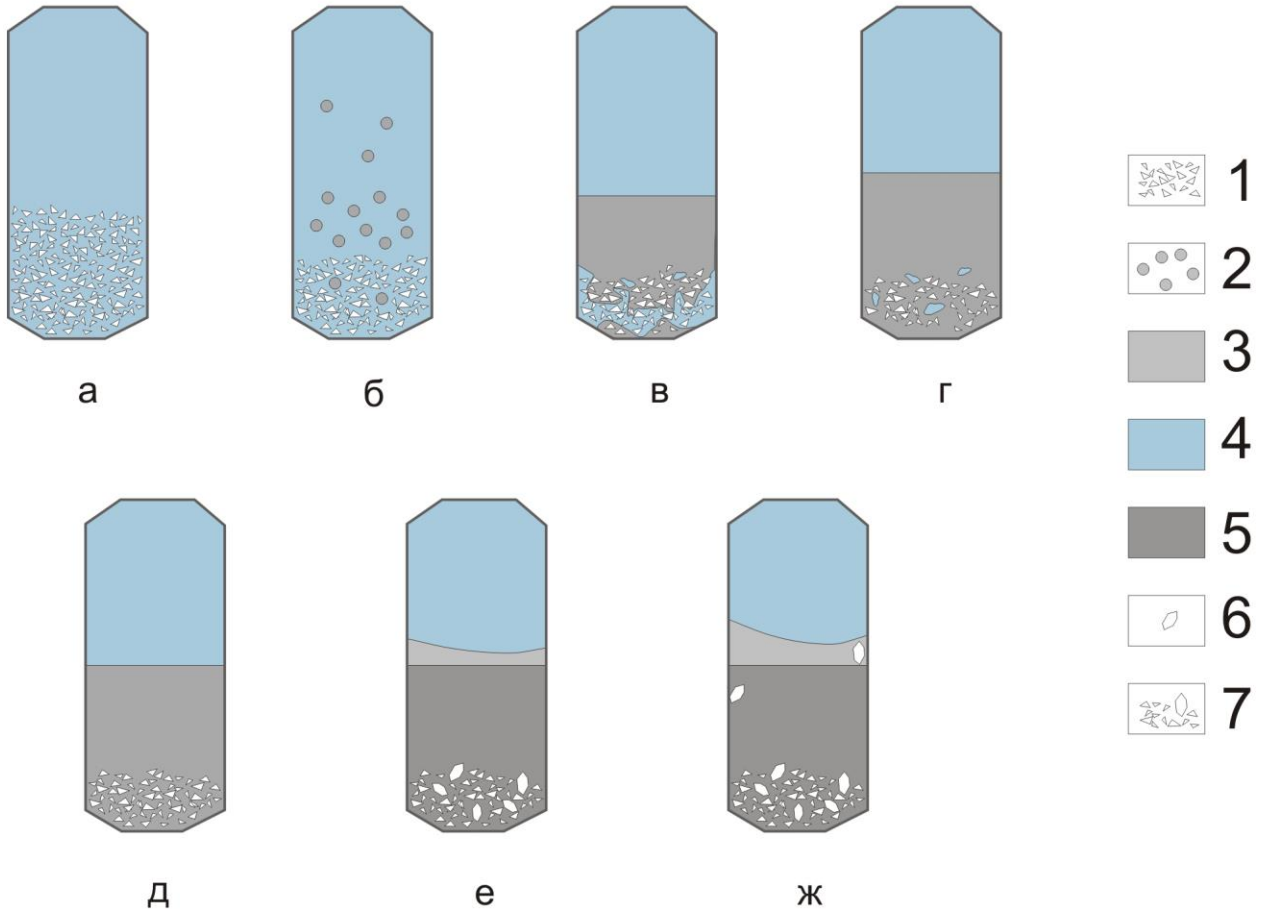


Рис. 3.21. Процесс образования водно-силикатных жидкостей. а - г - образование водно-силикатной жидкости на изотермической стадии до закалки или охлаждения, д-ж - образование водно-силикатной жидкости в процессе охлаждения. 1 - исходная шихта (гранит или кварц); 2 - капли водно-силикатной жидкости; 3 - водно-силикатная жидкость, скопившаяся в нижней части ампулы, пропитывающая шихту или накапливающаяся при охлаждении на поверхности жидкости, образовавшейся на изотермической стадии; 4 - водный флюид; 5 - водно-силикатная жидкость, образовавшаяся на изотермической стадии; 6 - новообразованные кристаллы кварца (кварц 2 типа экспериментов с охлаждением); 7 - регенерированные зерна шихты (кварц 1 типа экспериментов с закалкой и охлаждением).

привести к преобразованию ВСЖ либо путем ее реакции с остаточным водным флюидом при более низких температурах и давлениях, либо путем раскристаллизации и превращения в агрегат кристаллических фаз. Однако как было показано выше, даже при относительно медленном охлаждении продуктом отвердевания ВСЖ является стекло. Процессы кристаллизации действительно происходят в ВСЖ, что приводит к появлению в простой системе новообразованных кристаллов кварца как за счет регенерации зерен шихты, так и при гомогенном зарождении в толще ВСЖ, а в усложненных системах образованию нефелина и анальцимоподобной фазы на ранних стадиях и кварца с альбитом, и санидином на заключительных.

Поскольку вязкость водно-силикатной жидкости по сравнению с водным флюидом при T и P опыта высока (Smirnov et al., 2005), гомогенное зародышеобразование в ней затруднено (Лодиз, Паркер, 1974). Этим, с нашей точки зрения, объясняется отсутствие кристаллов в линзе из ампулы-ловушки в опыте с системой гранит-Na_2O-SiO_2-H_2O. Там же, где присутствовали затравки, которыми выступали остатки зерен полевых шпатов шихты, либо оставшиеся на месте, либо увлеченные всплывающими пузырьками флюида в толщу водно-силикатной жидкости, происходил рост кристаллов полевых шпатов.

Нефелин и фаза, состав которой похож на анальцим в экспериментах с гранитной шихтой, являются промежуточными продуктами реакции. По мере насыщения раствора кремнеземом они становятся нестабильными по отношению к окружающей их высококремнеземистой ВСЖ и замещаются новообразованными полевыми шпатами. Дальнейшая совместная эволюция состава водно-силикатной жидкости, ассоциации кристаллических фаз и водного флюида может привести к началу кристаллизации кварца, рост которого в ВСЖ наблюдался в опытах в системах Na_2O–SiO_2–H_2O, Na_2O–Al_2O_3–SiO_2–H_2O и в системе гранит–Na_2O–SiO_2–H_2O. Водные растворы, близкие к равновесию с ВСЖ, также насыщаются силикатными компонентами. Снижение температуры приводит к кристаллизации из них кварца или щелочного алюмосиликата, по составу и структуре близкого к канкриниту.

Эксперименты, в которых производилось относительно медленное охлаждение, позволяют сделать два важных вывода. В ходе изотермической выдержки было достигнуто состояние близкое к равновесию между флюидом и водно-силикатной жидкостью. Это состояние нельзя назвать равновесием в строгом термодинамическом смысле слова. Причина этого будет рассмотрена ниже. Под равновесием здесь понимается прекращение выделения капель ВСЖ из раствора. Снижение температуры приводит к образованию новых ее порций (рис. 3.21е-ж). Последнее означает, что процесс образования ВСЖ не ограничен высокими

температурами. Это согласуется с фазовыми диаграммами для данного типа водосодержащих систем (рис. 1.12).

Как было показано ранее, процесс образования ВСЖ в отличие от процессов плавления характеризуется иной динамикой. Это связано с изменением физических свойств жидкости в процессе эксперимента при переходе золя в гель и увеличении степени полимеризации его кремнекислородного каркаса. Выбранная схема эксперимента подразумевала различную скорость перехода компонентов в раствор и в ВСЖ. ВСЖ возникла, главным образом, за счет быстрого растворения SiO_2. Остальные компоненты растворялись уже в щелочно-силикатном водном растворе, который постепенно трансформировался в золь, что существенно увеличивало время необходимое для уравновешивания. Наиболее медленно растворяющиеся вещества переходили в раствор тогда, когда он уже имел консистенцию геля. По этой причине можно считать, что по главным компонентам система ВСЖ–водный флюид была близка к равновесию, о чем свидетельствует относительно однородное их распределение по длине столбиков (рис. 3.7 и 3.10). После изоляции шихты от основного объема водного раствора слоем плотной ВСЖ система разделяется на две части и уравновешивание этих частей идет по-разному. Наличие резкой границы между vtpI и vtpII в опытах с охлаждением свидетельствует в пользу достижения стационарного состояния между водным флюидом и ВСЖ, т. е. ситуации, в которой ВСЖ больше не образуется и она не растворяется обратно во флюиде. Очевидно, что во внутренних частях столбика, изолированных от основного объема водного флюида и представляющих собой вторую часть системы, это состояние будет также достигнуто, может быть даже за меньшее время (с учетом меньшего объема порового пространства и из предположения его полной изолированности). Однако другие компоненты, которые растворяются в веществе ВСЖ и содержания которых не отвечают состоянию равновесия между ВСЖ, кристаллическими фазами и флюидом, будут стремиться к нему. Уравновешивание составов пойдет путем диффузионного массообмена через уплотняющуюся ВСЖ.

Состав водно-силикатных жидкостей, насколько это можно судить по составам продуктов их отвердевания, по мере снижения температуры смещается в сторону обогащения щелочами и водой и обеднения силикатным компонентом (рис. 3.22а). В то же время видно, что составы ВСЖ, полученных в разных системах при одних и тех же температурах и давлениях (рис. 3.22в-д) варьируют в одних и тех же ограниченных пределах. Это служит подтверждением того, что по главным компонентам система практически достигла равновесия.

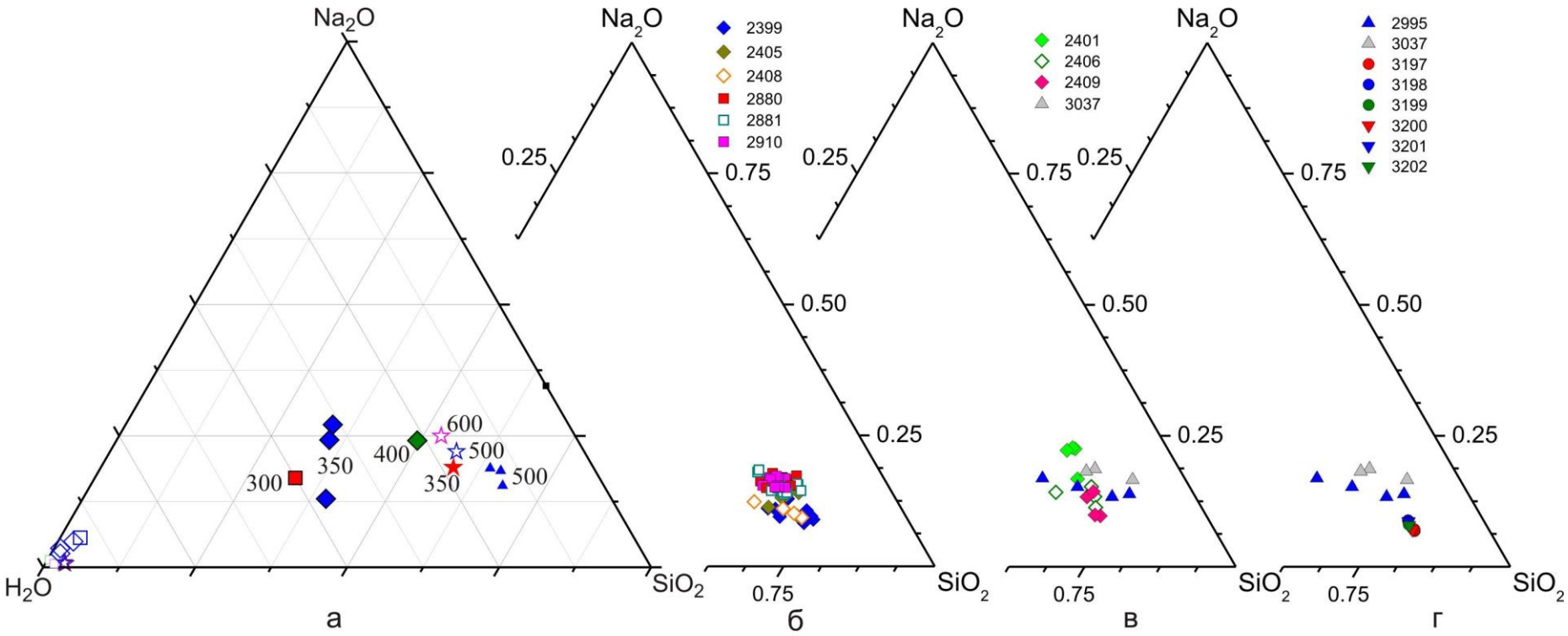


Рис. 3.22. Составы водно-силикатных жидкостей в системах Na_2O-SiO_2-H_2O (а-б), Na_2O-SiO_2-Al_2O_3-H_2O (в) и гранит-Na_2O-SiO_2-H_2O (г). На рис. 3.22а показаны составы ВСЖ при разных температурах по литературным данным и составы сосуществующих с ними водных растворов.

- Валяшко, Кравчук, 1979, Na_2O-SiO_2-H_2O стекло 350°C
- Валяшко, Кравчук, 1979 раств B
- Валяшко, Кравчук, 1979 раств C
- Валяшко, Кравчук, 1979 раств E
- $Na_2Si_2O_5$ Ds
- Smirnov et al., 2005 Na_2O-SiO_2-B_2O_3-H_2O стекло 520°C
- Mustart, 1972, точка Q в системе Ds-H2O 300°C
- Иванов, 1962 стекло 500°C
- Иванов, 1962 стекло 600°C
- Иванов, 1962, раств 500°C
- Иванов, 1962, раств 600°C
- Бутузов, Брятов, 1957 стекло 350°C
- Бутузов, Брятов, 1957 стекло 400°C
- Бутузов, Брятов, 1957 раств 350°C

Градиенты концентраций примесных компонентов были установлены в экспериментах с танталовой пластинкой, которые будут рассмотрены ниже. Они подразумевают, что внутри объема занятого ВСЖ, скорости процессов диффузии были достаточно малы. Причиной этого может быть то, что процесс полимеризации кремнекислородных соединений в водно-силикатной жидкости происходит и после превращения ее в сплошную конденсированную среду. Это приводит к отделению части воды из ее кремнекислородного каркаса (Smirnov et al., 2012) и увеличению вязкости.

Сопоставляя приведенные данные и результаты предыдущих исследований, можно с уверенностью сказать, что образование водно-силикатных жидкостей в сложных системах, содержащих кремнезем, глинозем и щелочной водный флюид, может идти не только путем расслоения силикатного расплава, как это было показано в (Veksler, 2004), но и путем гетерогенизации водного флюида, насыщенного SiO_2. Последнее продемонстрировано в настоящем исследовании и работе (Rowe et al., 1967). Очевидно, что процесс осаждения капель водно-силикатной жидкости будет наиболее вероятен в простых системах, таких как Na_2O–SiO_2–H_2O и Na_2O–Al_2O_3–SiO_2–H_2O. Однако наши эксперименты показали, что и в системе гранит–Na_2O–SiO_2–H_2O при температуре 600 °C и давлении 1.5 кбар образование их происходит именно путем гетерогенизации флюида. Конечно, вопрос о природе водно-силикатной жидкости при высоких температурах и давлениях останется дискуссионным до тех пор, пока не удастся прямыми экспериментами определить ее структуру при этих параметрах. Однако факт ее образования посредством осаждения из водного флюида при 600 °C и 1.5 кбар не согласуется с механизмами образования типичных водонасыщенных силикатных расплавов.

3.7. Поведение редких металлов на примере Ta при образовании ВСЖ

Будучи точечным источником вещества, пластинка Ta растворяется в том месте ампулы, в которое она помещена. Появление значительных концентраций в других частях реакционного объема должно быть связано с растворением вещества и его переносом (диффузионным или конвективным).

Поведение Ta в системе Na_2O-SiO_2-H_2O с добавлением фторида натрия показывает, что большая часть пластинки растворяется в ВСЖ в между 4 и 9 днями. Растворение металлического Ta сопровождается образованием водного тантало-силиката Na, что предполагает определенное сродство тантала к кремнекислородному каркасу жидкости. Водный тантало-силикат натрия начинает образовываться в самом начале растворения

пластинки (табл. 3.3). Ее полное растворение в экспериментах с закалкой требует приблизительно столько же времени, что и растворение кварца. Растворение Ta в системе Na_2O-SiO_2-H_2O без добавления минерализаторов и с добавлением NaCl также сопровождается образованием водного тантало-силиката натрия и, вероятно, имеет много общих черт с системой, где был добавлен фторида натрия.

Градиенты концентрации, которые показаны на рис. 3.16–3.18 являются свидетельством того, что тантал может растворяться и переноситься в водно-силикатных жидкостях. Начальные стадии растворения пластинки характеризуются резким увеличением содержания Ta в ВСЖ в придонной части ампулы. При этом в более высоких частях столбика концентрации крайне низки (рис. 3.16б). Увеличение времени выдержки приводит к полному растворению пластинки и дальнейшему увеличению содержания Ta в придонной части ампулы. В средних и верхних частях концентрация Ta также возрастает существенным образом (рис. 3.16а). В целом такое изменение концентраций можно было бы объяснить диффузией тантала в ВСЖ в верхние части столбика. Однако характер локального распределения Ta (рис. 3.17) показывает, что диффузия вряд ли могла играть значимую роль в перераспределении тантала, по крайней мере в течение первых 9 дней эксперимента. Форма градиентов концентрации в продуктах экспериментов с охлаждением позволяет утверждать, что скорости диффузии тантала в ВСЖ настолько низки, что равновесия не устанавливаются даже в течение 18 дней. По-видимому, характер распределения тантала определяется кинетикой образования и накопления ВСЖ, в которой растворяется тантал, в большей степени, чем ее диффузионным переносом в ней. Добавление хлора и фтора оказывает влияние как на растворимость тантала, так и на характер его распределения в столбике. Добавление NaCl не препятствует растворению тантала и способствует его накоплению в больших количествах в ВСЖ вблизи места расположения исходной пластинки. Но значительная часть растворенного тантала осаждается в виде тантало-силиката Na. Вероятно именно поэтому, средние и верхние части столбиков из эксперимента с добавлением NaCl содержат минимальные количества Ta. В опыте, где минерализатором являлся NaF, напротив ВСЖ в нижней части столбика наиболее обеднены Ta, а средние и верхние части – наиболее обогащены. Опыт без минерализаторов характеризуется промежуточными значениями. Эти данные показывают, что наиболее мобильным Ta является в опыте с добавлением NaF и наименее мобильным при добавлении NaCl.

Образование ВСЖ происходит во всем объеме занятом шихтой. Но в придонной части оно идет медленнее, чем на контакте шихты и водного флюида, занимающего верхнюю часть ампулы. Если растворение пластинки и насыщение ВСЖ танталом происходит в условиях,

когда низ ампулы уже изолирован от верхней части слоем ВСЖ, содержащим растворяющийся в ней кварц, то весь растворенный тантал будет сконцентрирован в том месте, где растворилась пластинка. На стадиях эксперимента, когда количество образовавшейся ВСЖ мало или ее плотность и вязкость невелики, водный раствор, содержащий Ta, может перемешиваться с флюидом из верхней части ампулы и распределение Ta в ВСЖ будет более однородным. Приведенные выше рассуждения дают основания считать, что в системе с добавлением NaF тантал растворяется во флюиде еще до того, как количество или консистенция ВСЖ становятся препятствием для перемещения насыщенного танталом раствора в верхние части ампулы, в отличие от опытов без добавления минерализаторов и с добавлением NaCl. В них образовавшаяся в верхних частях ампулы ВСЖ изолирует придонную часть, где медленно растворяется пластинка, и пространственное распределение тантала ограничивается этой областью. Во фторидной системе растворение Ta происходит быстрее и обогащенный раствор успевает смешаться с флюидом средней и верхней частей ампулы. Однако образующаяся здесь ВСЖ связывает в себе почти весь Ta, растворившийся во фторид-содержащем растворе. Увеличение растворимости Ta в водном флюиде сказывается на более высоких содержаниях этого металла в ВСЖ, которая из него осаждается. Флюид же после образования ВСЖ резко обедняется Ta, что находит отражение в ничтожных содержаниях в растворах после опытов.

Данные нашего исследования не позволяют рассуждать о растворимости тантала в ВСЖ и равновесном его распределении между ней и флюидом, так как в строгом смысле слова равновесие не было достигнуто. Однако они показали, что ВСЖ обладает способностью концентрировать этот металл. Проблема переноса тантала и ниобия в процессах образования пегматитовых и грейзеновых месторождений имеет давние корни. Многочисленные экспериментальные исследования и природные наблюдения показали, что тантал и ниобий концентрируются вблизи или внутри магматических или пегматитовых тел. Минералого-геохимические исследования дают основание считать, что природа Ta-Nb минерализации – магматическая (Cuney et al., 1992; Lichtervelde et al., 2008). Однако детальные исследования показывают, что промышленные концентрации этих металлов обусловлены поздними процессами, протекающими в редкометалльных гранитах и пегматитах и часто связанными с метасоматическим замещением ранее образованных полевых шпатов. Анализ составов слюд пегматита Танко (Берник Лейк, Канада) позволил предположить, что метасоматическое воздействие обусловлено реакцией наиболее поздних порций силикатных жидкостей, обогащенных F и Li, с кварц-полевошпатовой матрицей и замещением последних мусковитом. К этому же событию приурочено образование наиболее богатой Ta-Nb минерализации

(Lichtervelde et al., 2008). Идея метасоматоза на магматическом этапе привлекается для объяснения образования Ta-Nb минерализации в редкометалльном пегматите Брэзил Лейк (Канада) (Kontak, 2006). И здесь также в качестве метасоматизирующего агента предполагается силикатный расплав, обогащенный фтором и литием. Экспериментальные исследования особенностей перераспределения тантала и ниобия между силикатными расплавами и водными флюидами дают основание полагать, что растворимость тантала в водных средах при высоких температурах крайне мала. В работе (Чевычелов и др., 2005) показано, что коэффициент распределения тантала между кислым расплавом и флюидом (C_f/C_m) при температурах 900-1200 °С и 1 кбар варьирует в пределах 0,002–0,08. Следует отметить, что наиболее высокие растворимости Ta, сопоставимые с зафиксированных в наших экспериментах концентрациями этого элемента, отмечаются для щелочных агпаитовых расплавов (Чевычелов и др., 2007).

Увеличение содержания фтора в системе способствует увеличению растворимости тантала как в расплаве (Keppler, 1993), так и в водном флюиде (Котова, Зарайский, 2006). Это в свою очередь делает тантал более мобильным во фторсодержащих системах, но не меняет характера его перераспределения между водной и силикатной фазами.

Проведенное нами исследование демонстрирует, что характер распределения Ta между ВСЖ и водным флюидом аналогичен таковому для систем силикатный расплав–водный флюид. Химический анализ водных растворов после экспериментов не выявил в них содержаний Ta, превышающих 0,01 мас.%. Это позволяет заключить, что почти весь Ta, перешедший в раствор при 600 °С и 1,5 кбар в системе Na_2O-SiO_2-H_2O, был сконцентрирован ВСЖ и кристаллах тантало-силиката натрия. Максимальные концентрации Ta_2O_5 в продуктах отвердевания ВСЖ составляют первые проценты. Полученные в наших исследованиях данные позволяют заключить, что ВСЖ может рассматриваться не только как концентратор Ta, но и как среда его переноса посредством диффузии в системах богатых щелочами и фтором. Хотя следует признать, что скорость диффузионного переноса Ta в ВСЖ крайне низка. Она будет еще ниже, если с ВСЖ сосуществует хлоридно-натровый водный флюид и увеличится, если в системе будет присутствовать фторид натрия.

Использование металлического тантала и отсутствие контроля фугитивности кислорода не позволяют распространить установленные закономерности на природные процессы, но полученные результаты в рамках упрощенной системы показывают, что ВСЖ могут быть концентраторами редких элементов, их транспортерами и средой образования их минералов.

3.8. Особенности распределения редких металлов между ВСЖ и водным флюидом в системе гранит-Na_2O-SiO_2-H_2O

Описанные выше результаты экспериментов позволяют сделать определенный вывод, что ВСЖ, будучи концентраторами редких элементов, могут играть важную роль при образовании их пегматитовых и грейзеновых месторождений. Однако опыты, проведенные в упрощенной базовой системе с металлическими пластинками, не дают возможности наметить закономерности, которые можно было бы наблюдать в природных процессах.

Эксперименты с гранитной шихтой с другой стороны моделируют взаимодействие водного щелочного флюида с веществом гранитного состава. Выбор редкометалльного низкофтористого гранита позволяет моделировать характер перераспределения элементов при участии вещества, состав которого соответствует глубоко дифференцированному гранитному/пегматитовому расплаву или соответствующей породе.

Механизм образования ВСЖ в экспериментах с добавлением металлов не отличался от описанного выше (рис. 3.21). Введение металлов в растворенном состоянии исключало необходимость диффузионного перераспределения в ВСЖ, и должно было обеспечить равномерность распределения металлов по столбику.

3.8.1. Характер распределения металлов между алюмосиликатными расплавами и водным флюидом по литературным данным

3.8.1.1. Щелочные металлы

Перераспределение щелочей между водными и силикатными жидкостями играет фундаментальную роль в процессах флюидно-магматического взаимодействия. Оно определяет кислотно-основные свойства обеих сред и их свойства как транспортеров и осадителей тех или иных металлов. Щелочные металлы обладают хорошей растворимостью как в силикатных расплавах, так и водных флюидах. Эксперименты с гаплогранитными расплавами в присутствии водного флюида, содержащего минерализаторы (NaCl, KCl, NaF, щелочные карбонаты) показали, что перераспределение щелочей определяется составом расплава и концентрацией минерализаторов в водном флюиде (Holland, 1972; Urabe, 1985; Webster et al., 1989; Schafer et al., 1999; Bai, Koster van Groos, 1999). В этих исследованиях показано, что при температурах 750–800 °C и давлениях 1-2 кбар щелочные металлы (K, Na, Rb и Cs) перераспределяются в пользу расплава ($C_f/C_m < 1$) в равновесии с умеренно и слабосоленым водным флюидом. При увеличении солености коэффициент распределения растет и становится

больше 1. Эксперименты Дж. Вебстера с соавторами (Webster et al., 1989) показали, что коэффициенты распределения для щелочных металлов, кроме Rb, проявляют тенденцию к росту с понижением давления. Коэффициент распределения Rb наоборот понижается при снижении давления с 4 до 2 кбар и затем остается постоянным.

Все перечисленные работы показывают, что коэффициенты распределения Na и K возрастают с увеличением концентрации хлоридов в водном флюиде, сосуществующем с расплавами кислого состава. При концентрациях хлоридов в водном растворе ниже 1-2 моль/кг H_2O, C_f/C_m Na ниже 1 и линейно возрастает с ростом солености независимо от соотношения Na/K во флюиде (Holland, 1972; Urabe, 1985; Schafer et al., 1999; Bai, Koster van Groos, 1999). Коэффициент распределения K становится выше 1, когда соленость флюида превышает 3 моль/кг H_2O (Holland, 1972; Urabe, 1985; Bai, Koster van Groos, 1999). Таким образом, при одной и той же солености C_f/C_m для Na будет выше, чем для K. Иными словами, в присутствии водно-хлоридного флюида Na будет обогащать флюид сильнее, чем K. При добавлении HCl коэффициенты распределения калия и натрия резко снижаются, что свидетельствует о тенденции накопления этих щелочных металлов в расплаве (Holland, 1972; Urabe, 1985; Bai, Koster van Groos, 1999). Такую же тенденцию оба металла проявляют при добавлении NaF. Причем и в этом случае Na обогащает водный флюид в большей степени, чем K (Bai, Koster van Groos, 1999).

Другим фактором, определяющим отношение щелочных металлов в силикатных расплавах, является их расслаивание на силикатный (алюмосиликатный) и солевой расплавы. В этом случае, однако, Na в большей степени, чем K обогащает солевой расплав, который имеет в большинстве случаев фторидный, хлоридный или более сложный, например, силикатно-боратно-фторидный состав (Граменицкий, Щекина, 1993; Алферьева и др., 2011; Veksler, Thomas, 2002).

Из приведенных данных следует важный в отношении геохимии магматических процессов вывод о том, что расслоение магматической системы с образованием водного флюида, солевого или водно-солевого расплава должно привести к разделению Na и K и обогащению водной или солевой фазы натрием.

Большинство исследований показывают, что Li, Rb и Cs при температурах 700–800 °C перераспределяются в пользу гранитного расплава. Величины коэффициентов распределения C_f/C_m для этих металлов принципиально не различаются (например, Webster et al., 1989; Кравчук и др., 2004). Они увеличиваются при добавлении HF, HCl, хлоридов и фторидов щелочных металлов (Коваленко, 1979; Webster et al., 1989; Bai, Koster van Groos, 1999).

Сопоставляя результаты разных исследований, можно предположить, что снижение температуры приводит к резкому снижению C_f/C_m. Увеличение C_f/C_m до величин, превышающих 1, наблюдалось в системах с повышенной соленостью водного флюида. Однако закономерности связи между C_f/C_m и концентрацией солей наблюдаются только в рамках конкретных исследований, в то время как сопоставление результатов разных исследований, проводимых в похожих по химизму системах при одинаковых P-T параметрах, никаких определенных зависимостей не показало.

Взаимодействие силикатного расплава с растворами HCl и хлоридов щелочных металлов заслуживает особого рассмотрения. Из приведенного выше обзора видно, что растворимость щелочных металлов определяется, прежде всего, суммарным содержанием хлора во флюиде (Webster et al., 1989; Bai, Koster van Groos, 1999). Действительно, увеличение содержания HCl в водном флюиде приводит к резкому увеличению концентраций щелочных металлов во флюиде и снижению их содержания в расплаве, что хорошо объясняется, экстракцией их из силикатного расплава. Однако увеличение концентрации щелочных металлов в водной фазе приводит к нейтрализации свободного хлора и снижению влияния последнего на растворимость щелочей. Увеличение концентрации хлоридов щелочных металлов будет приводить уже не к экстракции щелочей из расплава, а, наоборот, к их растворению в расплаве при уравновешивании. Растворимость щелочных металлов в силикатном расплаве ограничена и не может расти бесконечно. Таким образом, дальнейшее увеличение содержания щелочных хлоридов в водном растворе приводит к вхождению лишь небольшого количества щелочных металлов в расплав. Большая же часть добавленного вещества остается во флюиде и создает видимость увеличения коэффициента распределения. В то же время анализ первичных данных экспериментов (Bai, Koster van Groos, 1999) показывает, что рост концентраций хлоридов в водном флюиде приводит к увеличению содержания соответствующего щелочного металла в расплаве и экстракции из расплава того металла, содержание которого во флюиде меньше (Shinohara et al., 1989).

В отличие от хлора, который аккумулируется в водной флюидной фазе, фтор проявляет тенденцию к накоплению в силикатных и алюмосиликатных жидкостях. Повышение его концентрации во флюиде в виде HF не приводит к усилению экстракции большинства металлов во флюид, так как это происходит в системах с водными растворами хлоридов. Исключением в некотором роде можно считать Cu и Mo. По данным (Keppler, Wyllie, 1991) коэффициенты распределения этих металлов (C_f/C_m) в системах с водными растворами HF больше 1. Однако по сравнению с чистой водой и водными растворами HCl они значительно ниже. Иными

словами, повышение активности фтора в водном флюиде по сравнению с хлором будет снижать растворимость большинства металлов в водной фазе, и они будут перераспределяться в силикатный расплав. Данные (Bai, Koster van Groos, 1999) дают основание полагать, что фтористый флюид практически не экстрагирует щелочи из силикатного расплава, что объясняет лишь небольшое увеличение коэффициента распределения Na при добавлении фтора в виде NaF, притом, что соответствующие коэффициенты K и Rb практически не изменяются.

Обсуждаемые особенности распределения металлов между силикатными расплавами и водными растворами имеют смысл только в ограниченных пределах валовых содержаний фтора и хлора в системе. Как было показано большим количеством экспериментальных исследований, рассмотренных в Главе 1, фториды и хлориды имеют невысокую, на уровне первых массовых процентов, растворимость в силикатных расплавах. Повышение их концентрации в водной фазе (флюиде) неизбежно приведет к насыщению силикатного расплава. Это насыщение вызывает ликвацию и появление самостоятельных расплавов хлоридов и фторидов (Kilinik, Burnham, 1972; Анфилогов и др., 1973; Рябчиков, 1975; Глюк, Труфанова, 1977; Глюк и др., 1980; Малинин и др., 1989; Sinohara, 1989; Webster, 1992а, 1992б; Lowenstern, 1994; Чевычелов, Чевычелова, 2002; Чевычелов, Сук, 2003; Чевычелов и др., 2008;). Если силикатно-хлоридная ликвация происходит в относительно сухих условиях, то силикатно-фторидная возможна – в водонасыщенных. Первое объясняется высокой растворимостью хлоридов в воде при высоких температурах и давлениях. При увеличении общего количества хлора в системе, содержащей водный флюид и силикатную жидкость, происходит практически полный переход его в водную фазу. Растворимость большинства фторидов в силикатных и алюмосиликатных расплавах обычно выше, чем в водных флюидах, поэтому насыщение ими расплавов наступает даже в присутствии водного флюида.

Образование расплавов галогенидов, находящихся в равновесии с алюмосиликатными расплавами и водным флюидом, приведет к усложнению картины распределения элементов. Часть металлов, проявляющих склонность к экстракции в водный раствор галогенидов щелочных металлов, будут экстрагированы в фазу солевого расплава. Эта тенденция должна быть особенно проявлена в системах с высокими содержаниями фтора, что было показано в работах (Граменицкий, Щекина, 1993; Девятова и др., 2007). В системах, содержащих большое количество хлора, хлоридные расплавы появляются при условиях становления малоглубинных субвулканических интрузий. Здесь также следует ожидать перераспределения металлов в состав солевых расплавов. Однако в отличие от фторидов, продукты эволюции этих расплавов хорошо растворимы в воде при субсолидусных температурах, и их вещество может быть

переотложено более низкотемпературными гидротермами. Таким образом, появление фторидных и хлоридных расплавов в очагах водонасыщенных силикатных магм является дополнительным фактором определяющим подвижность металлов, участвующих в постмагматическом минерало- и рудообразовании.

3.8.1.2. Переходные металлы

Известно, что цинк обладает способностью образовывать как хлоридные, так и растворимые гидроксильные соединения. Согласно модельными расчетам О. А. Луканина с соавторами (Луканин и др., 2013), хлоридные комплексы Zn стабильнее по сравнению с гидроксильными при температурах 600–700 °С, но становятся менее устойчивыми при повышении температуры. Повышению устойчивости хлоридных комплексов способствует повышение давления и снижение pH раствора. В щелочной же среде наиболее устойчивыми оказываются гидроксильные комплексы цинка. Добавление хлоридов стабилизирует хлоридные комплексы.

Поведение цинка при эволюции гранитоидных магм и отделении водно-хлоридного флюида зависит от щелочности расплавов и сосуществующих с ним флюидов, содержания хлора во флюиде и давления (Holland, 1972; Urabe, 1985, 1987). При концентрациях хлора во флюиде, превышающих 0,7–0,8 моль/кг, в равновесии с гаплогранитным расплавом цинк перераспределяется в пользу водного флюида (Holland, 1972). Наиболее высокие растворимости цинка около 100 ppm при соотношении расплав/флюид 1 отмечаются для гранитных расплавов с повышенной щелочностью, в то время в глиноземистых расплавах растворяется 12–86 ppm Zn (Urabe, 1985). Как следствие, в системах с расплавами повышенной щелочности C_f/C_m для цинка ниже, чем с гаплогранитными расплавами или расплавами с повышенной глиноземистостью (Urabe, 1985). В этой работе показано, что C_f/C_m для цинка в равновесии водно-хлоридного флюида с гранитным расплавом повышенной щелочности не достигает 1, даже при концентрациях хлора в водной фазе превышающих 3 моль/кг раствора. Тем не менее добавление хлоридов, повышает коэффициент распределения Zn (C_f/C_m), то есть способствуют увеличению его концентрации во флюиде.

Молибден хорошо растворяется как в водных флюидах, так и силикатных расплавах. Растворимости молибдена в водных растворах могут достигать нескольких процентов. Так в щелочных водных растворах, не содержащих серы, было установлено, что концентрация молибдена может достигать 7 мас.% (Иванова и др., 1975). В то время как для серосодержащих флюидов растворимости оказались крайне малы (Wood et al., 1987). Экспериментальные исследования показывают, что растворимость Mo в водных растворах увеличивается с

увеличением щелочности и ростом фугитивности кислорода (Иванова и др., 1975; Кудрин, 1985, 1989). Эксперименты по растворению молибденита в хлоридных (KCl) растворах показали, что растворимость увеличивается с повышением солености от 0,8 мас.% в чистой воде до 1,6 мас.% в растворе KCl (Ulrich, Mavrogenes, 2008). Аналогичные результаты получены при исследовании растворимости MoO_2 в водных растворах хлоридов K и Na (Кудрин, 1989).

Растворимость молибдена в кислом безводном силикатном расплаве при температурах превышающих 1100 °C достигает нескольких процентов (Farges et al., 2006а, 2006б). В водонасыщенных условиях при температуре 750 °C и давлениях менее 1,5 кбар она ниже и составляет от 5 до 2000 ppm в зависимости от состава флюида и формы введения Mo (Рябчиков и др., 1981; Некрасов, 1984; Candela, Holland, 1984; Stemprok, 1990; Keppler, Wyllie, 1991; Bai, Koster van Groos, 1999). Работами (Farges et al., 2006а, 2006б) установлено, что в широком диапазоне значений фугитивности кислорода основной формой растворения молибдена является MoO_4 тетраэдр, в котором Mo присутствует, главным образом, в степени окисления 6+ и в меньшей степени 5+.

Ранними работами (Candela, Holland, 1984; Keppler, Wyllie, 1991, 750 °C 1,4–2,0 кбар) было показано, что перераспределение молибдена между расплавом и флюидом происходит в пользу флюида и практически не зависит от наличия минерализаторов (CO_2, F, Cl). В более поздней работе (Bai, Koster van Groos, 1999) в близкой по составу системе при температуре 750 °C и 2 кбар коэффициенты распределения Mo между флюидом и расплавом оказались менее 1 в равновесии с водно-хлоридным флюидом. С результатами ранних исследований согласуются данные (Schafer et al., 1999). Эти эксперименты проводились при 850 °C и 2 кбар в системе гаплогранит–водно-хлоридный флюид (5 мас.% NaCl). На основании анализов закалочного стекла и включений водного раствора в нем авторы установили, что C_f/C_m для Mo составляет 14,3-15,0. Эти значения выше зафиксированных в работах (Candela, Holland, 1984; Keppler, Wyllie, 1991) и согласуются с выводом об увеличении C_f/C_m с повышением температуры.

Концентрации вольфрама в кислых безводных расплавах также могут достигать первых процентов (Stemprok, 1990). Данные исследования водонасыщенных гранитных систем при температуре 750 °C дают существенно меньшие величины, варьирующие от 4 до 4000 ppm в зависимости от состава флюида (Орлова и др., 1987; Keppler, Wyllie, 1991; Stemprok, 1990; Bai, Koster van Groos, 1999). Повышение температуры способствует увеличению растворимости W в силикатных расплавах (Manning, Henderson, 1984; Некрасов, 1984; Орлова и др., 1987; Stemprok,

1990). В целом, очевидно, что растворимости W и Mo в кислых расплавах сопоставимы, а в водонасыщенных системах растворимость W может оказаться несколько выше, чем у Mo (Stemprok, 1990).

Аналогично молибдену, при кристаллизации кислых магм, вольфрам проявляет склонность к перераспределению в пользу водной флюидной фазы (Keppler, Wyllie, 1991). Однако наиболее отчетливо эта тенденция проявляется, если флюидом является чистая вода. Добавление HCl приводит к тому, что концентрации W в расплаве и флюиде становятся одинаковыми, а при добавлении HF – он концентрируется в расплаве (Keppler, Wyllie, 1991). При этом максимальные содержания W в расплаве не превышали 500 ppm. Эти концентрации хорошо согласуются с содержаниями, определенными для стекол расплавных включений в кварце гранитных пегматитов месторождения Erehfriedersdorf (Германия) (Rickers et al., 2006).

Растворимость Sn в силикатных расплавах кислого состава по данным (Linnen et al., 1995, 1996; Bhalla et al., 2005) при 800 °C и 2 кбар составляет 0,7–0,9 мас.%. Растворимость олова в силикатных жидкостях сильно зависит не только от состава сосуществующего флюида, но и от состава расплава и температуры. Установлено, что растворимость олова увеличивается с ростом индекса глиноземистости ASI и снижается с понижением температуры. Растворимость олова в гаплогранитном расплаве при 700 °C и 2 кбар можно оценить около 0,15–0,19 мас.% (Duc-Tin et al., 2007), что согласуется с результатами экспериментов (Рябчиков и др., 1984).

Олово в магматических системах, в отличие от рассмотренных выше Zn, W и Mo, перераспределяется в пользу силикатных расплавов (Keppler, Wyllie, 1991; Hu et al., 2009). Экспериментальные исследования Х. Кепплера и П. Уайли (Keppler, Wyllie, 1991) показали, что добавление фтора в виде HF увеличивает растворимость олова в силикатном расплаве и снижает в водном флюиде, а прибавка хлора в виде HCl способствует увеличению растворимости в водном флюиде и, соответственно, увеличивает коэффициент распределения (C_f/C_m). Увеличение содержания фтора в виде фторидов Na и K по данным (Hu et al., 2009) влечет за собой уменьшение коэффициента распределения олова C_f/C_m на порядок и более. В то же время эксперименты с расплавом более низкой глиноземистости показали, что добавление фтора в виде фторидов Na и K приводит незначительному росту коэффициента распределения (Hu et al., 2009).

Исследования с использованием искусственных флюидных включений в кварце (Duc-Tin et al., 2007) позволили авторам также прийти к заключению, что коэффициент распределения олова между флюидом и расплавом будет определяться, прежде всего, содержанием в нем HCl и степенью глиноземистости сосуществующего расплава. Так как по мере увеличения

глиноземистости растет и доля HCl в водно-хлоридном флюиде, сосуществующем с расплавом, увеличивается и растворимость Sn в водном растворе. Эти рассуждения позволили авторам сделать вывод, что во флюидах, сосуществующих с высокоглиноземистыми расплавами, коэффициент распределения между флюидом и расплавом может вырасти до 2-4, в то время как для флюида, сосуществующего с умеренно глиноземистым расплавом, он будет составлять 0,1–0,5 с учетом умеренной солености флюида. Таким образом, водный флюид хорошо экстрагирует олово из высокоглиноземистых расплавов и хуже из щелочных.

В цитируемой работе (Duc-Tin et al., 2007) при добавлении 5-35 мас.% NaF образуется жидкость, которую авторы назвали расплавом. Состав этого расплава, реконструированный по анализу фазовой диаграммы SiO_2-NaF-H_2O, оказался (мас.%) 49-58 SiO_2, 21-29 H_2O, 12-15 NaF. Нетрудно заметить, что по молекулярному соотношению SiO_2/H_2O эта жидкость может быть отнесена к водно-силикатным, и образоваться не путем плавления кварца, а путем осаждения из водного флюида. Содержание олова в этой жидкости составило около 8 мас.%. Так как зерен касситерита в этих экспериментах авторы не обнаружили, они сделали вывод, что это содержание не является для данных жидкостей максимально возможным. Результатов исследований более щелочных систем в отношении растворимости олова в водных и силикатных жидкостях очень мало, и подобный результат позволяет предположить, что с увеличением щелочности растворимость олова в силикатных жидкостях увеличивается. Это косвенно подтверждается исследованием природных объектов пегматитового происхождения, где было установлено, что щелочные силикатные жидкости содержат в два раз больше олова, чем высокоглиноземистые (Thomas et al., 2005, 2006).

3.9. Характер распределения редких металлов между водным флюидом и водно-силикатными жидкостями по экспериментальным данным

Как показывает обзор, приведенный в предыдущем разделе, силикатные жидкости в высокотемпературных процессах проявляют себя как хорошие концентраторы всех исследуемых элементов. Добавление минерализаторов в общем случае способствует увеличению их растворимости в водном флюиде и уменьшению коэффициентов распределения C_f/C_m (здесь под C_m следует понимать концентрацию в любой силикатной жидкости). Хлоридные флюиды должны приводить к большему увеличению этого отношения, чем фторидные. Проведем сопоставление полученных в наших экспериментах данных с результатами исследований в системах гранитный расплав–водный флюид.

Результаты проведенных в данной работе экспериментальных исследований позволяют в значительной степени расширить представления о подвижности металлов в водно-силикатных системах и сделать вывод о роли, которую могут играть водно-силикатные жидкости в процессах перераспределения вещества. Как уже было показано ранее, сама по себе водно-силикатная жидкость, вероятнее всего, имеет коллоидную природу и не может рассматриваться как равновесная система. Однако ее образование устойчиво наблюдается при определенных валовых составах системы, что позволяет нам рассматривать эти жидкости как закономерное явление и рассуждать об их роли в транспорте и отложении вещества.

В системе редкометалльный гранит–Na_2O–SiO_2–H_2O, изученной нами, взаимодействие щелочного флюида с шихтой приводит к образованию водно-силикатной жидкости в результате его насыщения за счет растворения кварца, сподумена, калиевого полевого шпата и слюды. При взаимодействии с раствором 1 (табл. 3.11) образующиеся ВСЖ обогащены Zn, Li, Rb, Cs, Be, Ta и Nb, благодаря экстракции этих элементов из гранитной шихты. Низкие содержания Sn, W и Mo объясняются низкими концентрациями этих металлов в исходном граните (табл. 3.1). Взаимодействие с раствором 2 (табл. 3.11), содержащим редкие металлы и Zn, приводит к резкому возрастанию их количеств, растворенных в ВСЖ. Для всех металлов за исключением Mo и W отношение концентрации в остаточных растворах и стекловатых продуктах отвердевания водно-силикатных жидкостей C_f/C_{hsl}, которое можно рассматривать как оценку эффективного коэффициента распределения соответствующего элемента, существенно меньше 1 (рис. 3.23). Значения этих величин для W и Mo находятся выше 1. Концентрации Zn, Sn, Nb и Ta в остаточных водных растворах не превысили пределов обнаружения, поэтому на графиках показаны максимальные оценки значений C_f/C_{hsl}, исходя из величины предела обнаружения.

В ходе исследования продуктов экспериментов не было обнаружено твердых фаз, которые содержали бы введенные в систему металлы и могли бы образоваться путем осаждения из водного раствора при закалке и остывании. Это позволяет утверждать, что в ходе эксперимента происходит полная экстракция этих металлов из водного флюида в водно-силикатную жидкость. Итак, даже без добавления дополнительных количеств редких металлов, водно-силикатные жидкости проявляют себя их концентраторами и легко экстрагируют эти элементы из водных растворов при P-T параметрах завершающих стадий магматической кристаллизации.

Так как отношение содержаний металлов во флюиде и водно-силикатной жидкости не является абсолютным показателем обогащения ими одной фазы и обеднения другой, следует обратить внимание на соотношение обогащения водно-силикатной жидкости и обеднение водного флюида соответствующим металлом. Обогащением водно-силикатной жидкости здесь

будет называться отношение концентрации элемента в продуктах стеклования водно-силикатной жидкости (C_{mt}) в экспериментах с добавлением металлов (эксперименты с раствором 2 (табл. 3.11)) к концентрации этого элемента, обусловленной экстракцией его из шихты гранита (C_0) в экспериментах с раствором 1 (табл. 3.11). Обеднением раствора названо отношение концентрации данного элемента в исходном растворе (C_{f0}) (раствор 2, табл. 3.11) к его содержанию в растворе после опыта (C_{fe}) (табл. 3.11).

3.9.1. Характер перераспределения щелочных металлов

При планировании экспериментов не ставилась задача изучения характера перераспределения Na и K при изменении их концентрации в исходном флюиде. Учитывая низкое содержание K в исходных растворах (не более 100 ppm), можно считать, что в обеих сериях экспериментов калий поступает в состав водно-силикатных жидкостей за счет экстракции из гранитной шихты. По этой причине количества калия в продуктах их отвердевания из экспериментов с растворами 1 и 2 принципиально не отличаются. На рис. 3.24б видно, что обогащения ВСЖ калием практически не происходит, в то время как водный флюид обогащается этим элементом в экспериментах с раствором 2. Натрий в отличие от калия является главным катионным компонентом флюида и вводится как в виде гидроксида, так и в виде галогенидов. Однако, аналогично калию, принципиальных отличий в концентрациях Na_2O в продуктах стеклования водно-силикатных жидкостей в экспериментах с растворами 1 и 2 не наблюдалось. В то же время из рис. 3.24а и б видно, что раствор обедняется этим элементом в экспериментах с раствором 2. Отношения C_f/C_{hsl} для Na и K изменяются при добавлении NaF и NaCl. Добавление NaF незначительно способствует обогащению водного флюида этими металлами по сравнению с опытами, где минерализаторы не добавлялись. Добавление NaCl оказывает более заметное влияние увеличивая C_f/C_{hsl} для Na более чем в 2 раза, а для K почти на порядок. Такое поведение калия и натрия похоже на их перераспределение между силикатными расплавами и водными флюидами, и определяется тем, что при добавлении Cl в водный флюид растворимость щелочных металлов в нем увеличивается сильнее, чем в ВСЖ.

В экспериментах с раствором 1 Li, Rb и Cs ведут себя аналогично K и Na. В опытах без добавления минерализаторов их отношения C_f/C_{hsl} близки к K. Добавление NaF незначительно увеличивают их. При добавлении NaCl литий ведет себя аналогично K и Na, а для Rb и Cs отношения C_f/C_{hsl} резко возрастают (рис. 3.23а). Добавление Rb и Cs в экспериментах с раствором 2 ведут к снижению C_f/C_{hsl}. Следует отметить, что при этом для K и Na изменение этих отношений практически не наблюдается. Это хорошо заметно на рис. 3.24а и б. Снижение C_f/C_{hsl} для Rb и Cs означает, что образующиеся в экспериментах ВСЖ экстрагируют

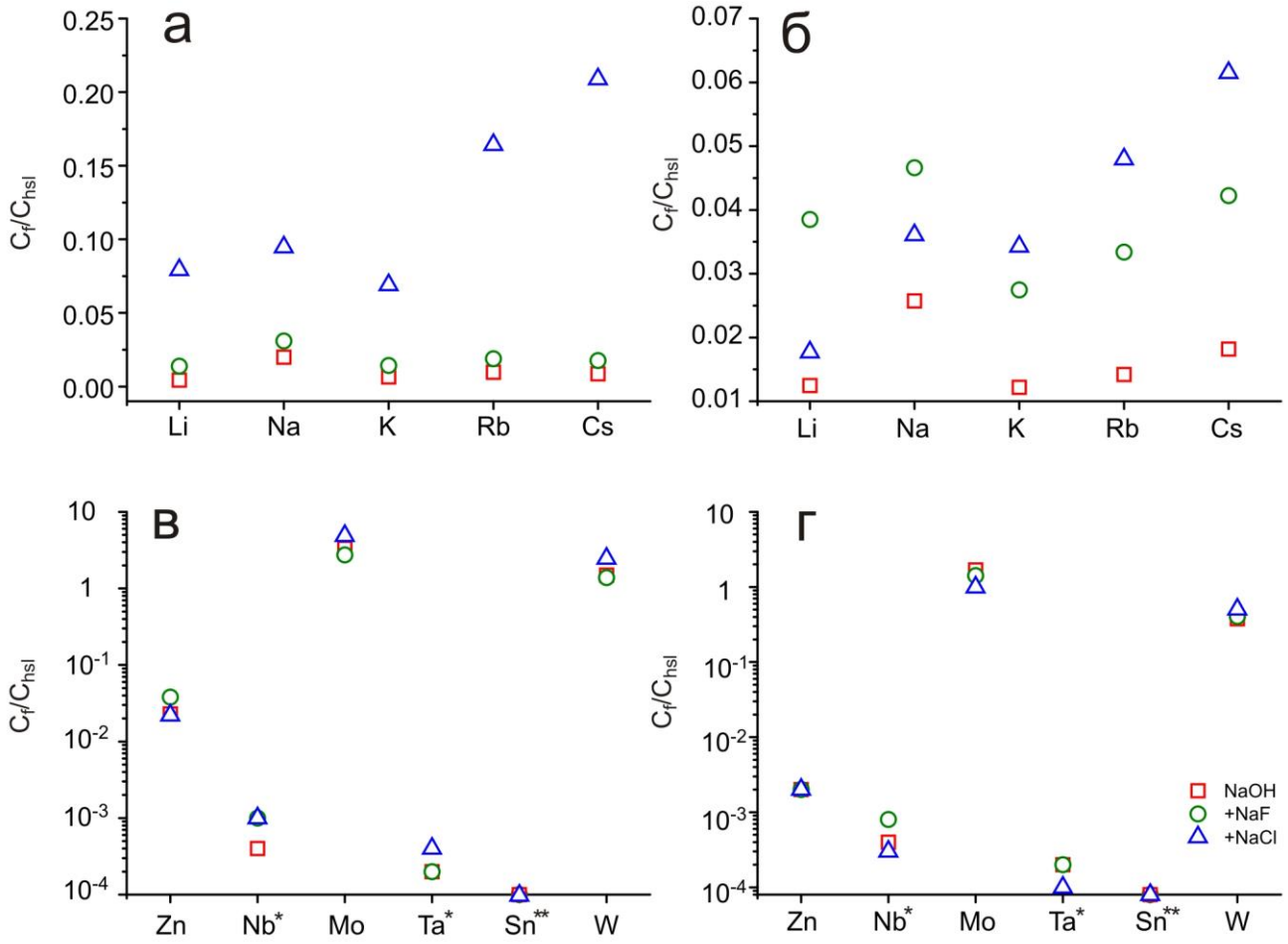


Рис. 3.23. Коэффициенты разделения C_f/C_{hsl} щелочных (а-б) и переходных (в-г) металлов. Для сравнения показаны результаты опытов без добавления металлов (с раствором 1)(а и в) и с добавлением металлов (с раствором 2) (б и г).

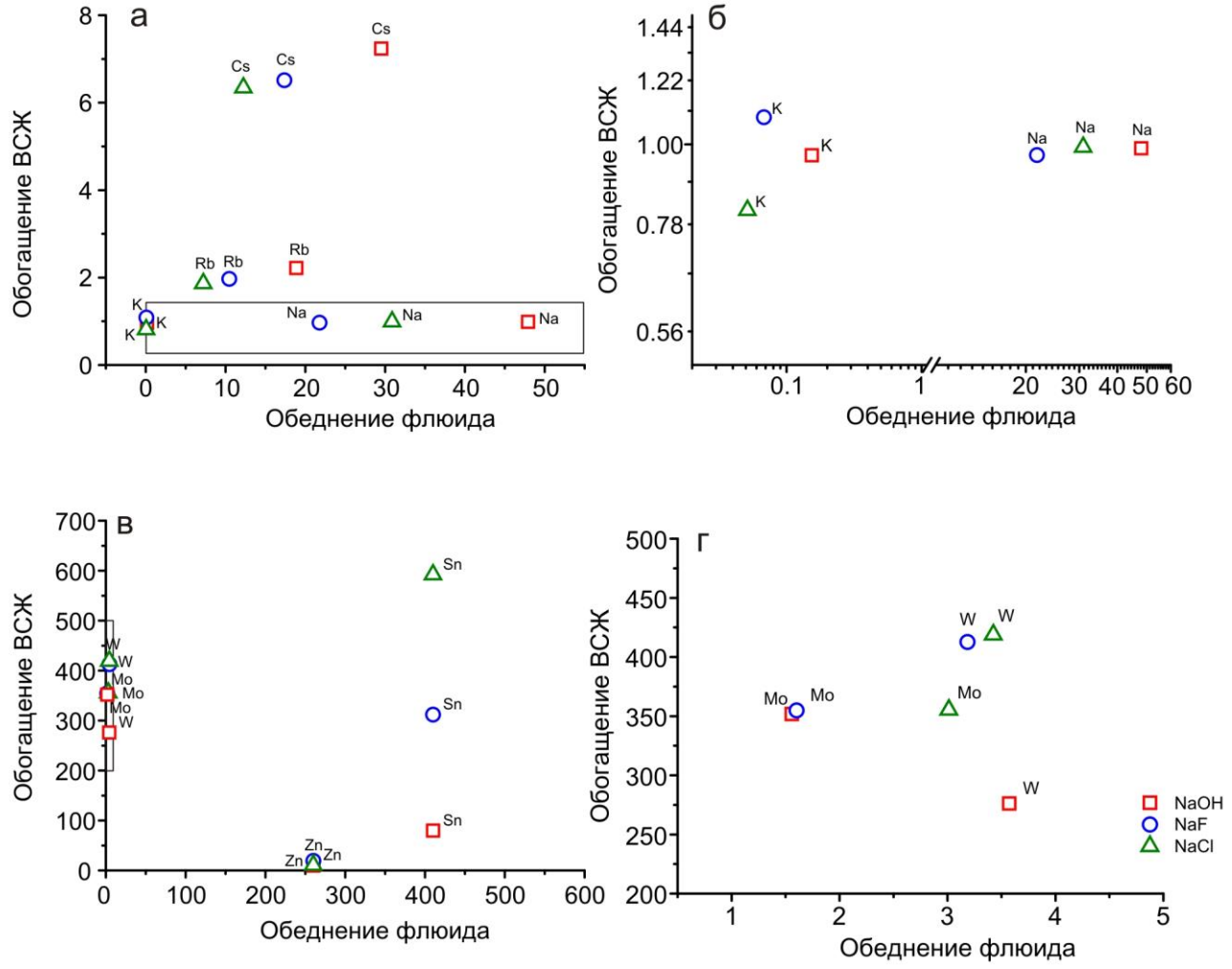


Рис. 3.24. Соотношение степени обеднения водного флюида (C_{f0}/C_{fe}) и обогащения водно-силикатной жидкости (C_{mt}/C_0) для щелочных (а-б) и переходных (в-г) металлов. б - увеличенный участок, обведенный прямоугольником на рис. 3.24а; г - увеличенный участок, обведенный прямоугольником на рис. 3.24в.C_{fe} - концентрация металлов в остаточном флюиде после опыта с раствором 2 (с добавлением металлов); C_{f0} - концентрация металлов в растворе 2 (табл. 3.11) до опыта; C_{mt} - концентрация металлов в продуктах отвердевания ВСЖ после опытов с раствором 2 (с добавлением металлов); C_0 - концентрация металлов в продуктах отвердевания ВСЖ после опытов с раствором 1 (без добавления металлов). NaOH - опыты без добавления минерализаторов; NaF - опыты с добавлением NaF; NaCl - опыты с добавлением NaCl.

добавленное вещество из водного флюида. Это подтверждается тем, что обогащение ВСЖ в присутствии раствора 2 по сравнению с экстракцией в 2,0–7,8 раз сопровождается обеднением водного флюида почти в 10–20 раз по Rb и 20–30 по Cs (рис. 3.24а). Добавление минерализаторов оказывает заметное влияние на характер перераспределения, однако, не приводя к его принципиальным изменениям. В наименьшей степени флюид обедняется Rb и Cs при добавлении NaCl, в наибольшей – в экспериментах без добавления минерализаторов. Эксперименты с добавлением NaF занимают промежуточное положение. Поведение Rb и Cs при добавлении минерализаторов аналогично поведению K.

Поведение Li и Na в экспериментах с раствором 2 оказалось более сложным, чем у более тяжелых щелочных металлов. При добавлении NaCl наблюдалось обогащение ВСЖ Li в опытах с раствором 2 по сравнению с экстракцией (рис. 3.24а-б), в то время как добавление NaF и отсутствие минерализаторов привело к небольшому обеднению ВСЖ. С учетом того, что C_f/C_{hsl} для Li по порядку величины не сильно отличаются от Na и K, ожидалось, что обогащение ВСЖ по Li должно быть аналогично Na и K близким к 1. Причиной значимых отклонений от ожидаемого значения, могут быть аналитические погрешности определения Li в продуктах отвердевания ВСЖ методами LA-ICP-MS и SIMS. По этой причине для уточнения характера распределения лития и влияния на него добавления других компонентов необходимы дополнительные исследования.

Добавление NaF в экспериментах с раствором 2 неожиданно привело к обогащению флюида Na в большей степени, чем добавление NaCl.

Итак, приведенные результаты экспериментов показывают, что ВСЖ способны экстрагировать все щелочные металлы из водного раствора при высоких T и P. Экстрагирующая способность этих сред весьма высока. Это подтверждается тем, что добавление хлоридов Rb и Cs в раствор привело к снижению отношения C_f/C_{hsl} вместо увеличения C_f/C_m, которое наблюдалось в экспериментах с гранитными расплавами и водными флюидами (Коваленко, 1979; Webster et al., 1989; Кравчук и др., 2004). Добавление минерализаторов оказывает на перераспределение щелочных металлов между водным флюидом и ВСЖ аналогичное влияние, как и при взаимодействии кислых расплавов с водными флюидами. Увеличение концентрации хлоридов и фторидов способствует удержанию щелочных металлов во флюиде. Причем в этой ситуации Rb и Cs удерживаются эффективнее, чем Li, Na и K.

Сложный характер распределения Li и Na и его отличие от K, Rb и Cs, вероятнее всего, связан с различными особенностями химической связи этих элементов с коллоидными

частицами ВСЖ в процессе ее образования и при встраивании в кремнеалюмокислородный каркас в ходе полимеризации. Эксперименты по взаимодействию продуктов отвердевания ВСЖ с дистиллированной водой при нормальных условиях показали, что Li и Na легко экстрагируются в соотношениях близких к соотношениям в составе ВСЖ, в то время как K практически не переходит в водный раствор. Это позволило нам сделать вывод о том, что частично Li и Na удерживаются в пористом каркасе ВСЖ силами адсорбции, тогда как K образует с ним существенно более прочные связи. Сопоставляя эти результаты, можно предполагать, что Rb и Cs будут вести себя аналогично K и их удаление из ВСЖ путем ионного обмена потребует больших энергетических затрат, чем для вымывания более легких Li и Na.

3.9.2. Характер перераспределения переходных металлов

Добавление Zn, Mo, Sn и W приводит к обогащению водно-силикатной жидкости в десятки и сотни раз по сравнению с их экстракцией из гранитной шихты. Наименьшее обогащение наблюдается для цинка. Это обусловлено тем, что концентрации Zn, обусловленные экстракцией из шихты, значительно большей, чем у Mo, Sn и W. По порядку абсолютных величин концентраций в продуктах отвердевания водно-силикатных жидкостей, полученных в экспериментах с добавлением металлов, все четыре элемента сопоставимы. Добавление минерализаторов в целом усиливает обогащение водно-силикатных жидкостей, что наиболее четко прослеживается в отношении Sn и W. В системах с NaF и NaCl водно-силикатные жидкости сильнее обогащаются вольфрамом. Добавление этих минерализаторов приводит к резкому обогащению ВСЖ оловом, причем, наиболее сильное влияние оказывает добавление NaCl. К обогащению ВСЖ цинком приводит добавление в систему NaF, а поведение Mo индифферентно по отношению к минерализаторам.

В силу того, что в проведенных экспериментах не было возможности разделить все фазы, чтобы определить их количественные соотношения, нет возможности провести точные расчеты баланса масс. В связи с этим, для того, чтобы определить характер перераспределения элементов между водно-силикатными жидкостями и сосуществующим с ними флюидом, воспользуемся отношением степени обогащения водно-силикатной жидкости (C_{mt}/C_0) и соответственным обеднением водной фазы (C_{f0}/C_{fe}) данным элементом. На рис. 3.24 видно, что обсуждавшееся выше обогащение водно-силикатных жидкостей за счет увеличения концентрации некоторых редких металлов во флюиде, сопровождается обеднением водного флюида этими металлами. Наименьшее обеднение флюида отмечено для W и Mo, в то время как Zn и Sn практически полностью экстрагируются в ВСЖ.

Аналогично Zn и Sn ведут себя Be, Ta и Nb. Эти элементы не добавлялись дополнительно в раствор, поэтому их вхождение в состав ВСЖ можно объяснить только растворением содержащихся в гранитной шихте минералов и щелочном флюиде и захватом коллоидными частицами при образовании ВСЖ. Сравнивая данные таблиц 3.1 и 3.8, можно легко заметить, что содержания Be и Nb в ВСЖ в отдельных случаях сопоставимы с их концентрацией в исходном граните. Содержания Ta несколько ниже, что объясняется не полным извлечением этого металла из шихты. Таблица 3.11 показывает, что концентрации Be, Ta и Nb в остаточном водном растворе крайне незначительны и не превышают пределов обнаружения в 0,01–0,05 ppm.

Основываясь на оценке баланса масс по содержаниям Li в водной и стекловатых фазах, можно показать, что продукты отвердевания водно-силикатных жидкостей составляют около 40% от массы твердых продуктов экспериментов. В опытах без минерализаторов масса натрия в исходном растворе составляет около 0,35 г. В растворе после опыта содержится около 0,01 г натрия. Опираясь на содержания Li в шихте и стекловатых продуктах экспериментов, и, используя подход, изложенный в работе (Томас и др., 2014), массу образовавшейся водно-силикатной жидкости можно оценить около 2,5 г с содержанием Na 4,7 мас.% (среднее для опыта 8 табл. 3.8). Таким образом, водно-силикатная жидкость содержит около 0,1 г. Na. Ранее обсуждалось, что Na шихты практически не расходуется на образование водно-силикатной жидкости. Более того, учитывая разницу масс Na в исходном флюиде и жидких продуктах экспериментов (0,25 г), можно сделать вывод о том, что значительная его часть из флюида расходуется на образование натриевых алюмосиликатов. Содержание воды в продуктах отвердевания водно-силикатной жидкости составляет около 11 мас.% (табл. 3.8). Отсюда можно оценить, что на образование водно-силикатной жидкости расходуется приблизительно 0,3 г H_2O. Из этих оценок можно вычислить, что для образования 2,5 г водно-силикатной жидкости расходуется 0,1 г Na и 0,3 г H_2O, что при исходной массе раствора 6 г составляет от нее примерно 7%. Принимая во внимание, что процесс полимеризации водно-силикатной жидкости при закалке и остывании эксперимента приводит к уменьшению в ней количества воды, можно предположить, что на образование самой жидкости в ходе эксперимента может расходоваться около 10 мас.% вещества водного флюида.

Приведенные выше рассуждения дают основание полагать, что наблюдаемые при добавлении в раствор редких металлов величины обогащения водно-силикатных жидкостей и обеднения водных фаз обусловлены экстракцией этих элементов из водных растворов. Исходя из полученных данных, можно утверждать, что водно-силикатные жидкости, образующие при

взаимодействии щелочных водных флюидов с редкометалльным гранитом, проявляют способность к экстремальному концентрированию Be, Ta, Nb, Sn и Zn. Коэффициенты разделения (C_f/C_{hsl}) для этих металлов намного меньше 1. В отличие от Sn и Zn, которые добавлялись в легкорастворимых формах, высокие содержания Ta и Nb в стекловатых продуктах экспериментов обусловлены растворением сложных оксидов Ta, Nb, Fe и Mn (танталит-колумбиты), и тантало-ниобатов (микролита и пирохлора), присутствующих в шихте. Установленная ранее концентрирующая способность водно-силикатных жидкостей в системе Na_2O-SiO_2-H_2O в отношении Ta нашла свое подтверждение и в более сложной системе с шихтой редкометалльного гранита, содержащего Ta в форме кислородных соединений. В ходе исследований стекловатых продуктов экспериментов новообразованных соединений, содержащих эти металлы, как в случае с Ta пластинкой в системе Na_2O-SiO_2-H_2O, обнаружено не было. Это позволяет нам сделать вывод, что в ходе эксперимента ВСЖ экстрагирует эти металлы из водного флюида.

Данные, представленные на рис. 3.24 и в табл. 3.8, показывают, что добавление в систему W и Mo приводит к резкому обогащению водно-силикатных жидкостей этими элементами. Однако в отличие от рассмотренных ранее Sn и Zn, высокие уровни обогащения не сопровождаются резким обеднением водной фазы. Содержания Mo и W в гранитной шихте крайне малы, и при добавлении металлов в водном растворе происходит их перераспределение между водно-силикатной и водной фазами в соответствии с коэффициентами их разделения. Полученные нами данные позволяют сделать вывод, что эти коэффициенты близки к 1 (рис. 3.23), причем для Mo они выше, чем для W. Экстракция Mo и W из шихты приводит к обогащению водной фазы в большей степени, чем водно-силикатной жидкости. Добавление NaCl несколько усиливает тенденцию к накоплению Mo и W в водной фазе, в то время как NaF способствует уменьшению отношения C_f/C_{hsl}.

Добавление Mo и W в водный раствор уменьшает величину C_f/C_{hsl}. Молибден сохраняет тенденцию к накоплению во флюидной фазе, хотя C_f/C_{hsl} становится практически равным 1. Вольфрам, напротив, меняет тенденцию и накапливается преимущественно в водно-силикатной жидкости, что приводит к уменьшению C_f/C_{hsl} меньше 1. Добавление NaF в меньшей степени и NaCl в большей степени способствует снижению C_f/C_{hsl} для Mo, в то время как для W наблюдается обратная тенденция. Здесь следует отметить, что на поведение обоих металлов минерализаторы оказывают очень слабое влияние.

Характер распределения Be, Mo, W, Ta, Nb, Sn и Zn между водно-силикатными жидкостями и водными флюидами похож на перераспределение этих элементов между

гранитными расплавами и водными флюидами. Сравнивать численные значения коэффициентов распределения, опубликованных в литературе, с величинами C_f/C_{hsl}, полученными в наших экспериментах, сложно из-за значительных различий в методиках экспериментов и их P-T параметров.

Проведенные эксперименты ясно показали, что водно-силикатные жидкости, которые являются результатом взаимодействия щелочного водного флюида и редкометалльного гранита и образуются путем конденсации из водного флюида, являются эффективными концентраторами металлов, участвующих в образовании гидротермального редкометалльного оруденения. Установленные нами коэффициенты разделения Li, Rb, Cs, Ta, Nb, Sn, W, Mo и Zn сопоставимы, а в некоторых случаях даже ниже таковых для систем гранитный расплав–водный флюид. Ранее было показано, что водно-силикатные жидкости концентрируют B (Smirnov et al., 2005) и F (Smirnov et al., 2012). Это позволяет сделать вывод, что образование водно-силикатных жидкостей в позднемагматических и постмагматических процессах будет являться важным фактором, определяющим перераспределение рудных компонентов между остаточными магматическими расплавами, минералами и водными флюидами и, как следствие, их подвижность в определенных геологических обстановках.

3.10. Заключение к главе 3

Роль водно-силикатных жидкостей в природных процессах

Водно-силикатные жидкости с мольным отношением SiO_2 / H_2O приближающемся к 1 представляют собой вещество, занимающее промежуточное положение по свойствам и составам между силикатными расплавами и водными флюидами. Жидкости, похожие по составу на полученные в экспериментах ВСЖ, были обнаружены при добавлении к системе SiO_2-H_2O Na_2O и Al_2O_3 (Mustart, 1972, Кравчук, 1979), K_2O и Cs_2O (Morey, Fenner, 1917; Румянцев, 1999), Li_2O (Balitsky et al., 2000), NaF (Котельникова, Котельников, 2002, 2004), NaF и H_3BO_3 (Перетяжко и др., 2010), Na_2CO_3 (Бутузов, Брятов, 1957, Котельникова, Котельников, 2004, Wilkinson et al., 1996), Na_2O и H_3BO_3 (Smirnov et al., 2005), и Na_2SO_4 (Котельникова, Котельников, 2010).

Таким образом, при моделировании природных процессов минерало- и рудообразования следует принимать во внимание, что ВСЖ могут быть их обычным результатом и будут образовываться при умеренных и низких давлениях в широком диапазоне температур и составов силикатных (алюмосиликатных) систем в присутствии щелочного водного флюида.

ВСЖ могут оказаться либо результатом финальных стадий кристаллизации кислых магм, обогащенных щелочами, бором и фтором, либо результатом взаимодействия между силикатными горными породами и отделившимися от магмы щелочными флюидами. Следует также отметить, что в экспериментах с составами, аналогичными природным гранитам и пегматитам, водно-силикатные жидкости обычно образуются в диапазоне температур между 700 и 300 °C при 1-2 кбар. Этот диапазон температур и давлений находится ниже водонасыщенного гранитного солидуса, что означает, что ВСЖ могут образоваться на стадии перехода от магматической кристаллизации к гидротермальной.

Наши эксперименты показали, что ВСЖ может играть существенную роль в концентрировании и диффузионном переносе вещества. Они являются концентраторами бора и фтора. Кроме этого, они способны к экстремальному концентрированию редких литофильных элементов, например, Li, Be, Sn, Ta, Nb, Mo и W. ВСЖ способны растворять большое количество переходных металлов, например, Zn. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами экспериментов, которые показали, что в жидкостях, аналогичных ВСЖ, растворяется до 15 мас.% ZnS при 750 °C и 1,2 кбар в системе Ds–H_2O (Mustart, 1972) и до 10–12,5 мас.% MoS_2 при 650 °C и 0,7 кбар в системе Ds–$K_2Si_2O_5$–H_2O (Isuk, Carman, 1981).

Хотя ВСЖ относительно легко образуются в геологически реальных условиях, высокотемпературные минеральные парагенезисы, которые можно было бы соотнести с их эволюцией, до сих пор однозначно не установлены. Это можно объяснить необычной природой этих жидкостей. Если их рассматривать как расплавы, то они обладают крайне необычным поведением. При охлаждении они должны постепенно превращаться в водные флюиды обогащенные кремнеземом. С нашей точки зрения, такие жидкости можно рассматривать как высокотемпературные гели, по крайней мере, при температурах ниже 600 °C. Структуры гелей являются метастабильными и устойчивы только при определенных условиях. При их изменении должны произойти структурные трансформации и разрушение геля. Это неизбежно приводит к серии химических реакций, которые могут затушевать признаки коллоидной (гелевой) природы и состав исходных водно-силикатных жидкостей. Единственный способ сохранения составов природных ВСЖ, это их изоляция от эволюционирующей системы в виде включений в минералах. Например, состав природных силикатных сред с молярным соотношением SiO_2/H_2O ~1,6, похожим на экспериментальные продукты закалки ВСЖ (SiO_2/H_2O=1,1-1,4) были обнаружены в виде включений в минералах миароловых пустот в турмалиноносных гранитных пегматитах Малханского поля в Центральном Забайкалье. Ранее они рассматривались как включения необычных расплавов, возникающих на заключительных

этапах эволюции пегматитовых магм (Смирнов и др., 2003; Peretyazhko et al., 2004). Эти включения представляют собой результат гетерогенного захвата несмесимых преимущественно силикатных и водных сред. При комнатной температуре они состоят из агрегата слюдистых минералов и водно-борнокислого флюида. При нагреве до 650 °С при 3 кбар вещество включений превращается в две несмешивающиеся жидкости, одна из которых закаливается в бесцветное прозрачное стекло при охлаждении. Закалочные стекла обеднены SiO_2 (57-68 wt%) по сравнению с обычным гранитом, но резко обогащены водой (до 15 мас.%), F (3 мас.%) и B_2O_3 (2,5 мас.%). Суммарное содержание щелочей достигает 13 мас.%. Однако необычной особенностью этих стекол является то, что помимо петрогенных щелочей K_2O и Na_2O они характеризуются крайне высокими содержаниями Li, Rb, Cs ($n\times10^3$–$n\times10^4$ ppm). Кроме этого, стекла характеризуются исключительно высокими концентрациями Ta, Nb и Be, что делает их еще более похожими на описанные выше экспериментальные ВСЖ. Эти находки, а также обобщение данных по минералогии и петрографии различных структурно-вещественных комплексов миароловых гранитных пегматитов дали основание предполагать, что продуктами эволюции природных пегматитовых ВСЖ являются существенно слюдистые и слюдисто-альбитовые парагенезисы, окружающие миароловые пустоты (Загорский, 2012).

Наши данные и данные предшествующих экспериментальных исследований позволяют предположить, что водно-силикатные жидкости коллоидной природы могут быть характерны для наиболее поздних стадий эволюции глубоко дифференцированных гранитных магм. Вероятно, они присутствуют в гетерогенных очагах пегматитовых магм. Они должны играть важную роль в концентрировании элементов, которые входят в состав постмагматической гидротермальной минерализации, обычно связанной с гранитами (B, F, Li, Cs, Be, Ta, Nb и др.). Накапливаясь в достаточных количествах, водно-силикатные жидкости могут формировать в пегматитах собственные комплексы, которые будут контрастно отличаться от состава вмещающих гранитов или пегматитов.

Эксперименты показывают, что вязкие водно-силикатные жидкости могут образовываться при относительно низких температурах (400-300 °С), при которых они все еще способны внести свой вклад в эволюцию состава минералообразующих флюидов и быть средой роста кристаллов высокотемпературных минералов, таких как кварц, лепидолит, турмалин, топаз и др. Их кристаллы часто находят взвешенными в глинисто-слюдистом материале, заполняющем центральные части пегматитовых миарол. Некоторые из этих кристаллов сломаны в результате более поздних деформаций пегматитовых тел, но многие имеют полную кристаллографическую огранку без видимых мест прикрепления к стенкам миароловых пустот. Это позволяет считать,

что все перечисленные минералы росли взвешенными в вязкой жидкой среде, способствующей диффузионному массопереносу и росту кристаллов.

Сопоставление проведенных нами экспериментов с полученными ранее данными показывает, что водно-силикатные жидкости могут сосуществовать с водными флюидами при высоких T и P, а также с водными флюидами и алюмосиликатными расплавами. Их образование возможно не только за счет ликвационного обособления из водонасыщенного алюмосиликатного расплава, как это было показано в (Veksler, 2004), но и путем осаждения из насыщенного силикатным материалом водного флюида, что было продемонстрировано проведенными нами экспериментами. Такое поведение является характерным для систем, в которых присутствует область несмесимости между двумя силикатными жидкостями и водным флюидом в присутствии кристаллических фаз.

Добавление в систему, содержащую щелочной флюид и SiO_2, глинозема и таких щелочей как K и Li приводит к усложнению состава формирующихся водно-силикатных жидкостей и постепенной трансформации их свойств, обусловленной уплотнением каркаса и частичной изоляцией порового пространства, содержащего воду. Это наблюдение приводит нас к важному в петрологическом отношении предположению. На заключительных этапах эволюции водонасыщенных кислых расплавов, обогащенных водой, бором, фтором и щелочами, при эволюции очагов пегматитовых магм возможна постепенная трансформация собственно силикатных расплавов в водно-силикатные жидкости с рыхлым алюмосиликатным каркасом, типичным для гидрогелей. Такая трансформация неизбежно должна отразиться на их транспортных свойствах. Причиной этому является изменение реологических свойств, обусловленных переходом от состояния предельно полимеризованного силикатного расплава к состоянию гидрогеля, и химических свойств, обусловленных развитием активной поверхности порового пространства. Последнее будет способствовать адсорбции примесей, которая неизбежно повлияет на перераспределение элементов между сосуществующими кристаллическими и некристаллическими фазами.

Результаты проведенных экспериментов позволяют сформулировать следующее защищаемое положение:

Водно-силикатные жидкости в экспериментах образуются либо путем постепенной трансформации из силикатных расплавов, либо осаждением из водного флюида, богатого щелочами, фтором и бором, имеют консистенцию коллоидных растворов – гелей, и обладают способностью к экстремальному концентрированию редких литофильных элементов, фтора и бора. Водно-силикатные жидкости являются средой кристаллизации

кварца и силикатов, не обладают способностью к быстрой закалке и могут существовать при параметрах, характерных для низкотемпературных гидротермальных процессов.

Глава 4. Пегматитовые расплавы и позднемагматическая кристаллизация редкометалльных гранитоидов.

4.1. Введение

Как уже отмечалось в главе 1, в настоящее время первично-магматическая природа большинства гранитных пегматитов не вызывает сомнений. С развитием методов термометрического исследования расплавных включений с применением внешнего давления в автоклавах или аппаратах высокого давления появляется все больше результатов, позволяющих реконструировать параметры кристаллизации пегматитовых и флюидонасыщенных гранитных магм и их состав. Систематические данные по P-T параметрам магматического этапа кристаллизации для хрусталеносных, субредкометалльных топаз-берилловых пегматитов впервые были изложены в работах (Косухин и др., 1984; Коваленко и др., 1996 и др.). Позднее появились результаты микротермометрических исследований и определения составов пегматитовых магм Sn-W месторождения Эренфридерсдорф в Саксонии (Thomas, et al., 2000, 2003). Имеются также ограниченные данные об условиях магматической кристаллизации некоторых типов субредкометалльных миароловых (Косухин и др., 1984; Загорский и др., 1999) и редкометалльных миароловых (Бакуменко, Коноваленко, 1988) пегматитов. В последние десятилетия применение методов термометрии расплавных включений под внешним давлением и новейших подходов в микроаналитике позволило значительно расширить представления о параметрах кристаллизации пегматитов и интрузивных редкометалльных гранитов (Титов и др., 1999; Thomas et al., 2000, 2002, 2005, 2006, 2011; Thomas, Davidson, 2010; Peretyazhko et al., 2004б; Смирнов и др., 2003, 2014; Баданина и др., 2010; Владимиров и др., 2012; и др.).

В предыдущих главах были рассмотрены состав и свойства флюидной фазы миароловых гранитных пегматитов, а также особенности ее взаимодействия с силикатными минералами и расплавами на основании экспериментальных данных. Отличительной чертой этих взаимодействий является появление силикатных жидкостей в системах, P-T параметры которых находятся ниже солидуса ординарных водонсыщенных гранитов. Учитывая необычность составов наиболее поздних порций силикатных жидкостей, которая отмечалась в (Thomas et al., 2000, 2002, 2005, 2006, 2011; Смирнов и др., 2003; Peretyazhko et al., 2004б), возникает необходимость понимания их природы и свойств, а также роли в образовании минеральных

ассоциаций миароловых гранитных пегматитов и редкометалльных гранитов. Наиболее интересными в этом отношении являются именно те структурно-петрографические комплексы, которые вмещают миароловые полости пегматитов и миаролитовых гранитов. Минералы этих комплексов содержат ассоциации включений, позволяющих характеризовать как окончание кристаллизации силикатных расплавов и производных от них водно-силикатных жидкостей, так и начальные стадии кристаллизации пегматитовых минералов из водной флюидной фазы, отделившейся от исходного расплава. В предыдущих главах были рассмотрены особенности составов пегматитовых флюидных фаз и результаты их взаимодействия с силикатной матрицей закристаллизованной породы или расплава. В данной главе приведены результаты систематических исследований включений силикатных жидкостей в минералах миарол и окружающих их околомиароловых комплексов гранитных пегматитов в сравнении с редкометалльными гранитами.

4.2. Методика термометрического исследования расплавных включений с применением внешнего давления

Процессы эволюции магматических очагов приводят к постепенному изменению состава и свойств исходно гомогенных расплавов, благодаря выделению из них различных кристаллических, жидких и газообразных фаз. Определить исходный состав и свойства магм позволяет анализ расплавных включений, законсервированных после захвата минералом-хозяином и содержащих все продукты кристаллизации и дегазации. Одним из ключевых методов, применяемых для этой цели, является термометрическое изучение этих включений. Оно заключается в наблюдении фазовых изменений их содержимого при нагревании, которое в конце приводит к гомогенизации – превращению их гетерогенного заполнения в однородную монофазную среду (расплав). По температуре гомогенизации возможна оценка температуры кристаллизации минерала хозяина, а химический анализ содержимого позволяет определить состав захваченной среды.

Включения кислых расплавов в породообразующем кварце, содержащие летучие компоненты (преимущественно H_2O и CO_2), в количествах от первых массовых процентов до первых десятков массовых процентов, представляют особую трудность для термометрических исследований. При комнатной температуре такие включения, как будет показано далее, содержат агрегат кристаллических фаз и флюидное обособление, выделившиеся при охлаждении после захвата. Методические особенности термометрических исследований таких включений широко обсуждаются в литературе (Рейф, 1976, 1990, 2008; Наумов, 1979, 1992;

Чупин, Косухин, 1982; Thomas et al., 1996; Student, Bodnar, 1996; Tait, 1992; Severs et al., 2007). В большинстве случаев нагрев до температур выше 400 °С приводит к их декрипитации еще до достижения гомогенного состояния. В результате включения становятся непригодными для дальнейших исследований. В связи с этим, опыты по гомогенизации таких включений обычно производятся путем экспозиции образцов при 600–800 °С и внешнем давлении 1–3 кбар в автоклавах или газостатах с последующей закалкой расплава быстрым охлаждением до стеклообразного состояния (Наумов и др., 1992; Чупин и др., 1994; Thomas et al., 2000; Титов и др., 1999; Смирнов и др., 2003; Peretyazhko et al., 2004б; Коваленко и др., 1998 и др.).

Вместе с тем, несмотря на широкое применение метода гомогенизации, следует признать, что вопрос о сохранении герметичности включений в ходе высокотемпературной экспозиции является открытым. Вне зависимости от того, проводят ли прогрев при нормальном давлении, например, в термокамере или в условиях внешнего противодавления, всегда существует разница концентраций компонентов между веществом включения и средой, окружающей препарат (здесь и далее – *внешней средой*). Это делает возможным массообмен между включениями и внешней средой (например, по диффузионному механизму), что неизбежно приведет к искажению состава включений и температур фазовых превращений в них. В первую очередь, следует ожидать, что включения и внешняя среда будут обмениваться H_2O посредством диффузии ее компонентов: OH^- и H^+ (Baker, Jahnsen 1990, 1991, 1994; Cordier et al., 1994; Hall, Sterner, 1993; Mavrogenes, Bodnar, 1994; Sterner et al., 1995; Рейф, 2008). Поскольку сама возможность диффузионного обмена неоспорима, вопрос о надежности данных, полученных с помощью гомогенизации включений, сводится к определению интенсивности процесса диффузии компонентов. Иными словами, - к ответу на вопрос: «Успеет ли включение заметно изменить состав за время высокотемпературной экспозиции (~1-5 сут)?».

В настоящей работе ставилась задача экспериментально установить: существуют ли в принципе расплавные включения в кварце, герметичность которых в ходе высокотемпературного прогрева заметно не нарушается; какие факторы способствуют потере включением своей герметичности; каким образом можно надежно оценить интенсивность обмена веществом с внешней средой для конкретного включения.

4.2.1. Предыдущие исследования и формулировка экспериментального подхода

В статье (Qin et al, 1992) проводится теоретическое исследование диффузионного обмена между веществом включения и внешней средой, которое можно охарактеризовать степенью уравновешивания $\phi(t)$ системы, как функции продолжительности высокотемпературной

экспозиции *t*. Приведенная в работе модель объемной диффузии компонентов вещества включения через минерал-хозяин в окружающую среду позволяет рассчитать время, за которое величина $\phi(t)$ примет определенное значение. К сожалению, полную неоднозначность в расчеты вносит неопределенность в величине коэффициента диффузии, от которого $\phi(t)$ зависит экспоненциально.

Принимая, что при $\phi(t)$=10% диффузионное изменение состава включения можно считать незначительным, на базе предлагаемой в этой работе модели, для случая прогрева на воздухе при 650 °С и коэффициента распределения H_2O между расплавом и кварцем 10^{-4} (Qin et al, 1992), рассчитаем время, за которое $\phi(t)$ достигнет 10% для сферического включения радиусом 50 мкм, находящегося в центре кварцевой пластинки толщиной 300 мкм и заполненного водосодержащим расплавом. При коэффициенте диффузии воды через кварц $D=10^{-10}$ см^2/сек, это время составляет ~1000 часов (40 сут). Поскольку гомогенизация включения требует высокотемпературной экспозиции от нескольких часов до первых суток, полученный результат говорит о незначительном влиянии диффузионного массообмена на состав включения. При $D\sim10^{-13}$ см^2/сек (Cordier et al, 1988) его влияние будет еще более незначительным, в то время как при $D\sim10^{-7}$ см^2/сек (Blacic, 1981) весьма существенным, т.к. в последнем случае $\phi(t)$ =10% будет достигнуто всего за 1 час. Какое значение D будет определять диффузионный обмен включения со средой в каждом конкретном эксперименте остается неясным. Интуитивно понятно, что это значение будет сильно зависеть от наличия дефектов в минерале-хозяине, природы дефектов и формы диффундирующего компонента (H^+, OH^-, молекулярный водород или молекулярная вода).

Экспериментальное исследование потери воды расплавом (~5 мас.% H_2O), содержащимся во включениях в кварце из Bishop Tuff (Калифорния, США), в ходе их прогрева при 800 °С в условиях противодавления Ar 1 кбар (Severs et al, 2007) показало, что потеря воды включением невелика при малых временах прогрева $\phi(t=12\ час)$ ~8%. Однако уже в результате суточной экспозиции потеря воды становится заметной $\phi(t=24\ час)$ ~20%, а при увеличении продолжительности высокотемпературной экспозиции на порядок становится принципиальной $\phi(t=7\ сут)$ ~70%. Опираясь на известные данные по энергии активации диффузии воды 95 кДж/моль (Cordier *et al*, 1994), можно ожидать, что при 700 °С времена, за которые будут достигнуты упомянутые выше значения, $\phi(t)$ возрастут в 3 раза, а при 650 °С – в 5,5 раз. Т. е. даже прогревая включение при 650 °С в течение нескольких суток, можно ожидать заметное изменение содержания воды во включении в результате диффузионного массообмена последнего с внешней средой. Остается непонятным, какое влияние на этот процесс оказало

принципиальное различие в составах среды, создающей противодавление (Ar) и летучих компонентов включений (H_2O). Возможно, именно наличие значительных градиентов концентрации компонентов и повлекло высокие скорости массообмена между включением и средой, создающей противодавление.

Проанализируем причины, которые приводят к заметному обмену веществом между водосодержащими расплавными включениями в зернах кварца различной дефектности и внешней средой. Поскольку самым подвижным компонентом исследуемых включений является H_2O, прогрев препаратов производится в условиях противодавления D_2O в 1,5÷3,0 раза превосходящего ожидаемое парциальное давление воды внутри включения. Так как химические и физические свойства обычной и тяжелой воды практически идентичны, можно ожидать, что диффузия D_2O внутрь включения и H_2O наружу будет определяться градиентом парциального давления воды. Если обмен возможен, внутри включения будет обнаружено некоторое количество D_2O, в противном случае состав включения останется неизменным.

4.2.2. Объекты исследований, методические подходы и оборудование

Объекты исследований, подготовка образцов к прогреву. Объектами для исследования были избраны расплавные включения во вкрапленниках риолитовых туфов вулканической зоны Таупо (Новая Зеландия) и включения поздних силикатных расплавов в кварце околомиаролового комплекса пегматитовой жилы Шахдаринская (Ю.-З. Памир). Для исследования из туфов Таупо под бинокулярным микроскопом отбирались зерна кварца размером около 3 мм, не содержащие крупных трещин. Вкрапленники содержат стекловатые расплавные включения размером 30-200 мкм. Для удобства сравнения включений до и после прогрева детальные описания последних будут даны в разделе 4.2.3. Составы стекол включений приведены в таблице 4.1. Эти стекла отвечают по составу типичному риолиту. Ранее опубликованные данные свидетельствуют о том, что стекла расплавных включений во вкрапленниках риолитов вулканической зоны Таупо содержат 2-6 мас.% H_2O (Dunbar, Kyle, 1993). Исследование методом вторично-ионной масс-спектрометрии показало, что эти включения содержат 4,75–5,58 мас.% H_2O. Учитывая эти данные, а также данные по растворимости воды в гранитных расплавах (Holtz et al., 1995), можно оценить, что давление при кристаллизации кварца было около 1,0–1,5 кбар.

Из образцов околомиаролового кварц-слюдисто-альбитового комплекса пегматитовой жилы Шахдаринская были изготовлены двусторонне-полированные пластинки толщиной 0,3 мм. В пластинках были выбраны зерна кварца, содержащие расплавные включения. Помимо них, в

этих зернах присутствует большое количество флюидных (газ + водный раствор + крист. фаза) и кристаллических включений разного размера. Среди флюидных включений отмечаются как первичные, сингенетичные с расплавными, так и вторичные включения. В отличие от кварца из туфов Таупо, пегматитовый кварц содержит множество залеченных трещин. Также как и для риолитового кварца, детальные описания включений будут даны в разделе 4.2.3.

Таблица 4.1. Результаты электронно-микрозондового анализа стекла расплавных включений в кварце из вулканической зоны Таупо (Новая Зеландия), мас. %

Образец	TP-1		TP-3		TP-4		TP-5	
	X(3)	SD	X(3)	SD	X(2)	SD	X(2)	SD
SiO_2	72,8	0,46	71,9	0,77	73,4	0,85	71,9	0,18
TiO_2	0,11	0,02	0,10	0,01	0.10	0,02	0.10	0,01
Al_2O_3	11,7	0,25	12,3	0,39	11.8	0,28	11.4	0,07
FeO	1,08	0,03	1,01	0,02	1.00	0,04	0.92	0,02
MnO	0,05	0,01	0,06	0,00	0.04	0,00	0.05	0,00
CaO	0,53	0,01	0,55	0,04	0.50	0,02	0.52	0,01
MgO	0,06	0,03	0,08	0,02	0.05	0,02	0.06	0,00
Na_2O	3,30	0,39	3,18	0,55	3.13	1,01	3.73	0,74
K_2O	4,03	0,03	4,05	0,05	3.98	0,01	3.94	0,01
Cl	0,26	0,02	0,26	0,02	0.25	0,01	0.25	0,01
H_2O*	4,75	-	5,12	-	5,47	-	5,58	-
Total	98,7		98,6		99,7		98,5	

Примечания: X - среднее (в скобках - количество включений), SD - стандартное отклонение в мас. %
Концентрации MnO, MgO, P_2O_5, F ниже пределов обнаружения.
Анализы выполнены на рентгено-спектральном микроанализаторе Camebax Micro при ускоряющем напряжении 20 keV, токе зонда 45 нА и диаметре электронного пучка – 10 мкм. Аналитик: Л.Н. Поспелова
* - содержание воды определено методом SIMS на ионном микрозонде Cameca ims-4f (ЯФ ФТИАН, Ярославль, аналитик С. Симакин).

Расплавные включения в пегматитовом кварце раскристаллизованы и содержат флюидные обособления. Оценить их состав и содержание воды до прогрева не представляется возможным. Однако наличие флюидных включений, которые захвачены вместе с расплавными, позволяет утверждать, что последние представляют собой водонасыщенные расплавы. Условия захвата, определенные по аналогичным включениям в кварце жилы Лесхозовской, расположенной рядом с Шахдаринской, составили: P=2,0–2,5 кбар, T=600 °C (Sazontova et al, 2003).

Подготовка препаратов к прогреву. В готовом для прогрева виде образцы представляли собой плоскопараллельные полированные пластинки размером 3x3x0.3 мм, приготовленные из описанных выше кварцевых зерен. При отборе полированных пластинок для прогрева особое внимание уделялось тому, чтобы включения в них находились примерно в средней части пластинки по толщине. Всего было исследовано 6 препаратов, приготовленных из кварца туфов Таупо, и 6 - из околомиаролового кварца жилы Шахдаринской.

Для полного предотвращения протравливания кварцевых пластинок, прогрев образцов проводили в присутствии смеси порошков аморфного SiO_2 (марка «осч») и дробленого кварца (фракция 0,25÷0,50 мм). Аморфный кремнезем, обладая значительно большей в сравнении с кристаллическим кварцем скоростью растворения и «растворимостью» в воде (Walther, Helgeson, 1977), быстро насыщает раствор. В результате кварцевые препараты в течение всего опыта контактируют с богатым SiO_2 раствором, что препятствует их протравливанию. Негативным последствием этого является возможное пересыщение раствора и обрастание пластинок новообразованным кварцем. Это приводит к необходимости их повторной шлифовки и полировки. Именно для того, чтобы обрастание препаратов свести к минимуму, в смесь добавлялся дробленый синтетический кварц. Поскольку поверхность исследуемых кварцевых пластинок на порядки меньше суммарной поверхности зерен дробленого кварца, избыточный кремнезем пересыщенного раствора осаждается, прежде всего, на последнем. В ходе специальных экспериментов для описанных ниже условий прогрева был подобран состав смеси и ее количество: 0,4 г аморфного SiO_2 + 0,4 г дробленого кварца. Пример изменения поверхности кварцевой пластинки с ориентировкой, близкой к (0001) (одно из направлений кварца, наиболее быстрорастущего в пересыщенных и наиболее быстро растворяющихся в недосыщенных растворах), приведенный на рис. 4.1, показывает, что применение описанных выше приемов действительно позволяет свести протравливание и регенерацию препаратов к минимуму.

Во избежание потери препаратов, предотвращения их непосредственного контакта с засыпкой и для облегчения идентификации после опытов, три образца упаковывалась в платиновую фольгу 21x7x0.2 мм так, как это показано на рис. 4.2. Кроме этого, применялась упаковка образцов поодиночке в отдельные пакеты из золотой фольги. Полученная таким образом сборка образцов помещалась в платиновую ампулу диаметром 9 мм и длиной 25 мм и полностью засыпалась смесью кварца и аморфного SiO_2. Снаряженная ампула зажималась трехкулачковым патроном, но не герметизировалась. Ампула помещалась в автоклав, изготовленный из жаропрочной стали ЭП-718, объемом около 9,5 мл. Автоклав заполнялся 5.9 мл D_2O (99,5 мас.% основного вещества) и герметизировался. Такое количество тяжелой воды обеспечивало давление в автоклаве при температуре опыта около 3 кбар (Ривкин, Александров, 1980).

Процедура прогрева. Герметизированный снаряженный автоклав, закрепленный на внутренней стороне крышки шахтной печи, помещался в печь и в течении 2 часов нагревался до 640 °С, а затем еще в течении 1 часа – до 650 °С (температура опыта) и выдерживался при этой

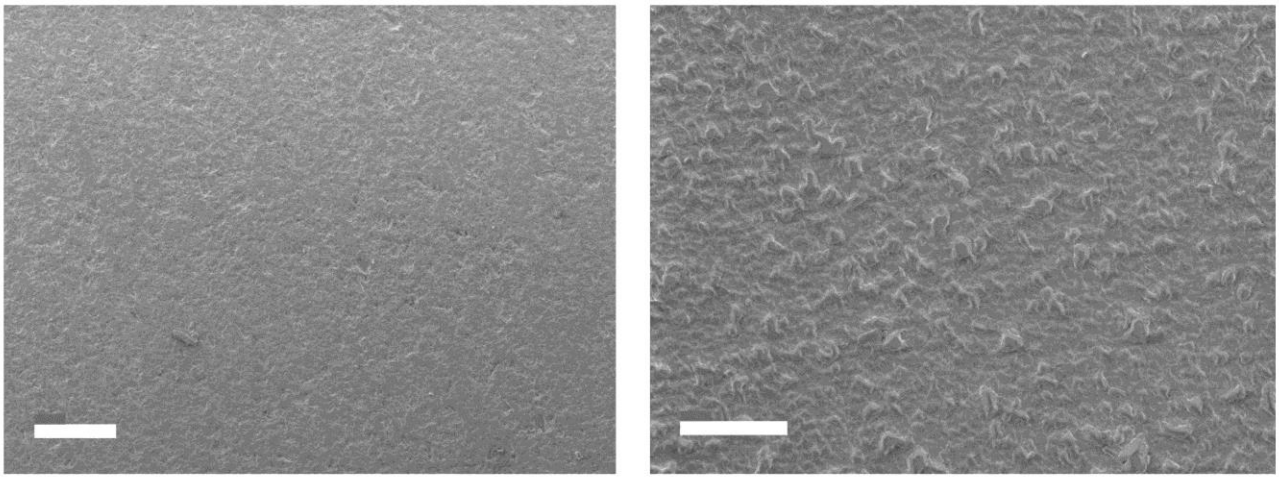


Рис. 4.1. Рельеф пластинки кварца с ориентировкой, близкой к (0001) до (а) и после ее четырехсуточной экспозиции при температуре 650 °С и давлении водного флюида 3 кбар в условиях засыпки смесью 0,4 г SiO_2 аморфный + 0,4 г дробленый кварц (б). Изображение получено на СЭМ в режиме вторичных электронов. Масштабная линейка 100 мкм.

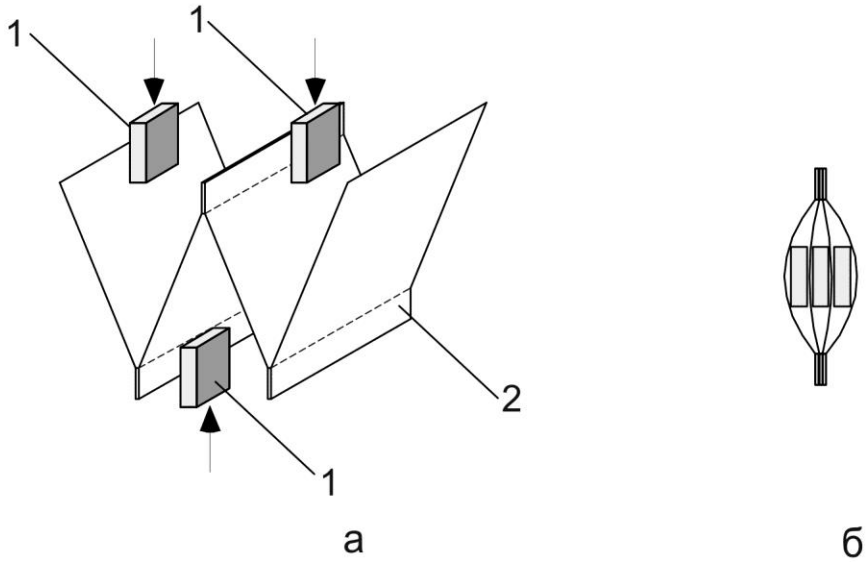


Рис. 4.2. Варианты упаковки образцов. а - три образца (1) вкладываются в w-образно согнутую платиновую фольгу (2) и обжимаются сверху и снизу (пунктирные линии), и аналогично - с фронта и тыла. б – собранная упаковка образцов в разрезе.

температуре четверо суток. По завершении экспозиции он извлекался с помощью системы блоков из печи и внутри защитного сейфа естественным образом охлаждался на воздухе. Стартовая скорость охлаждения автоклава составляла 100 °С/мин, средняя скорость охлаждения на первых 200 °С около - 40 °С/мин. Как оказалось, такой скорости охлаждения достаточно для закалки расплава включений, возникшего в ходе высокотемпературной экспозиции.

Регулировка температуры в печи осуществлялась прецизионным регулятором температуры ПРОТЕРМ-100. Контроль температуры производился хромель-алюмелевой термопарой, касающейся спаем обтюратора в 10 мм от рабочей полости автоклава. Точность поддержания измеряемой таким образом температуры автоклава составляла ±0,1 °С.

Методы исследования включений. Для исследования пластинок кварца и включений в них были использованы методы оптической и электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием.

Перед прогревом в автоклаве включения документировались с использованием бинокулярного микроскопа МБС-10 и поляризационного микроскопа OLYMPUS BX-51 при различных увеличениях. Документация включала фотографирование включений, фиксацию их формы, размеров, фазового состава при комнатной температуре, положения в пластинке, а также наличия и характера окружающих включения дефектов. Подобным образом подготовлено около 100 включений.

Включения размером более 30 мкм исследовались методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье на спектрометре Bruker Vertex 70 с микроскопом Hyperion 2000 для определения наличия воды в форме H_2O и OH. Съемка спектров выполнена с помощью И.Н. Куприянова (ИГМ СО РАН). Для съемки ИК спектров, пластинки с включениями монтировались в отверстия в фольге из индия. При съемке выбирался постоянный размер диафрагмы 50×50 мкм. Во включениях размером более 50 мкм диафрагма ставилась посередине, где включение имеет максимальную толщину. Включения, размер которых меньше 50 мкм, помещались в центр поля зрения. Анализировалась часть спектра в области 4000-2000 $см^{-1}$, где располагаются полосы поглощения, обусловленные колебаниями связей O-H (диапазон частот собственных колебаний 3750-2800 $см^{-1}$) и O-D (диапазон 2700-2400 $см^{-1}$) Полученные спектры приводились к базовой линии – ломаной, соединяющей минимумы спектральных кривых. Спектры поглощения жидких H_2O, D_2O и кварца в указанном диапазоне приведены на рис. 4.3.

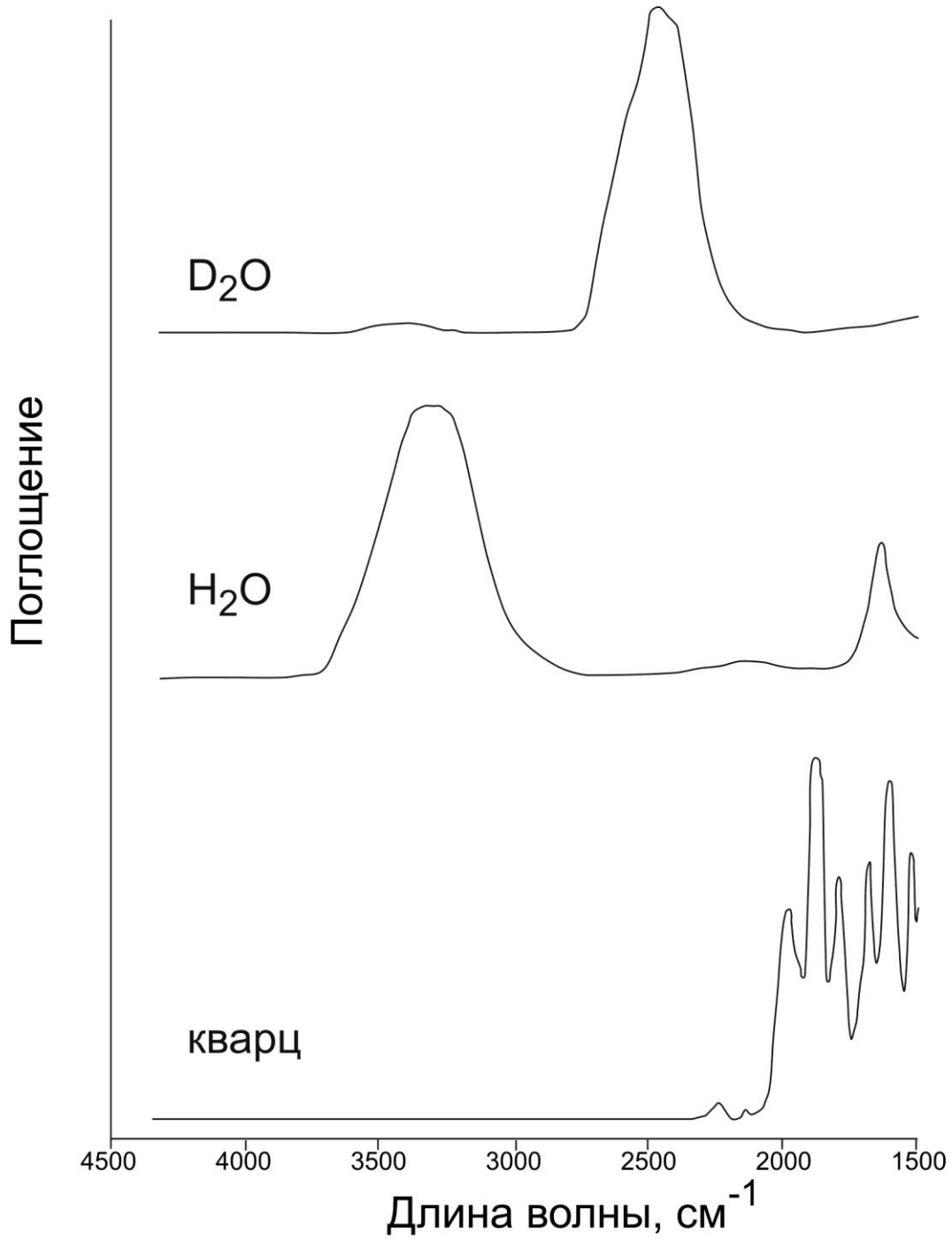


Рис. 4.3. Спектры поглощения D_2O, H_2O и кварца, использованных нами в настоящей работе, в диапазоне 4500 – 1500 $см^{-1}$.

После прогрева пластинки снова были подвергнуты исследованию описанными выше методами оптической микроскопии. Целью этих наблюдений являлось определение их целостности, проверка наличия значительных изменений поверхности (обрастание/протравливание) и изменений включений в результате высокотемпературной экспозиции (изменение формы, наличие недорастворившихся и новообразованных фаз, наличие исходных и новообразованных трещин).

Для повторного исследования методом ИК-спектроскопии были отобраны те же самые включения, для которых измерения, по описанной выше методике, были сделаны до высокотемпературных экспериментов в автоклаве. Условия анализа включений после прогрева были идентичны таковым до него.

4.2.3. Результаты экспериментов

4.2.3.1. Преобразование включений в кварце в результате прогрева

Включения в кварце из риолитовых туфов Таупо. В зернах риолитового кварца присутствуют либо одиночные, либо расположенные азональными группами расплавные включения. Такое распределение включений однозначно указывает на их первичность. До прогрева в автоклаве при комнатной температуре они содержат либо единственную фазу прозрачного, бесцветного стекла, либо упомянутое стекло и газовый пузырек (рис. 4.4 а, в, д, ж). Форма включений изометричная или вытянутая, часто соответствует форме отрицательного кристалла высокотемпературного кварца, ограниченного, главным образом, гранями бипирамиды.

Сравнение внешнего вида части изученных расплавных включений до и после их прогрева в автоклаве, заполненном D_2O, при 650 °С и 3 кбар приведено на рис. 4.4 б, г, е, з. На рисунках видно, что включения приобрели более округлую форму. Это заметно на небольших включениях (обр. Т13, Т21, рис 4.4 а-г). Исходный газовый пузырек исчез в большинстве включений или изменил свой объем (обр. Т17, рис. 4.4 ж-з; обр. Т21 включение 3, рис. 4.4 в-г). В то же время практически во всех включениях зафиксировано массовое образование новых пузырьков размером 1-3 мкм и меньше (рис. 4.4 е). Стекло во всех включениях после прогрева приобрело красновато-коричневый оттенок. В некоторых включениях зафиксировано наличие многочисленных кристаллов игольчатой формы, отсутствовавших до прогрева (рис. 4.4 е).

Особое внимание следует обратить на включение 1 в обр. Т13 (рис. 4.4 б). Ореол мелких вторичных включений, окружающий его, показывает, что при прогреве в автоклаве вокруг включения образовалась кольцевая трещина. Никаких визуальных признаков нарушения герметичности остальных включений обнаружено не было.

Включения в кварце пегматитовой жилы Шахдаринская. До проведения высокотемпературных экспериментов в автоклаве при комнатной температуре расплавные включения в пегматитовом кварце содержали агрегат дочерних кристаллических фаз и газово-жидкие флюидные обособления различных размеров (рис. 4.5 а, в, д, ж, и). Исследования таких включений в образцах методом Рамановской спектроскопии показали, что среди кристаллических фаз доминируют слюды, а флюидное обособление состоит из жидкого водного раствора ортоборной кислоты и газообразной углекислоты. Флюидные обособления чаще всего распределены в интерстициях агрегата дочерних фаз и с трудом различимы до прогрева.

После прогрева в автоклаве, заполненном D_2O, при 650 °С и 3 кбар включения содержат в качестве твердой фазы бесцветное прозрачное стекло (рис. 4.5 б, г, е, з, к). В большинстве включений в стекле отчетливо виден пузырек, содержащий либо газообразную (рис. 4.5 б, е), либо газообразную и жидкую (рис. 4.5 з, к) фазы. В то же время некоторые включения гомогенны и состоят только из стекла (рис. 4.5 г). Следует отметить, что во многих случаях полигональные формы, характерные для исходных включений, после прогрева полностью утрачены (рис. 4.5 а-б, и-к). Замеры отдельных включений показали, что их линейные размеры увеличились на 10–15%.

После выдержки в автоклаве одна часть включений имеет визуальные признаки нарушения герметичности (появление оперяющих и радиальных трещин, ореолов мелких вторичных включений). В то же время другая часть, соизмеримая по количеству с первой, таких признаков не имеет. Помимо разгерметизированных включений с оперяющими трещинами имеются включения с признаками перенаполнения. Так, появление аномально большого флюидного обособления (рис. 4.5 к) трудно ожидать при плавлении исходного включения, изображенного на рис. 4.5 и.

4.2.3.2. Результаты исследования включений методом ИК-спектроскопии

ИК-спектроскопия включений в кварце из туфов вулканической зоны Таупо. Типичный ИК спектр непрогретых включений в кварце из туфов вулканической зоны Таупо приведен на рис. 4.6. Основным проявлением ОН-содержащих группировок является широкая полоса поглощения в области 3750-3000 $см^{-1}$. Как известно, данный спектральный диапазон соответствует частотам валентных колебаний ОН-связей гидроксильных групп и молекул воды,

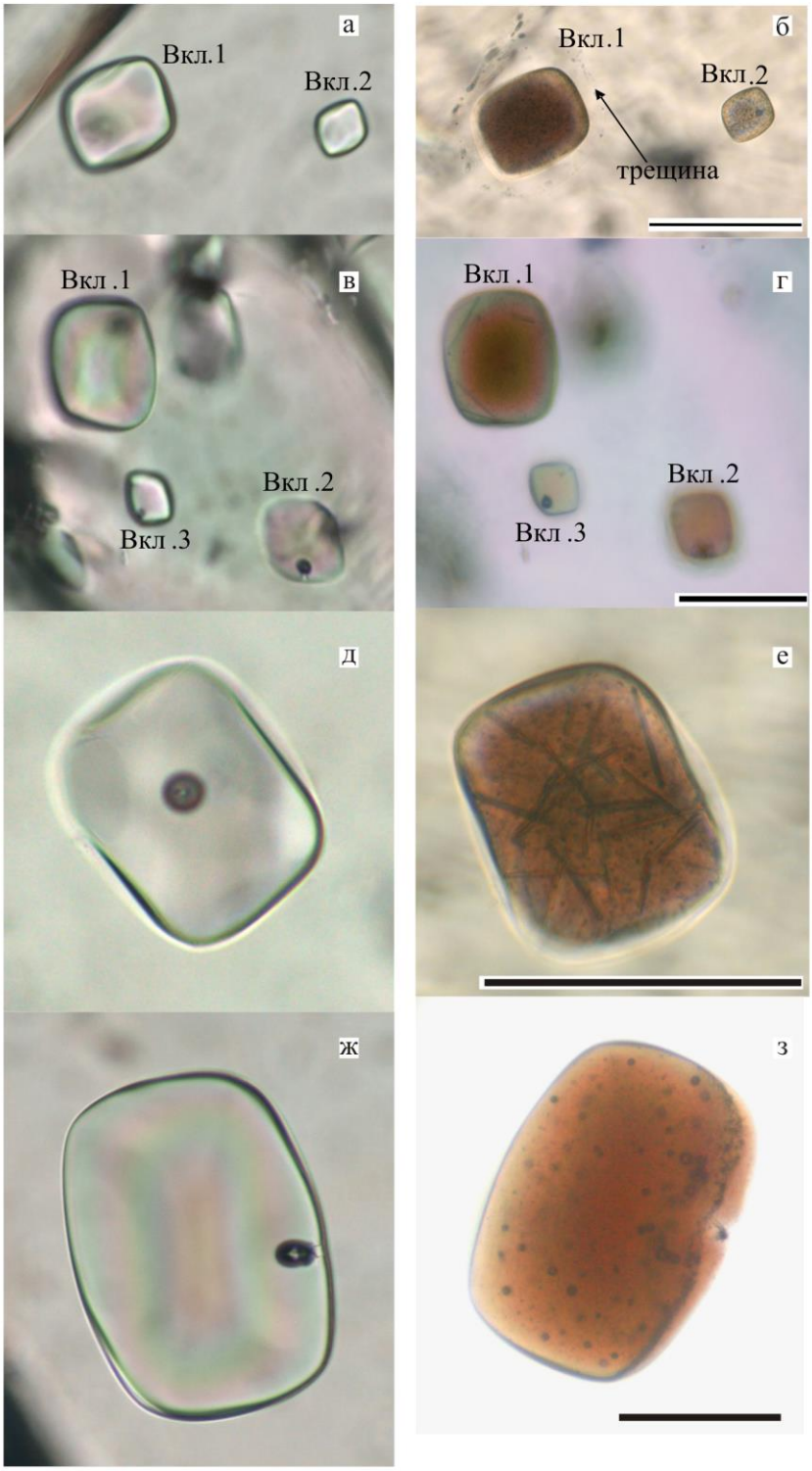


Рис. 4.4. Включения силикатных расплавов в кварце из туфов вулканической зоны Таупо (Н. Зеландия) до и после прогрева в автоклаве, заполненном D_2O при 650 °С и 3 кбар в течение 4 суток: а-б – включения в образце Т13 до (а) и после (б) прогрева; в-г – включения в образце Т21 до (в) и после (г) прогрева; д-е – включение в образце Т23 до (д) после (е) прогрева; ж-з – включение в образце Т17 до (ж) и после (з) прогрева. Масштабная линейка – 100 мкм.

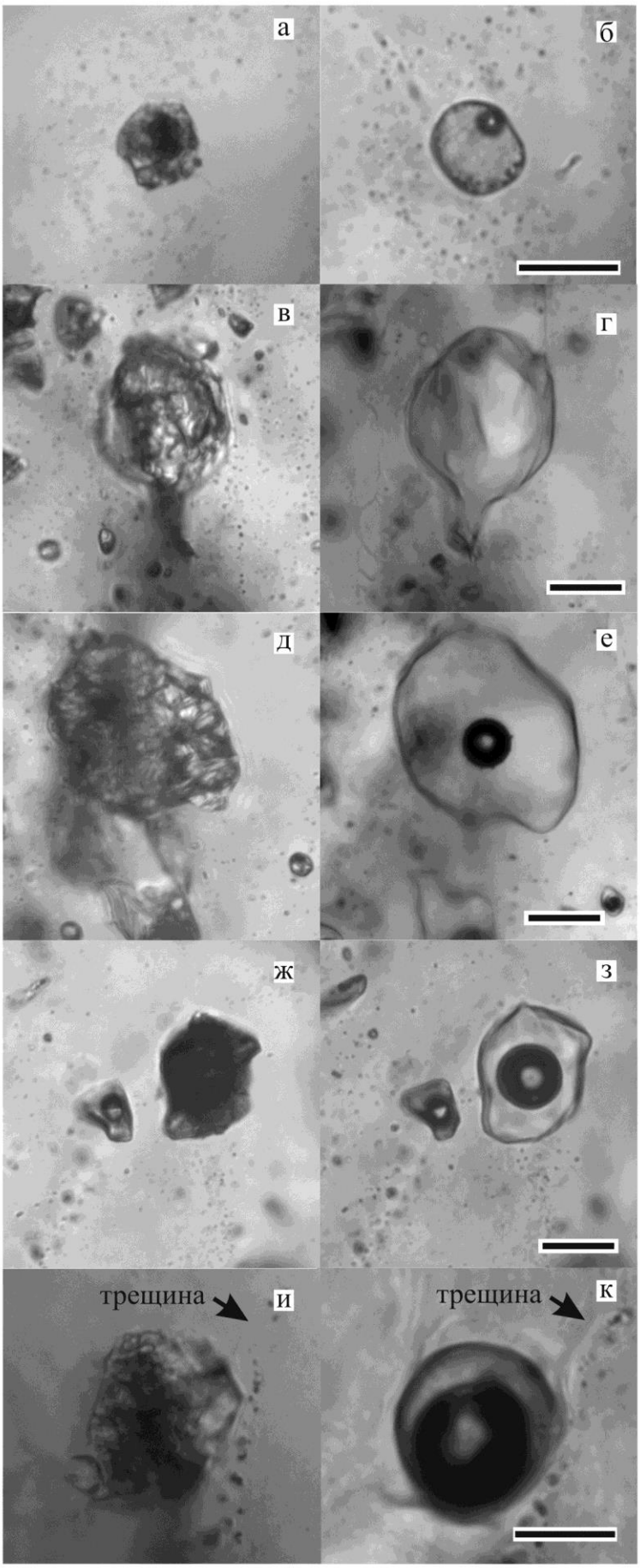


Рис. 4.5. Включения силикатных расплавов из кварца околомиаролового комплекса пегматитовой жилы Шахдаринская (Ю.-З. Памир) до и после прогрева в автоклаве, заполненном D_2O при 650 °С и 3 кбар в течение 4 суток: а,б – включение ПШ6-2-2 до (а) и после (б) выдержки в автоклаве; в, г – включение ПШ6-2-25 до (в) и после (г) выдержки в автоклаве; д, е – включение ПШ6-2-31 до (д) и после (е) выдержки в автоклаве; ж, з – включение ПШ6-2-20 до (ж) и после (з) выдержки в автоклаве; и,к – включение ПШ6-1-41 до (и) и после (к) выдержки в автоклаве. Стрелкой показано положение трещины в кварце, способствовавшей перенаполнению включения тяжелой водой. Масштабная линейка – 20 мкм.

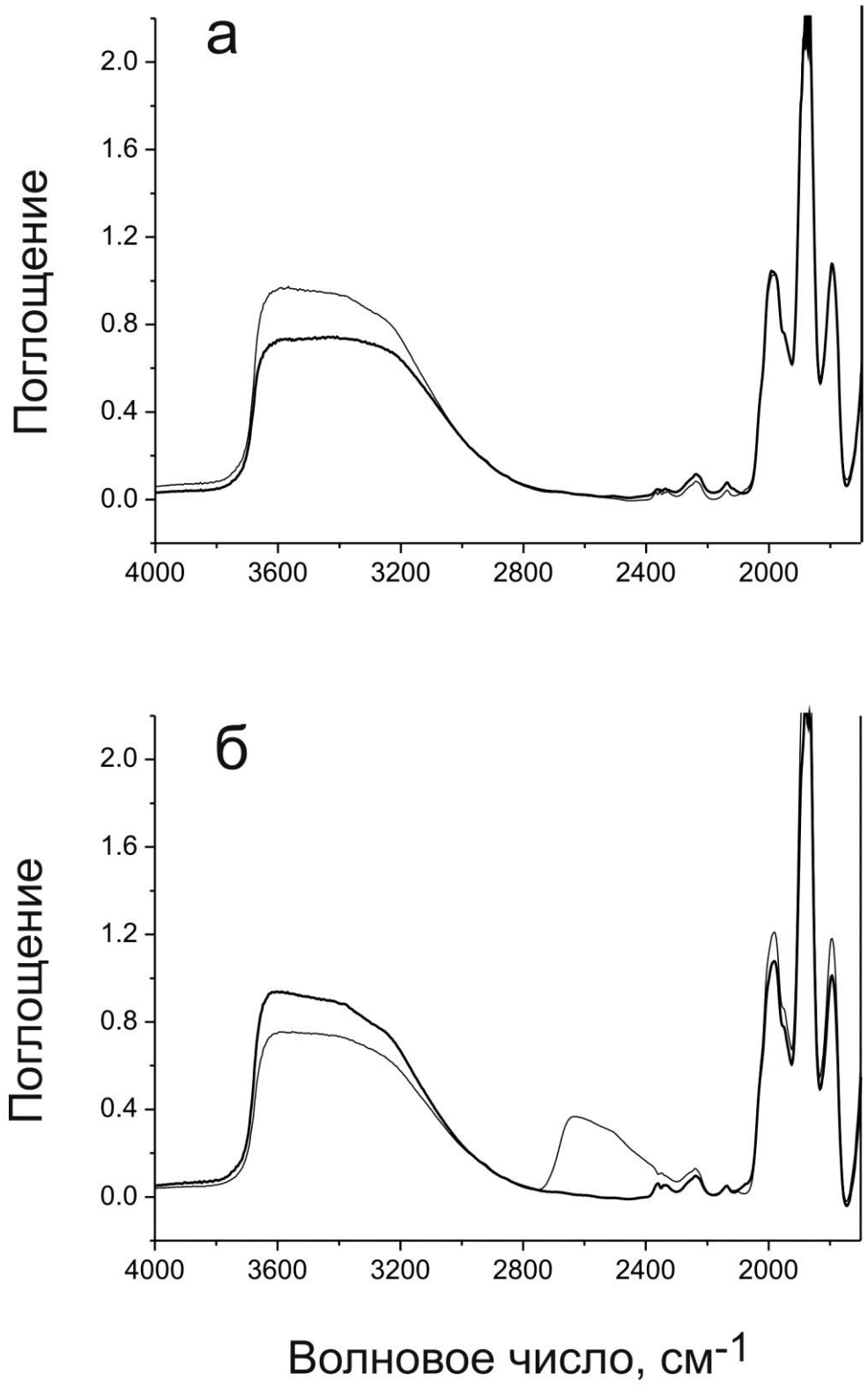


Рис. 4.7. ИК-спектры (1800–4000 см-1) включений в порфировых вкрапленниках кварца риолитовых туфов кальдеры Таупо до и после прогрева: а - спектры включения, не испытавшего перенаполнения тяжелой водой из автоклава; б - спектры включения 1 обр. Т-13, (рис. 4.4а-б) в которое в ходе прогрева поступала D_2O. Жирная линия - до прогрева в автоклаве, тонкая - после прогрева.

также обертонов деформационных колебаний H-O-H (Nakamoto et al., 1955). В связи с тем, что форма исследуемых включений не соответствует слою постоянной толщины, корректный анализ спектральных характеристик измеренной полосы поглощения невозможен. Тем не менее, на качественном уровне основные ее черты, а именно асимметрия и смещение максимума в высокочастотную область, являются типичными для водосодержащих силикатных стекол (Stolper, 1982). Наряду с полосой 3750-3000 $см^{-1}$ в измеренных спектрах также обнаруживаются сравнительно слабые полосы поглощения около 5200, 4500 и 3900 $см^{-1}$. Полосы 5200 и 4500 $см^{-1}$ обусловлены комбинационной модой валентных и деформационных колебаний H-O-H и X-O-H (X = Si, Al) связей соответственно (Bartholomew et al., 1980). Полоса 3900 $см^{-1}$ предположительно связана с комбинационной модой валентных O-H колебаний (H_2O, OH-группы) и решеточных мод (Bartholomew et al., 1980, Aines et al., 1984). Присутствие в измеренных ИК-спектрах полос 5200 и 4500 $см^{-1}$ свидетельствует о том, что силикатные включения в кварце из риолитовых туфов Таупо содержат как молекулы H_2O, так и структурные OH-группировки.

Для большинства включений в кварце туфов из кальдеры Таупо ИК-спектры после прогрева (рис. 4.7а, тонкая линия) аналогичны их спектрам, снятым до прогрева (жирная линия). Отличия главным образом заключаются в интенсивности полос поглощения. В одних случаях наблюдается некоторое относительное увеличение поглощения в области 3750-3000 $см^{-1}$ (как на рис. 4.7а), в других – уменьшение. Изменение интенсивности полос поглощения в нашем случае трудно количественно соотнести с вариациями содержания H_2O во включениях, вызванными прогревом в автоклаве. Проблемы, связанные с количественным определением изменения содержания воды в изучаемых включениях, обусловлены методическими сложностями точного позиционирования участка включения, для которого производится съемка ИК-спектра. Кроме того, в результате прогрева меняется однородность силикатного стекла (появление в нем включений множества мельчайших пузырей и игольчатых кристаллов) и рельеф поверхности вакуоли включения. В результате, несмотря на одинаковые аппаратные условия съемки, изучаемые участки включения до и после прогрева отличаются по оптическим свойствам, что, по-видимому, и определяет разницу в интенсивностях поглощения в ИК-области.

Спектр прогретого включения 1 в образце Т-13, изображенный на рис. 4.7б, резко отличается от спектров других включений, которые были описаны выше. До прогрева это включение имело спектр поглощения, аналогичный приведенному на рис. 4.7а. После прогрева

в нем появилась широкая интенсивная полоса в интервале 2750-2350 $см^{-1}$, обусловленная колебаниями связи O-D.

ИК-спектроскопия включений в кварце из пегматитовой жилы Шахдаринская. Сравнение ИК-спектров расплавных включений в кварце из околомиаролового комплекса пегматитовой жилы Шахдаринская до и после прогрева препаратов приведено на рис. 4.8. Спектр непрогретого включения (рис. 4.8а) несколько отличается от спектров включений в кварце из туфов Таупо. Широкая полоса в области 3750-3000 $см^{-1}$ имеет другую форму, а ее максимум находится около 3400-3300 $см^{-1}$. Подобный вид полосы OH колебаний является характерным для молекулярной воды (Nakamoto et al., 1955). Кроме того, в ИК-спектрах наблюдаются слабые пики поглощения в районе 3600 и 3500 $см^{-1}$. Данные особенности могут быть отнесены к колебаниям структурных OH-групп.

Как это уже говорилось ранее, до прогрева включения в пегматитовом кварце сложены преимущественно слюдистым агрегатом, а не гомогенным алюмосиликатным стеклом. Отсюда следует, что упомянутые пики можно приписать наличию водосодержащих минералов семейства слюд, например, мусковита (3600 $см^{-1}$, RRUFF ID:R050198.1 (Downs, 2006)).

После прогрева препаратов с расплавными включениями их ИК-спектры (рис. 4.8б) стали похожими на спектр включения 1 в кварце туфов Таупо (T-13) (рис. 4.7б, тонкая линия). Спектры прогретых включений обладают двумя принципиальными отличиями от непрогретых. Во-первых, изменяется структура полосы поглощения 3750-3000 $см^{-1}$, она становится похожа на ллинию поглощения H_2O в силикатном стекле (рис. 4.7а толстая линия). Во-вторых, в этих спектрах также появляется интенсивная широкая полоса в области, характерной для колебаний связей O-D (2750-2350 $см^{-1}$).

4.2.4. Преобразование включений в результате прогрева в автоклаве

4.2.4.1. Изменение формы и фазового состава включений

Прогрев кварцевых пластинок, содержащих расплавные включения, при 650 °C и 3 кбар в среде D_2O привел к заметным изменениям формы и фазового состава включений как в риолитовом, так и в пегматитовом кварце.

Исчезновение исходных газовых пузырьков и появление новообразованных кристаллических фаз во включениях в риолитовом кварце позволяют заключить, что стекло включений в результате нагрева перешло в жидкое состояние. Вместе с тем, мы полагаем, что температура прогрева препаратов (650 °C) была существенно ниже температуры захвата

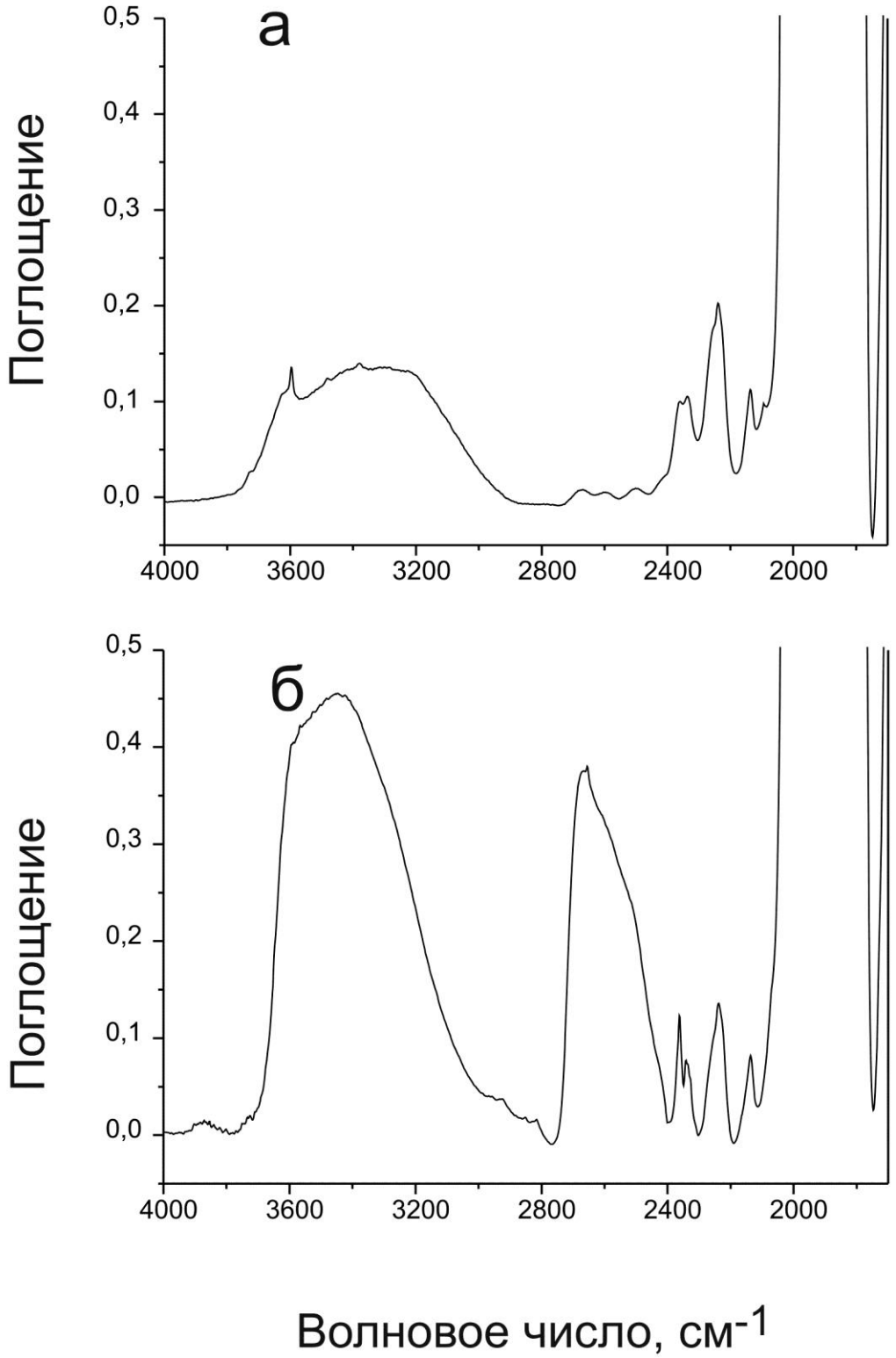


Рис. 4.8. ИК-спектры (1800–4000 $см^{-1}$) включений в кварце из околомиаролового комплекса пегматитовой жилы Шахдаринская (Ю.-З. Памир): а - спектр исходного раскристаллизованного расплавного включения (обр. ПШ6-2-25) до прогрева в автоклаве (пики, осложняющие широкую линию поглощения в области О-Н колебаний, относятся к дочернему мусковиту включения); б - спектр стекла этого же включения, содержащего, после прогрева в автоклаве, закалочное стекло и флюидное обособление.

в

ключений. При атмосферном давлении в термокамере включения гомогенизируются при температурах около 800 °С.

Потемнение стекла включений может быть обусловлено как рассеянием света на микрочастицах, так и изменением степени окисления Fe. По закону Рэлея, рассеяние света обратно пропорционально 4-й степени длины волны. Коротковолновая компонента рассеивается и, следовательно, вычитается из белого света осветителя микроскопа значительно сильнее длинноволновой. Отсюда и появление окраски в коричневых и красных тонах. Учитывая, что содержание FeO в стеклах включений не превышает 1 мас.% (табл. 4.1), трудно ожидать значительного изменения окраски, обусловленного изменением валентного состояния Fe.

В отличие от включений в кварце из риолитовых туфов Таупо, во включениях в пегматитовом кварце из жилы Шахдаринская произошло полное переплавление кристаллических фаз. Некоторые включения оказались гомогенными (рис. 4.5г). Наличие флюидных обособлений в негомогенных включениях можно интерпретировать по-разному. Некоторые из них могут являться результатом незавершившегося процесса гомогенизации, другие – продуктом одновременного захвата порций расплава и сопутствующего ему флюида (Смирнов и др., 2003; Peretyazhko et al., 2004б). В отличие от кварца из риолитовых туфов Таупо, в пегматитовом кварце практически в равной мере представлены как включения, не имеющие визуальных признаков разгерметизации (рис. 4.5 е), так и разгерметизированные в результате прогрева в автоклаве (рис. 4.5 к). Таким образом, флюидные обособления в расплавных включениях могли появиться в результате их перенаполнения D_2O при выдержке под давлением в автоклаве.

4.2.4.2. Массообмен между включениями и внешней средой по данным ИК-спектроскопии

Данные ИК-спектроскопии в пределах чувствительности метода свидетельствуют, что в большинстве случаев в процессе эксперимента тяжелая вода и ее наиболее подвижные компоненты (D_2, D, D^+, OD^-) не проникли во включения в кварце из риолитовых туфов Таупо. Включения минералообразующих сред всегда окружены дислокационными дефектами (Чернов и др., 1980), облегчающими диффузию вещества через кристаллическую решетку. Тем не менее, полученные нами результаты означают, что влиянием такой диффузии на герметичность водосодержащих расплавных включений в кварце при их термометрическом изучении можно пренебречь.

Поскольку давление в автоклаве (3 кбар) превосходило таковое внутри включения (~1,0-1,5 кбар) и, тем более, было выше парциального давления H_2O во включении, есть все основания считать, что и вода из включения не поступала во внешнюю среду. Следовательно, при выбранных нами условиях (650 °С, 3 кбар, 4 суток) включения могут сохранять свою герметичность. Это подтверждается прямыми измерениями содержания H_2O в расплавных включениях после их прогрева в автоклаве методом вторично-ионной масс-спектрометрии. Оно составило 5,23–5,35 масс.%, что сопоставимо с концентрациями до прогрева, приведенными в табл. 4.1.

Исключение составляют включения, которым сопутствуют открытые или залеченные трещины (рис. 4.4 а-б). Присутствие в ИК-спектрах этих включений линии, отвечающей колебаниям D-O, подтверждает нарушение герметичности и проникновение тяжелой воды. Если учесть, что влияние диффузии на проникновение воды во включения пренебрежимо мало, можно сделать следующий важный вывод о том, что наиболее существенным фактором, определяющим обмен водой между включениями и внешней средой в проведенных экспериментах, являются трещины. Из этого следует, что для зерен кварца с большим количеством трещин число разгерметизированных в ходе прогрева включений должно быть существенно больше. Подтверждением этому являются результаты экспериментов с включениями в пегматитовом кварце с большим количеством залеченных трещин. Несмотря на то, что после прогрева в автоклаве многие включения не проявляют признаков разгерметизации (декрипитации и перенаполнения), методом ИК-спектроскопии нам не удалось обнаружить ни одного включения без линий D_2O. Это означает, что все исследованные включения потеряли герметичность в процессе прогрева.

Итак, полученные результаты показывают, что процессы обмена водой между расплавными включениями в пегматитовом кварце и внешней средой шли существенно интенсивнее, чем в кварце риолитовых туфов. Обмен веществом претерпели как включения с визуальными признаками декрипитации и перенаполнения, так и включения, которые внешне выглядели герметичными. Совершенно очевидно, что наличие залеченных трещин увеличивает плотность дефектов кристаллической решетки, снижает ее механическую прочность, что приводит к увеличению проницаемости кварца и перенаполнению расплавных включений компонентами внешней среды автоклава в проведенных экспериментах.

Прогрев расплавных включений под внешним давлением является исключительно важным в методике исследования включений кислых расплавов в кварце. Результаты нашего исследования показывают, что далеко не всегда при таком прогреве включения сохраняют свою

герметичность. Соответственно, встает вопрос о надежном способе ее контроля. Использованный в данной работе метод прогрева расплавных включений в автоклаве под давлением компонента-маркера, обладающего высокой проникающей способностью (D_2O), с последующим ИК-спектроскопическим изучением, по нашему мнению, и является таким способом. В данной работе он позволил установить факт обмена веществом с внешней средой у визуально «герметичных» включений.

4.2.5. Применение методики прогрева и гомогенизации расплавных включений в автоклавах с заполнением тяжелой и обычной водой

Проведенные исследования позволяют заключить, что предложенная методика автоклавного прогрева кварцевых препаратов с расплавными включениями в присутствии смеси «кварц+аморфный SiO_2» при противодавлении D_2O и последующем ИК-спектроскопическом изучении закалочных стекол во включениях позволяет не только проводить их термометрическое изучение и гомогенизацию, но и контролировать включения на предмет сохранения их герметичности.

При использовании данной методики установлено, что в выбранных условиях (650 ºС, 3 кбар, 4 суток) включения могут сохранять герметичность и не обмениваться водой с внешней средой даже если давление в 1,5–3 раза превышает давление внутри включений.

Влиянием на герметичность включений диффузии воды через кристаллическую структуру кварца и по ее дислокационным дефектам, всегда сопровождающих расплавные включения, при их термометрическом изучении можно пренебречь. Наиболее важным фактором, определяющим обмен водой между включениями и внешней средой в условиях проведенных экспериментов, являются трехмерные дефекты кристаллической структуры, такие как открытые и залеченные трещины. Наличие и возникновение таких трещин вблизи включения, вероятнее всего, приведет к существенному обмену веществом между включением и внешней средой автоклава, в то время как включения, расположенные на значительном удалении от трещин, сохранят свою герметичность.

Использование D_2O в качестве среды, создающей давление, дает возможность контролировать герметичность включений после прогрева в автоклаве. Для этой цели рекомендуется гомогенизировать расплавные включения под противодавлением D_2O, превосходящим ожидаемое давление захвата, и после прогрева исследовать включение методом ИК-спектроскопии.

Методика прогрева и гомогенизации расплавных включений была применена в исследованиях даек редкометалльных гранитоидов в Восточно-Калгутинском дайковом поясе Южного Алтая (Соколова и др., 2011; Соколова, 2014), дайковых поясов Калба-Нарымской зоны Иркутской зоны смятия Восточного Казахстана (Соколова, 2014; Хромых и др., 2014), гранит-лейкогранитной интрузии массива Пиа Оак во Вьетнаме (Владимиров и др., 2012), порифровидных гранитов и гранит-порфиров Тигриного Sn-W месторождения в Приморье (Смирнов и др., 2014). Гомогенизация включений в кварце из перечисленных объектов наблюдалась в диапазоне температур от 590 до 650 °С. При этом были получены герметичные гомогенные включения размером до 20–40 мкм. На примере включений во вкрапленниках кварца в онгонитах и эльванах Калгутинской рудно-магматической системы и дайковых поясов Восточного Казахстана удалось показать, что при прогреве зерен размером 0,5–1,0 мм, содержащих включения водонасыщенных расплавов, последние разгерметизируются реже, чем при прогреве двусторонне полированных пластинок толщиной около 0,3 мм (Соколова, 2014). Для контроля фазового состава включений при прогреве зерен, последние рекомендуется монтировать в шашку из эпоксидной смолы до прогрева и приполировывать.

Использование зерен для прогрева позволяет проводить массовые эксперименты и получать большое количество материала для последующих микроаналитических исследований. Одним из недостатков использования предлагаемой методики прогрева в автоклаве является то, что во время закалки, вследствие изохорического снижения давления, минерал-хозяин вокруг включения часто растрескивается. То, что гомогенизированные включения при этом остаются гомогенными говорит о том, что растрескивание произошло уже после отвердевания вещества. Однако если в них остаются недоплавленные фазы или газовые пузырьки, то для дальнейших прогревов такие включения становятся непригодными и приходится выбирать другие включения для следующей температурной ступени эксперимента.

4.3. Методы исследования вещества расплавных включений

Исследование вещества РВ имеет первостепенное значение для дальнейших реконструкций перераспределения вещества и его эволюции при кристаллизации водонасыщенных гранитных магм. В отличие от флюидных включений (ФВ) РВ следует исследовать как при комнатной температуре, так и после закалки при высокотемпературных экспериментах. Как будет показано ниже, некоторые РВ содержат флюидное обособление, которое может быть изучено микротермометрическими методами при температурах ниже комнатной. Под *флюидным обособлением* в данной работе подразумевается фазовая

ассоциация, состоящая из газа, жидкого раствора и, иногда, дочерних кристаллов, при условии, что все эти фазы растворяются в газе или жидкости до начала плавления кристаллического агрегата РВ. Отдельное исследование флюидного обособления предоставляет возможность получить информацию о флюидной фазе, сосуществовавшей с силикатным расплавом или обособлявшейся от силикатного расплава в ходе кристаллизации.

Первый шаг изучения любых включений минералообразующих сред – это их наблюдение при комнатной температуре под микроскопом, дающим возможность проводить исследования при больших увеличениях. В данной работе использовались микроскопы Carl Zeiss Amplival, Carl Zeiss NU-2E и Olympus BX-52 с объективами от 10х до 100х. Оптические системы этих микроскопов при использовании объективов большого увеличения позволяют наблюдать объекты, размеры которых составляют доли микрометра. Использование поляризованного света дает возможность оперативной диагностики дочерних фаз включений, например, сассолина, обладающего высоким двупреломлением, или хлоридов, которые изотропны (см. главу 2). При исследовании мелких расплавных включений при большом увеличении используется освещение коноскопа, которое достигается введением в оптическую систему микроскопа линзы Лазо.

Следующий шаг заключается в проведении микроаналитических исследований при комнатной температуре до прогрева РВ и после закалки их при высокой температуре. На этом этапе использованы две группы методов: методы колебательной молекулярной спектроскопии (Рамановская спектроскопия) и методы сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа.

Методом рамановской спектроскопии проводилась диагностика газовых, жидких и кристаллических дочерних фаз в расплавных включениях до прогрева и после закалки. В последнем случае этот метод был использован для определения наличия в закалочных стеклах воды. Технические параметры измерений и аппаратное обеспечение было полностью аналогично исследованиями флюидных включений, изложенным в главе 2. Развитие конфокальных оптических систем позволило существенно уменьшить локальность анализа. Для получения хорошо разрешенных спектров некоторых дочерних фаз и закалочных стекол применялся многоканальный спектрометр Horiba LabRam HR 800 с конфокальным микроскопом Olympus. Возбуждение спектров осуществлялось газовым Ar лазером (514 нм) или твердотельным (532 нм) с выходной мощностью 30–50 мВт.

Методы сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа требуют вскрытия включений и относятся к разрушающим. Вскрытие расплавных включений

осуществлялось двумя способами: полирования и дробления. В первом случае включение выводилось на поверхность путем стачивания минерала-хозяина с применением абразивной бумаги и алмазных паст. Этот способ позволил получить плоские поверхности, пригодные для исследования составов кристаллических дочерних фаз и закалочных стекол методами волно-дисперсионной (ВДС) и энерго-дисперсионной (ЭДС) спектрометрии. Дробление заключается в разламывании зерен или пластинок, содержащих расплавные включения в агатовой ступке. В отличие от полирования при дроблении не получается хороших плоских поверхностей, что исключает использование метода ВДС и ЭДС для количественного анализа. В то же время метод ЭДС может быть использован для качественной диагностики дочерних фаз. При дроблении сохраняется форма агрегатов дочерних кристаллов и можно наблюдать характер их срастаний. Во включениях, вскрытых дроблением, возникает возможность изучать характер заполнения интерстициального пространства включений, которое обычно занято флюидной фазой. При полировании это пространство обычно заполнено остатками полировочных материалов.

Для проведения электронномикроскопических исследований были использованы СЭМ LEO 1430V и TASCAN Mira-3LMU с полупроводниковыми детекторами фирмы Oxford Instruments (оба в ИГМ СО РАН, Новосибирск). Наблюдение и фотографирование поверхности исследуемого препарата осуществлялось в отраженных (SE) и обратно-рассеянных (BSE) электронах. Определение составов проводилось методом ЭДС. Химический состав вещества устанавливался по энергиям характеристического рентгеновского излучения с помощью программы INCA Energy300.

Учет недоопределения Na при анализе электронно-зондовыми ВДС методами производился в соответствии с подходами, изложенными ранее для исследования продуктов отвердевания ВСЖ (см. главу 3). Для анализа стекол задавалось напряжение 15 кВ, использовался ток зонда 10 нА и расфокусированный пучок электронного зонда диаметром 10-20 мкм. Для более точной оценки потери Na при анализе стекол РВ методом ВДС на электронных зондах JEOL JXA-8100 и JXA-8200 была использована процедура Chart Recorder. Запись значения происходит около 10 раз в секунду. Для определения потери натрия выбирались крупные закаленные включения, позволяющие провести анализ в двух точках. В одной точке анализ проводился при выбранных параметрах, а во второй точке в течение 40 сек. проводилась запись изменения интенсивности линии Kα Na. В тех случаях, когда размер включений не позволял провести процедуру таким образом, для определения потери Na оставлялось одно из включений серии или ассоциации расплавных включений.

На рис. 4.9а представлен результат измерения потери натрия для гомогенного включения поздних пегматитоподобных расплавов в кварце редкометалльных гранитов Пиа Оак (Владимиров и др., 2012), для которого измеренное содержание Na_2O составило 6,44 мас.%. В первую секунду интенсивность составила около 111,8 отсчетов (I_0), а на 15 секунде интенсивность, определенная по уравнению квадратичной полиномиальной регрессии, оказалась равной 66,9 отсчетов (I_1). Учитывая, что для расчета концентраций используется интегральное значение интенсивности, за 15 сек. счетчик должен выдать значение равное $(I_0+I_1)/2 = 89,3$ отсчета, что меньше начального значения на 20 отн. %. Определенная с применением этого подхода потеря натрия за первые 15 сек. анализа различных закалочных стекол РВ составляла в среднем около 13-20 отн.%. За 40 сек. счета потеря Na могла достигать 80 отн.%. Этот метод является оценочным, так как низкое время накопления сигнала (0,1 сек)

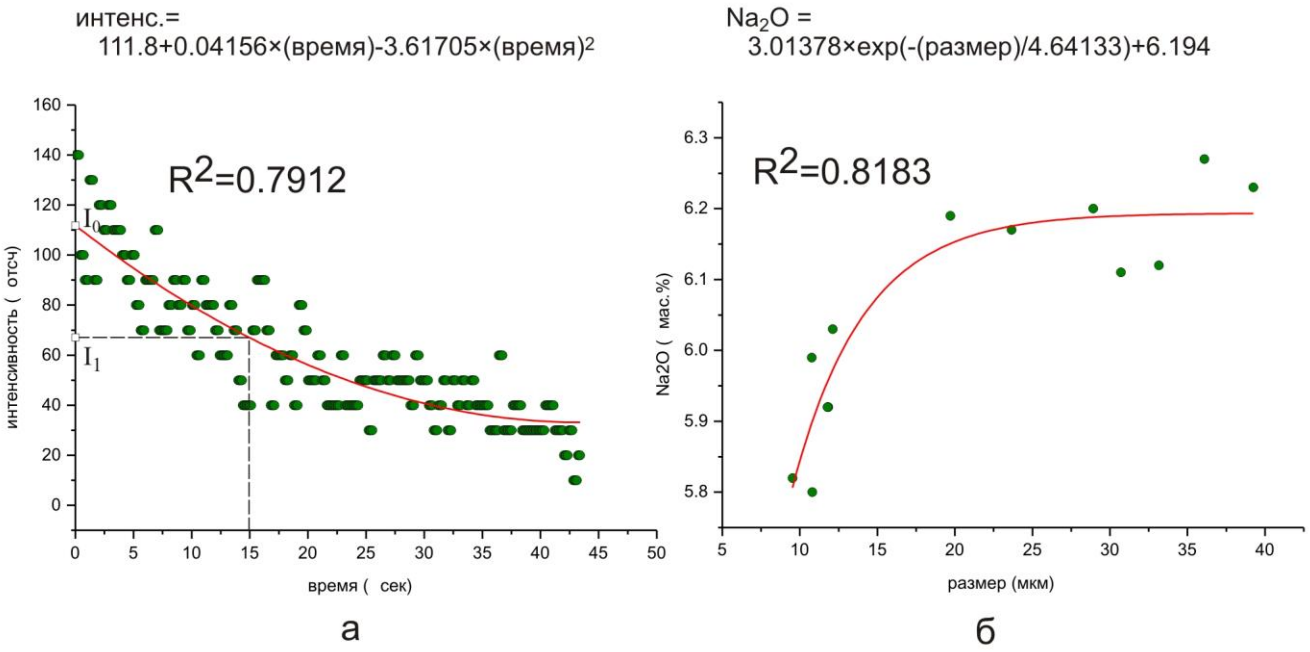


Рис.4.9. Оценка потери натрия при рентгено-спектральном анализе стекол закаленных расплавов методами ВДС на электронном микрозонде JEOL JXA-8100 (а) и ЭДС на СЭМ Tescan Mira 3 LMU (б). Пояснения в тексте.

приводит к большому разбросу значений относительно результата, полученного по уравнению регрессии. Так, для приведенного примера измеренные значения интенсивности в первые 2 секунды анализа варьировали от 90 до 140 отсчетов, а в 14–15 секунды от 40 до 90 отсчетов. Таким образом, дисперсия значений составляет около ±25 отсчетов. Со снижением исходного содержания Na_2O до 4 мас.% определенные этим методом потери попадают в пределы дисперсии, что увеличивает погрешность расчетов.

При анализе стекол РВ методом ЭДС на СЭМ TESCAN Mira 3LMU при токе зонда 1 нА и диаметре пучка 10 нм плотность тока больше, чем при использовании 10 нА с пучком 10 мкм в 10^5 раз. Таким образом, анализ водосодержащих стекол РВ в точке будет чреват существенным недоопределением Na_2O. По этой причине анализ методом ЭДС проводится по площадке аналогично методике изложенной в главе 3. Размер площадки задается, исходя из размеров анализируемого включения. На рис. 4.9б показано изменение измеренного содержания Na_2O в стекле, содержащем около 6 мас.% Na_2O и 11 мас.% H_2O. На графике видно, что использование площадок, размеры которых по диагонали составляют 20–40 мкм практически не вызывают потери натрия. Однако величина измеренного содержания зависит от размера площадки экспоненциально. Уменьшение размера с 12 до 10 мкм приводит к потере 8 отн.% Na_2O. В связи с этим при использовании СЭМ считалось, что использование площадки размером более 20 мкм не требует коррекции содержаний Na_2O, а выбор менее 10 мкм требует коррекции на 10–15 отн.%. Включения размером менее 5 мкм не анализировались этим методом.

Для определения содержаний редких, рассеянных элементов, бора, фтора и воды в закалочных стеклах расплавных включений был использован метод вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) с использованием ионного микрозонда CAMECA ims-4f (Ярославский филиал ФТИАН РАН, г. Ярославль). Методика измерений соответствовала таковой для продуктов отвердевания ВСЖ, изложенной в главе 2.

4.4. Расплавы позднемагматического этапа образования пегматитовых жил Малханского поля (Ц. Забайкалье) (на примере жил Октябрьская и Моховая)

В этом разделе представлены материалы, полученные при изучении расплавных включений позднемагматического этапа формирования жил Октябрьская и Моховая. Обе жилы являются промышленными источниками ювелирного и коллекционного турмалина (Загорский, Перетяжко, 1992). Описание обеих жил дано в главе 2 в разделе 2.2.2.1.

4.4.1. Результаты исследования расплавных включений в кварце различных комплексов жилы Октябрьская

Наиболее крупные миароловые полости в пегматитах Малханского поля обладают размерами более 0,5 м в диаметре. Вокруг них часто присутствуют признаки разгерметизации и более поздних внедрений флюида по трещинам во вмещающем кварц-полевошпатовом пегматите. Соседние полости часто связаны между собой небольшими каналами и системами прожилков, подтверждающих обмен веществом между ними в ходе становления пегматитовых

тел. Это затрудняет исследование материала крупных миарол, поэтому для детальных исследований минералообразующих сред, участвовавших в образовании пегматитовой жилы Октябрьской, был выбран участок, содержащий небольшую (около 15 см в максимальном сечении) изолированную полость (рис. 4.10). Вокруг этой полости не обнаружено следов вскрытия и более поздних наложенных процессов. Минеральный состав ее заполнения, форма и взаимоотношение с вмещающим пегматитом типичны для миарол пегматитов Малханского поля.

Рисунок 4.10 схематически показывает строение и минеральный состав полости. В составе друзового комплекса исследуемой миаролы обнаружены кристаллы дымчатого кварца с щетками белого клевеландита, несколько кристаллов калишпата и розового турмалина. В основании одного из кристаллов калишпата присутствуют зерна черного касситерита (до 5х3 мм). На стенке миаролы найден также кристалл бледно-голубого апатита (1,0х0,3 см) в ассоциации с розовым турмалином (1,0х0,6 см), клевеландитом и дымчатым кварцем. Кристаллы апатита также встречаются в виде включений в кварце и по составу соответствуют фтор-апатитам с небольшой примесью MnO (1,13 мас.%) и Na_2O (0,3 мас.%). Грани некоторых кристаллов кварца покрыты «коркой» мелкочешуйчатого лепидолита толщиной 2-3 мм. Составы лепидолита приведены на рис. 4.11 и в табл. 4.2. На рисунке видно, что составы миароловых слюд относятся к ряду трилитионит-полилитионит. Это подтверждается крайне высокими содержаниями фтора. Содержания Fe и Mn в слюдах крайне низкие. Исключение представляют собой включения в кристаллах апатита (табл. 4.2, кол. 9). Содержания Li_2O оценены исходя из концентраций фтора в соответствии с рекомендациями (Tischendorf et al., 1997). Большая часть составов слюд попадает в область с отношением Li/Al(VI) ~1, что позволяет называть их лепидолитами. Наиболее значимыми примесями в лепидолитах из миаролы являются Rb и Cs. Содержания Cs_2O в них достигают 0,6 мас.%, а Rb_2O – 0,4 мас.%.

На стенках миаролы минералы друзового комплекса нарастают на зону крупнозернистого кварц-плагиоклазового (альбит+олигоклаз) пегматита шириной 1-2 см, который постепенно переходит в среднезернистый, участками графический кварц-олигоклазовый пегматит с редкими мелкими (2-3 мм) вкрапленниками шерла. Минералы этой зоны содержат включения граната, циркона, топаза, берилла, апатита, недиагностированного редкоземельного фосфата, Ta и Nb содержащего касситерита, колумбита, вольфрамита и Fe-Mn вольфрамо-тантало-ниобата, сходного по составу с вольфрамиксиолитом. Составы некоторых рудных минералы приведены в (табл. 4.3). Гранаты относятся к ряду альмандин-спессартин (табл. 4.2, кол. 10) и

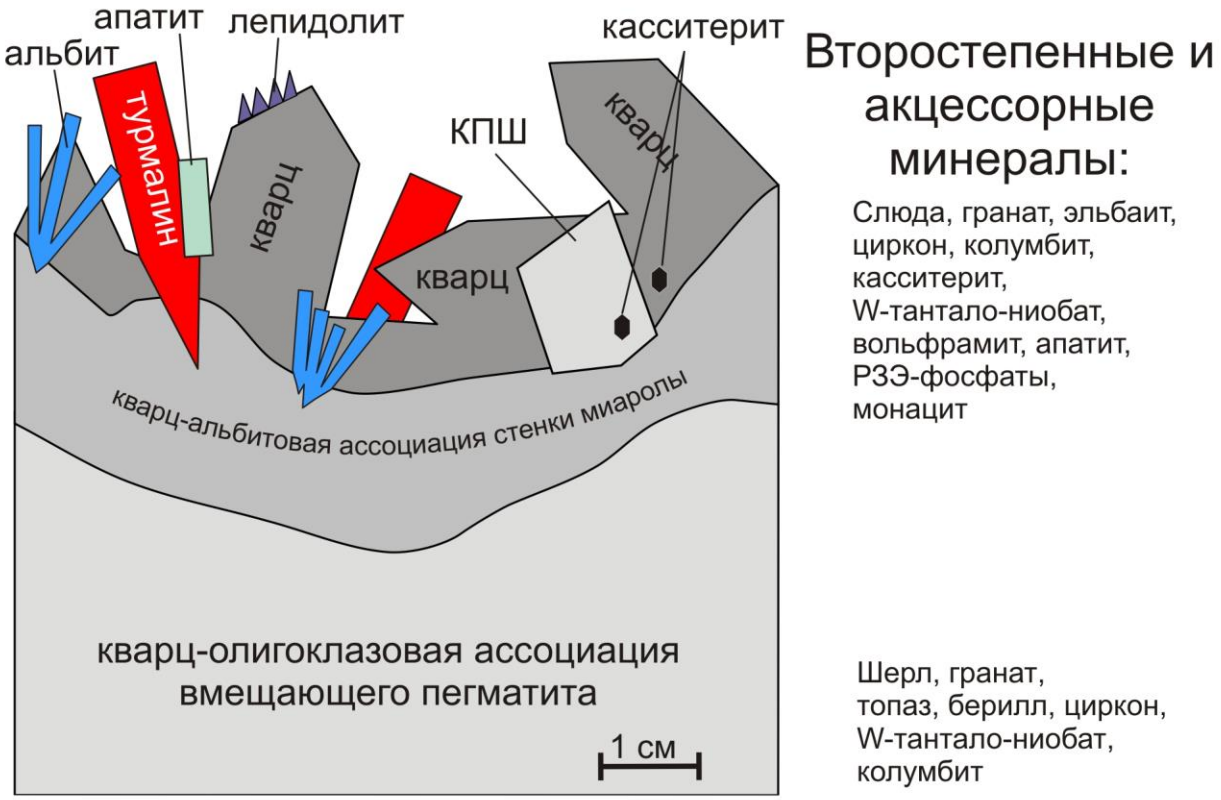


Рис.4.10. Схематический разрез через маленькую изолированную миароловую полость в пегматитовой жиле Октябрьская.

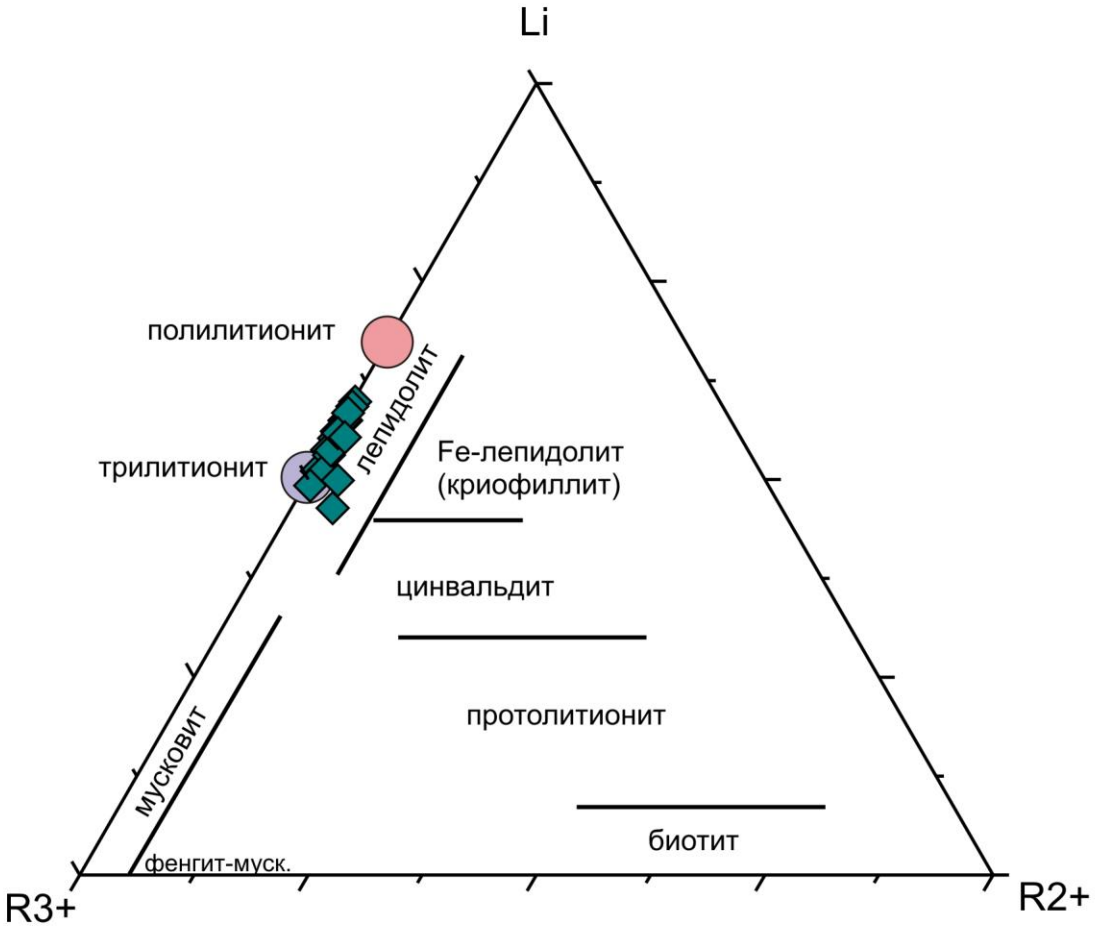


Рис. 4.11. Классификационное положение слюд из миаролы жилы Октябрьской.

характеризуются заметной примесью Ca и Na. Соотношение альмандинового и спессартинового минералов в гранатах близко к 1.

Таблица 4.2. Средний состав силикатных минералов из включений в кварце и апатите друзового комплекса миаролы жилы Октябрьская.

мас. %	1(7)	2(2)	3(3)	4	5	6	7(7)	8(2)	9(2)	10(3)	11(2)
SiO_2	57,49	55,24	54,59	55,79	56,34	57,44	54,84	55,57	57,69	36,28	65,62
Al_2O_3	18,19	20,68	21,56	20,55	20,06	20,16	22,29	20,87	16,85	20,42	18,02
FeO	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	0,16	нпо	1,40	22,52	0,87
MnO	0,07	0,05	0,19	0,26	0,17	0,08	0,32	0,13	0,21	19,82	нпо
CaO	нпо	нпо	нпо	0,08	нпо	нпо	0,10	нпо	0,16	0,48	нпо
Na_2O	0,13	0,17	0,10	0,12	0,03	0,00	0,09	0,05	нпо	0,12	0,29
K_2O	11,10	10,69	10,71	10,25	10,94	10,78	10,69	10,66	10,50	-	нпо
Rb_2O	-	0,32	0,30	0,33	0,33	0,44	0,32	0,29	0,40	-	-
Cs_2O	0,60	0,64	0,64	0,61	0,57	0,50	0,61	0,54	0,35	-	0,23
Li_2O*	5,9	6,5	5,6	5,2	5,6	6,1	6,2	4,9	4,57	-	-
F**	10,90	11,60	10,54	10,08	10,57	11,13	11,20	9,71	9,32	-	-
Сумма-F	99,84	101,05	99,85	99,09	100,21	102,01	102,10	98,71	97,52	99,62	85,08
формульные единицы											
Si	3,80	3,63	3,61	3,70	3,71	3,71	3,56	3,70	3,89	3,00	
Al(IV)	0,20	0,37	0,39	0,30	0,29	0,29	0,44	0,30	0,11		
Al(VI)	1,21	1,22	1,30	1,31	1,27	1,25	1,26	1,33	1,23	1,99	
Fe									0,08	1,56	
Mn	0,01	0,005	0,019	0,026	0,016	0,008	0,031	0,013	0,021	1,39	
Ca				0,005			0,007		0,011	0,04	
Na	0,02	0,021	0,012	0,015	0,003	0,000	0,012	0,006		0,02	
K	0,93	0,90	0,90	0,87	0,92	0,89	0,89	0,91	0,90		
Rb		0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,017		
Cs	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,019		
Li	1,57	1,73	1,49	1,39	1,49	1,59	1,61	1,31	1,24		
F	2,28	2,41	2,21	2,11	2,20	2,28	2,30	2,04	1,99		
A	0,96	0,93	0,93	0,90	0,94	0,91	0,91	0,92	0,92		
Total-VI	2,79	2,96	2,81	2,72	2,77	2,85	2,92	2,66	2,57		
Alm										0,53	
Sps										0,47	

Примечание: 1-9 – слюда, 1-8 – включения и вростки в кварце, 9 – включения в апатите; 10 – включения граната; 11 – включения берилла.

Циркон содержит значительные примеси HfO_2 (около 5,6 мас.%), Y_2O_3 до 0,9 мас.%, UO_2 до 0,6 мас.%, ThO_2 до 0,3 мас.% и P_2O_5 до 0,8 мас.%. Турмалин пегматита и стенки миаролы обычно представлен шерлом, на который нарастает светло-желтый эльбаит. В миароле эти кристаллы имеют внешнюю розовую или красную рубеллитовую зону.

Таблица 4.3. Средние составы включений тантало-ниобатов и касситерита в кварце из друзового комплекса миаролы и вмещающего его пегматита.

мас. %	1(4)	2(6)	3(4)	4(1)	5(5)	6(4)
WO_3	28,54	27,11	29,47	6,42	2,11	нпо
Ta_2O_5	7,78	10,73	12,32	19,42	6,26	1,98
Nb_2O_5	31,6	33,15	32,38	53,56	67,36	0,14
TiO_2	2,24	1,67	1,11	2,24	0,74	0,62
SnO_2	0,38	0,41	0,45	0,26	нпо	96,74
Sc_2O_3	0,41	0,37	0,17	нпо	0,40	нпо
CaO	нпо	нпо	нпо	нпо	0,29	нпо
FeO	8,28	2,68	2,74	5,15	2,33	нпо
MnO	11,41	17,03	18,15	13,71	16,54	0,11
Сумма	90,66	93,17	96,79	100,76	96,06	99,61

Примечание: 1-3 – минерал похожий по составу на вольфрамиксиолит; 4-5 – танталит-колумбит, обогащенный вольфрамом; 6 – касситерит.

4.4.1.1. Характеристика ассоциаций расплавных и флюидных включений

Кварц из окружающего миаролу крупно- и среднезернистого пегматита содержит мелкие (1-10 мкм) (рис. 4.12а) расплавные включения (РВ) и сопутствующие им первичные флюидные включения (ФВ) размером 1-5 мкм, а также вторичные (до 20 мкм) ФВ (рис. 4.12б-в). В кристаллах кварца свободного роста на стенках миаролы присутствуют РВ (30-50 мкм, иногда до 100 мкм и более) вместе с первичными (до 100 мкм и более) и вторичными ФВ. Основным критерием первичности включений в нашем случае выбрана принадлежность их к азональным группам. Флюидные включения, образующие с первичными РВ единые группы, рассматриваются как сингенетичные расплавным (рис. 4.12д). В кварце из окружающих миаролу пегматитовых зон, а также в основаниях кристаллов кварца на стенках миаролы, в РВ доминирует раскристаллизованный агрегат, в то время как флюидная фаза заполняет интерстиции в этом агрегате и плохо различима (рис. 4.12а). От ранних к поздним зонам кристаллов миаролового кварца доля флюидной фазы в РВ заметно увеличивается. Появляются включения, во флюидных обособлениях которых хорошо различима жидкость, кристаллы сассолина (H_3BO_3) и газовый пузырек (рис. 4.12г-д). От ранних к промежуточным зонам роста количество РВ резко уменьшается и доминируют ФВ. Соотношение объемов, занимаемых кристаллическим агрегатом, раствором и газом меняется значительно даже в расположенных рядом РВ, что может быть следствием гетерогенного захвата минералом-хозяином сосуществующих расплава и флюида. Некоторые из ФВ помимо сассолина содержат дочерние недиагностированные кристаллы (рис. 4.12е-ж). Такие включения названы здесь кристаллофлюидными. Вероятнее всего, кристаллофлюидные включения являются результатом

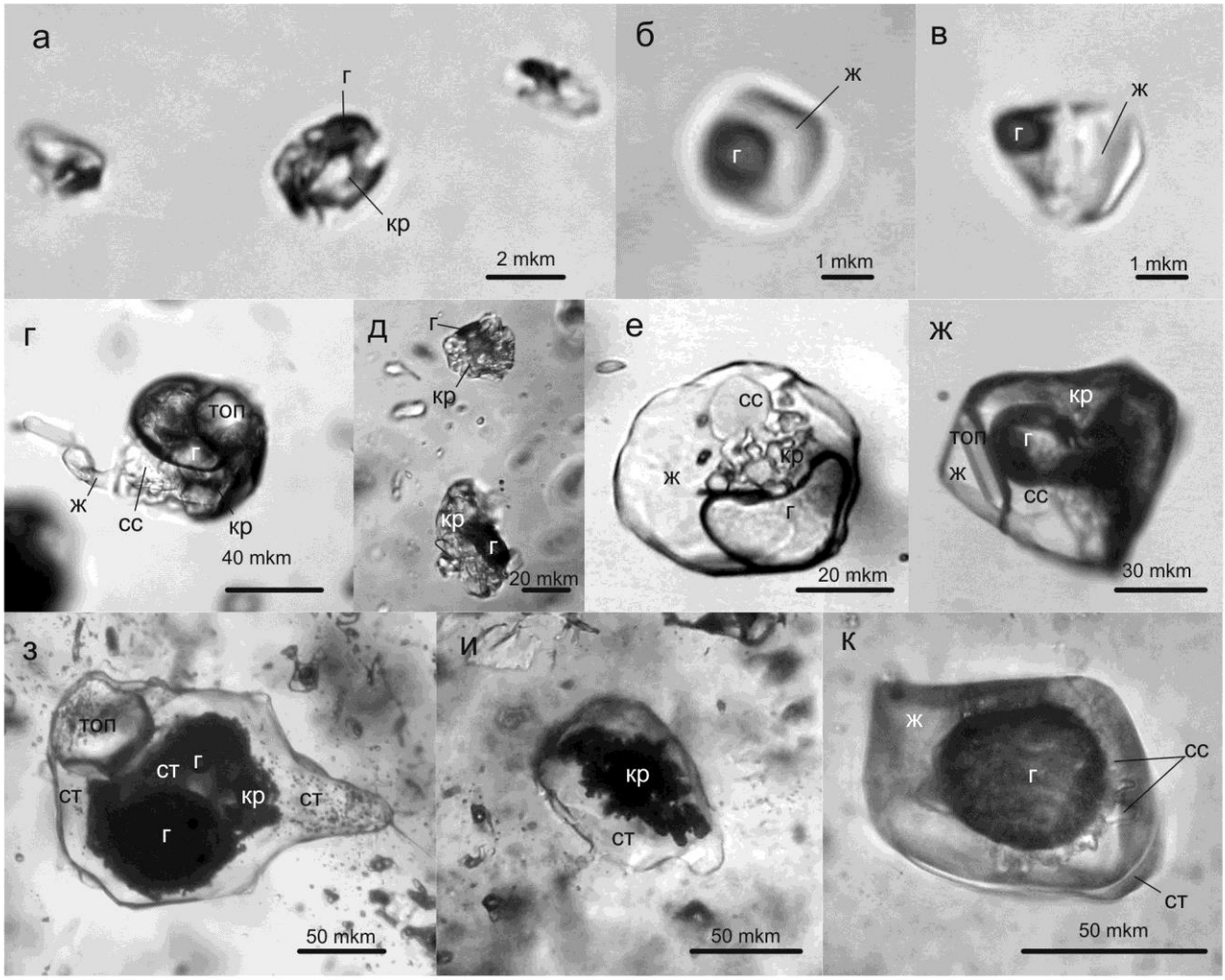
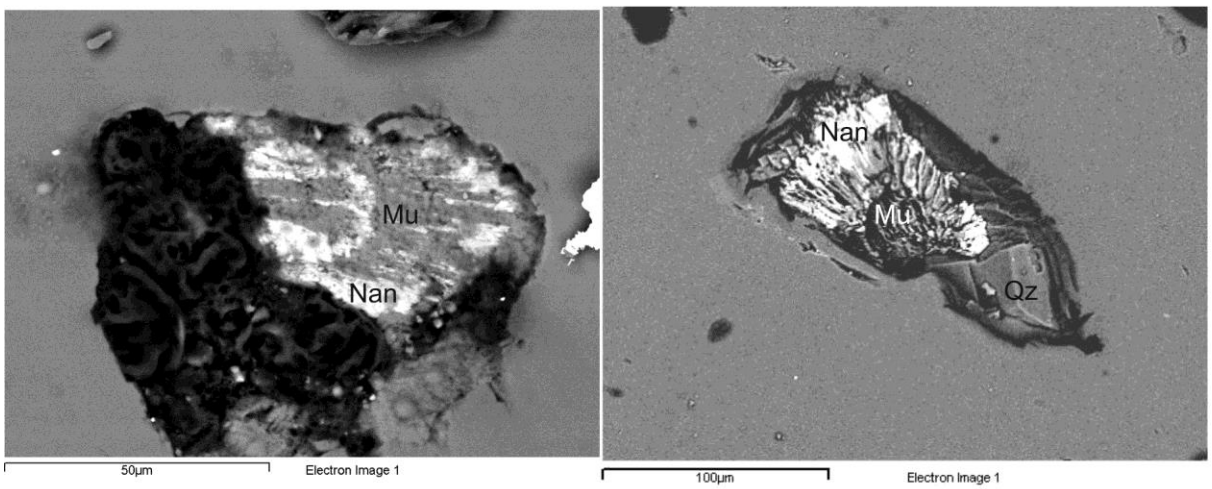
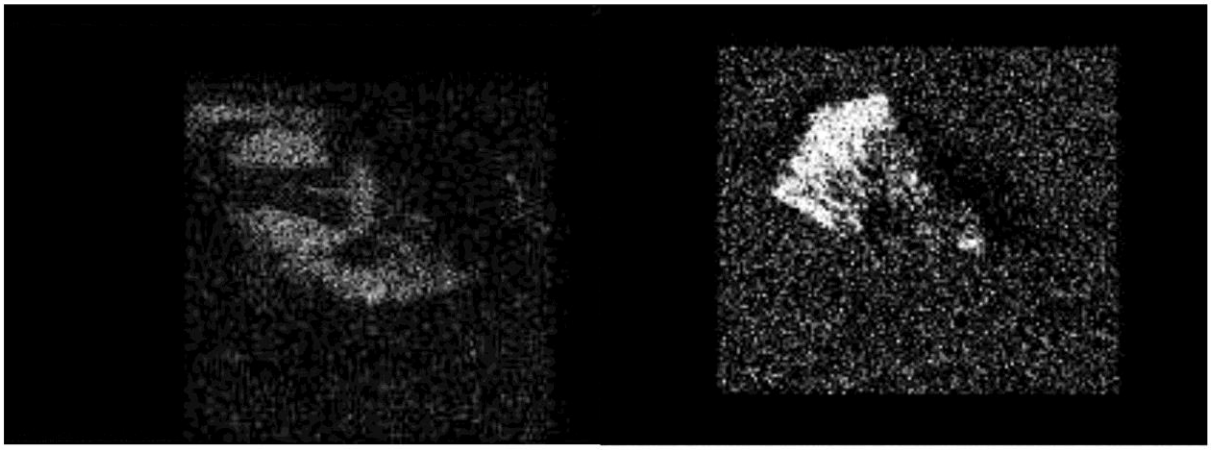


Рис. 4.12. Расплавные и флюидные включения в кварце из миаролового пегматита жилы Октябрьской: а – раскристаллизованные расплавные включения в кварце графического пегматита из апофизы жилы; б-в – сингенетичные с расплавными флюидные включения в кварце графического пегматита из апофизы жилы; г - расплавное включение с крупным флюидным обособлением в основании кристалла миаролового кварца; д - раскристаллизованные расплавные включения; е - ж - кристалло-флюидные включения в миароловом кварце; з-и - расплавные включения, аналогичные изображенному на фото г после прогрева в автоклаве при 640 °С и 2,5 кбар, к - кристалло-флюидное включение, аналогичное изображенным на рис е-ж после прогрева в автоклаве при 640 °С и 2,5 кбар. кр – агрегат кристаллов смеси мусковит-лепидолит-нанпингит, топ – топаз, ст – стекло, ж – водный раствор, г – газовый пузырек, сс -ассолин.



а



б

Рис. 4.13. Дочерние минералы расплавных включений в миароловом кварце из жилы Октябрьской. Главным минералом кристаллического агрегата являются слюды, состав которых изменяется от мусковита (Mu) до нанпингита (Nan). а - изображения в обратно-рассеянных электронах; б - изображения в лучах характеристического рентгеновского излучения Cs. На снимках наиболее яркие участки соответствуют высоким концентрациям цезия в нанпингитах.

гетерогенного захвата флюида с небольшими порциями силикатного расплава. В поздних зонах роста включения, которые можно считать расплавными или как кристаллофлюидными, не обнаружены.

4.4.1.2. Фазовый состав расплавных включений при комнатной температуре

По данным спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) раскристаллизованный агрегат в РВ из кристаллов миаролового кварца состоит преимущественно из слюдистых минералов со структурой мусковита и лепидолита. Составы слюд определены на электронном микроанализаторе в нескольких вскрытых РВ (рис. 4.13). Для слюд характерна высокая дисперсия содержаний F и, особенно, Cs (табл. 4.2). Концентрация Cs значительно возрастает (до 20-24 мас.%) к краевым зонам чешуек слюд. Исследование наиболее крупного зерна из агрегатов дочерних слюд с высоким содержанием Cs методом ВИМС показало, что оно содержит 3,1 мас.% H_2O, 1,9 мас.% B_2O_3 и 3,2 мас.% Li_2O. Результаты анализов методами рентгеноспектрального анализа вынесены на рис. 4.14. На нем видно, что по соотношению K_2O, Al_2O_3 и Cs_2O составы слюд образуют несколько рядов составов. Наименее цезиевые составы образуют высоко литиевую часть ряда мусковит-лепидолит. Большая часть составов образует два ряда, начинающихся в областях мусковита и лепидолита. Отчетливо видно, что наиболее цезиевые составы обоих рядов группируются не вблизи идеального состава нанпингита, а смещены в сторону составов гипотетических миналов, обогащенных Li (Li-нанпингит – гипотетический Cs аналог лепидолита) и бором (боронанпингит – гипотетический Cs аналог боромусковита). Таким образом, судя по имеющимся аналитическим данным, слюдистый агрегат РВ состоит из смеси мусковита, богатого Cs мусковита, лепидолита и обогащенного Li и B нанпингита $Cs(Al,Li)_{2-3}[(Al,B)Si_3O_{10}](OH,F)_2$. Последнее предположение подтверждается данными ВИМС и рамановской спектроскопии.

Помимо слюд в кристаллическом агрегате многих РВ по данным электронно-микрозондового анализа и сканирующей электронной микроскопии присутствуют топаз, кварц, калишпат, возможно, турмалин (по оптическим свойствам), а также ряд недиагностированных минералов. В рамановских спектрах РВ без видимой фазы флюида всегда присутствует линия 880 $см^{-1}$, что свидетельствует о наличии в интерстициях кристаллического агрегата раствора ортоборной кислоты и, вероятно, мелких кристаллов сассолина. Как было показано в главе 2 флюидные включения, сингенетичные расплавными, содержат борнокислый водный раствор, газовый пузырек и один или несколько дочерних кристаллов сассолина.

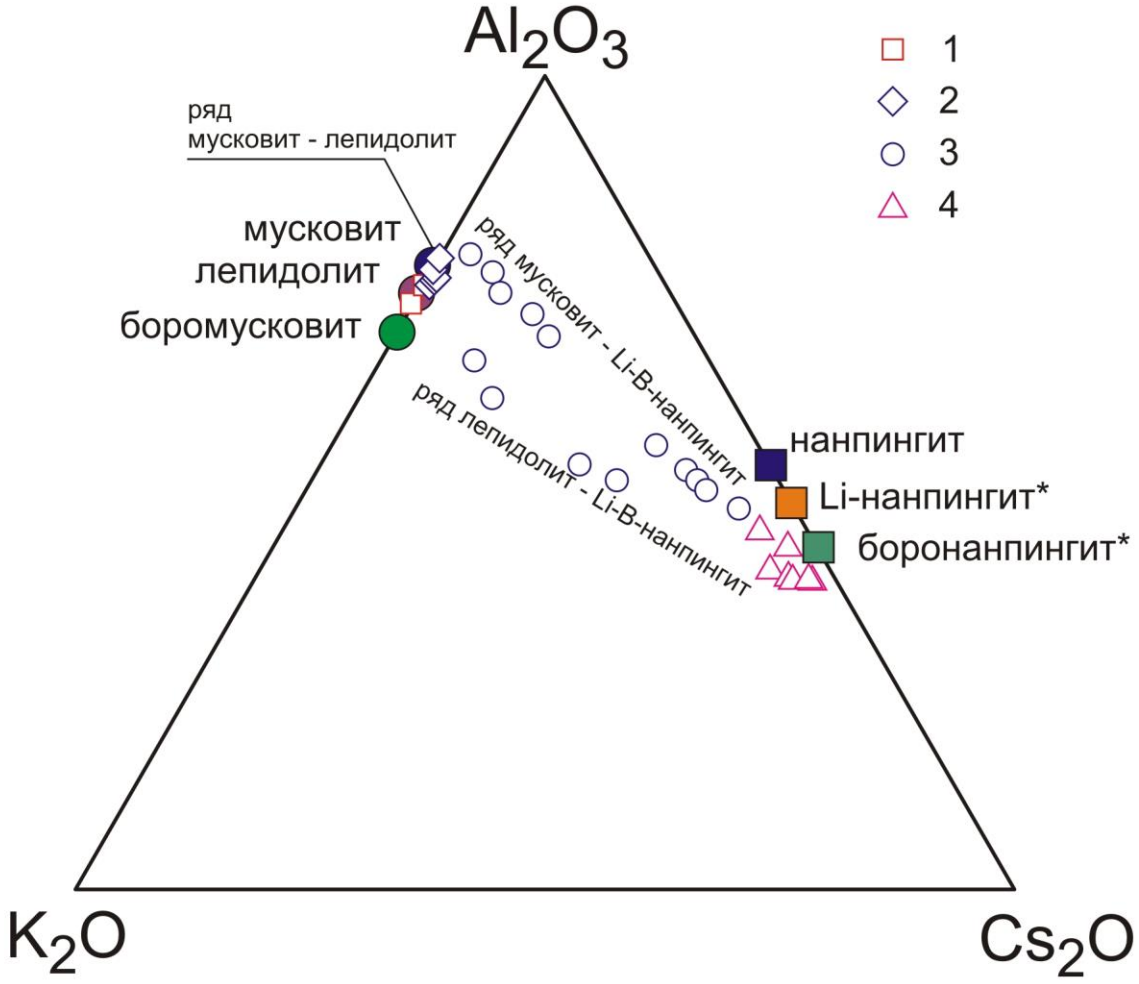


Рис. 4.14. Составы дочерних слюд из кристаллических агрегатов вскрытых расплавных включений в миароловом кварце из пегматитов жилы Октябрьской. Крупными закрашенными значками показаны идеализированные составы крайних членов рядов. Li-нанпингит и боронанпингит - миналы гипотетические. 1 - лепидолит, 2 - мусковит с повышенным содержанием Cs, 3 - мусковит-нанпингиты, 4 - нанпингиты.

4.4.1.3. Результаты микротермометрических исследований расплавных включений

Поведение при нагревании мелких (1-2 мкм) РВ в кварце из графического и крупнозернистого пегматита, а также в кристаллах кварца из миаролы изучалось методом закалки в термокамере при атмосферном давлении в соответствии с рекомендациями (Чупин, Косухин, 1982). Плавление кристаллического агрегата в этих РВ проходило в интервале 550-580 °С, а гомогенизация большинства включений – при 600-610 °С. Опыты по гомогенизации крупных РВ проводились под внешним водным давлением в автоклаве с холодным затвором. Плоскополированная пластинка кварца помещалась во вкладыш из меди объемом 1,5 $см^3$. Пластинки выдерживались при температурах 500, 550, 600 и 650 °С (±10 °С) в течение 14–24 часов. В миароловом кварце плавление кристаллического агрегата начинается в интервале температур 500–550 °С. Полное плавление последних силикатных фаз наблюдалось только в нескольких крупных РВ при температуре 615 °С. Результаты микротермометрии ФВ и флюидных обособлений в РВ в миароловом кварце представлены в таблице 4.4. Здесь же приведены оценки концентрации H_3BO_3 и NaCl экв.% в гомогенных растворах включений, определенные по методике (Смирнов и др., 2000; Перетяжко и др., 2000).

После прогрева в автоклаве и быстрого охлаждения в пластинках из миаролового кварца обнаружены включения, содержащие стекло, кристаллы мусковита и топаза (рис. 4.12з, и) либо стекло, фазу раствора и газовый пузырь, окруженный плотной «короной» из кристаллов сассолина, в разных объемных соотношениях (рис. 4.12г). При отсутствии признаков разгерметизации, рост температуры гомогенизации флюидного обособления в РВ от 250-300 °С до 350 °С свидетельствует об уменьшении плотности флюидной фазы, по всей видимости, за счет растворения воды в расплаве включения. После прогрева в автоклаве микротермометрические свойства флюида в РВ практически не изменились (табл. 4.4).

4.4.1.4. Составы закалочных стекол расплавных включений

Состав закалочных стекол в РВ, определенный методами рентгеноспектрального анализа и ВИМС, приведен в таблицах 4.5а и б. Обращает на себя внимание резкая обогащенность стекол летучими компонентами: F (1,4–3,0 мас.%), B (1,7–4,2 мас.% B_2O_3). При этом содержания Cl и P крайне незначительны. Необычным является соотношение содержаний щелочных металлов. Скорректированные содержания Na_2O варьируют от 2 до 5 мас.%. При этом в большинстве случаев нескорректированные значения, полученные в соответствии с методикой, описанной в пункте 4.3 данной главы, попадают в этот диапазон. Таким образом, из таблиц 4.5а и б видно, что стекла РВ, как правило, несколько обеднены породообразующими щелочами, но резко

обогащены Cs_2O (до 6 мас.%). Содержания Rb_2O не превышают величин, характерных для рассеянных элементов (табл. 4.5б), а содержания Li близки к кларковым. Сумма щелочей с учетом большого количества цезия в стеклах РВ достигает 8–9 мас.%, что характерно для гранитов умеренной щелочности.

Методом ВИМС установлено, что проанализированные стекла РВ содержат в значительных количествах элементы, имеющие большое значение для образования редкометаллного оруденения – Be, Ta и Nb. Ta/Nb отношения в стеклах составляют в среднем 2,6. Таким образом, видно, что поздние пегматитовые расплавы проявляют тенденцию к

Таблица 4.4. Результаты микротермометрического изучения флюидных включений и флюидных обособлений в расплавных включениях из миаролового кварца

	Т эвт, °С	Т пл. льда, °С	Тсс, °С	Т гом, °С	C_{H3BO3}, мас. %	$C_{NaCl\ экв}$, мас. %
Флюидные включения	-6,5 … - 28	-2,9 … -6,5	59 – 88	220 – 360	12 – 20	4,6 – 9,4
Флюидные обособления РВ	-9,5	-3,7 … -7,6	70 – 80	250 – 300	15 – 17	5,7 – 9,0
		-4,2*	72*	350 – 355*	15,4*	5,4*

* после прогрева и закаливания в автоклаве.

Концентрации H_3BO_3 и $C_{NaCl\ экв}$ определены по методике (Смирнов и др., 2000; Перетяжко и др., 2000).

накоплению Ta по сравнению с ниобием. Содержания Zr могут достигать 11 ppm, а гафния – 7 ppm. Однако эти значения экстремальны (табл. 4.5б) и содержания циркония не поднимается выше 4, а гафния – выше 2 ppm. Zr/Hf отношение в среднем составляет 1,6–3,7.

Стекла включений резко обеднены Sr и Ba (<5-6 ppm каждого), РЗЭ и Y (табл. 4.5б). По этой причине для стекол характерны очень высокие Rb/Sr отношения – 100–540.

Сумма всех элементов, определенных методами рентгеноспектрального анализа и ВИМС, существенно меньше 100% (исключение анализ 15 табл. 4.5б). Наиболее вероятно, что недостаток суммы обусловлен потерей воды в ходе анализа стекла, как уже отмечалось ранее. Однако, содержание воды можно оценить по недостатку суммы, принимая во внимание, что содержание CO_2 в газовых обособлениях сингенетичных с расплавными флюидных включений крайне невелико. Данные табл. 4.5б позволяют считать, что содержания воды в стеклах РВ

Таблица 4.5а. Результаты рентгеноспектрального анализа закалочных стекол расплавных включений в миароловом кварце из жилы Октябрьская (мас. %)

Вкл	1	2	3	4	5 (2)	6	7	8	9	10	11	12	13	14(2)
Фазовый состав	gl+g+?	gl+l+g	gl+l+g	gl+cr+l+g	gl+l+g	gl+cr+g	gl+cr+g	gl	gl+l+g	gl+l+g	gl+g	gl+l+g	gl+l+g	gl
SiO_2	64,04	65,07	64,22	60,65	62,45	58,89	62,34	59,76	60,39	60,88	65,84	64,82	66,76	62,87
TiO_2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,054	0,051	0,06	0,054
Al_2O_3	12,51	11,24	12,79	11,77	13,25	12,38	12,5	11,21	12,38	11,06	13,86	13,44	14,09	12,45
FeO	нпо	нпо	нпо	нпо	0,030	нпо	нпо	0,032	нпо	нпо	нпо	0,045	0,067	нпо
MnO	0,040	0,038	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	0,032	нпо	нпо	0,053	0,079	0,043
MgO	нпо	нпо	нпо	нпо	0,030	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо
CaO	0,146	0,079	0,049	0,078	0,057	0,047	0,091	0,111	нпо	0,041	0,070	0,075	0,103	0,067
Na_2O	2,39	2,81	3,27	2,56	3,49	2,45	2,60	2,34	1,94	2,12	5,19*	4,08*	3,48*	2,01*
K_2O	2,57	1,94	3,71	3,04	3,52	1,72	2,96	2,27	5,06	3,61	3,77	2,86	2,40	1,79
Rb_2O	0,064	нпо	0,137	0,123	0,190	нпо	0,128	0,067	0,21	0,10	—	—	—	—
Cs_2O	3,60	2,49	6,40	5,91	6,00	2,42	4,24	2,85	4,72	3,84	2,26	2,31	2,35	3,12
P_2O_5	—	—	—	—	—	—	—	0,02	—	—	0,049	0,038	0,028	0,037
F	—	—	—	—	—	—	—	1,51	—	—	2,37	2,52	2,00	2,27
Cl	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	нпо	нпо	нпо	0,006
Сумма-F	85,38	83,71	90,63	84,18	89,020	77,96	84,91	79,56	84,73	81,69	92,47	89,22	90,57	83,77

Примечание: Коррекция потери натрия при анализе выполнена для анализов, помеченных *. Остальные анализы без коррекции.

gl – стекло, l – жидкий водный раствор, g – газовая фаза или усадочный пузырек, cr – недоплавленные кристаллы.

Таблица 4.5б. Результаты анализов закаленных стекол расплавных включений в миароловом кварце из жилы Октябрьская методами рентгеноспектрального анализа и ВИМС

Вкл	15	16	17(2)	18	19
Фазовый состав	gl+cr+g	gl+cr	gl+g	gl+g	gl+g
мас. %					
SiO_2	65,90	59,35	61,06	63,96	59,07
TiO_2	нпо	—	—	0,064	—
Al_2O_3	12,24	11,53	11,88	13,28	11,36
MnO	нпо	нпо	нпо	0,042	нпо
MgO	нпо	нпо	0,062	нпо	нпо
CaO	0,044	0,058	0,216	0,108	0,055
Na_2O	2,86	2,49	3,31	2,69	2,13
K_2O	2,51	2,22	2,32	2,33	2,42
Rb_2O*	0,051	0,063	0,067	0,082	0,086
Cs_2O	3,69	3,83	3,01	4,35	4,24
P_2O_5	0,047	—	—	0,048	—
B_2O_3*	1,654	4,194	1,291	3,822	3,937
F	2,12	3,09*	1,37*	3,01*	1,55*
Cl	0,022	—	—	нпо	—
H_2O	9,40	4,30	3,34	4,12	6,01
ppm					
Li	4,7	6,5	7,0	5,2	7,0
Be	266	199	5,6	168	273
Sr	4,8	1,8	1,4	4,7	2,4
Y	0,96	1,01	0,18	0,95	1,08
Zr	11	3,8	4,4	2,2	3,7
Nb	200	54	29	115	93
Ba	2,9	1,1	0,71	6,1	0,40
Hf	6,9	1,0	1,8	1,3	2,1
Ta	390	229	78	226	202
Th	5,1	1,8	0,06	4,5	5,7
U	2,0	2,1	0,07	0,45	0,50
La	0,59	0,51	0,06	0,29	0,32
Ce	0,98	0,27	0,02	0,20	0,24
Nd	0,29	0,08	0,02	0,11	0,07
Eu	0,04	0,03	0,01	0,05	0,01
Dy	0,14	0,20	0,09	0,14	0,16
Er	0,08	0,06	0,01	0,05	0,04
Yb	0,14	0,12	0,05	0,11	0,14
Сумма-F	99,67	89,85	87,40	96,64	90,25
H_2O b/d	9,7	14,5	15,9	7,5	15,8
ASI	1,38	1,44	1,25	1,52	1,45

Примечание: значения, помеченные * и приведенные в ppm получены методом ВИМС. Прочерк – не определялось. нпо – ниже предела обнаружения. H_2O b/d содержание воды по недостатку суммы. ASI – индекс глиноземистости с учетом содержания щелочных редких металлов. gl – стекло, g – газовая фаза или усадочный пузырек, cr – недоплавленные кристаллы.

могут

достигать 16 мас.%. Поскольку бор в подобных стеклах находится преимущественно в форме $B(OH)_3$ (Veksler et al., 2002), можно предположить, что часть бора также теряется в силу высокой летучести ортоборной кислоты с парами воды. Таким образом, полученные методом ВИМС концентрации B в стеклах РВ, вероятнее всего, являются несколько заниженными.

4.4.2. Результаты исследования расплавных включений в миароловом кварце из жилы Моховая

Включения, характеризующие наиболее поздние порции силикатных жидкостей, участвовавших в образовании минеральных ассоциаций жилы Моховая, были изучены только в одном образце миаролового кварца. Образец был отобран из крупной миаролы в районе канавы №71 в продуктивной части жилы (Загорский, Перетяжко, 1992), окруженной мощным турмалин-лепидолит-альбитовым околомиароловым комплексом с богатой редкометалльной минерализацией, включающей берилл, тантало-ниобаты, поллуцит, петалит и другие минералы. По данным В. Е. Загорского и И. С. Перетяжко (1992) в полостях такого типа стенки сложены друзами кварца и клевеландита с хорошо образованными кристаллами эльбаита, иногда КПШ. Внутренние части полостей заполнены слюдисто-глинистым, иногда с примесью цеолитов, материалом, в котором обнаруживаются хорошо образованные кристаллы эльбаита, данбурита, поллуцита, иногда гамбергита. Изученный образец (МЛХ-2699) представляет собой кристалл серого кварца со стенки миаролы, в корневой части которого в изобилии обнаружены флюидные и расплавные включения.

4.4.2.1. Характеристика ассоциаций расплавных и флюидных включений. Фазовый состав включений

Аналогично описанным выше расплавным включениям в кварце из жилы Октябрьская, включения в кварце из жилы Моховой при комнатной температуре содержат раскристаллизованный агрегат силикатных минералов, главным образом, слюд и флюидное обособление (рис. 4.15а-в). Флюидное обособление при комнатной температуре гетерогенно и состоит из газового пузырька, водного раствора ортоборной кислоты и, иногда содержит дочерние растворимые кристаллы. Среди последних отчетливо выделяются кристаллы сассолина (рис. 4.15в). Расплавные включения всегда сопровождаются сингенетичными флюидными включениями с дочерним кристаллом сассолина (рис. 4.15б-в). Соотношения объемов силикатного агрегата и флюидного обособления варьируют в широких пределах от раскристаллизованных РВ, в которых флюидное обособление незаметно, до флюидных включений с небольшими силикатными кристаллами, не растворяющимися при нагревании.

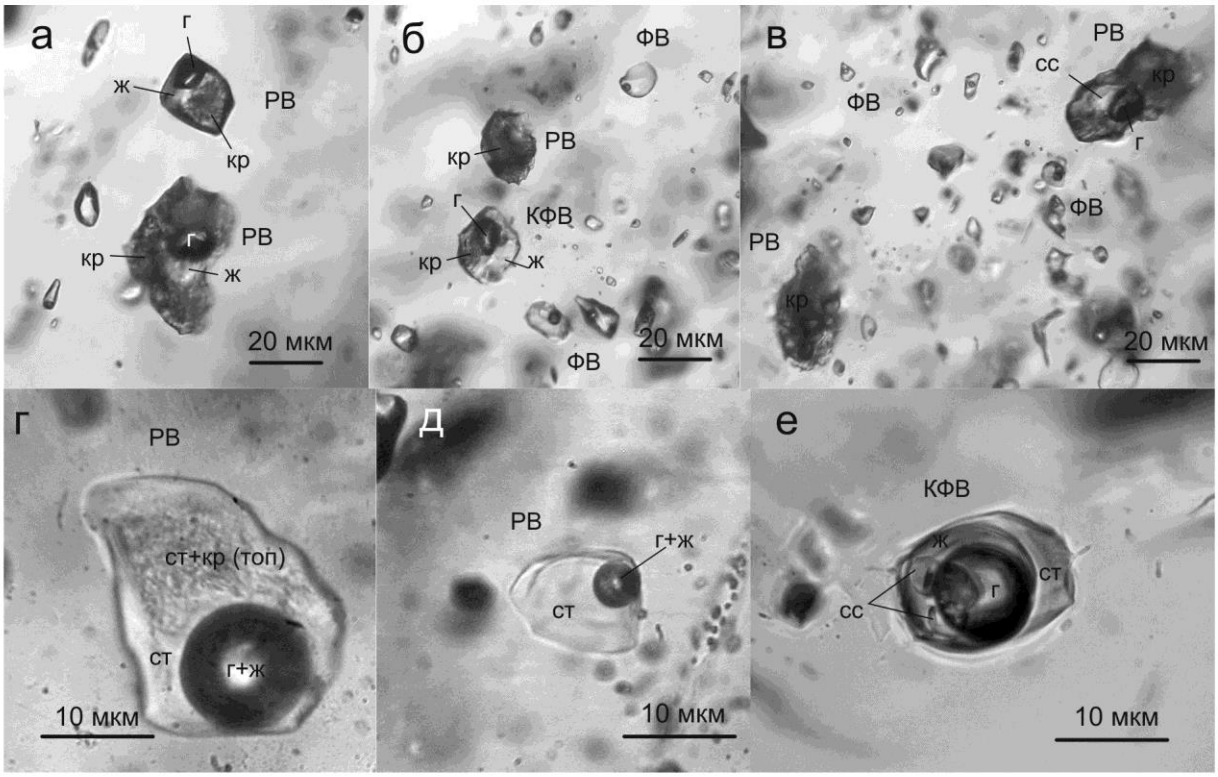


Рис. 4.15. Расплавные и сопутствующие им флюидные включения в миароловом кварце жилы Моховая до (а-в) и после (г-е) прогрева: а - два раскристаллизованных расплавных включения, содержащие крупное газово-жидкое флюидное обособление; б-в - ассоциации, состоящие из раскристаллизованного расплавного, кристалло-флюидного и флюидных включений; г - прогретое расплавное включение, содержащее новообразованные кристаллы топаза; д - прогретое расплавное включение, в котором все дочерние кристаллы переплавлены; е - прогретое кристалло-флюидное включение с каймой силикатного стекла и крупным флюидным обособлением.

Промежуточным вариантом являются кристалло-флюидные включения (КФВ), в которых силикатный агрегат и флюидное обособление занимают практически равные объемы.

4.4.2.2. Результаты микротермометрических исследований

В отличие от жилы Октябрьской материала из жилы Моховой было мало. Поэтому включения не прогревались ступенчато с целью определения температурного захвата. Для получения гомогенных стекол, пригодных для проведения микроаналитических исследований, фрагменты пластинок были прогреты в автоклаве при 650-700 °С и давлении воды 1,7-2,5 кбар. После закалки при этих температурах были обнаружены гомогенные включения, состоящие целиком из стекла. В некоторых включениях были обнаружены недоплавленные или новообразованные кристаллы, диагностированные как топаз (рис. 4.15г). Большая часть включений после прогрева содержит стекло и флюидное обособление. Флюидное обособление редко представляет собой мелкий газовый пузырек, чаще это сферическое выделение содержащее жидкость и газ (рис. 4.15д). Во включениях, где флюидное обособление занимает половину объема вакуоли или более, в его составе заметны дочерние кристаллы сассолина (рис. 4.15е). Таким образом, фазовый состав прогретых включений подобен составу расплавных включений в кварце жилы Октябрьской.

4.4.2.3. Составы закалочных стекол расплавных включений

Результаты исследования закалочных стекол РВ в миароловом кварце жилы Моховая представлены в таблицах 4.6а и б. Составы стекол имеют много общего с включениями в миароловом кварце жилы Октябрьской. Они также в среднем обеднены SiO_2 (63–69 мас.%), фемическими компонентами и имеют необычное соотношение щелочей. Суммарное содержание петрогенных щелочных металлов близко к таковому для стекол РВ из жилы Октябрьской. Однако в отличие от последних стекла РВ жилы Моховой резко обеднены Cs. В большинстве изученных включений содержания Cs_2O были либо ниже, либо незначительно превышали предел обнаружения рентгеноспектрального анализа и составляли (0,1–0,3 мас.%). Тем не менее, в отдельных анализах содержание Cs_2O было на уровне включений из Октябрьской (см. ан. 8, табл. 4.6а). Содержание Rb также оказалось существенно ниже, чем во включениях Октябрьской.

В отличие от включений жилы Октябрьской стекла включений в кварце жилы Моховой оказались резко обеднены всеми редкими, рассеянными, летучими и флюсующими компонентами. Это можно увидеть, сравнивая табл. 4.5б и 4.6б. Однако следует отметить, что в кварце жилы Моховой стекла РВ остаются резко обогащенными бором по сравнению с

Таблица 4.6а. Результаты рентгеноспектрального анализа закалочных стекол расплавных включений в миароловом кварце жилы Моховая (мас. %)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO_2	66,74	65,92	67,81	65,3	63,37	68,54	67,38	71,98	66,58
TiO_2	—	—	—	—	—	—	—	0,009	0,000
Al_2O_3	10,54	10,69	11,36	11,18	16,81	13,18	12,96	11,80	11,89
FeO	нпо	0,035	0,044	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо
MnO	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	0,060	нпо
MgO	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	0,034
CaO	0,074	0,089	0,033	нпо	нпо	нпо	0,062	0,053	0,204
Na_2O	3,60	2,99	3,53	4,44	4,90	4,73	4,30	2,23	1,56
K_2O	2,66	2,77	2,34	0,83	3,51	3,52	3,48	0,55	2,46
Rb_2O	нпо	нпо	0,078	нпо	нпо	0,088	0,089	нпо	нпо
Cs_2O	0,162	0,115	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	5,53	0,30
F	—	—	—	—	—	—	—	нпо	0,15
Cl	—	—	—	—	—	—	—	нпо	нпо
Сумма-F	88.16	82.64	85.20	81.88	88.69	90.10	88.35	92.26	83.20

Примечание: нпо – ниже предела обнаружения, прочерк – не определялось.

Таблица 4.6б. Результаты анализов закаленных стекол расплавных включений в миароловом кварце жилы Моховая методами рентгеноспектрального анализа и ВИМС.

	10	11	12
	мас. %		
SiO_2	63,97	67,71	68,08
TiO_2	нпо	нпо	нпо
Al_2O_3	10,85	11,83	11,66
FeO	0,033	нпо	нпо
MnO	нпо	нпо	нпо
MgO	нпо	0,045	нпо
CaO	0,140	0,159	0,151
Na_2O	3,99	2,76	2,56
K_2O	2,77	3,14	3,08
Rb_2O*	0,022	0,042	0,045
Cs_2O	нпо	нпо	нпо
P_2O_5	нпо	нпо	нпо
B_2O_3*	1,36	2,91	3,02
F*	0,05	0,06	0,13
Cl	—	—	—
H_2O*	3,0	9,4	7,4
Сумма-F	87,61	100,95	99,21
	ppm		
Li	2	3	5
Be	6	14	94
Sr	7	5	0,5
Y	0,01	0,05	0,03
Zr	0,01	0,05	0,01
Nb	0,2	3	3
Ba	10	9	0,46
Hf	0,01	0,01	0,01
Ta	0,07	0,22	0,91
Th	нпо	нпо	0,02
U	0,02	0,02	0,01
La	0,06	0,05	0,00
Ce	0,01	0,02	0,01
Nd	0,03	0,01	0,01
Sm	0,27	0,12	0,21
Eu	0,02	0,01	0,01
Gd	нпо	0,02	нпо
Dy	0,02	0,01	нпо
Er	нпо	нпо	нпо
Yb	0,01	нпо	нпо

Примечание: результаты, помеченные * и выраженные в ppm получены методом ВИМС, нпо – ниже предела обнаружения, прочерк – не определялось.

обычными гранитами. Содержания B_2O_3 достигают 3 мас.% (табл. 4.6б). Суммы анализов 11 и 12 в табл. 4.6б позволяют полагать, что содержание воды в них определено корректно и не превышает 9–10 мас.%, что также ниже концентраций, определенных для включений в кварце жилы Октябрьской.

Завершая описание включений поздних расплавов, участвующих в формировании турмалиноносных гранитных пегматитов Малханского хребта, следует отметить, что по соотношению петрогенных компонентов они представляют высокоглиноземистые силикатные жидкости, обедненные по сравнению с составом обычного гранита кремнеземом и обогащенные летучими компонентами, и, прежде всего, водой. Для включений характерны крайне высокие содержания бора, которые могут достигать 4 мас.% B_2O_3. Такие высокие концентрации не характерны для большинства гранитных расплавов, даже тех, которые ассоциируют с редкометалльным оруденением (например, Webster et al., 1997). Данных по включениям пегматитовых расплавов не так много, как по РВ в минералах гранитоидов. Однако содержания бора в поздних расплавах субредкометалльных миароловых пегматитов Волыни (топаз-берилловый ряд по классификации (Загорский и др., 1999)) не превышали 250 ppm (Коваленко и др., 1996). В изверженных породах кислого состава из Макузани (Перу) наиболее высокие содержания B_2O_3 составили 0,6 мас.% (Pichavant et al., 1987; London et al., 1988).

Данные по составам расплавных включений в минералах пегматитов Малханского хребта в литературе редки и отрывочны. Составы включений, прогретых при 720 °С и 2 кбар, приведены в (Thomas, Badanina, 2005; Thomas et al., 2012). Имеющиеся результаты по жилам Октябрьская и Моховая сопоставимы с представленными в этих публикациях. Так, например, РВ из миаролового кварца жилы Моховая, отличается от такового из жилы Октябрьской более низкими содержаниями Cs и F. Аналогичный состав получен этими авторами для включения в кварце из жилы Соседка, в то время как включение в кварце жилы Западная 1 соответствует по содержаниям Cs, F и B таковым из жилы Октябрьской (Thomas, Badanina, 2005).

Важной особенностью составов изученных РВ в отношении содержаний флюсующих компонентов является резкое обогащение бором и, иногда, фтором, при крайне низких концентрациях фосфора и хлора.

4.5. Расплавы позднемагматического этапа формирования пегматитов Юго-Западного Памира (на примере жил Лесхозовская, Шахдаринская и Вездаринская)

Наиболее подробно исследованным объектом пегматитов Юго-Западного Памира в данной работе является жила Лесхозовская. Детальное описание этой жилы приводится в разделе, посвященном исследованию борнокислых флюидных включений главы 2.

4.5.1. Результаты исследования расплавных включений кварц-двуполевошпатового комплекса жилы Лесхозовской

4.5.1.1. Характеристика ассоциаций расплавных и флюидных включений

Расплавные включения, пригодные для комплексного изучения и получения достоверных данных, не обнаружены в аплитах внешних оторочек жилы. Количество включений увеличивается в кварце двуполевошпатового пегматита с пегматоидной или неясно-графической структурой, слагающего основную часть жильного тела. Количество и размер включений резко возрастает в тех образцах, которые отбирались в продуктивной части жилы, где присутствуют несколько мелких миарол. В образцах из миаролового кварца обнаружены редкие РВ, по которым также не удалось получить надежной информации. По этой причине дальнейшее изложение будет посвящено РВ в кварце кварц-двуполевошпатового комплекса из продуктивной части жилы.

Ассоциации флюидных и расплавных включений представлены на рис. 4.16. Те ассоциации, которые расположены в зернах объемными азональными группами рассматриваются в данном исследовании как первичные, а приуроченные к залеченным трещинам – как вторичные, независимо от того пересекают они границы зерен или нет. В изученных образцах обнаружены как первичные, так и вторичные ассоциации флюидных и расплавных включений. В тех случаях, когда вторичные ассоциации содержат расплавные включения, они рассматриваются как минералообразующая среда, отвечающая более поздней стадии пегматитообразования, чем первичные ассоциации в этом же зерне.

4.5.1.2. Фазовый состав расплавных включений при комнатной температуре

Фазовый состав РВ в кварце кварц-двуполевошпатового пегматита жилы Лесхозовской похож на РВ из пегматитов Малханского поля (Ц. Забайкалье). При комнатной температуре включения заполнены агрегатом кристаллических фаз (рис. 4.16а-б). В агрегате по данным рамановской спектроскопии доминируют слюды по составу отвечающие мусковиту. В некоторых РВ просматривается флюидное обособление. Соотношение флюидной и силикатной

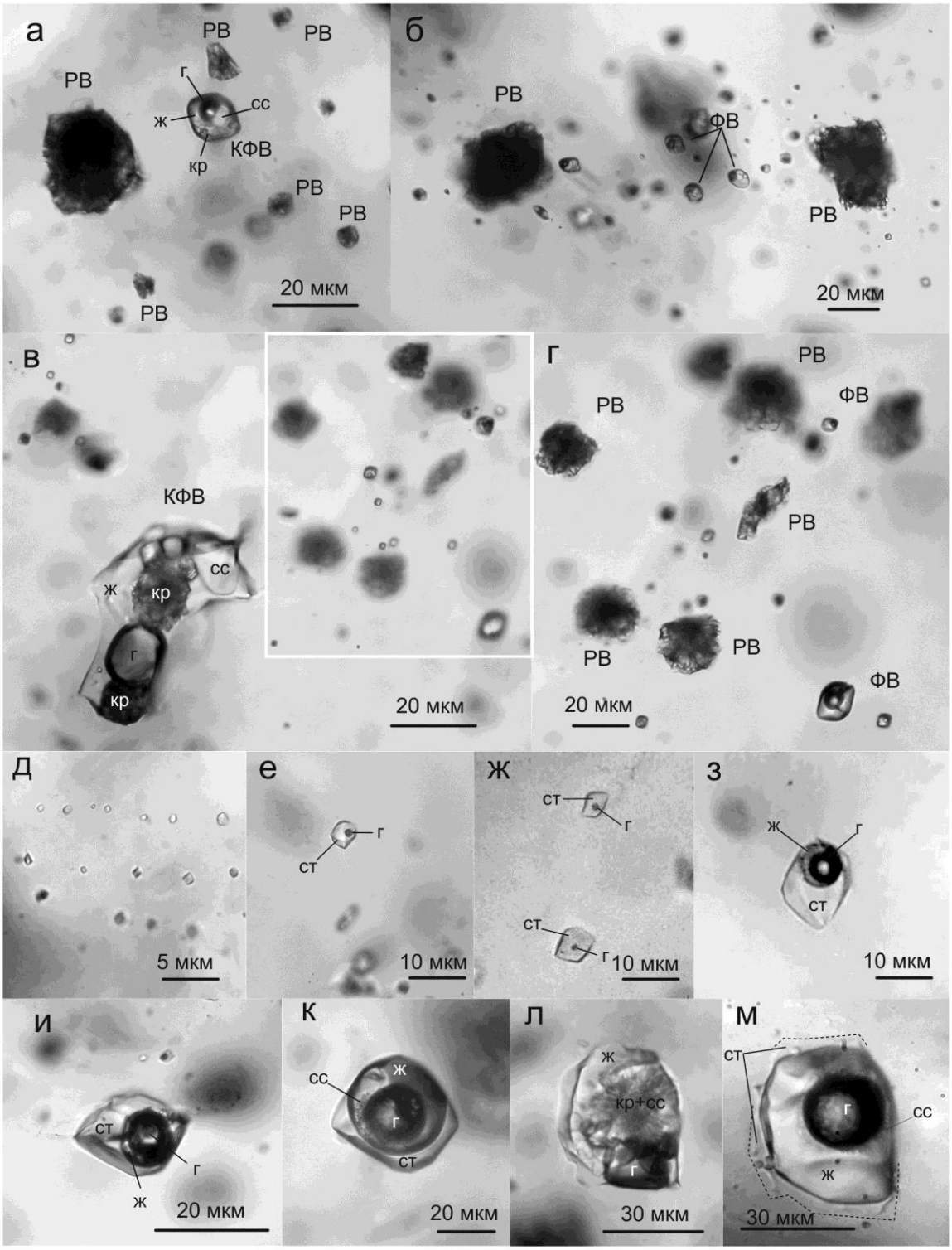


Рис. 4.16. Ассоциации флюидных и расплавных включений в кварце кварц-двуполевошпатовых пегматитов жилы Лесхозовская (Ю.-З. Памир) до (а-г) и после (д-м) прогрева: а-б - раскристаллизованные РВ и сопутствующие им сингенетичные ФВ с дочерним сассолином; в - крупное КФВ с дочерними силикатными минералами и сассолином в ассоциации с РВ и ФВ; г - раскристаллизованные РВ с сингенетичными ФВ в области, отмеченной белым прямоугольником на рис. г; д - е - группа гомогенных вторичных РВ (615 °С, 2 кбар); е-ж - стекловатые первичные РВ (640 °С, 1,7 кбар); з-и - РВ, содержащие стекло и гетерогенное флюидное обособление после закалки при 615 °С и 2 кбар (з) и 640 °С и 1,7 кбар (и); к-м - кристаллофлюидные включения после прогрева при 640 °С и1,7 кбар; рис. л и м изображают одно и то же включение до прогрева (л) и после него (м) (пунктиром показаны границы вакуоли). Обозначения: г - газ, ж - жидкость, сс - сассолин, кр - силикатные дочерние кристаллы, ст - стекло.

составляющих РВ варьирует в широких пределах. Аналогично рассмотренным ранее включениям в кварце пегматитов Малханского поля, в пегматитах Лесхозовской жилы можно обнаружить как включения флюида с небольшими выделениями силикатных минералов – кристалло-флюидные включения (КФВ) (рис. 4.16в), так и практически полностью заполненные агрегатом силикатных минералов РВ (рис. 4.16г). Причем оба упомянутых типа включений, вместе с ФВ, могут входить в состав одной ассоциации (рис. 4.16в-г). КФВ позволяют исследовать составы кристаллических фаз методом рамановской спектроскопии. Силикатные минералы в них, как правило, представлены мусковитом. Кроме этого, установлено, что во всех КФВ присутствует дочерний сассолин (рис. 4.16в). Дочерний сассолин присутствует также в сингенетичных ФВ.

Перечисленные особенности фазового состава включений, встречающихся в одной ассоциации (РВ, КФВ и ФВ), предполагают, что КФВ, как и в предыдущих случаях, являются результатом гетерогенного захвата силикатной и водной порций минералообразующей среды.

4.5.1.3. Результаты микротермометрических исследований

Крио-термометрические исследования флюидных обособлений КФВ и РВ (там, где это было возможно) показали, что по температурам начала плавления замороженного агрегата, температурам плавления льда и сассолина и температурам гомогенизации флюидные обособления сопоставимы с сингенетичными флюидными включениями (см. главу 2). Если предположить, что выделение флюидной фазы в КФВ связано с проявлением несмесимости гомогенно захваченной среды, ФВ и КФВ должны обладать разными концентрациями и плотностями растворов, как различные по отношению к процессу кристаллизации порции выделившегося флюида (Косухин и др., 1984). Сходство крио-термометрических характеристик в такой ситуации подтверждает, что КФВ являются результатом захвата двух несмесимых фаз – расплава и флюида. Включения, в которых практически отсутствуют силикатные дочерние фазы или неразличимо при комнатной температуре флюидное обособление, следует рассматривать как включения гомогенного захвата водной или силикатной составляющей минералообразующей среды соответственно.

Прогрев РВ проводился в автоклаве аналогично экспериментам по прогреву и гомогенизации РВ в пегматитах Малханского поля при давлениях 1,7–2,5 кбар. Наиболее мелкие (< 5 мкм) гомогенные включения были обнаружены после закалки при 615 °С (рис. 4.16д-е). Однако более крупные включения при этой температуре обычно либо содержат крупное флюидное обособление (рис. 4.16з), либо демонстрируют признаки начальных или

Таблица 4.7а. Результаты рентгеноспектрального анализа закалочных стекол расплавных включений в кварце кварц-двуполевошпатового пегматита жилы Лесхозовской (мас. %).

Обр	Л-2-5								Л-1-6					
Вкл	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
SiO_2	63,04	64,49	63,04	62,97	68,14	66,91	69,79	55,7	67,78	64,00	62,32	60,54	65,93	68,92
TiO_2	—	—	—	—	—	—	—	—	0,04	нпо	—	—	—	—
Al_2O_3	11,78	13,19	11,07	12,49	12,62	13,30	12,17	11,81	12,43	14,95	13,34	15,17	13,79	12,00
FeO	—	—	—	нпо	нпо	0,03	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо
MnO	—	—	—	нпо	нпо	нпо	0,05	нпо	нпо	0,05	нпо	нпо	нпо	нпо
MgO	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	—	—	—	—
CaO	0,04	нпо	0,04	0,06	0,16	0,16	0,36	0,08	0,35	0,23	нпо	нпо	нпо	0,09
Na_2O	1,76	1,79	1,03	3,48	3,31	3,24	3,45	2,8	1,35	3,39	3,44	4,90	5,05	4,37
K_2O	6,75	4,69	5,11	3,93	4,39	4,1	3,48	4,58	1,46	2,27	1,95	0,82	2,21	2,33
Rb_2O	0,25	0,12	0,09	0,08	0,20	0,17	0,09	0,24	—	—	0,06	нпо	0,08	0,08
Cs_2O	0,44	0,81	0,37	1,82	0,34	0,29	нпо	0,84	0,18	0,61	0,16	нпо	0,33	нпо
P_2O_5	нпо	нпо	нпо	—	—	—	—	—	0,044	0,058	0,06	0,04	0,03	0,05
F	2,13	3,02	1,67	—	—	—	—	—	1,40	3,67	3,47	4,62	3,37	0,26
Cl	нпо	нпо	нпо	—	—	—	—	—	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо
Total-F	85,29	86,89	81,72	84,88	89,19	88,22	89,41	76,08	84,48	87,70	83,35	84,27	89,38	88,06
ASI	1,12	1,57	1,48	1,16	1,18	1,30	1,20	1,16	2,76	1,73	1,7	1,7	1,3	1,2

Таблица 4.7б. Результаты анализов закалочных стекол расплавных включений в кварце кварц-двуполевошпатового пегматита жилы Лесхозовской методами рентгеноспектрального анализа и ВИМС.

Обр	Л-2-5						
Вкл	29	30‡	31‡	32	33‡	34‡	35
				мас. %			
SiO_2	62,22	62,32	69,54	65,97	69,75	69,84	67,13
TiO_2*	—	—	0,026	0,024	0,030	0,023	0,028
Al_2O_3	13,34	14,29	13,06	12,2	13,86	12,97	12,94
FeO	—	—	0,05	0,03	нпо	0,03	нпо
MnO	—	—	0,14	0,13	0,18	0,10	0,06
MgO	—	—	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо
CaO	—	—	0,03	0,18	0,27	0,29	0,31
Na_2O	1,78**	0,564**	4,32	3,67	3,60	2,35	2,11
K_2O	5,60	5,60	3,56	4,28	4,87	4,13	1,58
Rb_2O*	0,18	0,27	0,16	0,18	0,22	0,21	0,02
Cs_2O	0,64	0,32	нпо	0,19	нпо	нпо	0,195
B_2O_3*	2,40	1,96	0,99	3,29	2,92	1,12	2,70
P_2O_5	0,04	нпо	нпо	—	0,04	0,02	0,05
F	1,98	3,07	1,32	—	1,50	1,37	1,41
Cl	нпо	нпо	нпо	—	нпо	нпо	нпо
H_2O*	5,63	6,18	7,40	5,81	4,97	9,10	4,1
Сумма-F	92,97	93,29	100,12	95,97	101,64	101,01	92,03
				ppm			
Li	2712	10479	42	40	26	17	23
Be	155	44	18	151	89	176	93
Sr	5,7	3,8	3,7	4,9	3,8	4,9	18,6
Y	4,5	3,6	1,0	4,6	4,3	3,6	1,5
Zr	1,5	0,5	1,0	4,6	2,8	3,0	5,4
Nb	74	29	34	65	56	62	89
Ba	5,5	10	9,5	10	5,1	5,0	30
Hf			0,3	1,1	1,1	0,7	1,8
Ta	72	32	23	62	70	92	211
Th			1,6	3,9	4,0	3,8	5,2
U			1,7	5,8	8,4	6,8	1,7
La	1,0	0,3	0,5	1,0	0,7	0,8	0,3
Ce	2,3	0,6	1,0	2,2	1,5	1,7	0,6
Nd	0,6	0,2	0,3	0,8	0,7	0,5	0,2
Eu	0,1	0,1	0,03	0,06	0,02	0,03	0,02
Gd			0,1	0,4	0,3	0,3	0,2
Dy	0,6	0,2	0,1	0,5	1,1	0,5	0,3
Er	0,3	0,1	0,1	0,4	0,6	0,3	0,1
Yb	0,5	0,2	0,2	0,5	0,9	0,9	0,4
ASI	1,2	0,96	1,2	1,1	1,2	1,4	2,2
H_2O b/d				9,85			12,11

Примечание: Данные помеченные * и выраженные в ppm получены методом ВИМС. ** - коррекция потери Na не выполнялась. Индекс глиноземистости (ASI) рассчитан с учетом всех определенных щелочных элементов. ‡ - во включениях присутствуют недоплавленные кристаллы.

Таблица 4.8. Результаты рентгеноспектрального анализа закалочных стекол расплавных включений в миароловом кварце из жилы Лесхозовская (мас. %)

Обр	ПЛС-15М				
Вкл	1	2	3	4	5
SiO_2	65,27	67,26	66,04	68,06	64,52
TiO_2	—	—	—	—	—
Al_2O_3	12,16	12,64	14,31	14,89	13,62
FeO	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо
MnO	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо
MgO	—	—	—	—	—
CaO	нпо	нпо	нпо	0,04	0,10
Na_2O	2,77	2,6	3,06	3,76	4,24
K_2O	2,10	1,96	2,22	2,13	2,05
Rb_2O	0,08	нпо	0,07	0,06	нпо
Cs_2O	0,85	0,96	0,13	0,07	нпо
P_2O_5	нпо	нпо	0,06	0,07	0,05
F	1,86	1,81	3,93	3,41	2,28
Cl	нпо	нпо	нпо	нпо	0,12
Total-F	84,33	86,49	88,22	91,09	86,10
ASI	1,69	1,87	1,89	1,73	1,45

Примечание: нпо – ниже предела обнаружения; прочерк – не определялся. Индекс глиноземистости рассчитан с учетом всех определенных щелочных элементов.

промежуточных стадий плавления. После закалки при 640 °С в большинстве включений все силикатные кристаллические фазы переплавляются, и включения содержат стекло или стекло с мелкими (рис. 4.16ж) или крупными флюидными обособлениями (рис.4.16и). Силикатные агрегаты КФВ также переплавляются с образованием стекла, которое присутствует в виде внешней каймы (рис. 4.16к, м). Фотографии рис. 4.16л-м показывают одно из КФВ до и после прогрева. Видно, что за счет небольшого количества силикатных фаз на стенках включениях образовалась тонкая прерывистая кайма, а во флюидном обособлении остались только дочерние кристаллы сассолина. Нагрев до 650 °С не приводит к гомогенизации крупных включений, хотя количество крупных включений с недоплавленными кристаллическими фазами уменьшается.

4.5.1.4. Составы закалочных стекол расплавных включений

Результаты исследования состава закалочных стекол РВ методами рентгеноспектрального анализа, ВИМС и ЛА-ИСП-МС приведены в таблицах 4.7–4.9. Составы стекол имеют много общего с составами включений в пегматитах Малханского поля Центрального Забайкалья. Для них характерно пониженное, по сравнению с гранитом, содержание SiO_2. Однако в среднем уровень содержания кремнезема несколько выше (до 69,8 мас.%), чем во включениях в кварце малханских пегматитов. Для включений в кварце жилы Лесхозовской отмечена более низкая глиноземистость не более 1,4, в то время как для стекол включений малханских пегматитов такие величины являются минимальными. В среднем в большинстве включений суммарные содержания щелочных металлов сопоставимы с включениями малханских пегматитов, но соотношения этих элементов более «гранитные». Стекла РВ в кварце из Лесхозовской обладают более высокими концентрациями K_2O и Na_2O. Сопоставляя таблицы 4.5 и 4.7–4.9 можно заметить, что в отличие от пегматитов Малханского поля, стекла РВ в Лесхозовской содержат больше петрогенных щелочей. В отношении содержаний Na следует заметить, что данные разных аналитических методов различаются и довольно существенно, что не позволяет оценить, какие из них являются более достоверными. Однако в целом, очевидно, что концентрации Na_2O в стеклах высокие и могут превышать 4–5 мас.%. Можно предположить, что некоторые стекла являются существнно калиевыми (табл. 4.7а, ан. 1-5). Содержания Cs в стеклах не настолько велики, как в РВ из пегматитов Малханского поля, а концентрации Rb принципиально выше и достигают 0,27 мас.% Rb_2O.

Таблица 4.9. Результаты ЛА-ИСП-МС анализов закалочных стекол гомогенных расплавных включений в кварце кварц-двуполевошпатового и миаролового комплексов жилы Лесхозовской

Обр	Л-1-6			ПЛС-15-1		ПЛС-10-1	ПЛС-15М	
Компл.	кварц-двуполевошпатовый					стенка миаролы	миарола	
				мас. %				
Na	4.65±0.31	6.06±0.37	6.42±0.43	2.76±0.62	6.77±3.26	3.12±0.67	5.37±0.7	5.88±0.45
Ti	0.01±0	0.01±0	0.03±0	0.02±0.006	0.019±0.01	0.022±0.004	0.009±0.002	0.012±0.001
				ppm				
Li	нпо	2.6±0.97	нпо	695±179	1641±793	449±98	879±113	1099±84
Be	12±2	138±13	25±4	131±43	213±104	98±23	92±14	27±4
B	862±55	287±26	6677±419	7100±1787	12226±5916	2846±616	1234±165	9017±654
Cl	нпо	нпо	899±279	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо
Ca	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	751±373
Mn	97±5	80±5	294±18	63±14	366±177	111±23	20±4	33±3
Zn	нпо	2.7±0.7	нпо	нпо	13±7	нпо	нпо	5.3±1.2
Rb	384±20	457±28	934±64	1586±348	480±231	592±121	300±38	376±30
Y	0.76±0.1	1.0±0.12	0.19±0.06	1.8±0.6	4.1±2.1	19±11	2.4±1.0	нпо
Zr	1.4±0.2	5.1±0.4	1.1±0.2	4.8±2.2	14±7	122±85	32±20	0.15±0.09
Nb	52±3	69±4	61±4	46±12	65±31	47±11	96±16	3.9±0.4
Sn	10±1	нпо	37±2	нпо	64±34	нпо	нпо	нпо
Sb	2.2±0.3	нпо	6.7±0.7	24±8	27±13	12±2	2.4±0.9	15±1
Cs	159±11	213±13	2386±160	12740±3065	1399±676	3476±686	1525±187	8966±641
La	0.08±0.04	0.22±0.05	нпо	1.3±0.6	1.4±0.7	2.9±0.7	0.38±0.09	нпо
Ce	0.17±0.04	0.36±0.11	0.09±0.04	2.9±1.1	2.4±1.2	4±0.8	0.73±0.18	нпо
Nd	нпо	0.22±0.1	нпо	1.2±1.1	нпо	1.3±0.4	нпо	нпо
Sm	нпо	нпо	нпо	нпо	0.87±0.65	0.57±0.39	нпо	нпо
Eu	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо
Gd	0.04±0.04	нпо	нпо	нпо	нпо	0.87±0.5	нпо	0±0.1
Dy	нпо	нпо	нпо	нпо	1.3±0.7	2.8±1.8	0.54±0.35	0.09±0.05
Er	0.06±0.03	0.09±0.05	нпо	нпо	нпо	2.1±1.7	0.28±0.22	нпо
Yb	0.2±0.09	0.27±0.12	нпо	нпо	1±0.6	5.1±3.2	0.47±0.38	нпо
Lu	0.01±0.01	нпо	нпо	нпо	нпо	0.73±0.49	0.16±0.1	нпо
Hf	0.27±0.09	3.8±0.3	1.1±0.2	1.7±1.1	6.6±3.4	11±7	19±9	0.31±0.12
Ta	22±1	287±16	344±21	107±22	221±107	32±6	422±71	3.6±0.4
W	273±17	79±4	94±6	92±23	129±63	35±7	45±6	53±4
Pb	нпо	нпо	3.5±0.4	19±5	19±9	17±3	3.4±0.7	5.8±0.5
Bi	нпо	нпо	0.87±0.16	нпо	1.5±0.7	0.83±0.23	0.43±0.2	нпо
Th	4.3±0.3	5.4±0.4	1.1±0.1	4.4±1.3	6.4±3.1	11±3	7.4±1.1	нпо
U	0.28±0.04	0.69±0.09	1.6±0.2	5.4±1.2	6±2.9	26±14	4.4±1	нпо

Примечание: анализы выполнены в CODES Университета Тасмании (Австралия) на спектрометре Agilent 6700 с приставкой для лазерной абляции New Wave Research UP-213. Калибровка осуществлялась по NIST-612, проверка правильности анализа производилась измерением стандарта BCR-2 (базальтовое стекло); внутренний стандарт – K, определенный методом рентгеноспектрального анализа; нпо – ниже предела обнаружения.

В таблице 4.7б приведены содержания Li в стеклах прогретых включений. Обращают на себя внимание анализы 15 и 16, в которых содержания этого металла достигают десятых долей и даже целых процентов. Эти данные относятся к крупным включениям, прогретых до 640 °С при 2,5 кбар в течение 4 суток. После закалки включения содержат стекло, недоплавленные кристаллические фазы (слюда) и флюидное обособление. Фактически эти составы нельзя соотносить с составом захваченного расплава, так как они представляют собой только начальные стадии плавления кристаллического агрегата. Тем не менее, эти результаты дают основание рассуждать о тенденциях изменения составов расплавов по мере кристаллизации кварца и слюды. Для упомянутых анализов характерно повышенное, по сравнению с полностью переплавленными или гомогенными включениями, содержание калия (5,6 мас.% K_2O) и более высокое, чем в других анализах, содержание Cs_2O (0,3–0,6 мас.%). Сравнивая таблицы 4.7б и 4.9 можно увидеть, что разброс содержаний Li в стеклах РВ велик. Сопоставив результаты анализа редких и рассеянных элементов в стеклах включений в кварце кварц-двуполевошпатового комплекса нетрудно заметить, что он варьирует от первых ppm до сотен и даже до десятых долей мас.%. Можно предположить, что эти различия связаны с различиями в методиках анализа и возможностью попадания в область анализа микрофаз, находящихся в стекле. В таблице 4.9 приведены анализы только гомогенных РВ, сделанных одним методом, и по ним видно, что содержания Li действительно резко различаются даже в образцах из одинаковых петроструктурных комплексов. Можно также увидеть, что намечается тенденция роста содержаний Li в направлении к миароле.

Еще одним существенным отличием составов включений в кварце Лесхозовской от пегматитов Малханского поля является повышенное содержание CaO, а в некоторых включениях отмечено повышение MnO. Для этих компонентов также характерен большой разброс значений. Для Mn намечается тенденция к уменьшению его содержания от кварц-двуполевошпатового комплекса к миароле (табл. 4.9).

Аналогично стеклам включений в кварце малханских пегматитов стекла РВ жилы Лесхозовской обогащены F (до 3 мас.%) и B_2O_3 (до 3,3 мас.%). При этом они резко обеднены Cl и P_2O_5, содержания которых находятся на уровне или не превышают пределов обнаружения рентгеноспектрального микроанализа. Попытка измерить содержания Cl методом ЛА-ИСП-МС оказалась неудачной из-за очень высокого уровня фонового сигнала (табл. 4.9). Оценка предела обнаружения хлора для разных анализов дала медиану около 0,13 мас.%. Это хуже, чем предел обнаружения методом рентгеноспектрального анализа, который в среднем составляет 0,011 мас.% (1-сигма). Таким образом, опираясь на результаты электронно-микрозондовых

измерений, можно утверждать, что в большинстве включений содержания хлора не превышали 0,03 мас.%. Хотя в отдельных включениях в миароловом кварце и кварце двуполевошпатового комплекса могли достигать 0,12 и 0,09 мас.% (табл. 4.8 и 4.9).

По концентрациям редких литофильных, радиоактивных и редкоземельных элементов стекла РВ в образцах Лесхозовской сопоставимы со стеклами РВ в миароловом кварце ж. Октябрьской Малханского поля. Для них характерны повышенные относительно кларка гранитов содержания Be, Nb, Ta и пониженные Sr, Zr, Ba. Содержания Hf, также как и Li, находятся на уровне кларка по Виноградову (1962). Следует заметить, что по сравнению с РВ жилы Октябрьской, стекла РВ Лесхозовской обогащены Sr, Zr и Ba. Содержания Nb, Ta, Zr, Hf, Y, Th и U дают большой разброс. Причиной этого разброса может быть также наличие в стекле нерастворившихся фаз. Однако аналогичный разброс заметен и на примере гомогенных включений (табл. 4.9). В пределах одного образца есть включения как обогащенные, так и обедненные этими элементами. Методом ИСП-МС были определены содержания W и Sn в стеклах РВ. Из-за высоких значений фона Sn можно было определить только при его содержаниях выше 10 ppm. Такие значения были зафиксированы в нескольких включениях в кварце кварц-двуполевошпатового комплекса. Вольфрам устойчиво регистрируется в стеклах включений всех комплексов жилы Лесхозовской. Наиболее высокие концентрации этого металла (80–270 ppm) установлены во включениях в кварце кварц-двуполевошпатового комплекса. Вблизи миаролы содержания снижаются до 35–53 ppm.

Аналогично Sr, Ba и Zr, несмотря на малые количества радиоактивных и редкоземельных элементов, их концентрации превышают таковые для РВ жилы Октябрьской, что может объясняться различной степенью дифференцированности близких по составу пегматитовых расплавов.

Методом ИСП-МС в стеклах включений также было установлено, что концентрации халькофильных элементов варьируют в пределах от первых ppm до нескольких десятков ppm. Наиболее высокие концентрации отмечены для Sb и Pb. Содержания Zn и Bi в большинстве случаев не превышают предела обнаружения.

4.5.2. Результаты исследования расплавных включений в кварце околомиаролового кварц-слюдисто-альбитового комплекса жилы Шахдаринской

Околомиароловый комплекс жилы Шахдаринской представлен ассоциацией кварц-альбит-слюда и подобен кварц-турмалин-лепидолитовым и турмалин-лепидолит-альбитовым околомиароловым комплексам жил Малханского поля.

Альбит является единственным представителем полевых шпатов в околомиароловом комплексе жилы Шахдаринской. Он образует сахаровидные массы, агрегаты пластинчатых зерен и встречается в качестве включений в кварце.

В кварц-полевошпатовом комплексе жилы слюды относятся к биотитам с содержаниями FeO - 28,45 мас.%, MgO - 2,23 мас.%, MnO - 0,65 мас.%, Rb_2O - 0,17 мас.%, F - 0,9 мас.%. В околомиароловом комплексе слюды имеют зональное строение. Внутренние части окрашены в медовые и желтые тона и имеют составы близкие к полилитиониту (FeO - 0,38 мас.%, MnO - 1,43 мас.%, Rb_2O - 0,56 мас.%, Cs_2O - 0,2 мас.%, Li_2O - 6,5 мас.%, F - 8,5 мас.%). Турмалин встречается в больших количествах и представлен бурыми и желтыми разновидностями эльбаита. По сравнению с турмалинами кварц-полевошпатовых комплексов в них уменьшаются содержания FeO и MgO и увеличиваются MnO, Li_2O и F. Среди второстепенных и акцессорных минералов околомиаролового комплекса установлены: силикат бериллия (фенакит или бертрандит), топаз, флюорит, апатит, рутил, обогащенный Nb, и гюбнерит. Как правило, акцессорные минералы встречаются в виде включений в кварце, слюде, турмалине и альбите, но некоторые могут присутствовать в виде отдельных зерен (например, апатит). Приведенные наблюдения показывают, что также как и в пегматитах Малханского поля в околомиароловых комплексах концентрируется редкометалльная рудная минерализация, фиксирующая обогащение минералообразующих сред Rb, Cs, Li, Ta, Nb, W, Mn, Be, F.

4.5.2.1. Характеристика ассоциаций флюидных и расплавных включений

Включения силикатных расплавов изучались в кварце из кварц-двуполевошпатового пегматита и из миаролы. В этих комплексах кварц содержит обильные расплавные и флюидные включения. Встречаются первичные и вторичные ассоциации флюидных и расплавных включений (рис. 4.17).

Первичные ассоциации встречаются в виде азональных групп (рис. 4.17а-б) или приурочены к зонам роста (рис. 4.17в-г). Расплавные и флюидные включения часто обладают формами отрицательного кристалла, реже они имеют неправильную форму, как, например, включение, показанное на рис. 4.17б во врезке. Аналогично рассмотренным ранее, ассоциации содержат включения раскристаллизованных силикатных расплавов, водных борнокислых флюидов и, так называемые, кристалло-флюидные включения. Объемные соотношения раскристаллизованного агрегата и флюидного обособления в кристалло-флюидных включениях варьируют в широких пределах, предполагая, что они не являются представителем самостоятельной среды, а могут

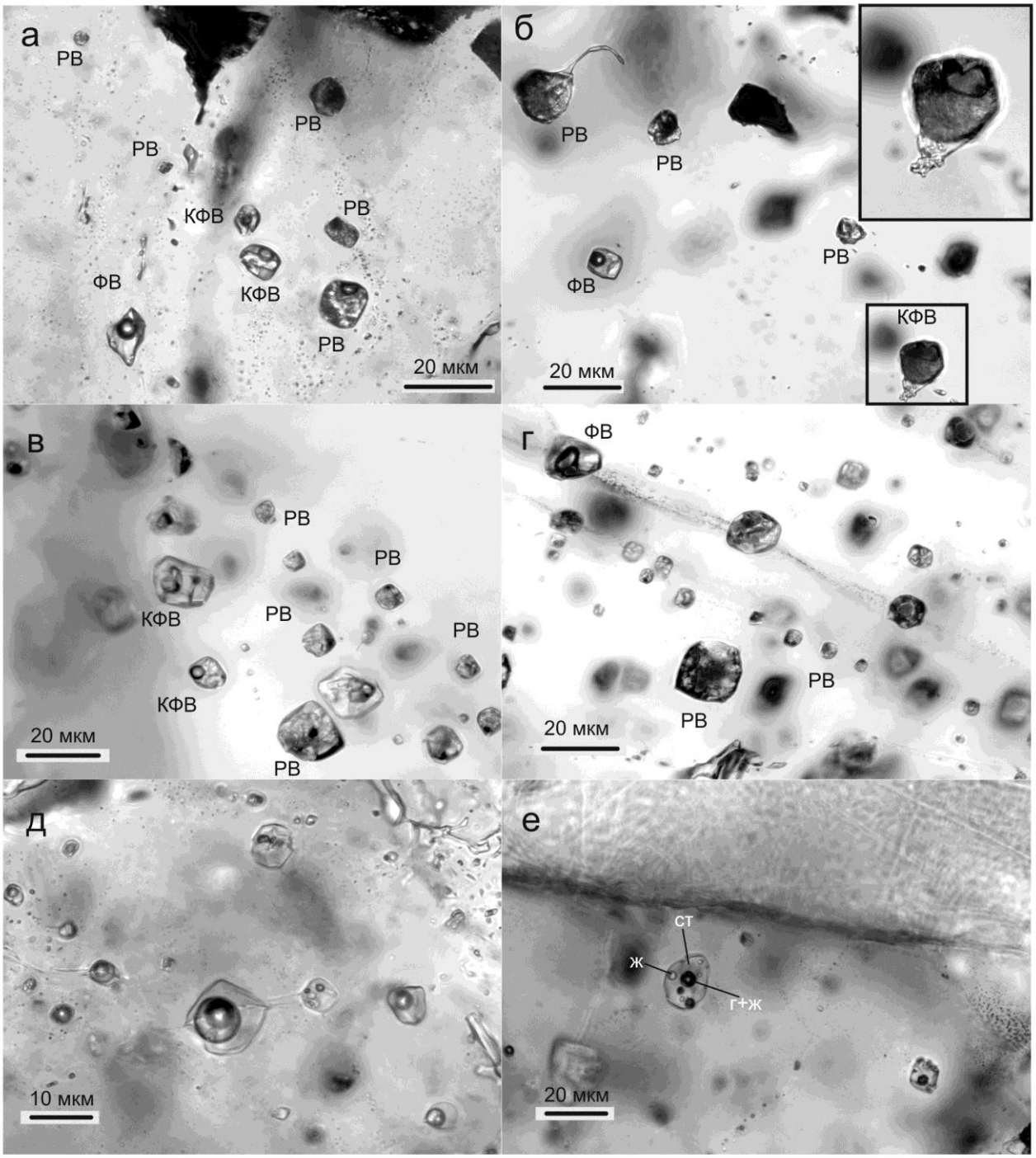


Рис. 4.17. Ассоциации непрогретых (а-г) и прогретых (д-е) флюидных и расплавных включений в кварце околомиаролового комплекска жилы Шахдаринской: а -б - азональные группы первичных флюидных (ФВ), кристалло-флюидных (КФВ) и расплавных (РВ) включений; в - г - зональные группы первичных флюидных, кристалло-флюидных и расплавных включений; д - ассоциация прогретых при 615 °С и 2,5 кбар (D_2O) флюидных и расплавных включений с различным соотношением силикатной и водной составляющих; е - расплавные включения, прогретые при 615 °С и 2,5 кбар (D_2O) с раздельными газово-жидкими (г+ж) и жидкими (ж) обособлениями.

рассматриваться как результат гетерогенного захвата порций силикатной и водной минералообразующих сред.

Сингенетичные с расплавными флюидные включения описаны в главе 2. В отличие от жилы Лесхозовской, в кварце жилы Шахдаринской флюид был обогащен углекислотой. В некоторых зернах флюидные и расплавные включения оказываются соединенными залеченными трещинами (рис. 4.17г). В таких ассоциациях флюидные включения имеют существенно-газовый состав при комнатной температуре. При этом в расплавных включениях может присутствовать существенно-водное газово-жидкое флюидное обособление. Такие соотношения фазовых составов флюидных включений и флюидных обособлений расплавных включений, вероятнее всего, объясняются их декрипитацией в природных условиях, при которой флюидные включения полностью теряют вещество, а раскристаллизованные расплавные его сохраняют, так как агрегат кристаллических фаз препятствует вскрытию флюидного обособления трещиной.

4.5.2.2. Фазовый состав расплавных включений при комнатной температуре

Методом рамановской спектроскопии установлено, что доминирующими дочерними силикатными минералами расплавных и кристалло-флюидных включений в кварце околомиаролового комплекса жилы Шахдаринской являются слюды. Кроме них установлено присутствие альбита и топаза. Последние два минерала могут являться результатом гетерогенного захвата, так как их кристаллические включения присутствуют в кварце наряду с расплавными и флюидными. Во флюидных обособлениях отмечается присутствие кристаллов дочернего сассолина.

4.5.2.3. Результаты микротермометрических исследований расплавных включений

Достоверно определить температуры плавления льда и растворения дочернего сассолина не удается, так как их кристаллы маскируются агрегатом силикатных минералов. В кристалло-флюидных включениях, как отмечалось ранее, плавление льда происходит при температурах около -6 °С, а сассолин растворяется при 80–90 °С. Поведение льда и сассолина при термометрических исследованиях флюидных обособлений РВ позволяют предполагать, что температуры их плавления и растворения близки к таковым в сингенетичных флюидных включениях. Признаки растворения дочерних фаз в водном флюидном обособлении РВ наблюдаются вплоть до 170 °С, что говорит о наличии в них помимо ортоборной кислоты других водорастворимых соединений.

Флюидные обособления РВ гомогенизируются в жидкую фазу большом диапазоне температур 310–390 °С. Такой разброс температур, по-видимому, связан с трудностью фиксации исчезновения газовой фазы. Когда пузырек приобретает крайне малые размеры, он начинает «прятаться» в интерстиции кристаллического агрегата. Однако даже оцененные температуры гомогенизации флюидных обособлений существенно выше таковых для флюидных включений в кварце околомиаролового комплекса (245–323 °С). Согласно (Косухин и др., 1984), увеличение температур гомогенизации флюидных обособлений по сравнению с сингенетичным флюидными включениями объясняется тем, что выделяющаяся в РВ при образовании силикатных дочерних фаз флюидная фаза имеет более низкую плотность, чем выделившийся ранее водный флюид. Учитывая, что РВ с хорошо заметным флюидным обособлением могут быть комбинированными, можно предсказать, что температуры их гомогенизации могут отличаться от сингенетичных ФВ в сторону более высоких температур, что и наблюдается в описываемом случае.

Прогрев РВ проводился в автоклаве при температурах 615, 620 и 650 °С под давлением D_2O 2,5 кбар. Часть включений прогревалась в пластинках, в то время как другая часть была прогрета в зернах. Методами КР и ИК-спектроскопии было установлено, что значительная часть включений в пластинках претерпела перенаполнение D_2O. В зернах количество перенаполненных включений было незначительно.

Мелкие (до 5 мкм) гомогенные включения обнаружены уже после прогрева при 615 °С. Крупные РВ при этой температуре выглядят по-разному. Включения, содержащие крупные флюидные обособления, как правило, кроме него содержат фазу гомогенного прозрачного стекла (рис. 4.17д). Часто встречаются включения с большим количеством флюидных обособлений. В этом случае пузырьки флюидных фаз имеют различные показатели преломления. Объяснить это можно тем, что часть этих обособлений имеют газово-жидкий состав, а часть содержат гомогенную жидкость или стекло иного состава (рис. 4.17е). В тех случаях, когда размер флюидного обособления невелик, РВ содержат большое количество недоплавленных кристаллических фаз. По мере повышения температур прогрева количество и размер гомогенных включений увеличиваются. После закалки при 650 °С обнаружены гомогенные включения, размер которых достигает 20 мкм.

При термометрических экспериментах с кварцем жилы Шахдаринской было обнаружено, что некоторые кристаллические включения (мусковит, турмалин) подвергаются частичному плавлению. Результатом подплавления этих включений является появление каймы стекла, в большинстве случаев лишенного флюидных обособлений. При более высоких температурах,

Таблица 4.10. Результаты рентгеноспектрального анализа стекол расплавных включений в кварце околомиаролового комплекса жилы Шахдаринской (мас. %)

Обр	ПШ-6-11			ПШ-6-9			ПШ-6-8			ПШ-6-4
Вкл	1	2	3*	4*	5	6	7	8	9	10
SiO_2	65,44	64,40	62,25	62,48	62,13	63,02	57,98	63,22	66,68	66,00
TiO_2	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо
Al_2O_3	13,59	13,61	15,19	13,07	11,62	15,87	15,81	12,72	15,59	13,13
FeO	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо
MnO	нпо	0,04	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	0,07	нпо
MgO	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо
CaO	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо
BaO	0,81	0,72	0,98	0,65	0,87	0,91	0,76	0,58	0,21	0,92
Na_2O	**2,10**	2,07	**0,77**	0,61	2,87	**6,30**	**3,78**	3,24	3,28	1,86
K_2O	2,20	1,76	1,75	1,12	2,20	1,76	1,92	1,78	1,83	3,08
Rb_2O	0,17	0,12	0,19	нпо	0,10	0,31	0,30	0,10	0,08	0,23
Cs_2O	4,55	3,44	4,73	3,69	4,42	5,77	4,61	2,80	1,47	4,35
P_2O_5	0,11	0,15	0,32	0,20	0,46	0,10	1,10	0,89	1,74	0,65
F	2,51	1,89	3,70	2,94	2,44	3,82	4,08	3,64	4,33	2,13
Cl	нпо	нпо	нпо	нпо	0,07	0,07	0,12	0,13	нпо	нпо
Сумма-F	90,29	87,42	88,25	83,53	86,16	93,83	86,90	87,60	93,47	91,47

Примечание: нпо – ниже предела обнаружения. ПШ-6-11 – крупные первичные РВ; ПШ-6-9 – мелкие вторичные РВ; ПШ-6-8 – крупное первичное (7) и мелкие вторичные (8-9) РВ. Все включения, кроме помеченных (*), либо гомогенны, либо содержат мелкие газовые пузырьки. Включения, помеченные (*), содержат крупные флюидные обособления. Жирным шрифтом выделены содержания Na_2O с учетом коррекции потери.

кристаллы полностью замещаются стеклом, приобретая внешний вид прогретых РВ. При последующих микроаналитических исследованиях и интерпретациях стекло таких включений не рассматривалось.

4.5.2.4. Составы закалочных стекол расплавных включений

Составы стекол прогретых при 615 °С и 2,5 кбар D_2O РВ приведены в таблице 4.10. Для анализа этих стекол был использован только метод рентгеноспектрального анализа (ВДС). В этой связи оказывается невозможной надежная оценка содержаний воды и лития, которые должны быть существенны. По соотношению главных петрогенных компонентов составы стекол похожи на исследованные ранее стекла РВ в кварце пегматитов Малханского поля и жилы Лесхозовской, расположенной неподалеку от исследуемой жилы Шахдаринской. Для стекол можно отметить пониженные содержания SiO_2 (в среднем 63 мас.%) и необычные, как и для остальных пегматитов, соотношения щелочных элементов. Суммарные содержания петрогенных щелочей (K_2O+Na_2O) составляют в среднем 4,6 мас.%, что несколько ниже, чем в стеклах включений жил Малханского хребта и Лесхозовской (Ю-З Памир). Концентрации K_2O в стеклах РВ в пределах одного образца изменяются в относительно узких пределах и колеблются вблизи 2 мас.%, но в некоторых включениях могут достигать 3 мас.% (табл. 4.10, вкл. 10). Содержания Na_2O, напротив, варьируют в очень широких пределах от 0,8 до 6,3 мас.%. При этом в пределах одного образца можно наблюдать как высоконатровые, так и низконатровые РВ. Причиной такого разброса может являться как недоопределение Na, так и особенности составов пегматитовых силикатных расплавов. В таблице 4.10 жирным шрифтом выделены содержания Na_2O с учетом потери при микрозондовом анализе. Нетрудно заметить, что разброс откорректированных значений согласуется с разбросом результатов без коррекции. Таким образом, приведенные данные следует рассматривать с позиции различий составов захваченных расплавов.

Для стекол РВ из околомиаролового комплекса Шахдаринской характерны устойчиво высокие концентрации редких щелочных элементов: Rb (в среднем 0,16 мас.% Rb_2O) и Cs (в среднем 3,98 мас.% Cs_2O). В результате, несмотря на то, что содержание петрогенных щелочей низкое, суммарное количество щелочей в стеклах РВ жилы Шахдаринской (без учета Li) составляет в среднем 8,3 мас.%, что сопоставимо РВ в миароловом кварце жилы Октябрьской Малханского поля и некоторыми образцами кварц-двуполевошпатового пегматита жилы Лесхозовской. Максимальные суммарные содержания щелочей могут достигать 14 мас.% (табл. 4.10, ан. 6).

Проанализированные стекла характеризуются высокими содержаниями флюсующих компонентов – F и P. Концентрации фтора в среднем составляют 3,2 мас.%, но в отдельных включениях зафиксированы значения 3,6–4,3 мас.%, что соответствует практически предельной растворимости этого элемента в гранитных расплавах (Глюк, Труфанова, 1977). При таких больших количествах фтора в системах гранит–вода происходит расслаивание с образованием водно-солевых расплавов. Признаков таких расплавов по включениям минералообразующих сред обнаружено не было. Тем не менее, высокие содержания фтора на фоне необычных вариаций содержания щелочных металлов позволяют предполагать, что это явление имело место при образовании пегматита жилы Шахдаринской.

Аналогично остальным, описанным ранее составам, стекла РВ Шахдаринской обеднены фемическими элементами. В редких случаях содержания Fe и Mn фиксируются на уровне предела обнаружения. Содержания CaO также не превышают пределов обнаружения, т. е. находятся ниже ~0,03 мас.%. Крайне необычной особенностью их составов является резко повышенные концентрации BaO, варьирующие от 0,21 до 0,98 мас.%.

Несмотря на повышенные концентрации щелочных элементов и Ba, по содержанию Al_2O_3 проанализированные стекла относятся к высокоглиноземистым.

Присутствие воды в стекле РВ было установлено методами рамановской и ИК-спектроскопии. Включения, анализы которых были выполнены методом рентгеноспектрального анализа, не содержали D_2O в количествах превышающих предел обнаружения использованных методов. Отсутствие данных по содержаниям бора и лития не позволяет надежно оценить количество воды в закалочных стеклах РВ.

4.5.3. Результаты исследования расплавных включений в миароловом кварце жилы Вездаринская

В этом разделе будут рассмотрены результаты исследования расплавных включений в миароловом кварце жилы Вездаринской, расположенной в верховьях р. Вездара на Юго-Западном Памире. По составу акцессорной минерализации эта жила похожа на рассмотренные ранее пегматиты Малханского поля Центрального Забайкалья и Ю.-З. Памира. Различные авторы отмечают в миаролах наличие редких оксидов Ta, Nb, W и Sb, боратов Be и Al (гамбергит и еремеевит) и поллуцита (Дурнев и др., 1973; Коноваленко и др., 1981, 1983а и б; Загорский и др., 1999).

4.5.3.1. Характер ассоциаций флюидных и расплавных включений

Для решения задач данной работы был использованы образцы миаролового кварца жилы Вездаринской из различных сборов, предоставленные С. И. Коноваленко (ТГУ, Томск), В. Е. Загорским и И. С. Перетяжко (ИГХ СО РАН). Кварц из миароловых парагенезисов содержит два типа ассоциаций. В большинстве случаев они состоят из флюидных и кристаллофлюидных включений, которые были описаны в главе 2. Следует заметить, что упомянутые кристаллофлюидные включения содержат водный раствор, агрегат дочерних солей и борную кислоту. Эти включения представляют боратно-борнокислые растворы, из которых кристаллизовался кварц, и являются результатом гомогенного захвата в отличие от включений, содержащих флюидное обособление и агрегат силикатных минералов. Реже встречаются ассоциации, содержащие сингенетичные флюидные и расплавные включения. Так как разные типы ассоциаций включений были обнаружены в различных кристаллах, установить их взаимоотношения не представляется возможным. По аналогии с жилой Октябрьской (Малханское поле, Забайкалье) здесь считается, что эти ассоциации представляют минералообразующие среды различных режимов кристаллизации кварца в гетерогенной системе, состоящей из силикатного расплава и водного флюида, и в гомогенной, состоящей только из водного флюида.

Обнаруженные РВ всегда сопровождаются сингенетичными ФВ. Это делает описываемые ассоциации похожими на ассоциации РВ в кварце из пегматитов других проявлений, рассматриваемых в данной работе.

4.5.3.2. Фазовый состав расплавных включений при комнатной температуре

На рис. 4.18 представлены фотографии прогретых и непрогретых расплавных и сингенетичных с ними флюидных включений. При комнатной температуре РВ состоят из агрегата силикатных дочерних фаз и флюидного обособления. Их соотношения варьируют в широких пределах. В одних включениях о наличии флюидного обособления говорят скругленные формы газовых пузырьков (рис. 4.18а-б). В некоторых наличие флюидного обособления можно только предполагать (рис. 4.18в-г). В этих же ассоциациях можно найти включения, в которых флюидное обособление занимает значительную, а иногда и большую часть объема вакуолей. Такие включения, по аналогии с предыдущими описанными объектами, рассматриваются как кристаллофлюидные (КФВ) гетерогенного захвата (рис. 4.18г-е). После прогрева таких включений водная составляющая преобладает над силикатным стеклом.

Для исследования составов и идентификации кристаллических дочерних фаз расплавных включений были использованы методы сканирующей электронной микроскопии. Зерна, содержащие расплавные включения, раскалывались в агатовой ступке и монтировались на металлическую шашку так, чтобы поверхности сколов были ориентированы горизонтально. Кристаллические фазы вскрытых включений и сухих остатков растворов их флюидных обособлений, таким образом, оказывались доступными для анализа. Препараты напылялись углеродом. Поиск включений производился в режиме обратно рассеянных и вторичных электронов, а идентификация составов методом ЭДС.

На рис. 4.19 показаны изображения вскрытых РВ, снятые на сканирующем электронном микроскопе. На них видно, что преобладающими силикатными дочерними минералами являются слюды, состав которых соответствует мусковиту. Для дочернего мусковита РВ характерны повышенные содержания Cs. У некоторых кристаллов внешние зоны соответствуют нанпингиту (рис. 4.19б), что делает эти включения похожими на РВ в миароловом кварце жилы Октябрьской (Малханское поле, Забайкалье). Значительно реже в составе силикатного агрегата устанавливается топаз (рис. 4.19а-б). В редких случаях удается найти фазы, состав которых можно интерпретировать как полевые шпаты с примесью Cs (рис. 4.19в).

Помимо силикатных минералов кристаллический агрегат РВ содержит окисные, халькогенные соединения и соли других кислородных кислот.

Халькогенные соединения представлены сульфидами As и Sb – реальгаром (As_4S_4), гетчеллитом ($AsSbS_3$) и пякконенитом (As_2SbS_2). Кроме них во включениях присутствуют окисные соединения Sb и As – фазы, по составу напоминающие валентинит/сенармонтит (Sb_2O_3) и арсенолит (As_2O_3). К окисным соединениям сурьмы, по-видимому, следует относить и кристаллы стибиотанталита ($SbTaO_4$). Иногда во включениях встречается касситерит (SnO_2).

Сернокислые соединения представлены редкими короткоигольчатыми кристаллами сульфата Ca и Na, диагностировать который используемым методом оказалось невозможно. В некоторых включениях присутствуют фосфатные соединения Ca и Mn.

Одно из вскрытых включений позволило изучить сухой остаток его флюидного обособления. На поверхности кварца вокруг вакуоли обнаружены микровыделения аморфного SiO_2, боратов Ca, K и Cs и кальцита.

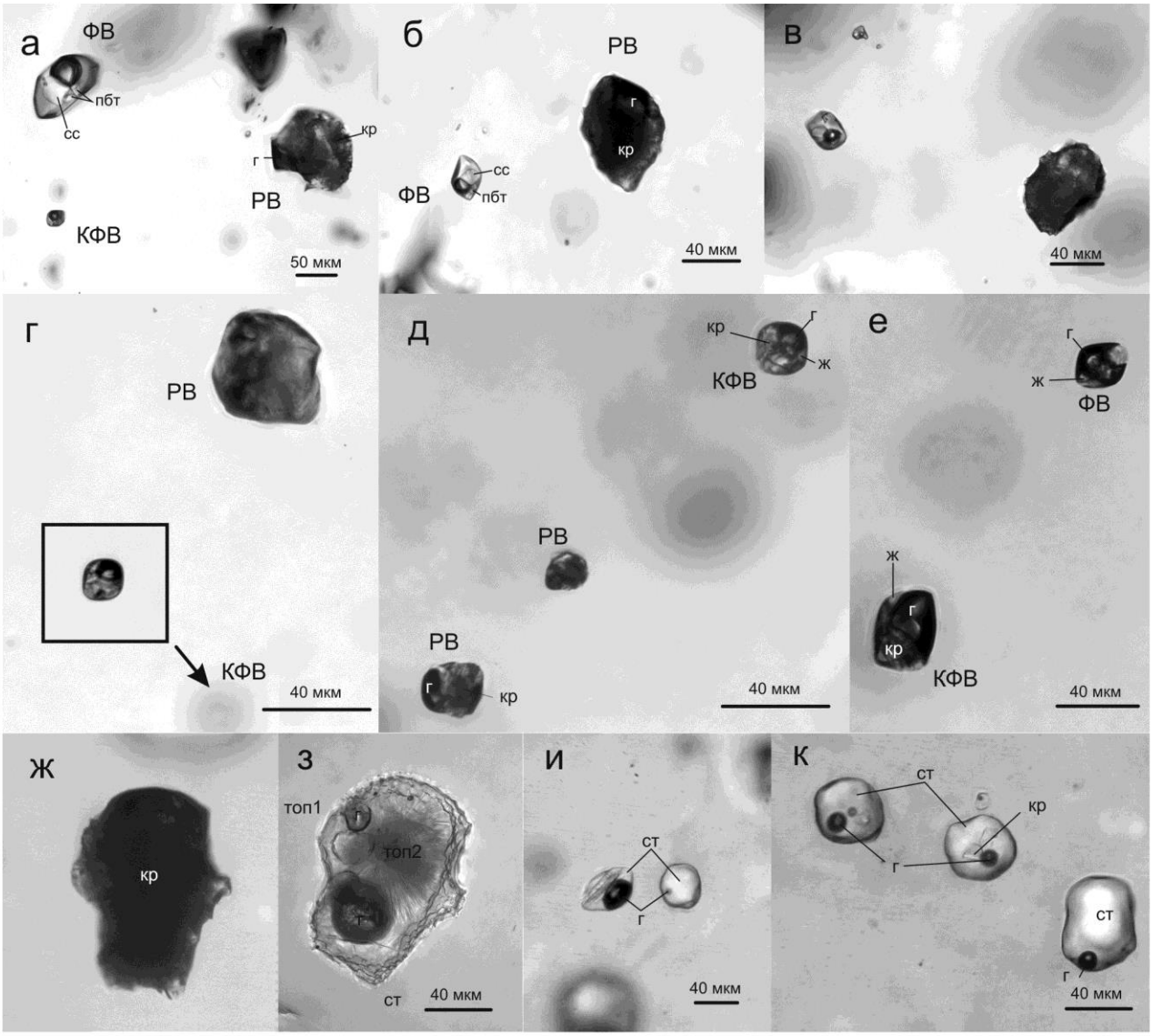


Рис. 4.18. Ассоциации непрогретых (а-е) и прогретых (з-к) расплавных (РВ) и флюидных включений (ФВ) в миароловом кварце жилы Вездаринская: а-в - расплавные включения, сингенетичные с включениям водных боратных рассолов, содержащих сассолин (сс) и щелочные пентабораты (пбт); г - первичное расплавное включение с сингенетичным кристаллофлюидным включением; д - е - вторичная ассоциация расплавных и кристаллофлюидных и флюидных включений; ж - з - расплавное включение до и после прогрева при 680 °С и 3 кбар (H_2O), включение после прогрева содержит недоплавленный (топ1) и новообразованный (топ2) топаз; и - к - зональные первичные включения, прогретые при 650 °С и 3 кбар (H_2O). г - газ, ж - водный раствор, сс - сассолин, пбт - щелочные пентабораты, кр - дочерние кристаллы, топ - топаз.

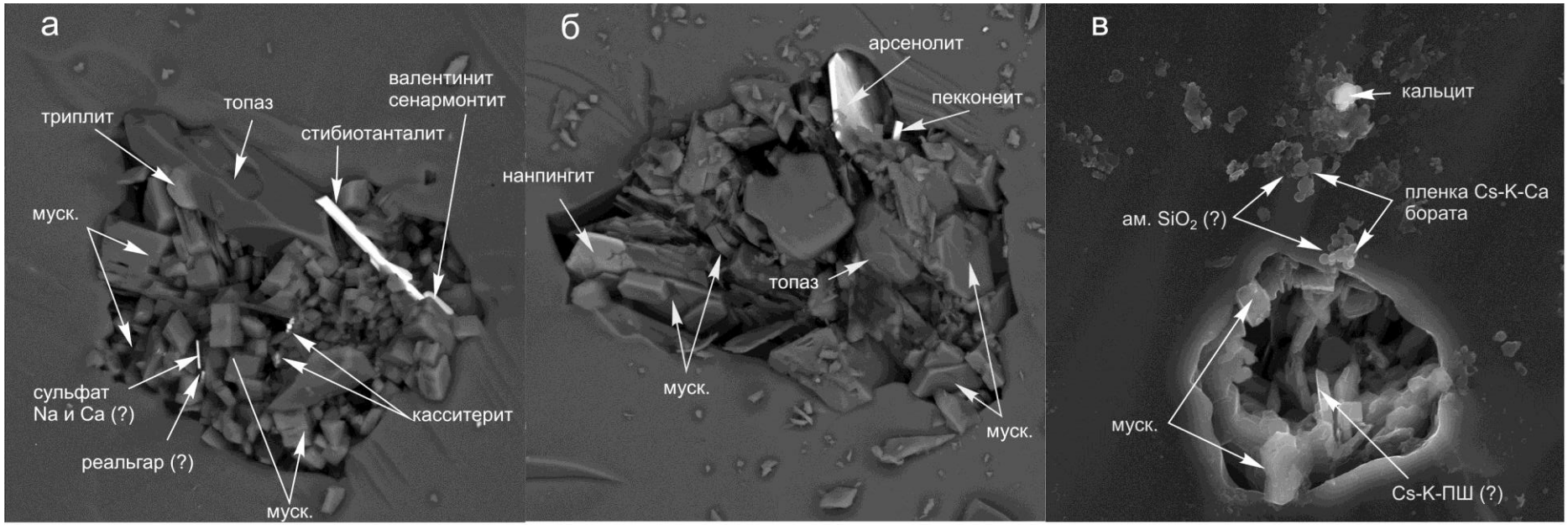


Рис 4.19. Состав агрегатов дочерних кристаллических фаз и сухих остатков флюидных обособлений вскрытых расплавных включений в миароловом кварце жилы Вездаринской: а-б - изображения в обратно-рассеянных электронах, в - изображение в отраженных электронах.

4.5.3.3. Результаты микротермометрических исследований

Образцы миаролового кварца жилы Вездаринской, содержащие РВ, были прогреты при 650 и 680 °С и давлении 3 кбар H_2O. Главной целью прогревов было получение закалочного стекла, пригодного для микроаналитических исследований. Прогрев приводит к переплавлению кристаллического агрегата (рис. 4.19ж-з). В некоторых особенно крупных включениях помимо стекла, флюидного обособления и недоплавленных фаз обнаружены игольчатые кристаллы, которые интерпретируются как новообразованные при закалке дочерние минералы. Их образование наблюдалось только в экспериментах при 680 °С.

Микроаналитическими методами было установлено, что среди недоплавленных фаз чаще всего встречается топаз (топ 1). Новообразованные дочерние минералы также представлены топазом (топ 2) (рис. 4.19з).

После прогрева и закалки при 650 °С в образцах обнаружены включения состоящие целиком из стекла или стекла с небольшим газовым пузырьком (рис. 4.19и-к). В некоторых включениях присутствуют мельчайшие недоплавленные кристаллы.

Прогрев включений при 680 °С не изменяет принципиально фазовые соотношения во включениях. Для крупных РВ, как отмечалось выше, характерно образование при закалке игольчатых кристаллов топаза. Общим для всех включений является корродирование стенок вакуолей (рис. 4.19з).

4.5.3.4. Составы закалочных стекол расплавных включений

Сопоставляя результаты микроаналитических исследований закалочных стекол РВ в миароловом кварце жилы Вездаринская (табл. 4.11), можно заметить много общего с приведенными выше в этой работе результатами по РВ из других жил Ю.-З. Памира и Центрального Забайкалья. Они также содержат меньшее, по сравнению с гранитами, количество SiO_2 и характеризуются высокой глиноземистостью. Содержания петрогенных щелочей также понижено по сравнению с типичными гранитами и составляет в сумме в среднем 3,8±0,8 мас.%. В составах исследованных включений K преобладает над Na. При этом содержания Na_2O даже с учетом коррекции его потери при микрозондовом анализе не превышают 1,5 мас.%. Стекла РВ жилы Вездаринской подобно стеклам РВ из других пегматитов, описываемых в данной работе, обладают высокими содержаниями редких щелочей Rb_2O (до 0,17 мас.%) и Cs_2O (0,2–3,6 мас.%). Содержание в стеклах Li сопоставимо с таковыми для стекол РВ жилы Лесхозовская и составляет в среднем около 30 ppm. Несмотря на

Таблица 4.11. Результаты анализов закалочных стекол расплавных включений в миароловом кварце жилы Вездаринской методами рентгеноспектрального анализа и ВИМС.

Обр	ПМР-552-2							
Вкл	1	2	3	4	5	6	7	8
Состав	gl+g	gl+cr+g	gl+cr+g	gl+cr+g	gl+cr+g	gl+g	gl+g	gl+cr+g
	мас. %							
SiO_2	65,29	64,78	61,35	63,56	63,54	68,18	69,61	67,16
TiO_2	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Al_2O_3	12,47	12,63	14,70	13,61	13,57	12,84	14,05	12,53
FeO	0,01	0,02	0,02	0,01	0,04	0,02	0,05	0,00
MnO	0,15	0,21	0,20	0,23	0,36	0,10	0,18	0,28
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	0,23	0,25	0,31	0,32	0,29	0,22	0,21	0,32
Na_2O	1,14	0,79	0,66	1,28	1,48*	1,36	1,51	0,75
K_2O	2,10	2,35	2,38	2,04	2,99	3,16	3,50	3,04
Rb_2O	0,14		0,16	0,13	0,17	0,09		0,14
Cs_2O	**3,05**	1,99	**3,64**	**2,41**	**1,18**	**1,50**	0,22	**0,90**
B_2O_3	**5,1**		**5,0**	**5,5**	**4,4**	**4,0**		**5,4**
P_2O_5	0,05	0,03	0,04	0,04	0,12	0,03	0,06	0,11
F	1,50	1,04	1,24	1,41	1,33	0,20	0,07	0,55
Cl	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01
H_2O	4,80		9,79	5,15	18,59	9,45		14,06
Total-F	95,46	83,69	99,00	95,10	107,51	101,11		105,02
	ppm							
Li	8,47		39,6	42,6	21,7	31,6		30,5
Be	195		121	317	134	139		604
Sr	1,51		3,00	3,57	1,44	1,56		1,38
Y	5,49		5,18	3,59	0,92	2,59		0,90
Zr	2,33		5,54	11,1	17,9	5,89		11,9
Nb	26,1		29,0	26,8	68,1	21,1		61,7
Ba	1,55		3,80	9,41	1,62	1,30		2,38
Hf	2,46		5,94	8,01	7,52	4,94		5,13
Ta	390		499	437	393	291		349
Th	5,68		6,97	9,74	9,50	5,61		10,4
U	7,46		9,23	9,34	12,0	5,82		10,4
La	3,04		2,70	2,73	1,65	1,85		1,36
Ce	3,09		3,16	2,81	1,86	1,98		1,65
Nd	1,20		1,00	0,80	0,49	0,56		0,36
Sm	0,38		0,52	0,43	0,33	0,23		0,30
Eu	0,01		0,03	0,04	0,03	0,01		0,02
Gd	0,23		0,49	0,18	0,05	0,17		0,09
Dy	0,63		0,71	0,48	0,14	0,34		0,14
Er	0,34		0,30	0,26	0,04	0,15		0,03
Yb	1,21		1,17	0,87	0,09	0,50		0,06
ASI	2,64		3,95	2,60	2,17	2,19		2,88
H_2O b/d	8,08		9,75	8,87	9,96	8,18		8,58

Примечание: нпо – ниже предела обнаружения; жирным шрифтом выделены значения, полученные методом ВИМС; * - с учетом потери натрия при рентгеноспектральном анализе.

относительно высокие концентрации редких щелочей, суммарное содержание оксидов щелочных элементов остается относительно низким и не превышает в среднем 8,9±0,8 мас.%.

Для стекол РВ в миароловом кварце жилы Вездаринская характерны высокие содержания таких флюсующих компонентов, как F и B. Концентрации фтора не превышают 1,5 мас.%, а в некоторых включениях снижаются до 0,2–0,6 мас.% и даже до предела обнаружения. Содержания B_2O_3 наоборот являются одними из самых высоких, зафиксированных в данной работе. В среднем они составляют 4,9±0,6 мас.%.

В целом стекла включений характеризуются пониженными концентрациями Cl и P. Однако есть примеры, где содержание P_2O_5 достигает 0,12 мас.%. Такие высокие концентрации согласуются с находками фосфатных дочерних кристаллов в РВ при комнатной температуре.

Содержания Fe и Mg подобно стеклам включений из других жил не превышают или незначительно превышают пределы обнаружения рентгеноспектрального метода. По сравнению с РВ в других исследованных в данной работе пегматитовых ассоциациях Центрального Забайкалья и Юго-западного Памира стекла РВ Вездаринской обогащены CaO (0,3±0,05 мас.%) и MnO (0,2±0,08 мас.%). Это также согласуется с находками Mn и Ca содержащих дочерних кристаллов в РВ при комнатной температуре.

По сравнению с другими пегматитами, представленными в данной работе, РВ в миароловом кварце жилы Вездаринской обогащены редкими металлами. Концентрации Li достигают 43 ppm, а Be – 600 ppm. Для включений в кварце Вездаринской зафиксированы самые высокие содержания Ta (до 500 ppm), в то время как концентрации Nb оказались даже ниже, чем в стеклах РВ расположенной по соседству жилы Лесхозовской. Следует отметить несколько повышенные концентрации Y и РЗЭ, а также Th и U. Концентрации Ba и Sr понижены и не превышают 9,4 и 3,6 ppm соответственно. Содержание Ba 9,4 ppm зафиксировано только в одном включении, в остальных в среднем концентрация Ba составляет 2,1 ppm (табл. 4.11).

Методом ВИМС в стеклах РВ жилы Вездаринской были зарегистрированы высокие концентрации H_2O (4,8–18,6 мас.%). Однако при содержаниях превышающих ~9 мас.% аналитические суммы резко превышают 100%. При более низких концентрациях, суммы становятся ниже 100%. Оценка содержания H_2O по недостатку суммы дало величины от 8,1 до 10,0 мас.% (табл. 4.11, H_2O b/d). Опираясь на эти данные, мы считаем, что истинные концентрации воды в стеклах составляют около 9 мас.%.

4.6. Расплавы редкометалльных гранитоидов на примере Li-F гранитоидов Sn-W месторождений Тигриного (Приморье) и Пиа Оак (Сев. Вьетнам)

Находка онгонитов и выделение Li-F гранитоидов в отдельный петрографический тип (Коваленко, Коваленко, 1976; Коваленко, 1977; Таусон, 1977) имели большое значение для развития петрологии и эволюции пегматитовых магм. Эта находка и работы по исследованию происхождения Li-F гранитоидов стали подтверждением существования особой магмы, кристаллизация которой при сохранении герметичности ее очага, может привести к образованию тел пегматитов с редкометалльной минерализацией. В настоящее время проявления Li-F редкометалльных гранитов известны в различных регионах мира (Коваленко, 1977; Christiansen et al., 1984; Charoy, 1986; Cuney et al., 1992; Breiter et al., 1999; Владимиров и др, 1998; Руб и др., 1998; Lukkari, 2002; Сырицо, 2002; Гоневчук и др., 2005; Владимиров и др., 2007; Chappel, Hine, 2006; Поцелуев и др., 2008; Владимиров и др., 2012; Алексеев, 2014 и др.), что позволяет их рассматривать как обычное явление. Они приурочены к периферийным зонам влияния мантийных плюмов и могут входить в состав крупных изверженных провинций (Ярмолюк, Кузьмин, 2012). Существуют также специфические высокофтористые кислые породы, с пониженными относительно Li-F гранитов содержаниями лития, но несущие редкометалльную Ta-Nb минерализацию (Летников, 2008; Летников, Левин, 2013) и щелочные редкометалльные гранитоиды (Коваленко, 1977).

Анализ публикаций дает основание считать, что редкометалльные Li-F граниты могут формировать собственные тела и встречаться в виде зон и изолированных тел в массивах нередкометалльных гранитов. В некотором приближении их очаги можно рассматривать как очаги пегматитовых магм, а параметры их кристаллизации и флюидный режим – как условия предшествующие формированию пегматитов. В данном разделе будут рассмотрены результаты исследования расплавных включений в кварце Li-F гранитоидов месторождений Тигриное (Приморье) и Пиа Оак (Северный Вьетнам). На основе их сопоставления с параметрами позднемагматической кристаллизации миароловых пегматитов, обогащенных редкими щелочами, F и B, можно будет более детально восстановить условия магматического этапа эволюции пегматитовых магм.

4.6.1. Результаты исследования расплавных включений в кварце протолитионит-мусковитовых лейкогранитов Sn месторождения Пиа Оак (Сев. Вьетнам)

Массив Пиа Оак расположен в провинции Као Банг в Северном Вьетнаме. Минералого-петрографические особенности и петрология пород массива детально рассмотрена в работе (Владимиров и др., 2012). Массив представляет собой пример развития редкометалльно-

гранитного очага, большая часть магматической кристаллизации которого протекала в закрытой системе (Владимиров и др., 2012). На поверхности массив обнажается на площади 50 км^2. Большая его часть сложена протолитионит-мусковитовыми гранит-лейкогранитами главной фазы. Поздние фазы внедрения представлены единичными дайками аплитов и пегматитов, локализованных в восточной части массива.

С гранитоидами Пиа Оак связан ряд мелких месторождений и рудопроявлений. В центральной части интрузива к контракционным трещинам кровли приурочена система грейзенов и тонких (< 5 мм) кварцевых жил, содержащих касситерит-вольфрамит-сульфидную минерализацию. Вдоль западного и восточного фланга известен ряд олововольфрамовых грейзеновых рудопроявлений. В северной части массива, вблизи поля развития карбонатных толщ, известно флюоритовое месторождение Као Шон. Крупнейшим рудным объектом района является касситерит-вольфрамитовая россыпь Тин Тук, расположенная к северу от массива в районе одноименного поселка.

Для целей данной работы были исследованы расплавные включения в кварце гранитов главной фазы (обр. v-08-19), фазы дополнительных интрузий (v-08-7) и грейзенизированного гранита (обр. v-08-12/5).

По данным (Владимиров и др. 2012) валовый химический состав гранит-лейкогранитов главной фазы отвечает унимодальной гранит-лейкогранитной ассоциации нормальной щелочности (NK/A=0.68-0.73) с преобладанием калия над натрием. Для пород характерна повышенная глиноземистость (A/CNK стабильно выше 1.2, достигая в отдельных пробах 1.46. Гранит-лейкограниты характеризуются низкими содержаниями кальция и магния, отношение FeO/(FeO+MgO) превышает 0.8, что указывает на их принадлежность к железистым гранитным разностям (Frost et al., 2001). Таким образом, по петрохимическому составу интрузивные гранит-лейкограниты массива Пиа Оак отвечают типичным высокоглиноземистым гранитам (Изох, 1965) или гранитам S-типа (Chappell, White, 1974).

Для пород массива Пиа Оак характерны повышенные концентрации литофильных элементов (Li, Rb, Cs, Be, Sn, W). Содержания фтора также превышают кларковые значения и достигают в отдельных пробах 0,55 мас.% при среднем значении 0,33 мас.%. Содержания Sr, Ba, элементов группы железа, а также Zr и Hf низкие. Концентрации редкоземельных элементов в гранит-лейкогранитах главной интрузивной фазы находятся на кларковом уровне. Спектры распределения РЗЭ – ассиметричные, с глубоким европиевым минимумом (Владимиров и др., 2012).

Результаты исследования мусковитсодержащих аплитов и пегматитов из района флюоритового месторождения Као Шон, представленные в работе (Владимиров и др., 2012), показывают, что их состав наследует особенности вещественного состава редкометалльных гранит-лейкогранитов главной интрузивной фазы. В них происходит дальнейшее повышение содержаний фтора (до 0,4 мас.%), уменьшение концентраций Sr, Ba, Zr. Вместе с тем значимого обогащения литофильными элементами (Li, Rb, Cs, Be) относительно пород главной интрузивной фазы не наблюдается. Содержания редкоземельных элементов и форма их спектров идентичны таковым в гранит-лейкогранитах.

Оловоносные грейзены из подкровельной части массива в сравнении с неизмененными гранитами обеднены кальцием и натрием (элементами, которые интенсивно выносятся в процессе грейзенизации), в меньшей степени магнием. Они сильно обогащены калием и железом (до 3 мас.% $\sum Fe_2O_3$) по сравнению с неизмененными гранитами главной интрузивной фазы, аплитами и пегматитами. Редкоэлементный состав характеризуется повышенными относительно гранит-лейкогранитов концентрациями F (более 0,5 мас.%), Li (до 1700 ppm), Rb (до 1200 ppm), Sn (более 300 ppm) и W (до 800 ppm). При этом содержания других элементов-примесей, не входящих в состав рудных и жильных минералов (Ta, Nb, Zr, Hf, U и Th), находятся на уровне, близком к таковому для пород главной интрузивной фазы (Владимиров и др., 2012). Суммарные содержания редкоземельных элементов существенно ниже, чем в гранит-лейкогранитах главной интрузивной фазы, однако форма спектров распределения РЗЭ остаётся прежней (Владимиров и др., 2012).

Флюорит-полевошпатовые метасоматиты месторождения Као Шон имеют аномально высокие содержания Be (более 300 ppm) и F (Владимиров и др.. 2012). Содержания остальных литофильных элементов, включая редкие щелочи, Nb, Ta, Sn, W, находятся ниже уровня гранит-лейкогранитов главной интрузивной фазы массива. По мнению авторов работы (Владимиров и др., 2012) флюоритовое месторождение Као Шон и его окрестности представляют собой специфический участок. Только в его пределах развиты жильные разности резко обогащенные летучими и флюсующими компонентами. Вероятно, в этой части камеры происходило концентрирование этих компонентов, что способствовало образованию пегматитов и развитию посткристаллизационного метасоматоза. На основании полученных геохимических данных А. Г. Владимиров с соавторами (2012) делают вывод, что гранит-лейкограниты Пиа Оак являются типичными представителями редкометалльно-плюмазитовых гранитов, эволюция родоначальной магмы которых не сопровождалась значительным накоплением типоморфных редких элементов (Li, Rb, Cs) в остаточных расплавах (аплиты,

пегматиты), а связанные с ними грейзены и метасоматиты являются главными концентраторами флюидных и рудных компонентов.

4.6.1.1. Характеристика ассоциаций расплавных и флюидных включений

Кварц исследованных гранитов содержит обильные вторичные и первичные флюидные (ФВ) и расплавные (РВ) включения. В кварце всех разновидностей пород массива были установлены ассоциации сингенетичных флюидных и расплавных включений. Главным критерием, определяющим сингенетичность исследуемых ФВ и РВ, было их совместное нахождение в одних и тех же группах (рис. 4.20а-б). Пространственная приуроченность ФВ к кристаллическим включениям первично-магматических минералов (слюд и полевых шпатов) позволила отнести их к стадии кристаллизации из силикатного расплава.

При комнатной температуре РВ содержат агрегат кристаллических фаз и флюидное обособление. Часто во флюидном обособлении хорошо различим округлый газовый пузырек (рис. 4.20в). Это позволяет заключить, что при комнатной температуре оно содержит газовую и жидкую фазы. РВ, как правило, являются либо одиночными и не имеют однозначной приуроченности к залеченным трещинам, либо принадлежат азональным группам. Редко РВ располагаются по зонам роста. Исходя из вышеизложенного, можно заключить, что изученные РВ являются первичными. Часто во внешних зонах роста кристаллов кварца, обогащенных кристаллическими включениями мусковита, РВ содержат ксеногенные кристаллы мусковита. В кварце гранитов фазы дополнительных интрузий (v-08-7) некоторые РВ окружены серией радиально расходящихся от них трещин, заполненных ФВ (рис. 4.20г). Такие взаимоотношения указывают на декрипитацию РВ в глубинных условиях, сопровождающуюся потерей летучих компонентов.

При комнатной температуре включения магматического флюида содержат жидкий водный раствор и газовую фазу (рис. 4.20д). Для первичных флюидных включений характерно различное объемное соотношение газ/жидкость. Исследования методом рамановской спектроскопии не показали в газовой фазе этих включений значимых количеств CO_2, CH_4, N_2 и H_2S.

4.6.1.2. Микротермометрия и состав расплавных и флюидных включений в кварце лейкогранитов

Микротермометрические исследования флюидных включений показали, что их замороженные растворы начинают плавиться в диапазоне температур от -12 до -20 °С. Высокие температуры плавления льда, который является последней плавящейся фазой (-1…-5 °С), указывают на

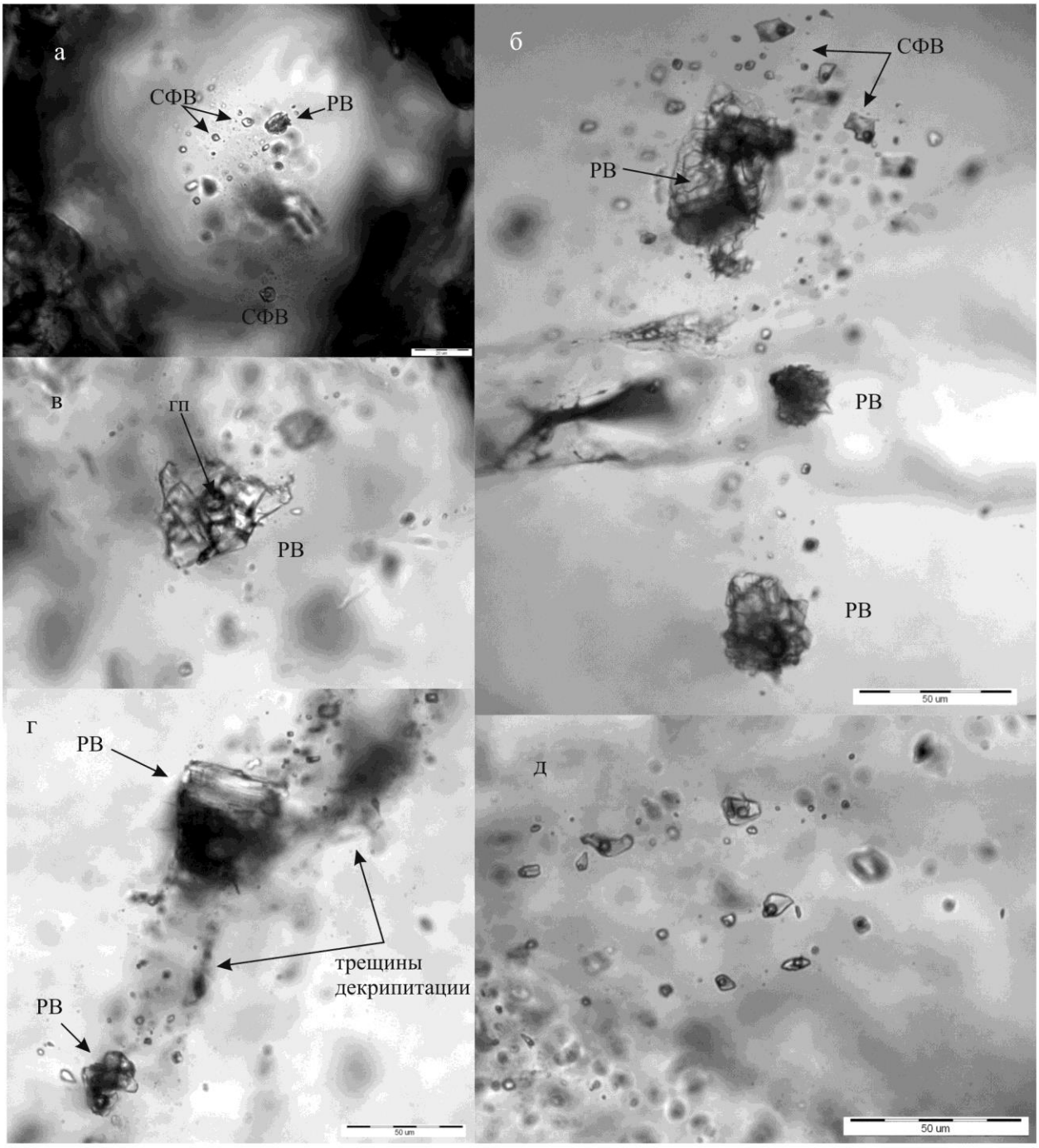


Рис. 4.20. Расплавные и флюидные включения в кварце гранит-лейкогранитов массива Пиа Оак. а – первичные расплавные (РВ) и сингенетичные флюидные включения (СФВ) в кварце v-08-13-2, б – расплавные (РВ) и сингенетичные им флюидные (СФВ) включения v-08-13-1, в – раскристаллизованное расплавное включение (РВ) с округлым газовым пузырьком (гп) в кварце из гранитов главной фазы v-08-11-2, г – раскристаллизованные расплавные включения (РВ) в кварце гранитов главной фазы v-08-7, окруженные трещинами с флюидными включениями, образовавшимися в результате природной декрипитации, д – двухфазные включения магматогенного флюида в кварце v-08-13-1.

относительно низкие концентрации растворенных солей. Гомогенизация флюидных включений происходит в жидкую фазу в широком температурном диапазоне от 115 до 280 °С, который отражает вариации объемных соотношений газовой и жидкой фаз во включениях. Такие вариации предполагают изменения плотности магматогенного флюида в процессе кристаллизации магмы.

Микротермометрические исследования РВ в кварце гранитов массива Пиа Оак проводились путем их прогрева в автоклаве под давлением H_2O и D_2O. Попытки прогрева РВ при атмосферном давлении привели к декрипитации даже самых мелких из них при температурах, которые были ниже температур плавления агрегата дочерних фаз. Прогрев проводили при температурах 600, 620, 635 и 650 °С, давлении 2 кбар в течение 2 суток. Для прогрева использовались фрагменты пластинок, отполированные с двух сторон и содержащие расплавные включения, а также зерна кварца из протолочек тех же самых образцов.

Мелкие (менее 10 мкм) гомогенные расплавные включения наблюдаются во вкрапленниках кварца после закалки автоклава при температурах 600 и 635 °С. При 650 °С становятся гомогенными более крупные включения. Проанализированные закалочные стекла имеют весьма необычный состав (табл. 4.12). Аналогично стеклам РВ из пегматитов они характеризуются низкими содержаниями SiO_2 (61,0–67,3 мас.%) и крайне низкими значениями аналитических сумм. Для всех проанализированных включений характерен существенно натровый состав стекла: Na_2O/K_2O в среднем 1,8; высокие суммарные содержания петрогенных щелочей: Na_2O+K_2O в среднем 8,44 мас.%. A/CNK равен в среднем 1,2. Помимо перечисленных компонентов закалочные стекла включений содержат в среднем 0,53 мас.% FeO, 0,14 мас.% P_2O_5 и 0,28 мас.% F. В некоторых включениях были зафиксированы повышенные содержания MgO (до 0,24 мас.%), Rb_2O (до 0,09 мас.%) и Cs_2O (до 0,32 мас.%).

Исследования методом ВИМС показали, что закалочные стекла прогретых РВ обогащены Ta (до 7,87 ppm) и Nb (до 65,8 ppm). Суммарное содержание РЗЭ не превышает 8 ppm. При относительно высоком содержании фосфора в стеклах расплавных включений содержится очень мало CaO (≤0.1 мас.%).

Сопоставляя результаты исследования РВ с валовыми составами пород, приведенными в (Владимиров и др., 2012) можно заметить, что включения резко отличаются от магматических пород массива Пиа Оак пониженным содержанием SiO_2, существенно натровым составом, низким содержанием РЗЭ и существенно более высокими концентрациями Rb и Cs. В то же время содержание фтора в них находится в пределах, характерных для всех гранит-

Таблица 4.12. Составы закалочных стекол расплавных включений в кварце массива Пиа Оак (С. Вьетнам).

обр	v-08-7			v-08-19-1			v-08-12-5	
фаз сост	ст+г	ст+кр	ст	ст	ст	ст+кр	ст+кр	
Данные рентгеноспектрального микроанализа, мас. %								
SiO_2	60,98	63,12	65,38	65,69	67,08	62,31	63,95	66,79
TiO_2	0,08	0,18	0,04	0,12	0,07	0,06	0,10	0,08
Al_2O_3	15,64	14,51	13,18	13,37	12,56	14,25	15,16	14,75
FeO	0,29	1,14	0,20	0,63	0,19	0,22	1,32	0,61
MgO	нпо	0,19	нпо	0,23	нпо	0,02	0,24	0,15
MnO	0,04	0,06	0,04	0,14	0,05	0,06	0,09	0,04
CaO	0,11	0,04	0,05	0,02	нпо	0,13	0,01	0,02
Na_2O	7,25	5,13	4,70	4,89	3,81	5,27	6,60	6,39
K_2O	2,53	4,31	2,92	3,87	3,46	2,56	2,65	2,39
Rb_2O	нпо	нпо	0,035*	0,078*	0,09*	0,085*	нпо	0,047*
Cs_2O	нпо	нпо	0,047*	0,063*	0,32*	0,086*	нпо	0,007*
P_2O_5	0,18	0,01	0,28	0,20	0,17	0,14	0,06	0,09
F	0,07	0,35	0,26	0,19	0,13	0,86	0,31	0,26
Сумма	86,40	88,52	86,72	88,92	87,92	85,50	89,84	90,88
Данные вторично-ионной масс-спектрометрии, ppm								
Ba			4,55	19,0	8,74	20,4		30,3
Sr			1,63	3,29	2,59	3,53		2,36
Ta			1,95	0,79	0,28	7,31		7,87
Nb			7,10	14,0	6,32	65,8		44,4
Zr			3,64	1,04	0,75	6,34		1,11
Hf			0,20	0,29	0,07	1,05		0,18
Y			0,26	0,58	0,13	2,53		0,15
Th			0,25	2,53	0,08	1,15		1,01
? РЗЭ			1,40	8,83	1,35	6,07		1,06
100-Сумма	13,60	11,48	13,28	11,08	12,08	14,50	10,16	9,12
ASI	1,1	1,1	1,2	1,1	1,3	1,2	1,1	1,1
Na_2O/K_2O	2,9	1,2	1,6	1,3	1,1	2,1	2,5	2,7

Примечание: во включениях в кварце из гранитов главной фазы были также определены (ppm) Li - 4,24 – 6.85; Be – 33; B – 115.

лейкогранитов массива Пиа Оак. Резкий недостаток аналитической суммы обусловлен, по-видимому, высокими концентрациями воды.

Основываясь на приведенных данных, можно заключить, что составы изученных РВ не отражают исходный состав, а представляют остаточные расплавы гранитой магмы, сформировавшей массив Пиа Оак. Наиболее примечательным является тот факт, что

обогащение остаточного расплава редкими элементами (Rb, Cs Ta и Nb) не отражается на валовом составе пород. Это может свидетельствовать о перераспределении этих компонентов не между расплавом и кристаллическими фазами, а между расплавом и магматогенным флюидом, циркулирующим в поровом и трещинном пространстве внутри и вокруг массива.

Учитывая составы расплавных включений, их температуры гомогенизации, которые оказались близки к температурам солидуса водонасыщенного гаплогранитного расплава, следует рассматривать их как температуры солидуса лейкогранитной магмы массива Пиа Оак. Наличие включений магматогенного флюида, сингенетичных РВ и микровключений первично-магматических минералов позволяет сделать заключение о том, что кристаллизация лейкогранитной магмы массива Пиа Оак на поздних стадиях образования гранитов главной фазы и лейкогранитов фазы дополнительных интрузий протекала в водонасыщенных условиях. Иными словами, при температурах близких к солидусу (600-635 C) в системе присутствовали водонасыщенный силикатный расплав и водный флюид.

4.6.2. Результаты исследования расплавных включений в кварце Li-F гранитов Sn-W месторождения Тигриное (Приморье)

Месторождение Тигриное (Руб и др., 1998, Гоневчук и др., 2005) расположено в Центральном Сихотэ-Алине (Приморье). Здесь, к месту сопряжения Центрально-Сихотэ-Алинского и Тигринского разломов, приурочены мелкие интрузии биотитсодержащих гранит-порфиров Большого штока, и среднезернистых, иногда порфировидных, протолитионит-циннвальдитовых гранитов – Малого, относящихся к первой и второй фазам внедрения редкометалльно-гранитной магмы соответственно. Бурением в составе Малого штока вскрыто тело порфировидных циннвальдитовых гранитов, интерпретируемое как третья фаза. К этим телам приурочены обширные зоны грейзенизации, жильных штокверков и рудные брекчии, входящие в состав крупного олово-вольфрамового месторождения. В составе Малого штока установлены также мелкие тела пегматитов (штокшайдеров), развитые как на контактах магматических пород разных фаз, так и вдоль их контактов с ороговикованными вмещающими осадочными породами и грейзеновыми телами внутри самих гранитов. Результаты исследования включений в магматических и гидротермальных образованиях месторождения были изложены (Пахомова и др., 1992, Крылова и др., 2012), однако информация об особенностях составов магматических расплавов и параметрах сосуществующей с ними флюидной фазы остается отрывочной.

4.6.2.1. Характеристика ассоциаций расплавных и флюидных включений

Порфировые вкрапленники кварца в гранит-порфирах Большого и порфировидных гранитах Малого штоков содержат многочисленные расплавные и флюидные включения. Расплавные включения расположены группами или поодиночке (рис. 4.21а-в). Размеры их невелики, но довольно часто достигают 20 мкм. Помимо агрегата дочерних кристаллических фаз включения содержат флюидное обособление, о чём свидетельствует наличие газовой фазы видимой в большинстве из них. На рис. 4.21а видна группа включений, среди которых есть одно с отчетливо различимой флюидной фазой (врезка рис. 4.21а). В некоторых из включений газовый пузырек имеет округлые или изометричные очертания (рис. 4.21а и в), что свидетельствует о наличии в них жидкой фазы.

Присутствующие в кварце гранитов флюидные включения в большинстве своем имеют вторичную природу. На рис 4.21б видно, что серия таких включений, сопутствующих расплавному (отмечены стрелкой), приурочена к залеченной трещине. Включения, которые можно было бы с уверенностью считать сингенетичными расплавным, во вкрапленниках гранит-порфиров и порфировидных гранитов не обнаружены.

В отличие от гранитов, в кварце пегматитов наряду с первичными расплавными включениями удалось обнаружить включения флюида, которые можно с уверенностью считать магматическими. Расплавные включения часто окружены залеченными трещинами, отходящими радиально и заполненными флюидными включениями (рис. 4.21г). На рис. 4.21д изображено первичное двухфазовое газово-жидкое включение, расположенное вблизи расплавного. Такие включения можно однозначно рассматривать как сингенетичные. На рис. 4.21е изображено газово-жидкое включение, комбинированное с кристаллами - узниками топаза. В нем также присутствует агрегат кристаллов мусковита, который вероятнее всего является дочерним. В этом же вкрапленнике обнаружены первичные расплавные включения, что позволяет считать магматическими как топаз, так и захваченную с ним флюидную фазу.

4.6.2.2. Результаты термометрических экспериментов

Для получения информации о составе расплавов были проведены эксперименты по прогреву зерен кварца из гранитов и пегматитов в автоклаве заполненном тяжелой водой в диапазоне температур 750-550 °С при давлении 1 кбар.

Гомогенные включения в кварце как гранитов, так и пегматитов обнаруживались после закалки при 550 °С. Главным образом, это мелкие включения, размер которых не превышает 5-10 мкм. При 650 °С наличие многочисленных мелких гомогенных включений становится

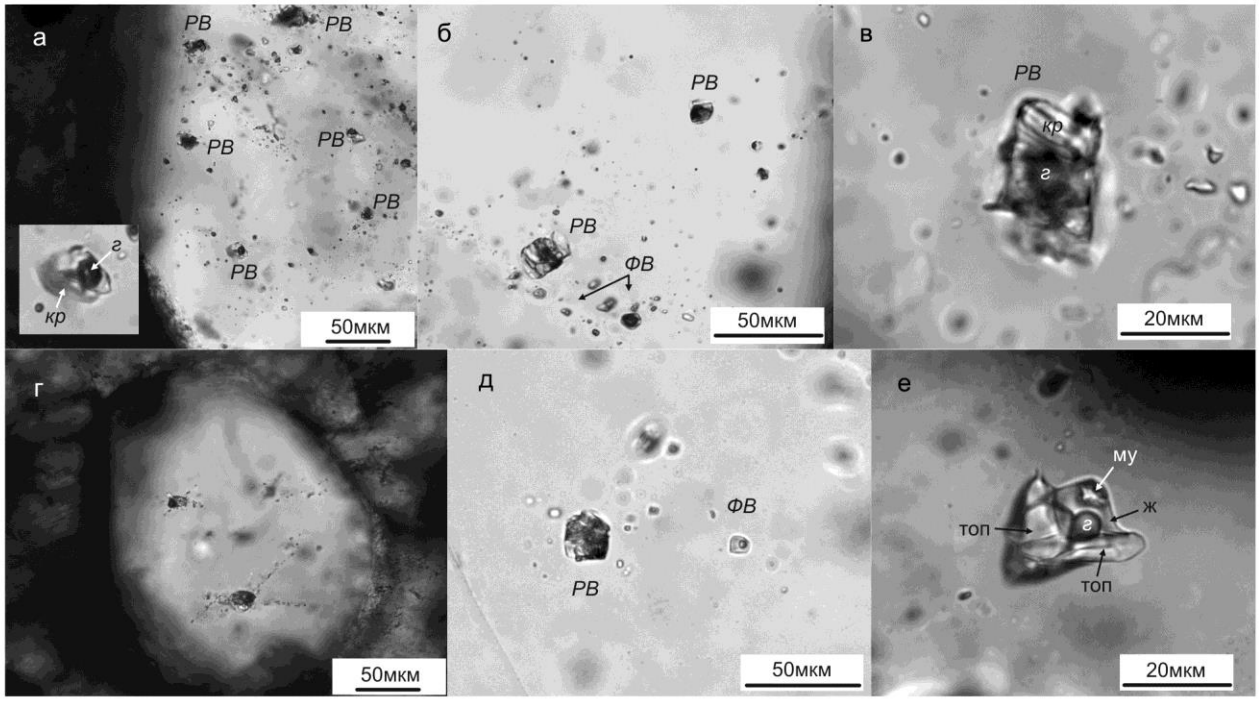


Рис. 4.21. Расплавные и флюидные включения в кварце редкометалльных гранитов и пегматоидных обособлений месторождения Тигриное: а-в – включения в кварце Большого (а-б) и Малого (в) штоков; г-е – включения в кварце пегматоидных обособлений (штокшайдеров): декрипитированные расплавные включения (г), сингенетичные расплавное (РВ) и флюидное (ФВ) включения (д), комбинированное флюидное (газ+жидкость) включение с захваченными кристаллами топаза (топ) и, вероятно, дочерними кристаллами мусковита (му).

нормой. В большинстве образцов после таких прогревов практически все нормальные включения содержат либо фазу гомогенного стекла, либо стекло и очень маленький газовый пузырек. Эти данные не позволяют с достаточной точностью установить температуры кристаллизации расплава, но можно определенно заключить, что образование гранитов и пегматитов происходило при температурах ~ 550–600 °С. После закалки при температурах 700-750 °С включения практически всех размеров содержат либо гомогенное стекло, либо стекло и маленький газовый пузырек. Одинаковое поведение включений в кварце гранитов и пегматитов при нагревании может указывать на идентичность их материнских расплавов.

4.6.2.3. Составы закалочных стекол расплавных включений

Усредненные составы стекол наиболее представительных прогретых расплавных включений в кварце гранитов и пегматитов показаны в табл. 4.13. Стекла включений высокоглиноземистые (A/CNK ~1,2) и характеризуются несколько пониженными по сравнению с самими породами содержаниями SiO_2. Исключение представляет включение из кварца пегматита АГ-380, стекло которого имеет субщелочной состав с A/CNK около 0,95. По содержанию щелочей это включение близко к границе пород нормального и субщелочного рядов.

Стекла включений в кварце гранитов второй фазы и пегматитов имеют высокое содержание фтора, повышенное Rb_2O, H_2O и низкое хлора. Присутствие воды в составе включений достоверно установлено рамановской спектроскопией (рис. 4.22а). Интенсивность линии рамановского спектра около 3450 $см^{-1}$ позволяет предполагать значительное содержание воды в захваченном расплаве. Анализ одного из включений в кварце методом LA-ICP-MS показал, что стекла включений в кварце пегматитов содержат около 400 ppm Li и 350 ppm B. Концентрации других редких и рассеянных элементов не превышают 100 ppm. Это позволяет считать, что недостаток суммы электронно-микрозондового анализа стекол обусловлен содержанием воды, которое можно оценить около 4–10 мас.%.

Включения магматического флюида гомогенизируются в жидкую фазу. Существенно газовые среди этих включений отсутствуют. Газовая фаза включений и флюидных обособлений расплавных включений содержит значительное количество метана без значимых концентраций углекислоты и других газов, что подтверждается данными рамановской спектроскопии (рис. 4.22б).

Таблица 4.13. Средние составы гранитов и пегматитов месторождения Тигриное и закаленных стекол расплавных включений в их кварце (мас. %).

Компоненты	Граниты, 1 фаза			Граниты, 2 фаза			Пегматит, обр. АГ-483			Пегматит, обр. АГ-380		Пегматит‡
	Порода (10)	Стекло (9)	Стд. откл.	Порода (16)	Стекло (3)	Стд. откл.	Порода	Стекло (6)	Стд. откл.	Порода	Стекло (1)	Порода (2)
SiO_2	75,74	70,23	1,5	75,73	72,29	3,5	67,26	68,43	3,2	65,91	70,92	69,46
Al_2O_3	13,34	12,90	1,1	13,18	13,18	1,9	15,40	12,58	1,6	15,40	12,83	16,40
FeO‡	0,73	0,56	0,2	0,75	0,04	0,0	2,28	0,10	0,1	2,58	0,09	0,22
MgO	0,13	0,00	0,0	0,10	0,00	0,0	0,06	0,01	0,0	0,03	0,00	0,09
CaO	0,48	0,24	0,1	0,45	0,04	0,0	0,16	0,04	0,0	0,23	0,05	0,54
MnO	0,01	0,04	0,0	0,03	0,03	0,0	0,08	0,04	0,0	0,07	0,07	0,25
Na_2O	4,00	3,83	0,5	4,13	5,02	1,3	3,41	4,58	1,1	3,51	5,87	2,80
K_2O	4,98	3,67	0,4	4,52	2,52	0,8	7,13	2,58	0,7	8,05	3,41	9,48
Rb_2O	0,05	нпо	-	0,13	0,23	0,0	0,20	0,20	0,1	0,20	0,25	-
Cs_2O	-	нпо	-	-	нпо	-	-	0,06	0,1	-	0,07	-
F	0,53	1,14	0,2	0,55	2,27	0,6	-	1,58	1,1	-	1,10	0,497
Cl	-	0,09	0,0	-	-	-	-	0,04	0,0	-	0,03	-
Сумма (-F)		92,70			95,63			90,26			94,49	99,65
H_2O*		7,3			4,4			9,7			5,5	

Примечание: В скобках указано количество анализов; среднее – среднее арифметическое значение; стд. откл. – стандартное отклонение для стекла ‡ - железо общее, * - содержание воды, оцененное по недостатку суммы. По данным химических анализов содержание воды не превышает 0,2 %. ‡ - среднее по двум анализам пегматитов из гранитов 2 фазы. Составы гранитов 1 и 2 фаз по [2]. Анализы образцов АГ-483 и АГ-380 выполнены методом РСФА (ИГЕМ РАН, г. Москва); анализы стекол - методом рентгеноспектрального анализа (ИГМ СО РАН, Новосибирск) на микрозонде JEOL JXA-8100 при токе зонда 10 нА пучком, расфокусированным до 5 мкм.

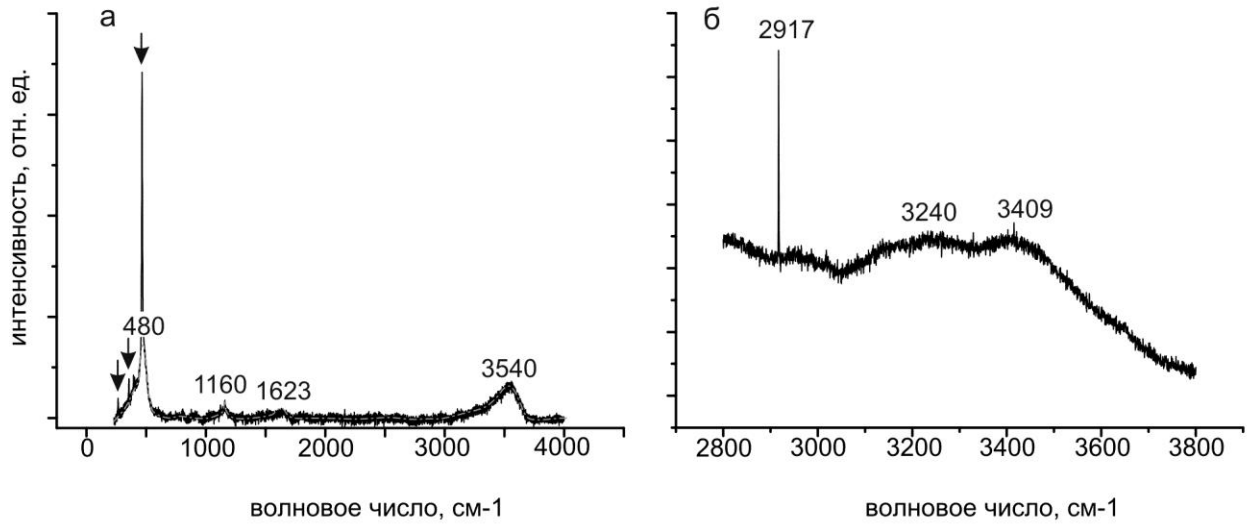


Рис. 4.22. Рамановские спектры расплавных включений: а – спектр закалочного стекла расплавного включения в кварце, где серой штрихпунктирной линией на фоне основного спектра показана составляющая, отвечающая силикатному стеклу, с широкой линией около 480 $см^{-1}$ (колебания O-Si-O), слабой – при 1600 $см^{-1}$ и широкой асимметричной линией около 3550 $см^{-1}$ (колебания O-H); б – спектр флюидного обособления комбинированного включения, изображенного на рис. 4.21е, с узкой линией метана (2917 $см^{-1}$) и широкой линией жидкой воды (3240 и 3409 $см^{-1}$).

4.6.2.4. Составы исходных расплавов и флюидный режим образования Li-F гранитов и пегматитов месторождения Тигриное (Приморье)

Используя полученные результаты, мы можем оценить составы расплавов, формировавших минеральные ассоциации гранит-порфиров, гранитов и пегматитов.

На диаграмме (рис. 4.23) соотношения нормативных альбита, ортоклаза и кварца, которая часто используется для классификации редкометалльных гранитов, составы исследованных нами магматических пород занимают положение, близкое к гаплогранитному минимуму. При этом граниты второй и третьей фаз смещаются относительно минимума в сторону альбитовой вершины, образуя типичную последовательность, отвечающую тренду дифференциации высокофтористых гранитных магм (Коваленко, 1977).

Составы стекол расплавных включений в кварце гранитов мало отличаются от составов пород. Это означает, что кварц является ранней фазой, захватывавшей расплавы, не претерпевшие значительной дифференциации. Однако присутствие включений с более низкими концентрациями SiO_2 и высокими содержаниями F предполагает, что некоторые из них сингенетичны более дифференцированным расплавам.

Составы стекол включений в кварце пегматитов попадают в область составов включений в гранитах и близки к валовому составу гранитов ранних фаз внедрения. Установленное для многих из них увеличение содержаний Rb и F, по сравнению с гранитными, также свидетельствует о более глубокой дифференциации материнского расплава. В отличие от гранитов, составы стекол включений в кварце пегматитов резко отличаются от их валового состава: последние смещены в сторону ортоклазовой вершины диаграммы. Это предполагает, что в формировании пегматитов помимо магматической дифференциации значительную роль играло перераспределение щелочей за счет процессов привноса и выноса вещества.

Наличие включений магматического флюида и флюидных обособлений в расплавных включениях показывает, что магматическая кристаллизация протекала при высоком флюидном давлении. В некоторых случаях повышенное флюидное давление в вакуолях привело к декрипитации при остывании магматической породы. Редкость включений магматического флюида в кварце гранитов является признаком того, что их кристаллизация происходила при

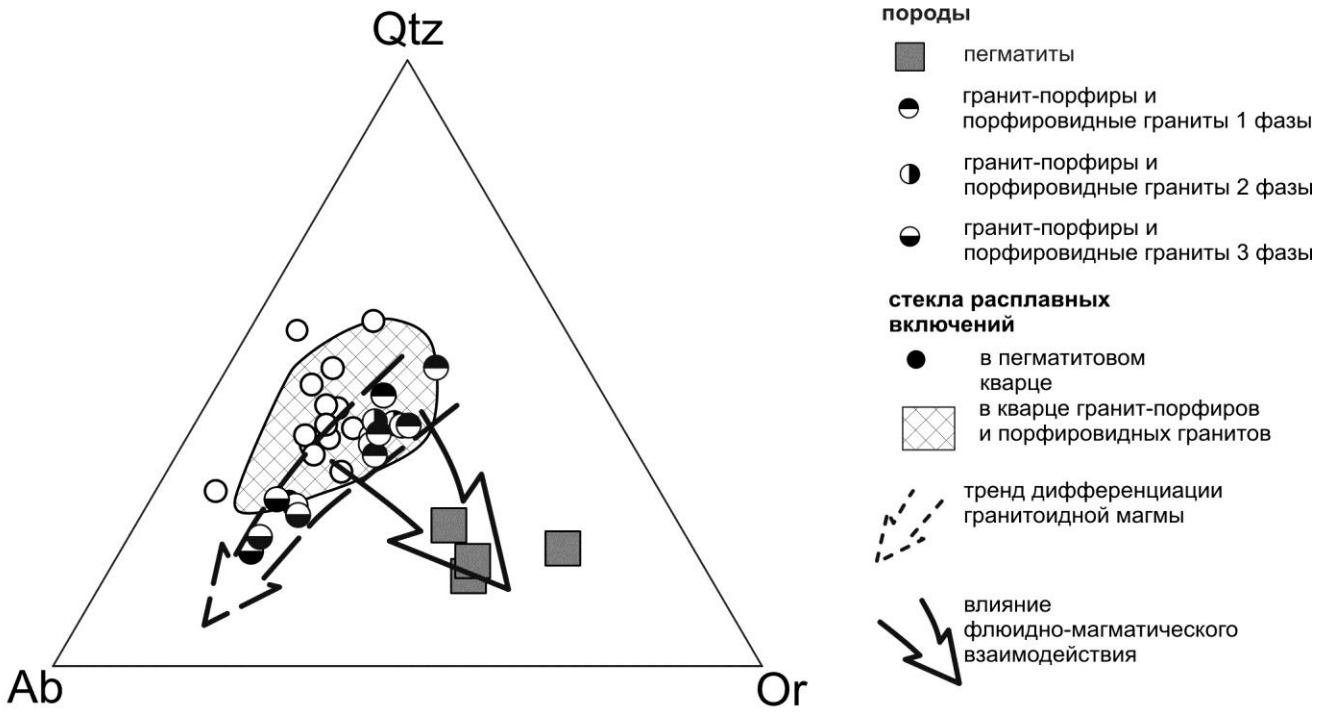


Рис. 4.23. Эволюция составов редкометалльных расплавов при образовании гранитов и пегматитов месторождения Тигриное в пересчете на нормативные кварц (Qz), альбит (Ab) и ортоклаз (Or). Валовые составы пород по (Руб и др., 1998, Гоневчук и др., 2005).

условиях, близких к насыщению водой, хотя количество свободной флюидной фазы было, вероятно, невелико. Напротив, обилие сингенетичных флюидных и расплавных включений в кварце пегматитов предполагает, что в отдельных участках очага расплав сосуществовал со значительным количеством флюидной фазы. Опираясь на спектры флюидных обособлений расплавных включений, можно заключить, что этот флюид имел метаново-водный состав. Такие условия с наибольшей вероятностью реализовывались в зоне контакта гранитоидов с вмещающими терригенными породами и между собой. Можно утверждать, что резкое обогащение валового состава пегматитов калием, по сравнению с гранитами ранних фаз и составами стекол расплавных включений (см. рис. 4.23), на фоне сохранности первичных пегматитовых структур и включений материнского расплава в кварце, связано не с постмагматическим метасоматозом, а с флюидно-магматическим взаимодействием.

Значительные количества метана и других углеводородных газов были зафиксированы во включениях в минералах щелочных магматических пород и во вкрапленниках оливина в базальтах и породах мантийного происхождения (Konnerup-Madsen et al., 1985; Бакуменко и др., 1999; Liu, Fei, 2005). В то же время метан не является типичным флюидным компонентом, отделяющимся при дегазации гранитной магмы, и ранее не был установлен в составе

расплавных и сингенетичных с ними флюидных включений. Исследования газовых эманаций и термальных источников в областях активной тектоники и вулканизма показывают, что в их составе часто присутствует около 1,5 объемных%, CH_4 (Mazzini et al., 2011). В определении природы метана в этом случае предлагается два варианта: эманации мантийных газов и флюид, образующийся при метаморфизме толщ, богатых органическим веществом (Mazzini et al., 2011).

Заметные концентрации метана характерны для флюидных включений в кварце жильных тел с W-Mo и Sn-W минерализацией (Бортников и др., 2005), где он ассоциирует с углекислотой и водой. Метан является индикатором восстановительных условий, которые способствуют осаждению молибденита и переносу олова водными растворами. Н. С. Бортников с соавторами показали (Бортников и др., 2005), что кварц жил молибденового этапа формирования Sn-W-Mo месторождений содержит преимущественно метаново-водные растворы, в то время как в кварце жил оловянного этапа присутствуют включения, где водные растворы помимо метана содержат значительную долю углекислоты. Имеющиеся в литературе данные о газовом составе рудообразующего флюида месторождения Тигриное (Родионов и др., 1984, Пахомова и др., 1992, Крылова и др., 2012) позволяют в общих чертах рассматривать процесс постмагматического рудообразования, но недостаточны для того, чтобы охарактеризовать флюидный режим и определить соотношение основных газовых компонентов (воды, углекислоты и метана) на магматическом этапе.

Совокупность геологических, петрологических и полученных нами термобарогеохимических данных позволяет предположить три сценария образования флюида магматического этапа развития рудно-магматической системы месторождения Тигриное.

Первый сценарий предполагает, что богатый метаном водный флюид мог образоваться при метаморфизме углеродсодержащих пород Журавлевского турбидитового террейна в области генерации гранитной магмы.

Близкий первому по механизму, второй сценарий предполагает образование метаново-водного флюида при контактовом метаморфизме пород, вмещающих Li-F граниты Большого и Малого штоков, при условии, что они содержали углеродистое вещество. Флюиды, возникшие в результате действия этого сценария, могли оказывать влияние только на маломощную приконтактовую зону интрузивов ранних фаз внедрения, что не согласуется с данными нашего исследования.

Третий сценарий предполагает, что образование магматического очага (или очагов) и его последующая эволюция, на определенном этапе которой образовались редкометалльные литий-

фтористые гранитоиды месторождения Тигриное, происходило при участии флюида мантийного происхождения, в котором основными летучими компонентами были вода и метан. Фильтрующийся в зоне глубинного разлома через магматический очаг, «мантийный» флюид (сквозьмагматический флюид по Д. С. Коржинскому (Коржинский, 1968)) смешивался с водой, выделявшейся из гранитной магмы при ее кристаллизации. В пользу такого сценария свидетельствует локализация месторождения на сопряжении разломов, разделяющих разнородные террейны, и по своей природе пересекающие литосферную мантию. Признаком значительного участия мантийного вещества в формировании магматических образований месторождения является присутствие в рудном поле штока монцонитов, становление которого предшествовало образованию редкометалльных гранитов, а также послегранитных даек пикритовых базальтов.

Проведенные исследования позволяют сделать заключение о том, что образование гранитов и пегматитов на месторождении Тигриное связано с эволюцией обогащенной фтором и редкими щелочами редкометалльной магмы. Пегматиты можно рассматривать как результат кристаллизации сравнительно небольших участков очага этой магмы, содержащих большое количество метаново-водной флюидной фазы. Наличие этой фазы, имеющей, вероятно, сложную «корово-мантийную» природу могло обеспечить перераспределение калия и изменение состава расплава, формировавшего пегматиты, а также активно участвовать в процессах транспорта и отложения Sn, W и Mo в гидротермальных жилах месторождения.

4.7. Заключение к главе 4

Составы и эволюция поздних порций гранитных и пегматитовых расплавов

Составы поздних порций глубокодифференцированных гранитных и пегматитовых магм представляют особый интерес как для решения проблем петрологии водосодержащих кислых магм, так и при реконструкции процессов рудообразования. Согласно моделям, основывающимся на экспериментах в системе силикат–вода, поздние расплавы пегматитов и гранитов являются продуктами глубокой кристаллизационной дифференциации гранитной магмы, достигшей насыщения летучими компонентами (Ферсман, 1940, 1960; Jahns, Burnham, 1969). Эти результаты хорошо согласуются с некоторыми ранними данными по расплавным включениям в кварце внутригранитных хрусталеносных и топаз-берилловых миароловых пегматитов (Косухин и др., 1984; Коваленко и др., 1996). Интересной особенностью этих работ является то, что в них приводятся данные по включениям силикатных расплавов, содержащихся в миароловом кварце, что позволяет авторам считать, что формирование миарол происходит

еще на магматическом этапе кристаллизации пегматитов. В более позднем исследовании (Перетяжко, 2010) однако показано, что такие крупные образования, как минерализованные полости гранитных пегматитов, не могли образоваться путем выделения и коалесценции пузырьков водного флюида в пегматитовом расплаве, а являются результатом разделения магматического расплава на водную и силикатную фазы еще в очагах вызревания пегматитовой магмы.

Накопление экспериментальных данных и сопоставление их со структурно-текстурными особенностями миароловых пегматитов привели к появлению моделей, в которых обособление флюидной фазы не рассматривается как ключевой фактор, определяющий особенности формирования кристаллических агрегатов. В этих моделях предполагается, что магматический расплав, в котором увеличивается содержание летучих и флюсующих компонентов, постепенно трансформируется в крайне низковязкий пегматитовый расплав. В этом расплаве достигаются высокие степени пересыщения, что в сочетании с низкой вязкостью способствует быстрому росту небольшого количества крупных индивидов (Jahns, 1953; London, 2005, 2009; Nabelek et al., 2010). В цитируемых работах, однако, не дается оценок составов этих расплавов, но делается акцент на том, что они обогащены флюсующими элементами, такими как F, B и др. Тезис о постепенной трансформации силикатного расплава в богатый флюсующими и летучими компонентами флюидизированный расплав, который отвечает за кристаллизацию всех пегматитовых минералов противоречит представлениям, сформулированным ранее на основании фазовой диаграммы силикат-вода. В то же время он согласуется с результатами экспериментов (Татл, 1961), в которых показана возможность такой трансформации на примере расплавов щелочных полевых шпатов.

Другим развитием концепции флюидизированного пегматитового расплава является цикл работ Р. Томаса. Опираясь на результаты определения составов закаленных стекол расплавных включений в минералах различных комплексов миароловых пегматитов с разнообразной минерализацией, он сделал заключение, что пегматитообразующая среда состоит из трех подвижных сред: водного флюида и двух расплавов. Один из них – водосодержащий силикатный расплав (тип А), а второй – флюидизированный водно-солевой расплав (тип В) (Thomas et al., 2000; 2012). Причиной возникновения этих расплавов авторы считают явления жидкостной несмесимости (ликвации), которые характерны при относительно низких температурах для систем силикат–вода, осложненных примесями фторидов и карбонатов щелочных металлов (Глюк, Труфанова, 1977; Veksler, Thomas, 2002; Veksler et al., 2002 и др.). Несмотря на то, что в экспериментах действительно происходило разделение на силикатный и

солевой расплавы, при исследовании включений Р. Томас с соавторами опираются, главным образом, на содержание H_2O и SiO_2 (например, Thomas et al., 2006) в расплавных включениях. В силу того, что не всегда удается достичь полной гомогенизации включений, авторы применяют расчет по волюмометрическим соотношениям стекловатой и водной фаз во включении после закалки термометрического эксперимента. На наш взгляд этот подход не всегда оправдан, так как, как было показано выше, в большинстве случаев во включениях может оказаться гетерогенная смесь водного флюида и силикатного расплава. Однако анализируя результаты исследований, опубликованные в работах (Thomas et al., 2000, 2003, 2005, 2006, 2012), можно заключить, что в некоторых случаях действительно включения содержат сложные водно-силикатно-солевые жидкости, происхождение которых следует объяснять силикатно-солевой ликвацией водонасыщенных пегматитовых расплавов.

Здесь следует еще раз отметить, что в приведенных публикациях, также как и в данной работе, исследованию подвергались наиболее поздние порции расплавов, захваченных в виде включений в кварце миарол и вмещающих их кварц-полевошпатовых или слюдистых комплексов. Их составы и свойства не отвечают исходным пегматитообразующим расплавам, а представляют наиболее поздние порции силикатных жидкостей в пегматитовых системах. Объемная доля этих жидкостей может быть ничтожно малой по сравнению с другими минералообразующими средами, например, водным флюидом.

Таким образом, имеющиеся на сегодняшний день представления об эволюции пегматитовых магм предполагают существование необычных силикатных жидкостей, резко обогащенных водой и флюсующими компонентами. Природа этих жидкостей и состав остаются предметом дискуссии.

4.7.1. Позднемагматическая эволюция редкометалльно-гранитных расплавов

Обычно с массивами редкометалльных Li-F гранитов крупные проявления пегматитов не связаны, но в самих массивах присутствуют краевые пегматиты (штокшайдеры), пегматитовые шлиры и мелкие жилы (например, Владимиров и др., 2012; Смирнов и др., 2014). Исследования включений в минералах гранитов подтверждает, что их кристаллизация происходила в водонасыщенных условиях. В таком случае возникает вопрос, что отличает условия кристаллизации миароловых гранитных пегматитов и Li-F гранитов, и почему в одних случаях возникают пегматитовые структуры, а в других нет. В данной ситуации мы не рассматриваем пегматиты, причиной образования которых является автометаморфическая перекристаллизация кварца и полевого шпата под воздействием выделившегося из магмы флюида.

Экспериментальные исследования в рамках гаплогранитной (Кв+Аб+Ор) системы с добавлением воды и фтора показали, что по мере кристаллизации расплава и образования безводных кварца и полевых шпатов идет накопление в расплаве воды. Это приводит к росту ее парциального давления и увеличению растворимости в расплаве Na. В результате точки составов смещаются в сторону альбитовой вершины гаплогранитного треугольника (рис. 4.24) – так называемый «альбитовый тренд» (Huang, Willey, 1975; Коваленко, 1977). Добавление фтора

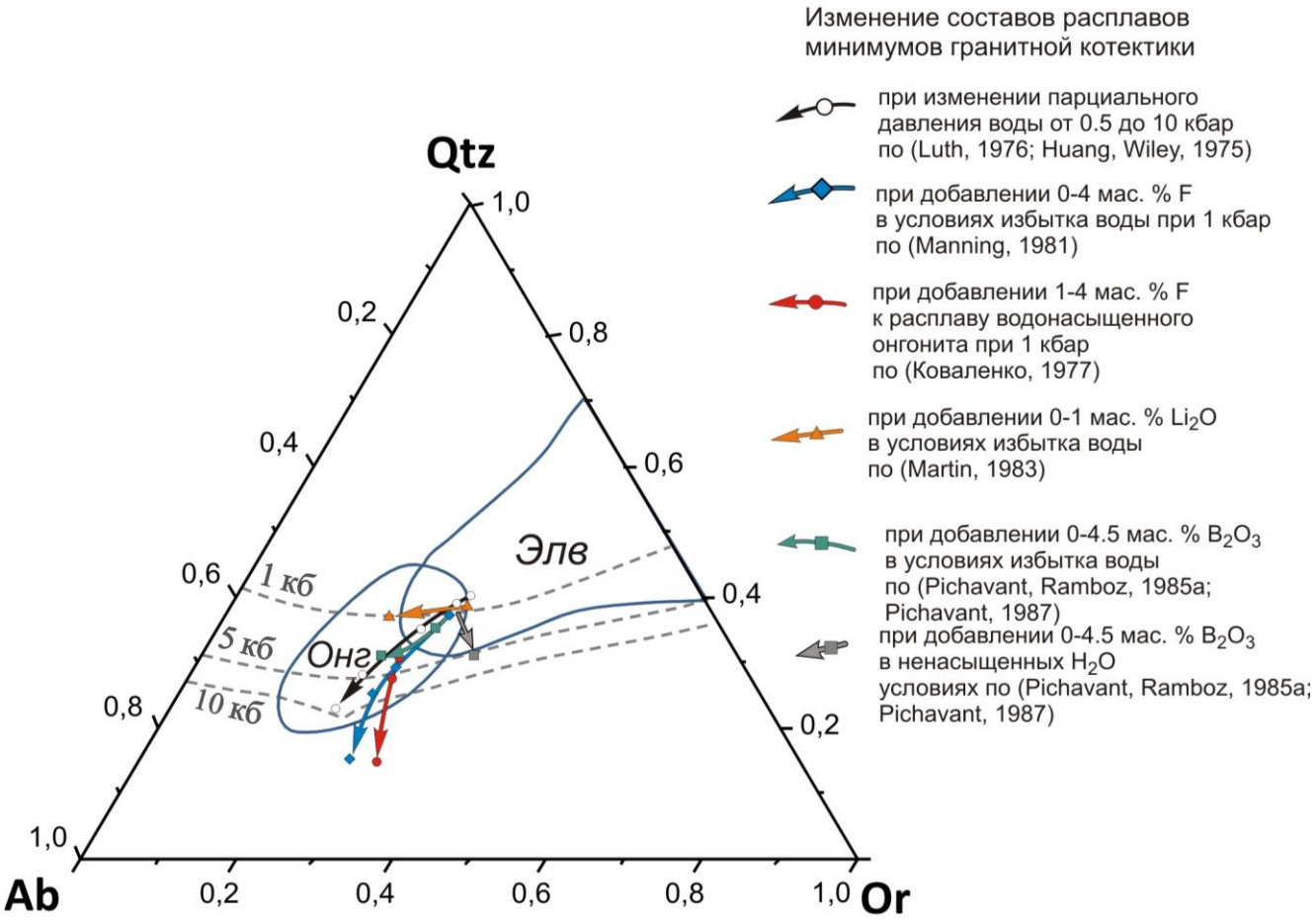


Рис. 4.24. Эволюция составов водонасыщенных гранитных расплавов с увеличением давления воды и добавлением фтора. Котектики водонасыщенного гаплогранитного расплава по (Huang, Wiley, 1975). Онг - поле составов онгонитов, Элв - поле составов эльванов по (Антипин и др., 2002).

и бора в присутствии воды приводит к аналогичному эффекту, но при существенно меньших давлениях (Manning, 1981; Pichavant, Ramboz, 1985a; Pichavant, 1987). Исследований влияния Li на ликвидусные фазовые соотношения в системе гранит–вода очень мало. Можно предположить, что добавление этого элемента приводит к смещению составов не в сторону альбитовой вершины, а в направлении стороны Ab–Qu (Martin, 1983). Добавление фтора к составу богатого редкими щелочами гранита, также смещает составы расплавов в сторону

полевошпатовой стороны треугольника Qu-Ab-Or (Коваленко, 1977), но направление уже не так определенно в сторону альбитовой вершины (рис. 4.24). На этом же рисунке видно, что составы онгонитов – субвулканических аналогов редкометалльных Li-F гранитов, группируются вблизи этого направления эволюции составов водонасыщенных расплавов. Другая группа субвулканических аналогов Li-F гранитов – калиевые аналоги онгонитов, которые в некоторых работах именуются эльванами, образует поле, примыкающее к стороне Or-Qu, и не соответствует общей тенденции альбитового тренда.

Составы расплавных включений в минералах Li-F гранитов (рис. 4.25а) дают достаточно большой разброс, но, тем не менее, поле этих составов тяготеет к полю онгонитов. На примере гранитов и пегматитов месторождения Тигриное было показано, что составы РВ по главным компонентам близки к валовым составам самих пород, что позволяет их рассматривать как аппроксимацию составов исходных расплавов. Само поле точек составов расплавов, не смотря на достаточно большой разброс, вытянуто в направлении альбитовой вершины треугольника, соответствуя тем самым альбитовому тренду дифференциации гранитных магм. Содержания воды, оцененные из недостатка суммы для расплавов Тигриного, не выходят за рамки типичных для водонасыщенных гранитных расплавов 7–9 мас.%. Нетрудно заметить, что исходные расплавы гранитов Тигриного массива являются высокофтористыми и обогащены редкими металлами (табл. 4.13).

Аналогичной тенденции следуют составы расплавных включений в кварце мусковит-протолитионитовых лейкогранитов и гранитов массива Пиа Оак. Следует отметить, однако, что точки составов включений из этого массива образуют существенно более длинный тренд. В случае этого массива составы РВ отличаются от валовых составов пород более высоким содержанием Na (Владимиров и др., 2012), но при этом образуют с ними единый тренд (Smirnov et al., 2012b). Таким образом, РВ в кварце массива Пиа Оак не соответствуют исходным расплавам, а представляют собой порции остаточного (межзернового) расплава, вероятнее всего, отвечающим пегматитовой стадии эволюции магмы. Составы некоторых включений выходят за пределы поля составов онгонитов, отличаясь крайне высокими содержаниями нормативного альбита. Анализируя данные табл. 4.12 можно заметить, что расплавы, которые характеризуются изученными включениями, содержали достаточно много воды ~11–12 мас.%, что близко к содержанию воды в водно-силикатных жидкостях, полученных в экспериментах с кварцевой и гранитной шихтой (см. главу 3). Из этого следует, что в ходе эволюции водосодержащего гранитного расплава на поздних стадиях могут возникнуть водно-силикатные жидкости, представляющие собой переходное состояние между

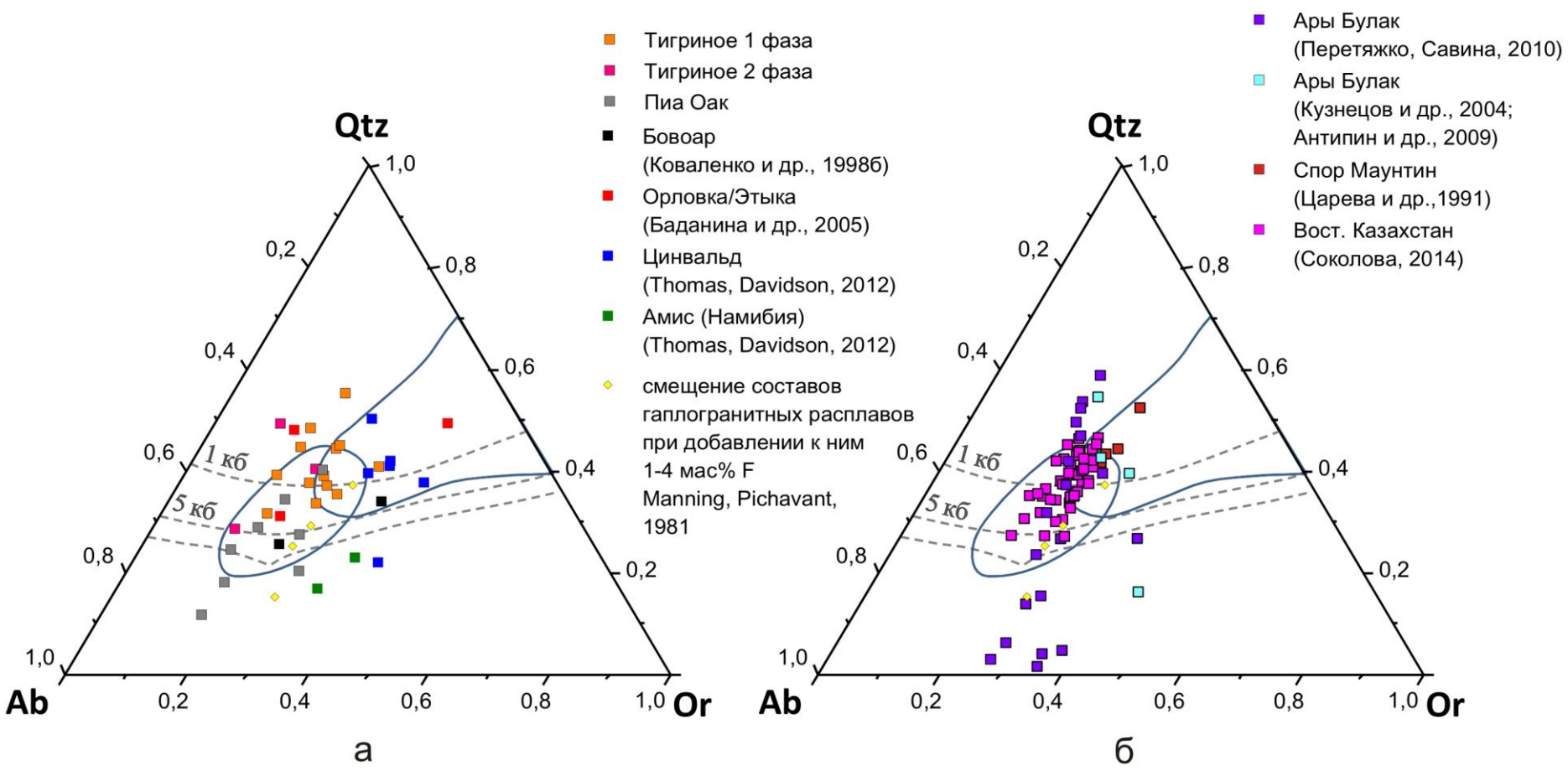


Рис. 4.25. Составы расплавов редкометалльных Li-F гранитов (а) и онгонитов (б) по результатам исследований расплавных включений.

силикатным расплавом и водным раствором силикатов, имеющее коллоидную природу, как это было продемонстрировано в (Томас и др., 2014).

Сопоставляя результаты исследований РВ в гранитах Тигриного массива и массива Пиа Оак, можно считать, что РВ массива Пиа Оак представляют собой более продвинутый вариант дифференциации редкометалльно-гранитной магмы, чем РВ гранитов Тигриного месторождения. Однако здесь следует заметить, что поздние расплавы массива Пиа Оак содержат меньше редких металлов и фтора, что не характерно для глубоко дифференцированных водонасыщенных гранитных расплавов. В работе (Владимиров и др., 2012) отмечается, что обеднение расплавов Li и F связано с обособлением водного флюида, вынесшего эти элементы в эндоконтактовую зону массива и сформировавшего грейзеновые тела. Это подтверждается анализом зонального строения слюд гранитов, которые, в отличие от слюд типичных редкометалльно-гранитных парагенезисов, характеризуются обеднением Li и F от ранних зон роста к поздним.

В целом описанные тенденции видны и в других исследованиях расплавных включений в минералах редкометалльно-гранитных парагенезисов (Коваленко и др., 1998б; Баданина и др., 2003;Thomas, Davidson, 2012). Однако обращает на себя внимание широкий разброс значений. Подобная особенность данных по составам расплавных включений была рассмотрена в работе (Reyf et al., 2000). Наиболее вероятной причиной разброса являются различные методики, применяемые различными исследователями. Так, например, не все анализы в публикациях приводятся с поправкой на потерю Na при микрозондовом исследовании водосодержащих стекол включений. Некоторые анализы представляют собой комбинации различных методов или являются расчетными, а не измеренными непосредственно (некоторые работы Р. Томаса). В связи с этим в данной работе опубликованные данные рассматриваются только с позиции общих тенденций. Без количественных оценок.

Несмотря на широкие разбросы, мы можем утверждать, что в пределах очагов становления редкометалльно-гранитных магм эволюция расплавов происходит в рамках альбитового тренда, что соответствует экспериментальным исследованиям. По-видимому, насыщение водой достигается на поздних стадиях эволюции расплавов и флюидная фаза может быть либо распределена в интерстициальном пространстве, либо удалена за пределы магматической камеры.

Сказанное в полной мере относится и к материнским расплавам онгонитов. Здесь оговоримся, что под онгонитами в данной работе понимаются как обогащенные К, так и Na породы. Термин «эльван» в применении к К разновидностям не используется. На рис. 4.25б

видно, что составы расплавных включений во вкрапленниках онгонитов также проявляют тенденцию изменения составов в сторону полевошпатовой стороны треугольника Qu-Ab-Or. Составы некоторых точек для массива Ары-Булак по данным (Перетяжко, Савина, 2010) имеют высокощелочной характер. Исследование составов нормальных прогретых расплавных включений, с применением описанных в начале этой главы методик, однако, таких составов не выявило, и точки легли в район минимумов гранитной котектики (см. Перетяжко неопубл. на рис. 4.25б). Аналогичный результат был получен при исследовании с соблюдением описанных в данной работе принципов анализа большого количества включений во вкрапленниках онгонитов Чечекского дайкового пояса в Восточном Казахстане (Соколова, 2014).

Суммируя данные по эволюции расплавов гранитных массивов и онгонитов, можно подчеркнуть, что она придерживается типичного альбитового тренда и, по-видимому, в некоторых случаях осложняется в ходе обособления водной флюидной фазы. В то же время обособление водной флюидной фазы не приводит к значительному обеднению остаточного расплава водой. Скорее даже к обогащению ею на фоне обеднения некоторыми редкими литофильными элементами и флюсующими компонентами, такими как фтор, хлор и им подобные. Онгонитовые расплавы, вероятно, наиболее близки по составу к исходным расплавам редкометалльных Li-F гранитоидов, не испытавших потерь значительного количества водного флюида. Появление составов тяготеющих к полевошпатовой стороне треугольника Qu-Ab-Or для Ары-Булакского массива, помимо вероятного влияния особенностей аналитических исследований, можно связать с проявлениями ликвации высокофтористых магм (Перетяжко, Савина, 2010).

4.7.2. Эволюция пегматитовых расплавов

Принимая во внимание теоретические концепции, изложенные в главе 1 данной работы, опирающиеся на фазовые преобразования в системе силикат-вода, следует ожидать, что собственно силикатные жидкости не могут участвовать в минералообразовании комплексов, имеющих блоковую структуру, и парагенезисов миарол.

Приведенные в этой главе описания ассоциаций флюидных и расплавных включений в различных петроструктурных комплексах гранитных пегматитов, обогащенных B, F и редкими щелочами, однако, показывают, что включения раскристаллизованных силикатных жидкостей встречаются в кварце всех комплексов, включая миароловый кварц. Подобные явления отмечались и ранее (Косухин и др., 1984; Бакуменко, Коноваленко, 1988) и регулярно

наблюдаются в настоящее время (Thomas et al., 2000; Audetat, Pettke, 2003; Peretyazhko et al., 2004; Kamenetsky et al., 2004; Zajacz et al., 2008; Thomas et al., 2012; Смирнов и др., 2003).

Характер изменения фазового состава пегматитообразующей среды по мере перехода от одного комплекса к другому можно проследить, анализируя составы ассоциаций флюидных и расплавных включений в кварце пегматитов жилы Октябрьская. Включения водных флюидов, сингенетичные с расплавными, встречаются к кварце графического комплекса в эндоконтактовых зонах жилы, подтверждая гетерогенность пегматитообразующей среды на ранних стадиях формирования крупных тел перемещенных пегматитов в соответствии с моделью, предложенной в (Перетяжко, 2010). Наличие сингенетичных РВ и ФВ в кварце из олигоклазового пегматита, окружающего миаролу, и в корневых частях кристаллов кварца из друзового комплекса, свидетельствует о том, что образование минералов этих комплексов также происходило гетерогенной среде. Аналогично ранним комплексам она состояла из силикатной жидкости и водного флюида, и их соотношение в ходе процесса постепенно менялось в пользу последнего. Завершение магматической кристаллизации и переход к гидротермальному этапу фиксируется по исчезновению РВ из ассоциаций с ФВ в средних и поздних зонах роста кристаллов миаролового кварца. Судя по результатам гомогенизации РВ, кристаллизация остаточного расплава протекала в интервале от не менее 615 ^{o}C до 550-500 °C. Исследование последовательных петроструктурных комплексов жилы Лесхозовской на Ю.-З. Памире показало, что ранние зоны кристаллов миаролового кварца также образовывались в гетерогенной среде силикатная жидкость – водный флюид. Тот факт, что в большинстве миароловых кристаллов из этой жилы расплавные включения обнаружены не были, позволяет заключить, что количество силикатной жидкости по мере кристаллизации миароловых парагенезисов либо было незначительным, либо также как и в миаролах Малханских пегматитов уменьшалось.

Экспериментальные данные и термодинамические расчеты PVTX-свойств борнокислых растворов (Перетяжко, Загорский, 2002) позволяют оценить флюидное давление в ходе кристаллизации содержимого РВ. Из расчетов следует, что для РВ с одновременно захваченным расплавом и флюидом снижение температуры в ликвидус-солидусном интервале 615-550 ^{o}C могло привести к росту внутривакуольного давления на величину ΔP около 1,5 кбар за счет выделения части растворенного в расплаве флюида. Значение ΔP еще более возрастет, если учитывать в расчетах вероятную потерю стеклом некоторого количества раствора сразу после закаливания расплава. По аналогии с РВ, раскристаллизация остаточных богатых бором и водой расплавов также должна приводить к росту флюидного давления в миароле. При этом

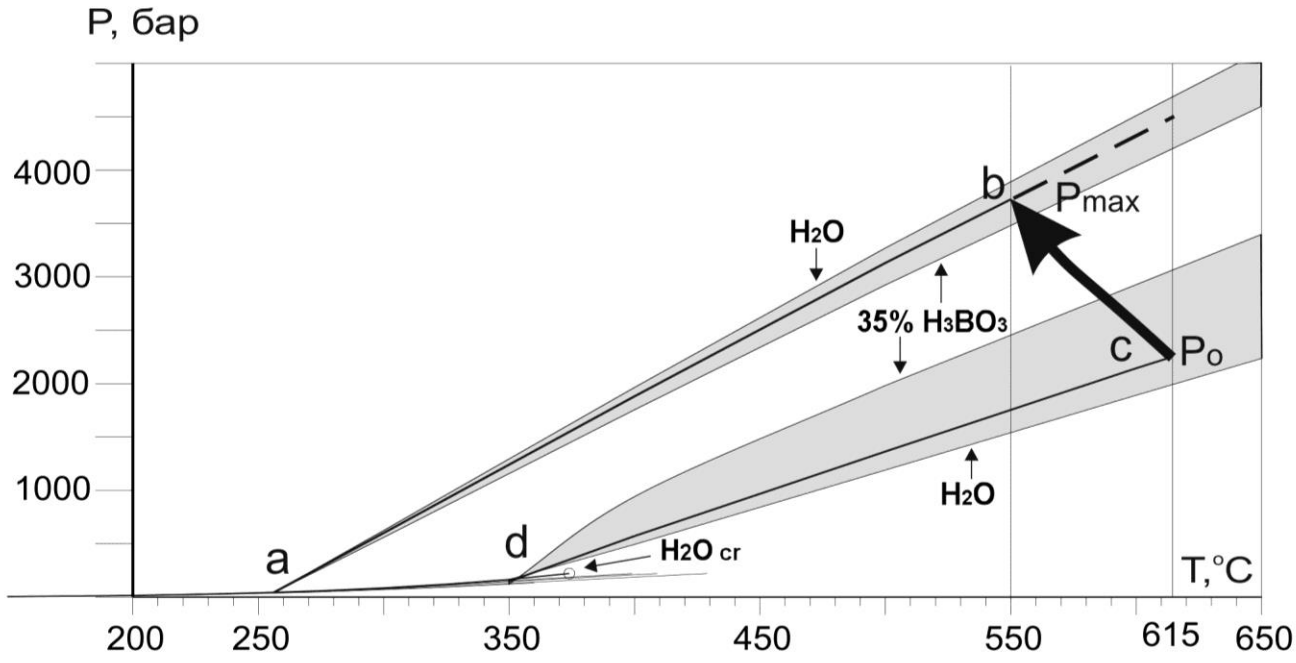


Рис. 4.26. Характер изменения давления при кристаллизации водонасыщенного силикатного расплава в присутствии водно-борнокислого флюида на примере расплавного включения в кварце жилы Октябрьской (Малханское поле, Ц. Забайкалье) по (Peretyazhko et al., 2004b). Серым цветом выделен диапазон изохор для водных растворов борной кислоты с концентрацией от 0 до 35 мас. % (Перетяжко, Загорский, 2002): ab - изохора водного раствора до плавления кристаллических фаз, cd - изохора водного раствора во флюидном обособлении после полного переплавления кристаллических фаз.

величина ΔP будет зависеть от соотношения объемов флюида и остаточного расплава, а также от количества выделяющейся из него воды (рис. 4.26). Ориентируясь на результаты исследования составов флюидных включений, которые сингенетичны расплавным, можно оценить давление минералообразования, которое для минералов миаролы жилы Октябрьской Малханского поля (Забайкалье) могло составлять 2,5–4,8 кбар (Peretyazhko et al., 2004b), а для кварца двуполевошпатового пегматита жилы Лесхозовской – 2,2–3,8 кбар (Sazontova et al., 2003).

Подводя итог сказанному выше, следует заключить, что поздние стадии кристаллизации силикатных жидкостей в пегматитах распространяются не только на кварц-полевошпатовые комплексы с графической и пегматоидными структурами, но и на минералы блоковых комплексов, а также миарол и околомиароловых комплексов. Из этого следует, что кристаллизация всех минеральных парагенезисов протекает в гетерогенной среде, состоящей из силикатной жидкости и водного флюида. Учитывая данные по составам флюидных включений, приведенные в главе 2 данной работы, следует также добавить, что на ранних стадиях эволюции пегматитов возможно присутствие не только водного, но и углекислотного флюидов,

а также флюида смешанного H_2O-CO_2 состава. По-видимому, доля углекислоты на поздних стадиях процесса уменьшается.

Трудно определить на этапе кристаллизации каких минералов силикатная жидкость исчезает. Если опираться на результаты исследования ассоциаций флюидных и расплавных включений, поздние зоны миаролового кварца и, как следствие, минералы заполнения миарол образуются из водного флюида. Однако находки миарол полностью заполненных глинистым или цеолитно-гидрослюдисто-глинистым материалом (см., например, рис. 3.1), говорит о том, что в образовании миарол могут участвовать жидкости существенно силикатного состава коллоидной природы (см. главу 3 данной работы, а также, Smirnov et al., 2012; Thomas, Davidson, 2012b; Томас и др., 2014).

4.7.2.1. Эволюция составов силикатных жидкостей. Главные компоненты

Анализы закалочных стекол, а также присутствие топаза и богатых Cs, F и, возможно, B слюд среди минералов в раскристаллизованном агрегате РВ в минералах различных комплексов миароловых гранитных пегматитов, обогащенных B, F и редкими литофильными элементами, свидетельствуют о необычном составе захваченных расплавов. На рис. 4.27 показаны составы РВ в пегматитовых минералах, изученных в данной работе, в сравнении с данными по РВ из других пегматитов мира. В отличие от расплавов редкометалльных Li-F гранитов по соотношениям главных элементов, составы РВ на диаграмме Qu-Ab-Or образуют тренд, вытянутый в направлении стороны Qu-Or с уклоном к кварцевой вершине треугольника. Часть составов группируется вблизи гаплогранитных минимумов между водонасыщенными котектиками 1 и 5 кбар (рис. 4.27а). Такое расположение точек составов может быть обусловлено несколькими причинами.

Первой причиной является недоопределение натрия при анализе силикатных стекол с высоким содержанием воды. Если принять, что соотношение основных компонентов в

пегматитовых расплавах близко к гранитному, то можно определить возможный интервал достоверности, обусловленный потерей Na при анализе по методике, описанной в начале этой главы. Примем, что при анализе теряется только Na, а K остается неизменным. В среднем потери Na составляют 15 отн.% Na_2O. Возьмем в качестве примера состав стекла Schott $Qu_{28}Ab_{38}Qr_{34}$. Микрозондовый анализ такого безводного стекла (Holz et al., 1992) дает 4,65 мас.% Na_2O. Потеря 15 отн.% приведет к тому, что в анализе обнаружится 4,0 мас.% Na_2O. Величина и направление смещения состава показаны на рис. 4.27а красной стрелкой. Очевидно,

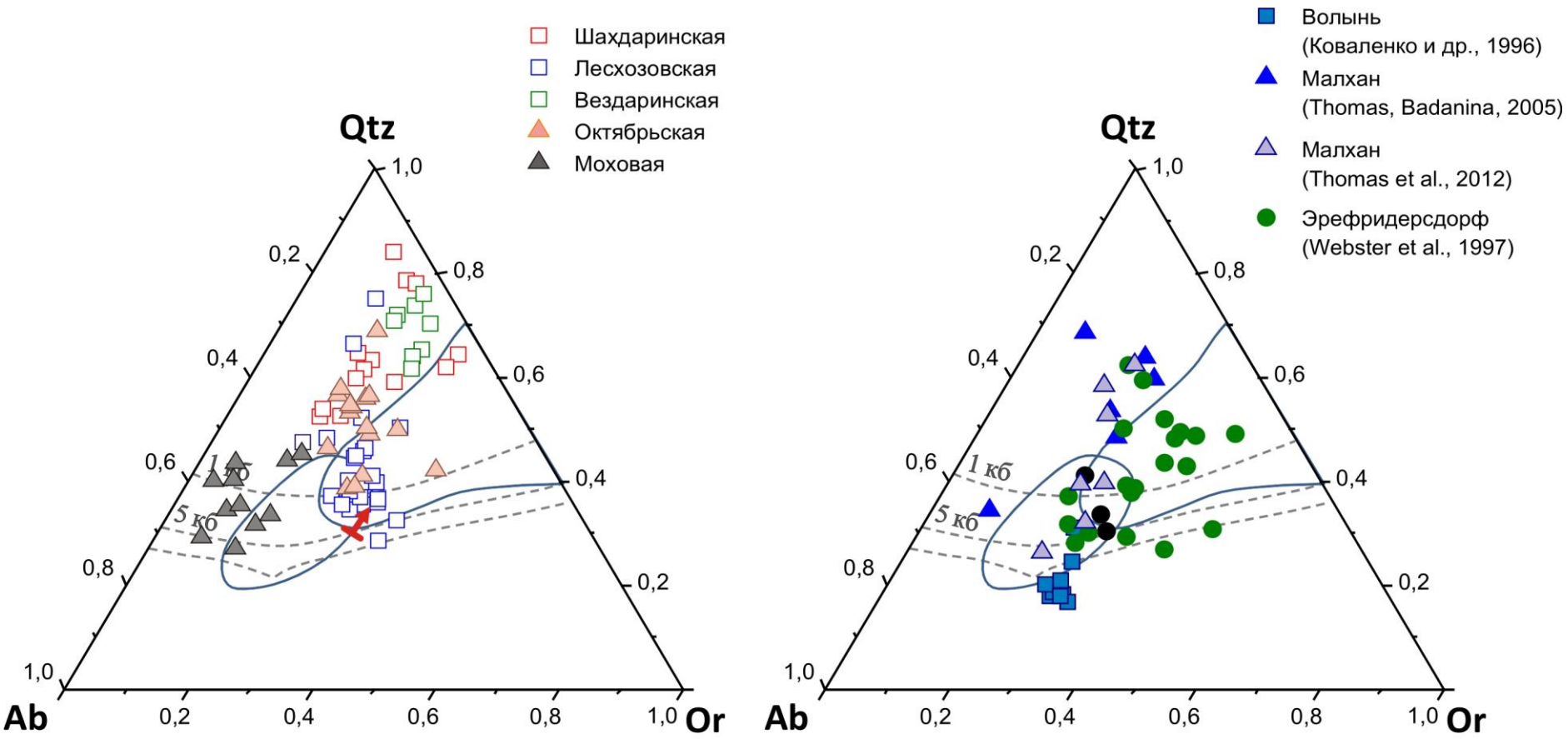


Рис. 4.27. Составы пегматитовых расплавов по результатам исследования расплавных включений: а - по данным настоящего исследования; б - по литературным данным. Красной стрелкой показано величина и направление изменения состава, обусловленное потерей 15 отн. % Na при микрозондовом анализе по описанной в данной работе методике.

что такая величина доверительного интервала не объясняет весь разброс составов включений, наблюдаемый на рисунках 4.27а и б.

Второй причиной разброса может быть перераспределение компонентов между РВ и внешней средой автоклава при прогреве. Однако ранее при разработке методики автоклавного прогрева было показано, что обмен между РВ и заполнением автоклава возможен только при условии, если включение связано с поверхностью образца трещинами или другими механическими дефектами. Все включения в данной работе были сгомогенизированы в пластинках в автоклаве, заполненном обычной водой. Следует заметить, что включения в кварце массива Пиа Оак также были прогреты в пластинках, но по методике (Смирнов и др., 2011). Проверка этих включений показала, что стекла после закалки не содержат D_2O, что исключает обмен со средой заполнения автоклава, и точки составов РВ в кварце гранитов массива Пиа Оак расположены в соответствии с альбитовым трендом. Аналогичная методическая проблема была рассмотрена в (Соколова, 2014). Расположение точек составов РВ в кварце даек редкометалльных гранитоидов Восточно-Калгутинского (Южный Алтай) и Чечекского (Восточный Казахстан) поясов отвечает трендам пегматитов и редкометалльных гранитов соответственно. Прогревы включений выполнены по одинаковой методике. Включения, подвергшиеся обмену веществом или испытавшие значительную потерю Na при микрозондовом анализе, были исключены. Автор приходит к выводу, что необычный тренд обусловлен особенностями составов захваченных расплавов, а не методическими артефактами.

На рис. 4.27б показаны составы расплавных включений в пегматитовых минералах по литературным данным. Видно, что они группируются в тренд, аналогичный показанному на рис. 4.27а. Составы РВ в кварце пегматитов Малханского поля по данным (Thomas, Badanina, 2005; Thomas et al., 2012) попадают в то же самое поле, к которому принадлежат составы включений, приведенные в данной работе. Составы же РВ в кварце пегматитов массива Еренфридерсдорф (Саксония) по данным (Webster et al., 1997) образуют широкое поле, большая часть точек которого попадает в область составов эльванов – К разновидностей онгонитов. Однако даже здесь общая тенденция – вытянутость тренда в направлении кварцевой вершины сохраняется. Альбитовому тренду соответствует только положение точек составов РВ в топазе из миарол пегматитов Волыни (Украина) по данным (Коваленко и др., 1996).

Таким образом, общие закономерности изменения составов РВ в кварце пегматитов, вероятнее всего, также обусловлены особенностями составов захваченных пегматитовых расплавов и отражают их эволюцию. Если принять, что исходная магма пегматитов имеет по соотношению главных элементов состав близкий к гранитам (Jahns, 1953; Загорский,

Перетяжко, 1992б), то можно сделать вывод, что эволюция пегматитовых силикатных жидкостей может происходить в разных направлениях как в соответствии с альбитовым трендом, так и в других, даже в противоположных направлениях.

На примере составов РВ в кварце редкометалльных высокофосфористых и низкофтористых гранитоидов Восточно-Калгутинского дайкового пояса на Южном Алтае были проверены возможные гипотезы, объясняющие необычное изменение составов пегматитовых расплавов. Особенностью эволюции магм этого пояса является образование обогащенных К расплавов. Составы РВ образуют тренд, вытянутый аналогично пегматитовому тренду на рис. 4.27а (Соколова и др., 2011; Соколова, 2014). Так как такое направление эволюции невозможно объяснить кристаллизационной дифференциацией гранитной магмы, следует рассматривать другой, обычный для подобного рода магм процесс – флюидно-магматическое взаимодействие. Под флюидно-магматическим взаимодействием здесь понимается уравновешивание составов сосуществующих в одном очаге водного флюида и силикатной магмы. По мере изменения температуры, давления и состава расплава, обусловленного процессами тепло-массо переноса и обмена, флюид любого происхождения, приведенный в контакт с расплавом, будет уравновешиваться путем диффузии вещества через границу раздела фаз. Критерием равновесия можно считать достижение соотношения концентраций определенного компонента отвечающего экспериментально определенному коэффициенту распределения C_f/C_m. Методика экспериментальных определений величин C_f/C_m опирается на системы типа расплав-флюид, которые не отвечают фазовому составу кристаллизующейся магмы. Поэтому можно только по порядку величины оценить, какие объемы или массы расплава и флюида должны были уравновешиваться.

Для оценки были выбрано отношение K/Na в расплаве. При кристаллизации расплава и увеличении парциального давления воды это отношение должно уменьшаться. Увеличение этого отношения возможно при условии, что К привносится в систему или Na, напротив, изымается из нее. Щелочные металлы могут извлекаться из магматических расплавов выделяющимся из них водным флюидом. В работе (Bai, Koster van Groos, 1999) коэффициенты распределения щелочных металлов определены для 750 °С и 2 кбар, гаплогранитного расплава и водного флюида с добавлением NaCl, KCl и HCl. В работе (Соколова, 2014) применение масс-балансового расчета показало, что добавление KCl приводит к смещению составов расплава в направлении стороны Or-Qu как показано зеленой стрелкой на рис. 4.28. Из этого следует, что привнос К не мог привести к формированию тренда изменения составов пегматитовых расплавов, показного на рис. 4.27а. В то же время привнос калия действительно может

объяснить смещение составов некоторых РВ в кварце пегматитов массива Ерефирдерсдорф (Саксонии) (рис. 4.27б).

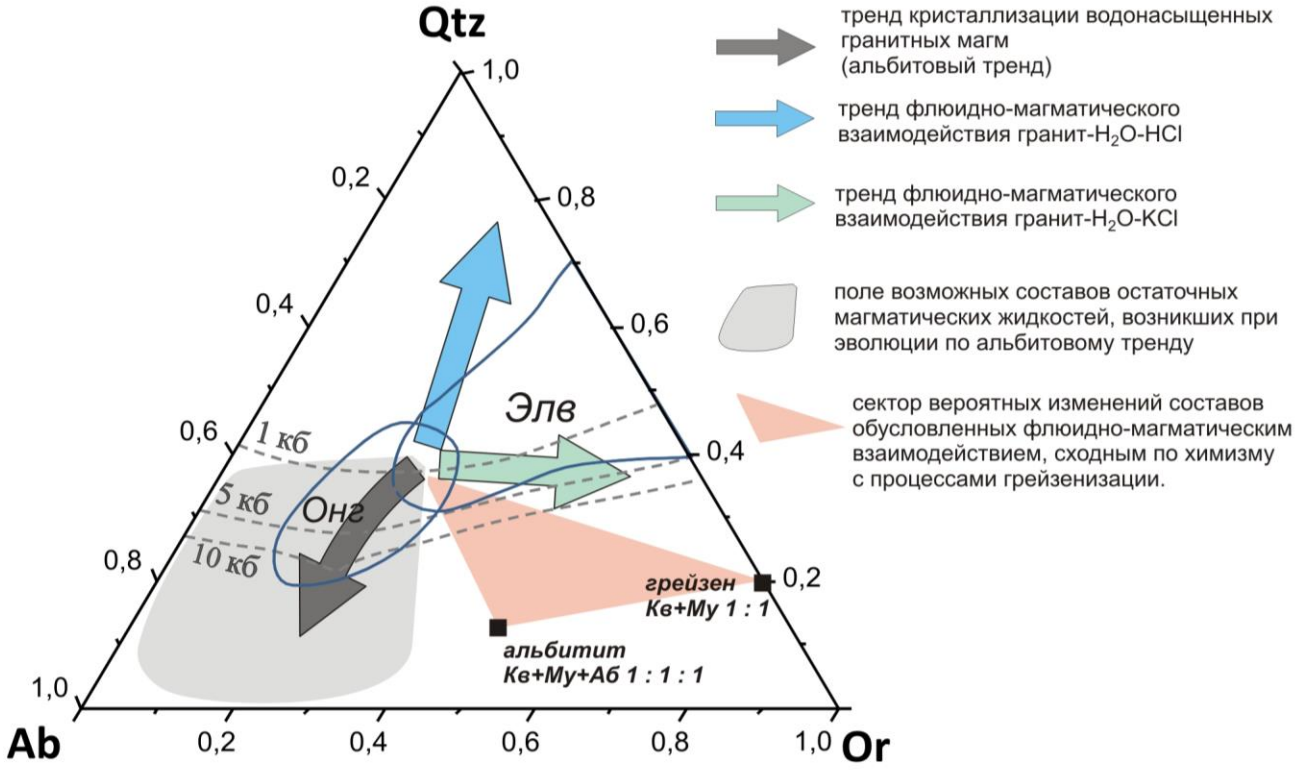


Рис. 4.28. Характер изменения соотношений главных компонентов водонасыщенной гранитной магмы при различных флюидных режимах. Котектики водонасыщенного гаплогранитного расплава по (Huang, Wiley, 1975). Онг - поле составов онгонитов, Элв - поле составов эльванов по (Антипин и др., 2002).

Вынос вещества можно промоделировать на основании двух механизмов: удаление с выделяющимся при ретроградном кипении водным флюидом и удаление с трансмагматическим флюидом. Принципиальной разницей здесь является то, что при кипении из магмы выделяется ограниченное растворимостью количество водного раствора, в то время как количественное соотношение магмы и трансмагматического флюида может быть теоретически любым.

В соответствии с экспериментальными исследованиями (Holland, 1972; Urabe, 1985; Schafer et al., 1999; Bai, Koster van Groos, 1999) распределение главных щелочных металлов между силикатным расплавом и водным флюидом зависит, прежде всего, от концентрации аниона. В цитируемых работах это F и Cl ионы. Коэффициент распределения C_f/C_m для Na выше, чем для K. По этой причине при уравновешивании K/Na отношение будет увеличиваться. Это

соответствует в первом приближении той тенденции, которая возникает при эволюции расплавов Восточно-Калгутинского дайкового пояса и пегматитов.

При дегазации магмы и выделении из нее растворенной воды можно ожидать, что количество водного флюида не будет превышать 10 мас.%, что соответствует максимальной растворимости воды при 600–700 °С и 5 кбар (максимальные давления, которые можно ожидать в миароловых пегматитах) (Burnham, 1975; Holz et al., 1995). Эти величины хорошо согласуются с приведенными выше оценками содержания воды в РВ редкометалльных гранитов и пегматитов Тигриного, которые наиболее близки по составу к расплавам исходных пегматитовых магм. Однако для того, чтобы щелочи эффективно извлекались флюидом из магмы, необходимо, чтобы в выделяющемся флюиде их концентрация была минимальна. Для этой цели уравновешивание проводится с флюидом, имеющим состав H_2O+HCl. В соответствии с моделью (Burnham, 1979) этот флюид вступает в реакцию с альбитовой и ортоклазовой составляющими расплава с образованием хорошо растворимых соединений NaCl и KCl. Однако выделение 10 мас.% растворенной воды в виде 1,4 m раствора HCl приводит к крайне незначительному смещению точки состава расплава в направлении изучаемого тренда. Более значимые отклонения будут наблюдаться при более высоких концентрациях HCl в исходном флюиде (>5 мас.%), но для объяснения максимального удаления составов пегматитовых расплавов от исходного состава гранита будет требовать слишком высоких концентраций HCl в исходном флюиде.

Другой возможный сценарий – это взаимодействие малого количества силикатного расплава с очень большим количеством водного флюида. В работе (Соколова, 2014) показано, что максимальное удаление составов расплавов от состава минимума гранитной котектики возможно при взаимодействии расплава с сопоставимой массой водного флюида, содержащего 1,4 m HCl. Даже грубые оценки показывают, что по объему количество флюида должно в 2-3 раза превышать объем силикатного расплава. Это возможно в двух случаях. Первый должен предполагать полностью закрытую систему, в которой происходит кристаллизация силикатов из расплава, из которого выделяется флюидная фаза. Взаимодействие должно происходить в условиях очень высокой степени закристаллизованности, когда объем выделившегося флюида значителен, а количество остаточного расплава – незначительно. Закрытость очага не позволяет флюидной фазе рассредоточиться во вмещающих породах. Более того, общий объем такой системы должен быть достаточно мал, чтобы флюидная фаза не рассредотачивалась также в пределах закристаллизованной части очага и непрерывно взаимодействовала с остаточным расплавом. Этот сценарий вполне описывает развитие пегматитовой системы с образованием

дифференцированного тела (остаточный расплав обособляется вблизи миарол). Второй сценарий предполагает длительное просачивание водного флюида через небольшой очаг гранитной магмы, который возник, к примеру, в результате частичного плавления под воздействием теплового потока, сопутствующего потоку флюидной фазы. Этот сценарий предполагает наличие трансмагматического флюида. Именно такая модель, по мнению Е. Н. Соколовой (2014), объясняет формирование рудно-магматической системы, в которой происходит формирование редкометалльно-гранитной магмы и сопряженного грейзенового и гидротермального жильного оруденения. Из этого анализа вытекает предположение о том, что развитие процесса по «пегматитовому» сценарию ведет к консервированию рудного потенциала в пределах магматических очагов. В то же время следствием развития системы по «трасмагматическому» сценарию, наоборот, является формирование крупных рудно-магматических систем.

Масс-балансовое моделирование «трансмагматического» сценария подтверждает принципиальную возможность изменения составов силикатных расплавов в результате взаимодействия с большим количеством водного флюида с увеличением содержания нормативного кварца в системе Qu-Ab-Or. Рассуждения, представленные выше, показывают, что результаты «трансмагматического» и «пегматитового» сценариев должны иметь много общего и различаться не на уровне состава расплава, а на уровне регионального проявления петрологических следствий процесса. В этой связи необычный характер эволюции составов мы будем связывать с активным переуравновешиванием пегматитовых расплавов с большим количеством флюидной фазы на заключительных этапах их кристаллизации.

4.7.2.2. Эволюция составов расплава. Редкие и рассеянные элементы

Сопоставляя составы расплавных включений в кварце пегматитов и редкометалльных гранитов, можно заметить, что расплавы пегматитов проявляют способность экстремально концентрировать H_2O, B, F и редкие гранитофильные элементы (Cs, Li, Be, Ta, Nb). Степень концентрирования указанных компонентов в поздних расплавах относительно валового состава пегматитов Малханского поля (Загорский, Перетяжко, 1992; Загорский, Перетяжко, 1992) составляет 1-2 порядка. Особенно высока она для Cs, с чем связано образование во включениях нанпингита – цезиевого аналога мусковита. Обнаруженный пока лишь в продуктах раскристаллизации РВ, этот минерал, вероятно, может присутствовать и в некоторых околомиароловых комплексах в виде самостоятельных выделений либо поздних зон в кристаллах слюды. Однако анализ составов слюд в окружающих миаролу жилы Октябрьской (Малханское поле) комплексов показал, что концентрации цезия в них невелики. Не

обнаружено в ней также больших количеств рудных минералов, содержащих Ta и Nb, а оловянная минерализация представлена редкими зернами касситерита (Peretyazhko et al., 2004b). Обращает на себя внимание и другой факт. Включения в кварце жилы Моховая (Малханское поле) оказались наиболее обедненными из всех изученных РВ. Однако в парагенезис вмещающих миаролу комплексов входят большие количества минералов Ta, Nb, Li и Cs. Попробуем оценить причины настолько резких различий между составами минералообразующих сред и синхронных им парагенезисов.

Характер соотношений концентраций редких и рассеянных элементов в пегматитовых расплавах, реконструированный на основании исследования стекол закаленных после прогрева расплавных включений, приведен на рис. 4.29 и 4.30. Особенностью модифицированных спайдер-диаграмм является то, что нормирование производилось на состав верхней коры по данным (Rudnik, Guo, 2003). Это позволяет провести сопоставление составов пегматитовых расплавов с составами обыкновенных гранитных магм.

Представленные на рис. 4.29 и 4.30 спайдер-диаграммы составов расплавных включений отвечают двум типам парагенезисов. К первому относятся кварц-полевошпатовые комплексы пегматитов и миаролы, лишенные околомиароловых комплексов, богатых редкометалльной минерализацией (рис 4.29а-в и 4.30а-в). Ко второму – миаролы, которые окружены мощной оторочкой кварц-слюдистых околомиароловых комплексов с редкометалльной минерализацией (рис. 4.29г и рис. 4.30г). Для РВ из обоих типов парагенезисов типичен общий отрицательный наклон кривой распределения элементов, с относительным обогащением Rb, Cs, Ta и Nb и обеднением РЗЭ, Zr, Hf, Ti и Y. Для включений из парагенезисов первого типа характерно резкое обогащение Rb, Cs, Ta, Be, B и F по отношению к кларковым по верхней коре. Содержания K, Li, иногда Hf и P близки к средним по верхней коре, а Ba, Sr, Zr и РЗЭ существенно ниже, чем в среднем по верхней коре. Расплавы парагенезисов второго типа характеризуются обогащением относительно средних значений верхней коры только по Cs, Rb, Li, Be и B. При этом разброс содержаний Be составляет от средних по коре до обогащения в ~100 раз. Содержания F, K и Ta могут достигать среднекоровых, в то время как для остальных элементов наблюдается резкое обеднение.

Обеднение Ba может служить признаком высокой степени дифференциации силикатной жидкости, что согласуется с современными представлениями о природе поздних пегматитовых жидкостей, как продуктов дифференциации гранитной магмы. Однако РВ в кварце околомиаролого комплекса жилы Шахдаринской (Ю.-З. Памир) резко обогащены этим элементом. Этот факт заставляет считать, что поведение бария в пегматитовых системах может

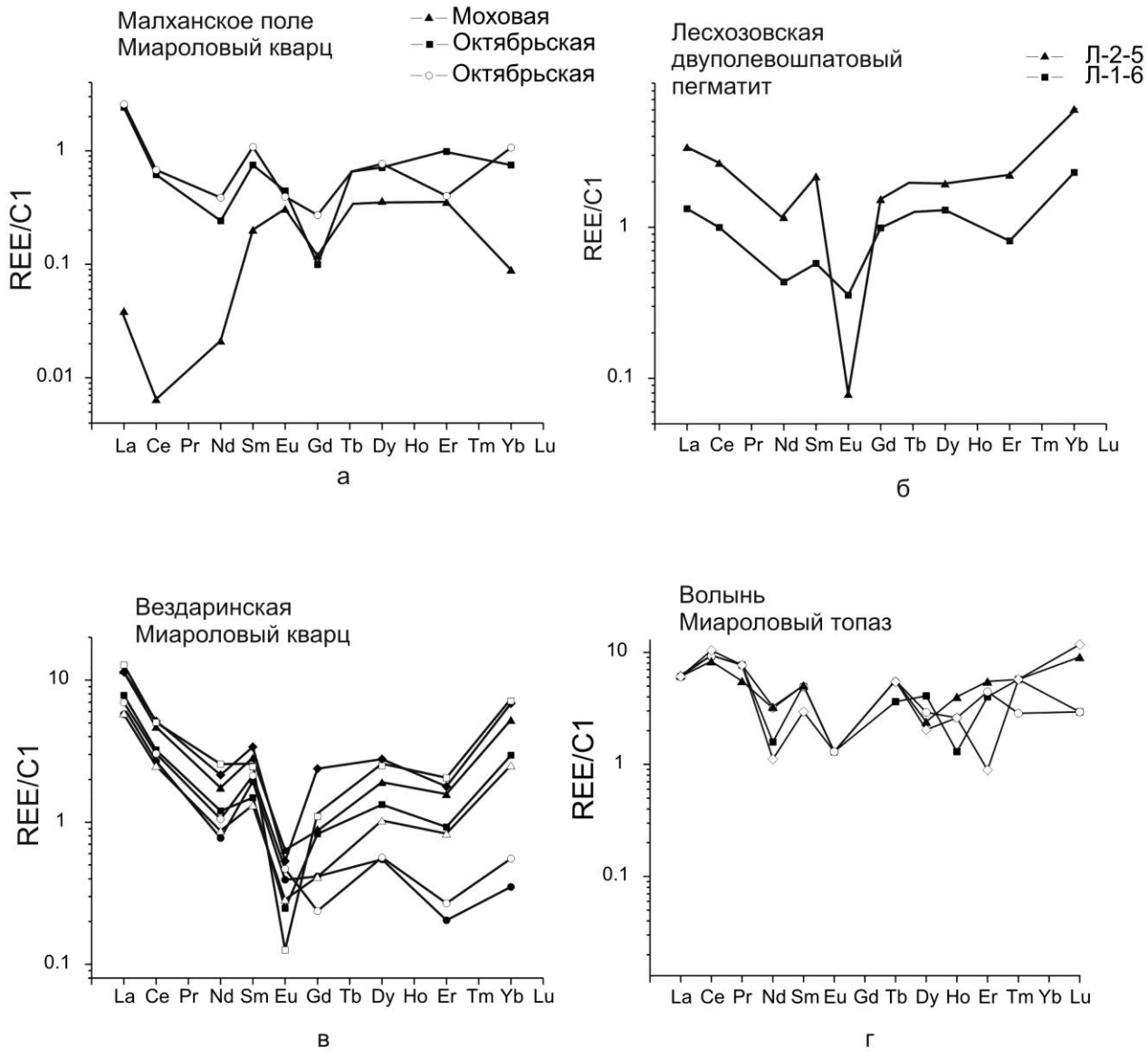


Рис. 4.29. Редкоземельные элементы в пегматитовых расплавах: а - в миароловом кварце пегматитов Малханского поля; б - в - в кварце пегматитов Юго-Западного Памира; г - в топазе пегматитов Волыни (Коваленко и др., 1996).

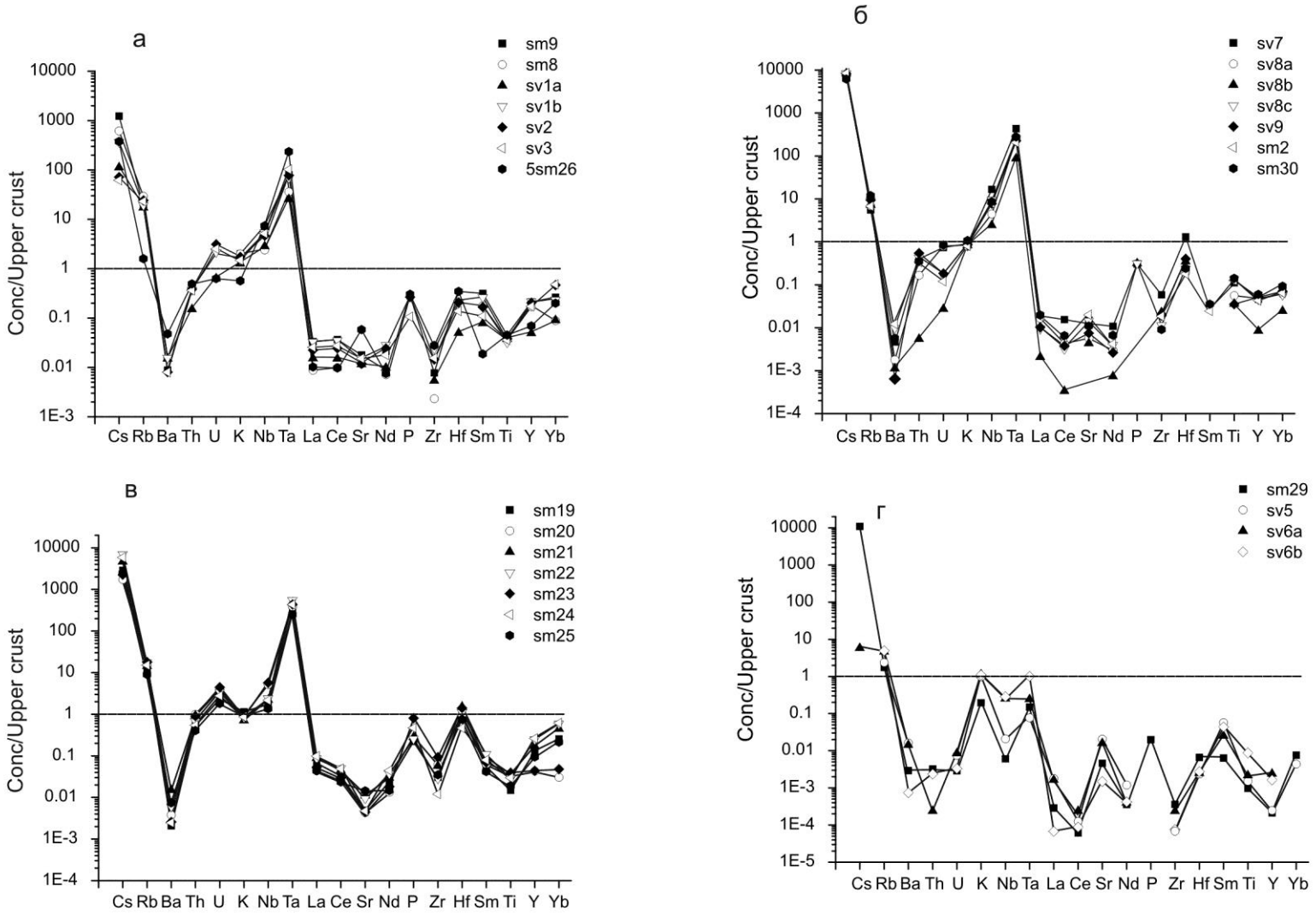


Рис. 4.30. Соотношения содержаний редких и рассеянных элементов в расплавах пегматитов из различных петроструктурных комплексов: а - РВ в кварце кварц-двуполевошпатового комплекса жилы Лесхозовской (Ю.-З. Памир); б - РВ в кварце из миаролы в кварц-полевошпатовом комплексе жилы Октябрьской (Ц. Забайкалье); в - РВ в кварце из миаролы в кварц-полевошпатовом комплексе жилы Вездаринской (Ю.-З. Памир); г - РВ в кварце из миаролы, окруженной кварц-слюдистым околомиароловым комплексом жилы Моховая (Ц. Забайкалье). Данные нормированы на состав верхней коры по Rudnik, Guo, 2003.

быть обусловлено целым рядом процессов и кристаллизационная дифференциация силикатного расплава является только одним из них.

Составы полученных закалочных стекол в РВ близки по большинству компонентов некоторым стеклам РВ в кварце из бор содержащих пегматитов Саксонии (Thomas et al., 2003), отличаясь от последних более высокими концентрациями Cs, Li и отсутствием Cl, P, Sn.

Данных по составам поздних расплавов пегматитов с другим типом минерализации в опубликованной литературе крайне мало. Примером поздних расплавов в пегматитах с топаз-берилловой специализацией являются стекла РВ из топазов в пегматитах Волыни (Коваленко и др., 1996). По сравнению с изученными турмалиноносными пегматитами они обогащены РЗЭ, Li, Cl и F, но обеднены Cs, Be, Li и B. Это согласуется с различиями в минеральном составе миароловых парагенезисов этих типов пегматитов. Существенно более низкие концентрации рассеянных элементов в расплавах внутригранитных пегматитов приводятся в работах (Audetat, Pettke, 2003; Zajacz et al., 2008). Таким образом, обогащение редкими металлами и сам набор элементов, по которым оно наблюдается, не являются типоморфными для определенных типов пегматитов. Можно сделать вывод, что наибольшие степени концентрирования редких элементов наблюдаются в крупных телах перемещенных миароловых гранитных пегматитов. В то же время в более мелких внутригранитных пегматитах столь значительного их накопления не наблюдается.

Представленные стекла включений поздних пегматитовых расплавов характеризуются пониженными, по сравнению с типичными гранитными расплавами, концентрациями SiO_2 и повышенными концентрациями воды. Для некоторых составов отмечаются соотношения H_2O/SiO_2 близкие к 1. За исключением соотношения щелочных элементов, составы стекол расплавных включений в кварце изученных пегматитов близки к составам стекол, полученных в гидротермальных экспериментах в системе гранит–щелочной флюид (см. главу 3). При этом для стекол РВ в пегматитовом кварце характерно резкое обогащение Cs, содержания которого во многих случаях превышает содержания главных породообразующих щелочных металлов.

Обогащение цезием связывают с тем, что в ходе кристаллизации гранитной магмы этот элемент практически не входит в состав силикатов. Коэффициенты распределения $D^{минерал/расплав}$ для полевых шпатов варьируют в пределах 0,01–0,05, для слюд – 0,1–0,7 и для кварца они составляют менее 0,01 (Audetat, Pettke, 2003 и ссылки в этой статье). Коэффициенты распределения цезия $D^{флюид/расплав}$ имеются только для хлоридных водных растворов и составляют 0,1–7,0, находясь в сильной зависимости от P-T параметров и солености (London et al., 1988; Webster et al., 1989; Audetat et al., 2000b). Учитывая эти данные, можно заметить, что

при P-T параметрах завершения магматической кристаллизации в системах гранит-вода цезий должен вести себя совершенно некогерентно, что позволяет провести масс-балансовые оценки степени закристаллизованности магмы на момент захвата расплавного включения. В работе (Audetat, Pettke, 2003) приведены такие оценки. Опираясь на них, можно сказать, что при исходной концентрации цезия в типичной гранитной магме 5 ppm (Виноградов, 1962; Rudnick, Gao, 2003) и растворимости воды около 5 мас.% (1,0–1,5 кбар) при 90% закристаллизованности можно получить содержания цезия в остаточном расплаве порядка нескольких десятков ppm (Audetat, Pettke, 2003). При степенях закристаллизованности более 99% можно предположить резкое возрастание содержаний цезия в остаточных расплавах до нескольких сотен и даже тысяч ppm. Однако для получения в рамках такой модели расплавов с концентрациями цезия в несколько десятков тысяч ppm требуются ничтожные количества остаточного расплава (доли %), существование которых очень трудно представить. В наблюдаемых в данной работе случаях РВ с высокими содержаниями цезия являются обычным явлением в парагенезисах миарол и околомиароловых комплексов, предполагая, что высокие концентрации этого элемента не объясняются моделью релеевского фракционирования, использованной в (Audetat, Pettke, 2003). Опираясь на результаты изучения сингенетичных флюидных включений (см. главу 2), следует заметить, что рассмотренные парагенезисы образовывались в присутствии резко обогащенного цезием борнокислого или боратно-борнокислого флюида. Это предполагает более высокий коэффициент распределения цезия во флюид, чем тот, который был использован в модели (Audetat, Pettke, 2003). В этой ситуации значительное количество остаточного силикатного расплава с содержанием цезия в несколько массовых процентов Cs_2O выглядит нереальным.

Учитывая результаты проведенных экспериментов, изложенных в главе 3 настоящей работы, можно предложить иную модель обогащения цезием поздних силикатных жидкостей гранитных пегматитов и редкометалльных гранитов. Этими экспериментами было продемонстрировано, что водно-силикатные жидкости, возникающие в результате реакции щелочного флюида с веществом гранитного состава (расплавом или минеральным парагенезисом), обладают способностью экстремального накопления этого элемента. При этом коэффициенты распределения цезия между ВСЖ и водным флюидом составляют несколько сотен. Характерно то, что в системе ВСЖ-водный флюид добавление фторидов и хлоридов не оказывает существенного влияния на характер перераспределения цезия.

Аналогичная картина наблюдается не только для цезия, но и для многих других элементов. ВСЖ обладают способностью экстремального концентрирования бора (Smirnov et al., 2005),

тантала (Smirnov et al., 2012), Rb, Li, Zn. Сопоставляя эти результаты с данными, полученными по включениям силикатных жидкостей в минералах пегматитов, можно заключить, что последние являются не обычными сильно дифференцированными гранитными расплавами, а водно-силикатными жидкостями реакционного или остаточного происхождения. Как уже говорилось, они, вероятно, имеют коллоидную природу и могут быть как результатом постепенной трансформации силикатного расплава в алюмосиликатный гель в присутствии водного флюида, так и продуктом осаждения силикатного вещества из водного флюида. Оба механизма являются возможными в пегматитовом процессе. Учитывая ультрадисперсное состояние пегматитовых водно-силикатных жидкостей, экстремальные степени обогащения некоторыми элементами можно связать не только с явлениями ионного растворения, но и с адсорбцией на хорошо развитой поверхности гелей.

Исследования состава дочерних минералов включений поздних силикатных жидкостей показывают, что результатом раскристаллизации захваченного вещества являются слюдистые ассоциации. Учитывая, что часть этого вещества отлагается в виде кварца на стенках включений, можно ожидать, что парагенезисом, образующимся из пегматитовых водно-силикатных жидкостей, является ассоциация кварца и слюд (мусковит, лепидолит, другие слюды, богатые редкими щелочами) с подчиненными топазом и рудными минералами. Этот парагенезис совершенно не соответствует продуктам раскристаллизации типичных гранитных расплавов.

Детальные исследования составов турмалиноносных пегматитов Малханского поля (Загорский, Перетяжко, 1992) позволяют провести сравнение составов различных комплексов с составами включений пегматитовых водно-силикатных жидкостей (рис. 4.31). Нетрудно заметить, что при общей схожести тенденций обогащения или обеднения редкими и рассеянными элементами для кварц-полевошпатовых комплексов малханских пегматитов, они все-таки ближе по составу к верхней коре (за исключением содержаний тантала и ниобия), чем стекла расплавных включений. Распределение последних похоже на кварц-слюдистые или альбит-турмалин-слюдистые комплексы, окружающие некоторые миаролы. Здесь следует заметить, что включения в кварце миарол, вмещающими для которых являются кварц-полевошпатовые комплексы, абсолютно соответствуют по характеру распределения редких и рассеянных элементов околомиароловым комплексам. Включения в кварце жилы Моховой, который представляет миаролу, расположенную в мощном околомиароловом комплексе, богатом редкометалльной минерализацией, отличаются и от кварц-полевошпатовых и от околомиароловых комплексов резким обеднением практически всеми элементами, кроме Rb и

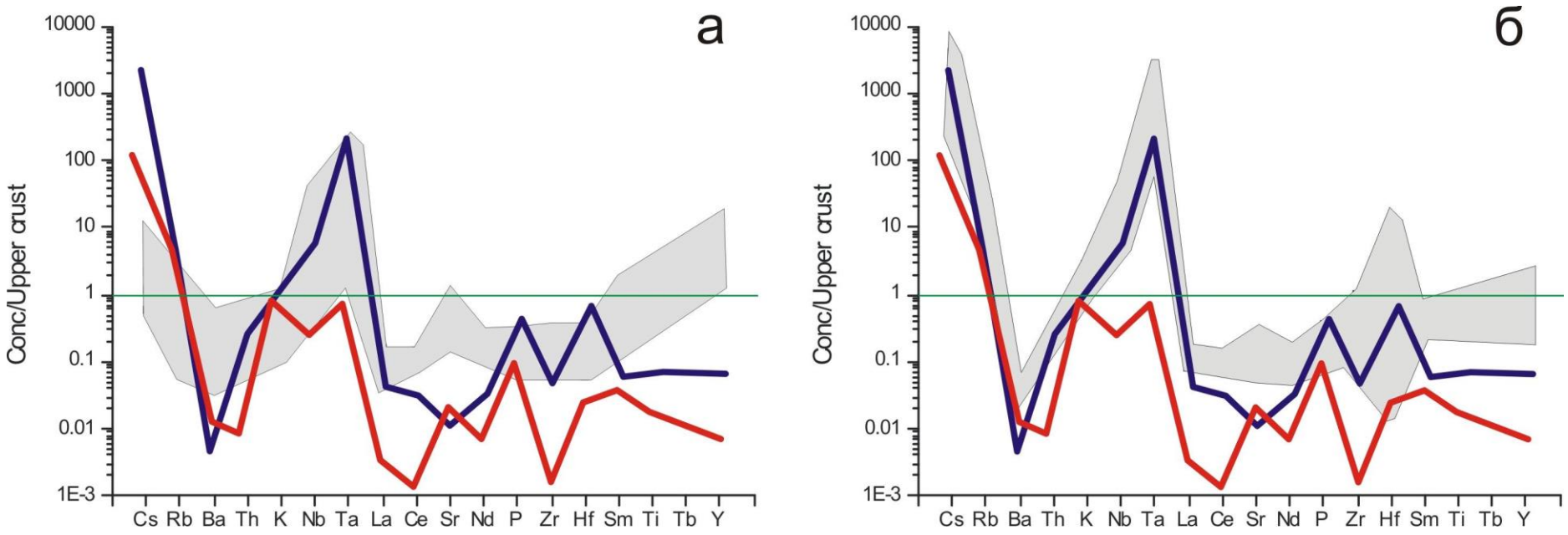


Рис. 4.31. Сопоставление редкоэлементных составов расплавных включений в миароловом кварце жилы Октябрьской (синяя линия) и Моховой (красная линия) со средними составами кварц-полевошпатовых комплексов (а) и кварцево-слюдистых околомиароловых комплексов(б) пегматитов Малханского поля. Данные по валовому составу пегматитов по (Загорский, Перетяжко, 1992а, б).

Cs. Проведенное сопоставление показывает, что наиболее вероятными продуктами раскристаллизации пегматитовых водно-силикатных жидкостей являются слюдистые околомиароловые и миароловые ассоциации.

Наблюдаемое несоответствие составов расплавных включений и минерального состава друзового комплекса в миароле, вероятно, связано с тем, что водно-силикатные жидкости могли находиться в разных количественных соотношениях с водным флюидом при образовании миарол. Видимо, ранние части друзового комплекса миарол кристаллизовались преимущественно из флюидной фазы, в то время как изученные нами расплавы присутствовали в подчиненном количестве. Особенно это заметно по минералам-концентраторам Cs, Sn, и P. Благодаря преимущественному перераспределению Cs в фазу водно-силикатной жидкости, его минералы не встречаются в миароловом комплексе, образованном из водного флюида. Присутствие касситерита в друзовом комплексе говорит о вероятном преимущественном перераспределении олова в водную фазу, что расходится с результатами эксперимента.

Аналогичная ситуация, по-видимому, характерна и для фосфора, минералы которого встречаются как в друзовом, так и в околомиароловом комплексах.

В тех случаях, когда водно-силикатные жидкости были распределены в виде небольших обособлений в межзерновом пространстве пегматитов, они не имели возможности дать заметные обособления собственных парагенезисов. Результатом их раскристаллизации могут быть гнезда кварц-слюдистого состава с вкрапленностью рудных минералов, которые часто встречаются в кварц-полевошпатовых комплексах пегматитов. Вместе с тем, в других частях пегматитового тела водно-силикатные жидкости могли накапливаться в количествах, достаточных для образования околомиароловых участков с редкометалльной минерализацией, например, лепидолит-турмалин-альбитовых комплексов с поллуцитом, бериллом и разнообразными тантало-ниобатами. Миароловый кварц мог захватывать наиболее поздние резко обедненные редкими металлами порции водно-силикатной жидкости.

При просмотре нескольких сотен пластинок кварца из миарол и околомиароловых комплексов пегматитов Малханского поля, Борщовочного кряжа (Восточное Забайкалье), Среднего Урала, Центрального и Юго-Западного Памира, Намибии установлено, что подобные расплавные включения (включения пегматитовых водно-силикатных жидкостей) встречаются достаточно часто, особенно в корневых зонах кристаллов на стенках миарол, в кварце околомиароловых комплексов и даже в кварце кварц-полевошпатовых комплексов, вмещающих миаролы. Большое разнообразие минералов, слагающих околомиароловые и друзовые комплексы, указывает на то, что составы участвующих в их образовании остаточных

силикатных жидкостей и водных флюидов могут варьировать в значительных пределах. Силикатные пегматитовые жидкости необычного состава, подобные описанным в настоящей работе, представляют исключительный интерес для реконструкции процессов минерало- и рудогенеза на завершающей стадии магматической кристаллизации в пегматитах и требуют дальнейших углубленных исследований.

Результаты исследования включений силикатных жидкостей в минералах миарол и вмещающих их комплексов турмалиноносных миароловых гранитных пегматитов с редкометалльной минерализацией позволяют сформулировать следующее защищаемое положение.

Наиболее поздние силикатные жидкости заключительных стадий магматической кристаллизации редкометалльных гранитов и турмалиноносных миароловых гранитных пегматитов экстремально обогащены водой, фтором, бором и редкими литофильными элементами. Они формируют преимущественно слюдистые парагенезисы, богатые рудной минерализацией (касситерит, тантало-ниобаты, лепидолит, поллуцит и др.), приуроченные к миароловым полостям.

Глава 5. Флюидный режим кристаллизации гранитных и пегматитовых магм

5.1. Введение

Как показали исследования флюидных и расплавных включений в минералах пегматитовых и гранитных парагенезисов, в большинстве случаев минералообразующие среды имеют гетерогенный фазовый состав. Он определяется сосуществованием, как правило, двух некристаллических фаз – силикатной и водной (углекислотно-водной). Совместная эволюция этих двух фаз, на фоне кристаллизации гранитных и пегматитовых минералов, определяет химизм процесса и состав как флюидных фаз, так и минеральных парагенезисов.

Из анализа современных представлений о фазовых превращениях в системах соль-вода (глава 1) следует, что флюидный режим эволюции очага силикатной магмы, обогащенной летучими (H_2O, CO_2) и флюсующими (B_2O_3, F, Cl, щелочные металлы) компонентами, может определяться явлениями дегазации, постепенной трансформации силикатной жидкости в водный флюид и ликвацией. Ликвация может осложнять как верхнюю, так и нижнюю области гетерогенных равновесий, включающих силикатную и водную подвижные фазы. Комбинации этих явлений, прежде всего, зависят от валового состава системы. Из анализа публикаций, посвященных поведению водно-солевых систем, включающих соли разных типов, можно заметить, что вариации количественных соотношений солей могут изменить как набор фазовых преобразований жидких, газовых и флюидных фаз, так и их последовательность (см. рис. 1.10, глава 1).

Вариации температуры и давления также играют определяющую роль во флюидном режиме магматических очагов. Они, главным образом, определяют растворимость легколетучих, воды и углекислоты, а также других флюидных компонентов, таких как метан.

Помимо факторов, которые зависят от внутренних параметров магматической системы, следует учитывать влияние на нее извне. В частности, развитие некоторых редкометалльных рудно-магматических систем и сопутствующих им гранитов может быть связано с воздействием на очаг водного флюида из внешнего источника (Смирнов и др., 2014; Соколова, 2014). Таким образом, в число механизмов и явлений, которые оказывают влияние на

флюидный режим магматических очагов, следует включить и флюидно-магматическое взаимодействие, механизм которого был предложен еще Д.С. Коржинским под термином *метамагматизм* (Коржинский, 1968; Абрамов, 2004).

В этой главе изложенные ранее результаты экспериментов и исследования флюидных и расплавных включений будут рассмотрены в рамках общей модели эволюции флюидонасыщенного магматического очага редкометалльной магмы.

5.2. Фазовый состав среды пегматитообразования и его эволюция

5.2.1. Происхождение редкометалльных гранитных и пегматитовых магм

Несмотря на существенные различия в интерпретации процесса эволюции очага флюидонасыщенной редкометалльно-гранитной магмы в рамках его природной модели – пегматитового тела (Jahns, Burnham, 1969; London, 2005, 2009; Thomas et al., 2012, Перетяжко, 2010 и др.), все авторы опираются на остаточный характер пегматитового расплава. Предполагается, что редкометалльно-гранитные и пегматитовые расплавы являются продуктами глубокой дифференциации гранитной магмы. В рамках этой модели исходной является обычная (Jahns, 1953) или слегка обогащенная водой, флюсующими и редкими элементами (Загорский, Перетяжко, 1992) гранитная магма. Дальнейшее накопление несовместимых редких литофильных элементов связывается с процессом кристаллизационной дифференциации, температурный и, вероятно, временной интервал которой растягивается, благодаря постепенному снижению температур кристаллизации из-за повышения парциального давления воды и увеличения растворимости флюсующих компонентов. Аналогичным образом объясняется и происхождение редкометалльных литий-фтористых гранитоидов (Богатиков и др., 1987), широко развитых на периферии крупных изверженных провинций и в областях внутриконтинентального рифтогенеза (Ярмолюк, Кузьмин, 2012; Загорский и др., 2014).

Такая модель вполне подходит для объяснения внутригранитных (сингенетических) пегматитов, но не объясняет развития крупных полей редкометалльных пегматитов, перемещенных или несвязанных пространственно с гранитными интрузиями. К последним объектам, например, относятся пегматиты Юго-Западного Памира, материал из которых исследовался в данной работе. Примеров крупных редкометалльных миароловых пегматитов, залегающих вне гранитных массивов, можно привести много (Загорский и др., 1999).

Недавно появились исследования, показывающие, что редкометалльные пегматиты некоторых крупных полей оторваны во времени от расположенных поблизости крупных

гранитных интрузий (Загорский и др., 2014). Это в свою очередь предполагает, что основой пегматитовых магм является самостоятельный тип расплавов, возникающих в земной коре при благоприятных условиях. Доказательством того, что обогащенные летучими и флюсующими компонентами гранитные расплавы могут возникать самостоятельно и не являться продуктом дифференциации очага ординарной гранитной магмы, является развитие массивов и дайковых поясов редкометалльных гранитоидов, оторванных по времени от гранитных массивов или не связанных с ними пространственно. Примерами таких объектов являются: дайки Восточно-Калгутинского пояса (ВКП) (Анникова и др., 2014; Соколова, 2014) на юге Горного Алтая и Чечекского пояса (Хромых и др., 2014; Соколова, 2014) в Калба-Нарымской зоне Восточного Казахстана. Дайки ВКП имеют возраст 180–200 млн. лет, что на 10-20 млн. лет моложе Калгутинского гранитного массива, с которым пространственно сопряжены дайки пояса. Дайки Чечекского и Ахмировского дайковых поясов синхронны гранитам Калба-Нарымского батолита, но не имеют с ним пространственной связи.

Кроме этого, для даек Восточно-Калгутинского пояса отмечается принципиальное различие в закономерностях химической эволюции между ними и гранитами Калгутинского массива, предполагающее, что эволюция магматического очага могла происходить под воздействием вещества из мантийного источника (Анникова и др., 2006). Эта мысль находит свое подтверждение в исследовании закономерностей эволюции редкометалльных магм ВКП по флюидным и расплавным включениям (Соколова и др., 2011; Соколова, 2014). Составы расплавов ВКП эволюционируют в сторону увеличения K_2O/Na_2O и обогащения нормативным кварцем. Такой характер эволюции предполагает активный обмен щелочными металлами между расплавом и водным флюидом. Причем требуется существенно большее количество флюида, чем может продуцировать магма при ее дегазации (Соколова, Смирнов, 2014). Подобного рода закономерности заставляют признать, что происхождение редкометалльных гранитных расплавов и расплавов, участвующих в формировании миароловых гранитных пегматитов, может быть связано с процессами метамагматизма, обусловленными воздействием на гранитную магму флюидов из постороннего источника (Абрамов, 2004).

5.2.2. Температура и давление завершающих этапов кристаллизации силикатных пегматитовых жидкостей

Изучение флюидных и расплавных включений в минералах гранитных пегматитов позволяют ответить на один из важнейших вопросов магматической петрологии – о наиболее низких температурах протекания магматических процессов. Благодаря высокому содержанию щелочных металлов, воды, фтора и бора, которые наиболее сильно понижают температуры

кристаллизации силикатов из их расплавов, процессы кристаллизации могут охватывать температуры, которые традиционно приписываются процессам метасоматоза и гидротермального минералообразования.

Наиболее надежным способом определения температур кристаллизации магматических и пегматитовых минералов является измерение температур гомогенизации расплавных включений. Для низких давлений они практически не требуют введения поправки. Оценки, проведенные в (Соколова, 2014), показали, что для включений, захваченных при 5–6 кбар температуры гомогенизации, полученные при атмосферном давлении, могут быть завышены на 50–70 °С. В данной работе был использован метод гомогенизации в автоклаве, позволяющий гомогенизировать включения под давлением близким к давлению захвата (2–3 кбар), что существенно снижает ошибку.

Самые низкие температуры гомогенизации расплавных включений в пегматитовых минералах были установлены для корневых частей миаролового кварца из жилы Вездаринской И. Т. Бакуменко и С. И. Коноваленко (Бакуменко, Коноваленко, 1988). Они составили 505-510 °С. Существуют еще более низкие оценки температур кристаллизации пегматитовых расплавов < 400 °С (Sibrescu, Nabelek, 2003). Но они выполнены по ассоциациям флюидных включений гетерогенного захвата, предполагающим сосуществование пара и жидкости. Очевидных доказательств сингенетичности этих включений расплавным в статье нет и результатов измерений тоже. Все это заставляет сомневаться в достоверности этих оценок.

Еще в ранних работах (Косухин и др., 1984) было показано, что кристаллизация минералов гранитных пегматитов, содержащих миаролы, происходит при температурах ≤750 °С. Они отвечают водонасыщенному солидусу гранита при давлениях более 1 кбар и отмечаются для процессов кристаллизации кислых расплавов, если их в составе присутствуют значительные количества флюсующих компонентов, в особенности B, F и щелочных металлов. Экспериментальные исследования показывают, что температуры гранитного минимума, в условиях насыщения водой, опускаются до 550–600 °С при добавлении фтора (Коваленко, 1979). Температура гаплогранитного минимума в равновесии с водным раствором, содержащим 7–9 мас.% B_2O_3, опускается до 620–640 °С (Dingwell et al., 1996). Как уже говорилось, добавление щелочных металлов Li, Na и K в виде гидроокисей даже в небольших количествах (десятые доли – первые проценты) приводит к понижению температур кристаллизации силикатных жидкостей ниже 500 °С при давлении 1 кбар (Глюк, Труфанова, 1977) (см. главу 1).

Эксперименты по автоклавной гомогенизации расплавных включений показали, что все они становятся гомогенными при температурах 550–600 °С (давление в автоклаве составляло 2–

3 кбар). Оценки температур и давлений сделаны для комплексов отвечающих кристаллизации минералов миарол и околомиароловых комплексов этих пегматитов, то есть температуры и давления соответствуют завершению кристаллизации пегматитовых расплавов и началу гидротермальных процессов минералообразования. Наличие в ассоциации с расплавными включениями в кварце миарол и вмещающих их кварц-полевошпатовых комплексов пегматитов включений водных растворов с концентрацией H_3BO_3 12–16 мас.% (6,8–9,0 мас.% B_2O_3) (см. главу 2) позволяет определить давления захвата с учетом данных (Peretyazhko et al., 2004б). Рассчитанные давления составили 2,2–3,8 кбар. Это несколько ниже максимальных давлений, полученных для кристаллизации вкрапленников гранитов в равновесии с флюидной фазой (4,5–8,0 кбар (Рейф, 1990); 4,5–5,6 кбар (Соколова и др., 2011; Соколова, 2014)), но соответствует верхнему пределу давлений, определенных ранее по ассоциациям флюидных и расплавных включений в (Косухин и др., 1984) (рис. 5.1).

Здесь следует отметить, что приведенные оценки отвечают давлению флюида, а не литостатическому. Соответственно, они в различной степени отражают автоклавный эффект, возникающий при кристаллизации расплавов в закрытом объеме камеры. Сопоставление состава и плотности флюидных обособлений некоторых расплавных включений в миароловом кварце до и после переплавления в автоклаве позволило установить, что в процессе кристаллизации пегматита, на стадии образования миаролового кварца, давление в системе могло возрастать на 1,0–2,2 кбар (Смирнов и др., 2003; Peretyazhko et al., 2004б).

Различия в величине автоклавного эффекта, по-видимому, следует связывать с различной степенью герметичности очагов или различных участков очага водосодержащей гранитной магмы. Герметичность достигается тем, что закристаллизованные части полностью изолируют область локализации остаточного расплава и его эволюция идет на фоне уменьшения объема и увеличения концентрации воды (Рейф, 1990). Учитывая, что изоляция расплав-флюидной смеси может произойти на разных стадиях кристаллизации, можно сделать вывод, что в таких разновременных очажках будут законсервированы различные по минерализации и солевому составу флюидные обособления (Перетяжко, Загорский, 2002; Peretyazhko et al., 2004б). Действительно, в пределах одного тела содержание борной кислоты в миароловых флюидах может варьировать в значительных пределах (табл. 2.7, температуры растворения сассолина включений в миароловом кварце жилы Лесхозовской, гл. 2). Отсюда нетрудно оценить, что между соседними миаролами возможен значительный градиент давлений, даже при одинаковой

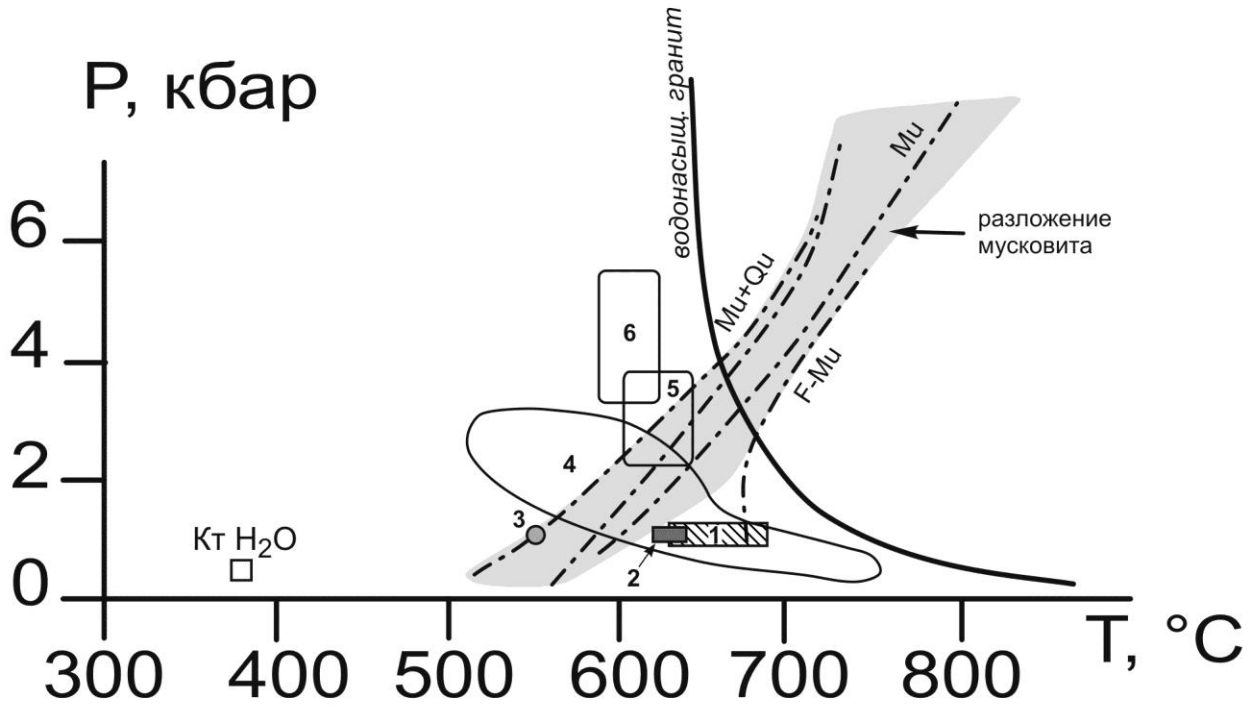


Рис. 5.1. P-T параметры магматического этапа кристаллизации очагов миароловых гранитных пегматитов и редкометалльных гранитов: 1 - солидус гаплогранита в равновесии с водным раствором NaF (1-4 мас. % F) при 1 кбар по Manning, 1981; 2 - солидус гаплогранита в равновесии с 12-16 % водным раствором H_3BO_3 при 1 кбар по Pichavant, 1981; 3 - солидус в системе гранит-вода-HFи онгонит-вода-HF при 1 кбар по Коваленко, 1979; 4 - PT параметры магматического этапа кристаллизации камерных гранитных пегматитов по (Косухин и др., 1984; Бакуменко, Коноваленко, 1988); 5 - PT параметры кристаллизации миаролового и околомиаролового кварца в турмалиноносных миароловых гранитных пегматитах по (Sazontova et al., 2003, Смирнов и др., 2003, Peretyazhko et al., 2004б); 6 - PT параметры кристаллизации кварца в дайках онгонитов Горного Алтая и Li-F гранитов мест-я Тигриное (Приморье) по (Соколова и др., 2011; Соколова, 2014). Солидус водонасыщенного гранита по (Кадик и др., 1971).

температуре (Peretyazhko et al., 2004б). Этот градиент на фоне общего увеличения флюидного давления при снижении температуры может стать причиной образования трещин гидроразрыва. Эффект будет усиливаться внутрижильной тектоникой, вызванной усадкой кристаллизующегося вещества. Все это приведет к значительным вариациям плотности минералообразующего флюида, что фиксируется во флуктуациях температур гомогенизации включений в миароловом кварце.

5.2.3. Реконструкция фазового состава среды пегматитообразования по результатам исследования флюидных и расплавных включений в минералах пегматитов

Из приведенных выше рассуждений следует, что фазовый состав среды пегматитообразования и, следовательно, очагов флюидонасыщенной гранитной магмы может определяться не только особенностями набора фазовых превращений, обусловленных валовым составом системы, но и историей эволюции самого очага.

На рис. 5.2а-б показана последовательность фазовых преобразований, обусловленная топологическими особенностями фазовой диаграммы силикат–вода, лежащей в основе современных представлений о процессе пегматитообразования. Опираясь на ее анализ, можно предположить, что поведение летучих и флюидный режим будут определяться, прежде всего, явлениями дегазации.

В общепринятой модели пегматитообразования (Ферсман, 1934, 1960; Jahns, Burnham, 1969) предполагается три этапа, различающиеся фазовым составом среды минералообразования (Рис. 5.2в). Эти модели построены на базе бинарной системы силикат–вода. Это значит, что с их помощью можно реконструировать кристаллизацию флюидонасыщенных расплавов, не содержащих значительных количеств флюсующих компонентов. Наиболее высокотемпературным является магматический этап, предполагающий, что главные породообразующие минералы кристаллизуются из силикатной жидкости – пегматитового расплава (Косухин и др., 1984). Для минералообразования на магматическом этапе могут быть характерны два типа флюидного режима. Для примера первого возьмем ненасыщенный водой состав, отвечающий звездочке на рис. 5.2б. Сечение (рис. 5.2б) является аналогом рассмотренного в главе 1 (рис. 1.7). Гранитный расплав не является, в строгом смысле, бинарной системой, поэтому рассматриваемая модель является схематичной. Начало кристаллизации реальных расплавов определяется насыщением расплава наиболее тугоплавкими компонентами (минералами) или дорастанием находящихся в магме ранее образованных или оставшихся после плавления вкрапленников. Солидус реальных расплавов геометрически должен представлять собой котектическую линию, а не поверхность как в

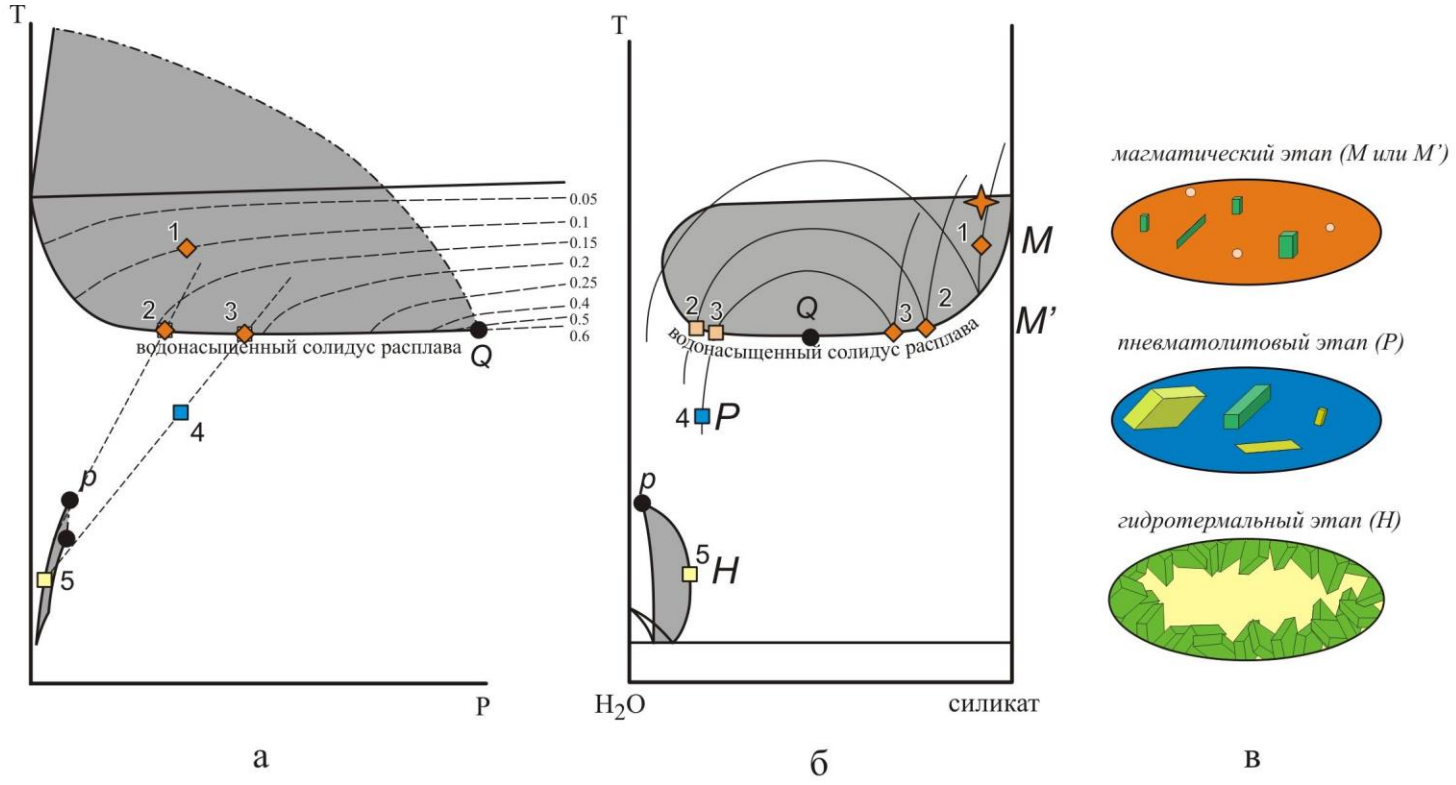


Рис. 5.2. Схема процесса пегматитообразования в рамках модели (Ферсман, 1960; Jahns, Burngham, 1969): а - PT проекция фазовой диаграммы бинарной системы силикат - вода (серым цветом выделены верхняя и нижняя гетерофазовые области), б - XT - проекция фазовой диаграммы силикат - вода (серым цветом выделены проекции поверхностей кристаллизации L+G+S), в - схема фазового состава очага пегматитообразующей магмы в соответствии с диаграммой. Тонкими линиями показаны: изоплеты содержания воды (длинный пунктир, схематически по Hack et al., 2007) в силикатном расплаве, изохоры водного жидкообразного флюида (короткий пунктир), изобарические сечения поверхностей гетерофазовых равновесий (тонкие сплошные линии). Точками обозначены: ромб - расплав, квадрат - водная фаза (жидкость или флюид), кружок - критические точки бинарной системы.

бинарной системе. Однако, общие закономерности изменения температур, давлений и составов остаточных расплавов будут одинаковыми как в бинарной, так и в многокомпонентной системе.

В рамках бинарной системы кристаллизация начнется тогда, когда снижение температуры приведет ее в точку 1 (рис. 5.2а-б). Как в рассматриваемой модели системы силикат-вода, так и в реальных гранитных расплавах, первыми, как правило, кристаллизуются фазы, не содержащие воды – кварц и полевые шпаты. По мере их роста содержание воды в расплаве будет возрастать до достижения концентрации насыщения в точке 2 (рис. 5.2а-б). Для бинарной системы эта точка будет соответствовать высокотемпературной части поверхности кристаллизации L+G+S, где L – силикатный расплав, G – надкритическая водная фаза (флюид) и S – кристаллизующийся силикат. В петрологии эту часть диаграммы принято рассматривать как водонасыщенный солидус силикатного расплава. В реальных гранитных расплавах, как уже говорилось выше, насыщение водой может наступить до достижения солидуса. Однако, опираясь на данные, вынесенные на рис. 1.7 (глава 1), можно заметить, что водонасыщенный солидус бинарной системы альбит-вода мало отличается по P-T параметрам от аналогичного солидуса в системе гранит-вода. Из этого можно заключить, что насыщение водой в процессах кристаллизации наступает на финальных ее стадиях.

Второй тип флюидного режима представляет собой насыщение магматического расплава водой в результате декомпрессии, связанной, например, с вскрытием очага трещинами (Рейф, 1990). В изотермических условиях это приведет к увеличению количества зародышей, скорости роста кристаллов и образованию мелкозернистых агрегатов. То есть не будет отвечать условиям образования пегматитовых структур. Однако расплавы, обогащенные в ходе кристаллизационной дифференциации летучими и флюсующими компонентами, приобретают низкую вязкость и становятся подвижными. Поля и свиты, состоящие из крупных тел перемещенных миароловых пегматитов, примеры которых рассмотрены в данной работе, предполагают, что такие флюидизированные расплавы в значительных количествах могли удаляться из своих материнских очагов, иногда на относительно большие расстояния. Такое перемещение не могло не сопровождаться декомпрессией. По-видимому, вязкость пегматитовых расплавов не настолько низка, чтобы вся выделившаяся водная флюидная фаза могла быстро удалиться во вмещающие породы. Из этого следует, что перемещающаяся пегматитовая магма должна представлять собой гетерогенную смесь силикатного расплава или расплавов, водного флюида и образующихся в результате декомпрессионного пересыщения силикатных минералов. Такой сценарий вполне соответствует моделям, развитым в работах (Перетяжко, 2010; Загорский, Перетяжко, 2006). Дальнейшая эволюция перемещенных магм

должна быть связана с герметизацией занятых ими камер на уровне становления пегматитовых тел. В противном случае значительная часть флюидной фазы покинет их и сформирует сопутствующую гидротермальную минерализацию, аналогично таким рудно-магматическим системам как Тигриное Sn-W и Калгутинское W-Mo месторождения (см. главу 4). В современной американской литературе развивается представление о том, что обогащенные летучими и флюсующими компонентами (флюидизированные) пегматитовые расплавы кристаллизуются в условиях высоких степеней пересыщения/переохлаждения (London, 2005; Nabelek et al., 2010). Крупные размеры индивидов объясняются небольшими скоростями зародышеобразования и высокими скоростями роста кристаллов. Однако, если рассматривать декомпрессию, как единственную причину выделения флюидной фазы, то даже в условиях небольших температурных градиентов она в любом случае должна привести к ускорению процессов кристаллизации. В этой связи следует считать, что даже если декомпрессия имела место и послужила причиной дегазации в пегматитообразующей системе, ее роль была значимой только на ранних этапах процесса и должна была снижаться по мере его развития, уступая место процессам кристаллизации безводных минералов после ее закрытия.

Рассматривая процессы выделения флюидной фазы, которые и называются дегазацией, следует учитывать, что растворимости главных летучих компонентов в гранитном расплаве – H_2O и CO_2 различаются на порядки. Растворимость углекислоты существенно ниже растворимости воды (Fogel, Rutherford, 1990; Blank et al., 1993; Holtz et al., 1995; Papale, 1997, 1999). По этой причине на ранних стадиях кристаллизации пегматитов возможно выделение существенно углекислотного флюида. Именно этим следует объяснять появление в кварце ранних кварц-полевошпатовых комплексов жил Шахдаринской и Лесхозовской первичных существенно-углекислотных включений (см. главу 2). Известно, что растворимость углекислоты в риолитовых расплавах с понижением температуры увеличивается (Fogel, Rutherford, 1990). Из этого следует, что выделение углекислотного флюида, вероятнее всего, может быть вызвано или изменением давления (вскрытие камеры трещинами), или же достижением предела растворимости при данных P и T за счет кристаллизации минералов ее не содержащих. Для объектов, исследованных в данной работе, вероятнее всего, следует признать первый механизм, так как в более поздних комплексах концентрации CO_2 во флюидной фазе включений снижаются.

При кристаллизации в бинарной системе силикат–вода выделение воды в виде собственной флюидной фазы становится возможным только при достижении водонасыщенного солидуса (рис. 5.2б позиция M’). В многокомпонентных гранитных расплавах эти процессы

начнутся при достижении P-T параметров наиболее высокотемпературных солидусов в пограничных бинарных водно-силикатных системах. Однако, как уже упоминалось выше, эти параметры будут не сильно отличаться от солидуса многокомпонентной системы. Таким образом, ассоциации, содержащие сингенетичные включения водного флюида и силикатного расплава (рис. 5.3), появятся в комплексах, отвечающих близсолидусной кристаллизации расплава – графического пегматита или пегматоидного комплекса с неяснографическими структурами (Ферсман, 1960). Учитывая, что мы рассматриваем эволюцию очага водосодержащей магмы, будем считать, что соотношение H_2O и CO_2 в расплаве таково, что в диапазоне давлений 2–4 кбар выделяющийся из него флюид будет существенно водным. Опираясь на данные (Tamic et al., 2001) для 800°C, можно оценить, что содержание воды в расплаве при давлениях 2–4 кбар должно превышать 4,0–5,5 мас.%, а мольная доля H_2O во флюиде – 60%.

В соответствии с моделью А.Е. Ферсмана (Ферсман, 1960) кристаллизация расплава в присутствии флюида называется пегматитовым этапом процесса. Иными словами, независимо от того где происходит этот процесс: в пределах материнского гранитного массива или за его пределами, он должен привести к образованию пегматитовых тел. Если образование пегматита происходит внутри массива, то их считают внутригранитными, неперемещенными. Если флюидонасыщенная магма мигрировала за его пределы и сформировала интрузивные тела в породах рамы, то пегматиты называют перемещенными. Рассмотрение дальнейшей эволюции имеет смысл только в приложении к миароловым пегматитам, так как эти процессы связаны с развитием магматогенных флюидных обособлений, не удаленных за пределы материнского тела.

Как уже ранее говорилось, концентрация силикатных компонентов во флюидной фазе должна быть относительно низкой (гл. 1, рис. 1.7), поэтому кристаллизация при температурах магматического этапа будет происходить из силикатного расплава. Однако, флюидная фаза может быть распределена вдоль поверхности растущих кристаллов или даже формировать каналы из слипшихся пузырьков и служить средой для транспорта вещества, что, в свою очередь, способствует увеличению размеров кристаллических индивидов (Jahns, Burnham, 1969). В этой ситуации первой израсходуется фаза силикатного расплава, что приведет к завершению магматической кристаллизации в точке 3 (рис. 5.2). Дальнейшее снижение температуры сместит фигуративную точку системы в переходную область, находящуюся в бинарной системе между критическими точками *p* и *Q*. Отсутствие или небольшие концентрации в магме флюсующих компонентов будут определять относительно высокие

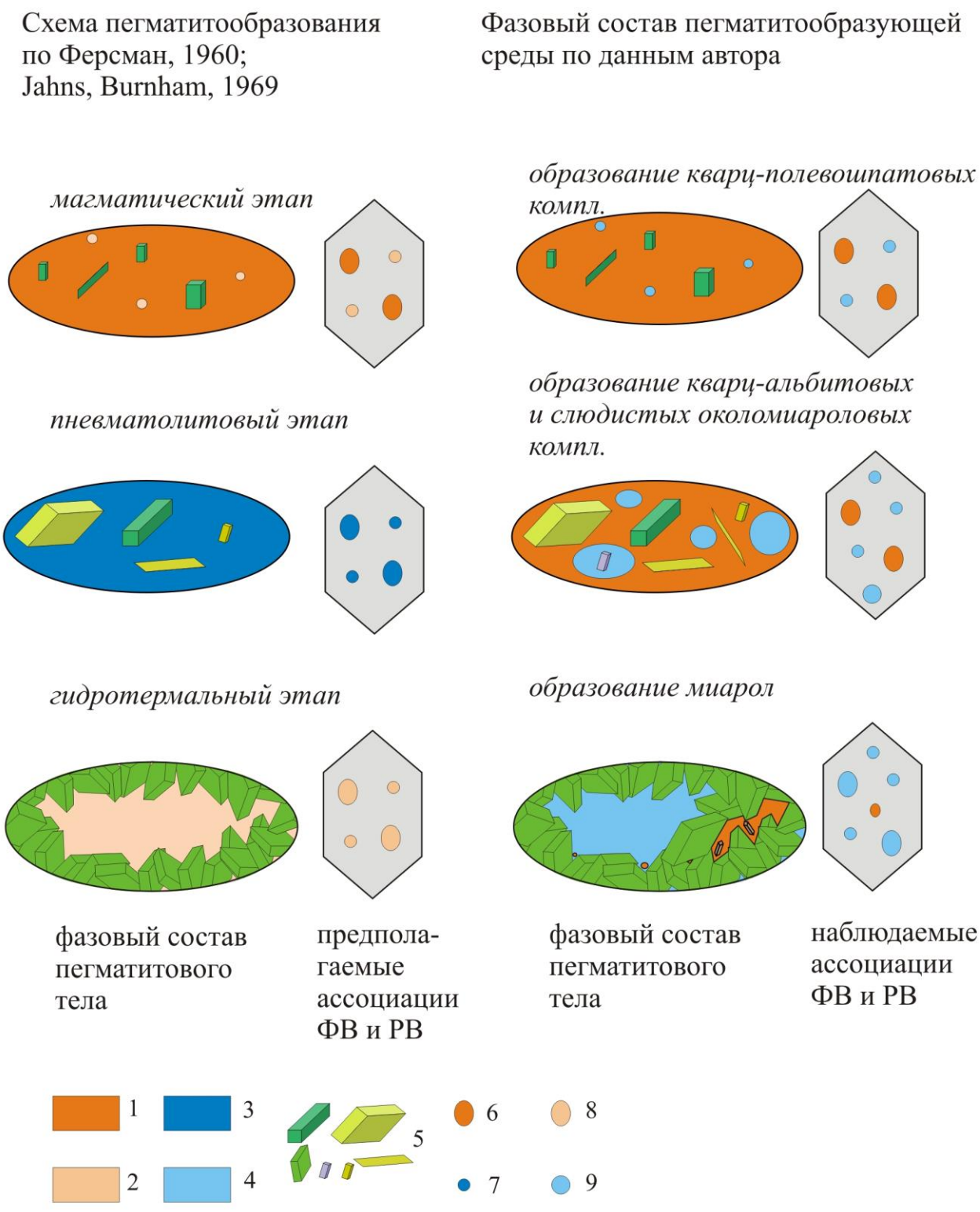


Рис. 5.3. Эволюция фазового состава пегматитообразующей среды и ее отражение в составах ассоциаций флюидных и расплавных включений: 1 - 4 - минералообразующая среда (1 - силикатная жидкость, 2 - низкоконцентрированный водный раствор, 3 - надкритический водный флюид, 4 - магматогенный водный флюид); 5 - кристаллические фазы; 6 - 9 - включения минералообразущих сред, соответствующие фазам 1-4.

температуры завершения магматической кристаллизации. По-видимому, они не будут значительно отличаться от температур водонасыщенного солидуса гаплогранитных систем (Косухин и др., 1984).

После завершения кристаллизации силикатного расплава, в оставшейся надкритической флюидной фазе будут растворены соединения кремнезема и тех компонентов, которые не вошли в состав породообразующих минералов. Исследования включений, результаты которых приведены в предыдущих главах, показывают, что к ним, в первую очередь, будут относиться хлор, бор и в меньшей степени фтор. Однако для процесса образования пегматитов простого состава их роль в изменении набора фазовых превращений предполагается незначительной. Независимо от состава флюида, при P-T параметрах завершения магматической кристаллизации флюид будет находиться в надкритическом состоянии. Будем считать, что концентрации минерализаторов невысоки, и, как следствие, растворимость силикатов во флюиде мало отличается от таковой для чистой воды. Низкие концентрации приведут к снижению скорости образования новых порций породообразующих силикатов и кварца, но будут способствовать дальнейшему укрупнению уже образованных кристаллов в пегматите. Этот этап получил название пневматолитового (рис. 5.2, точка 4, этап P). Минералы пневматолитового этапа образуются в гомогенной существенно водной среде. Снижение температуры сопровождается снижением давления по изохорам, соответствующим плотностям флюидной фазы этого этапа.

Минералы парагенезисов пневматолитового происхождения – кварц-полевошпатовых пегматоидных гигантозернистых и блоковых комплексов, должны содержать ассоциации однотипных газово-жидких (флюидных) или газово-жидких с дочерними кристаллами (кристалло-флюидных) включений (рис. 5.3). Так как состав надкритического флюида может варьировать в широких пределах, по-видимому, фазовый состав включений может значительно различаться для различных по минеральному составу жил даже в пределах одного поля. Однако в пределах одного парагенезиса набор включений должен быть однородным (рис. 5.3).

Дальнейшее снижение температуры и давления приведет к вскипанию водного раствора и отделению от него паровой фазы. P-T параметры этого процесса будут определяться набором солевых компонентов флюида и концентрацией труднорастворимых газов (CO_2, N_2, CH_4 и т.п.) в нем. Если флюид содержит незначительные их количества, то вскипание станет возможным при достижении температуры, соответствующей нижней критической точке *p* системы силикат-вода. Этот этап принято называть гидротермальным (рис. 5.2, точка 5, этап H).

К парагенезисам гидротермального этапа традиционно относят кристаллы друзовых комплексов миароловых пегматитов (Ферсман, 1960). В зависимости от состава остаточного флюида и особенностей PT траектории процесса пегматитообразования, среда гидротермального этапа может представлять собой либо жидкий водный раствор, либо гетерофазовую ассоциацию жидкого и газового (парового) водных растворов. Это означает, что минералы гидротермальных парагенезисов должны содержать либо ассоциации, состоящие из однотипных флюидных или кристалло-флюидных включений, либо из сингенетичных жидкогазовых и газово-жидких включений (рис. 5.3).

Приведенный анализ позволяет сопоставить теоретически ожидаемый состав ассоциаций включений минералообразующих сред в минералах различных этапов образования пегматитов с теми, которые рассмотрены в главах 2 и 4 (рис. 5.3).

Аплитовые и гранитные парагенезисы пегматитов были изучены в жилах Лесхозовской и Шахдаринской (Ю.-З. Памир). Ассоциации включений минералообразующих сред представлены в главах 2 и 4. В изученных жилах кварц этих парагенезисов содержит редкие и мелкие расплавные включения, подтверждая свое магматическое происхождение. Кроме этого, минералы ранних, призальбандовых комплексов гранитного и пегматоидного строения, содержат первичные флюидные включения (рис. 2.10, гл. 2), в которых доминирующим компонентом является углекислота.

С ранними магматическими парагенезисами пегматитов могут быть соотнесены также кварц-полевошпатовые парагенезисы редкометалльных литий-фтористых гранитов, содержащих пегматоидные обособления (шлиры и штокшайдеры) и внутригранитные пегматитовые жилы. В данной работе к таковым относятся редкометалльные граниты Sn-W месторождений Тигриного в Приморье и Пиа Оак в Северном Вьетнаме (см. главу 4). В обоих случаях кварц содержит сингенетичные флюидные и расплавные включения. Аналогичные включения содержатся также в кварце штокшайдеров (краевых сингенетических пегматитов) в протолитионитовых гранитах Тигриного. Доминирующим компонентом флюидных включений в обоих массивах является вода. Во включениях Тигриного второстепенным компонентом является метан (Смирнов и др., 2014).

Эти результаты дают основание считать, что магма, образующая массивы редкометалльных гранитов и тела пегматитов, на начальных стадиях своей кристаллизации уже была насыщена летучими. Среди них могла доминировать вода или углекислота. Это, видимо, определялось составом исходной гранитной магмы. В некоторых случаях в магматогенном флюиде, участвующем в образовании пегматитов и на поздних стадиях эволюции

редкометалльно-гранитных очагов, мог присутствовать метан. Состав магматогенного флюида, таким образом, на этом этапе кристаллизации гранитной магмы определял его окислительно-восстановительные свойства.

То, что исходная магма пегматитов, вероятно, не была недосыщенной водой и другими летучими, как это предполагалось в модели (Jahns, Burnham, 1969), подтверждается и другими исследованиями гранитных и пегматитовых парагенезисов. Так, в работе (Косухин и др., 1984) дается описание ритмично-полосчатых структур в пегматитах Казахстана и Восточного Забайкалья. Эти структуры образованы кварц-полевошпатовыми парагенезисами аплитового, гранитного, графического, пегматоидного и блокового строения, чередующимися многократно в составах пегматитовых жил. В кварце массивного (гранитного) кварц-полевошпатового прослоя содержатся сингенетичные флюидные и расплавные включения. В этой же работе, так же как и в проведенном нами исследовании, однозначных доказательств выделения водного флюида, на стадии образования дографических комплексов, не приводится. Однако в рассуждениях (см. стр. 51, Косухин и др., 1984) авторы приводят примеры нахождения первичных флюидных включений в кварце этих комплексов, который не содержит первичных нормальных или комбинированных расплавных включений. О ранней дегазации гранитной магмы Маркитиканского массива в Забайкалье, с которой связывают постмагматическое вольфрамовое оруденение, говорится в работе (Reyf, 1997).

Редкость и малое количество первичных включений расплава и флюида в минералах ранних магматических парагенезисов можно объяснить кинетическими особенностями кристаллизации аплитовых и гранитных комплексов пегматитов. Их образование связывается с возникновением большого количества зародышей в объеме расплава расположенного в эндоконтакте тела. Разрастание вкрапленников в этих условиях затруднено, что приводит к быстрой остановке при соприкосновении с соседними зернами агрегата и захвату редких и очень мелких включений.

Кварц кварц-полевошпатовых комплексов с графическим, неясно графическим (пегматоидно-графическим) и пегматоидным грубозернистым строением в изученных пегматитовых телах обычно содержит сингенетичные флюидные и расплавные включения. Это подразумевает его образование в гетерогенной магме, состоящей из силикатного расплава и флюидной фазы (рис. 5.3), что хорошо согласуется с моделью (Ферсман, 1960; Jahns, Burnham, 1969; Косухин и др., 1984). Следует заметить, что если кварц графических комплексов не всегда содержит обильные ассоциации крупных включений, то в пегматоидных парагенезисах они уже представляют собой более распространенное явление. Кроме этого, надо сказать, что очень

часто в крупных перемещенных пегматитовых телах зоны с аплитовым и гранитным строением отсутствуют, и внешние зоны имеют графическое или пегматоидное строение. Это подразумевает, что происходило внедрение водонасыщенной магмы, содержащей обильные обособления флюидной фазы. В исследованных нами пегматитах флюидная фаза среды, образующей графические и пегматоидные комплексы, имела преимущественно водный состав. Исключение представляет жила Шахдаринская (Ю.-З. Памир), где флюид этой стадии был водно-углекислотным. Главным минерализатором флюидов этого этапа является борная кислота, но ее концентрации невелики. В некоторых случаях они не превышали предела насыщения при комнатной температуре в захваченных включениях. Можно предположить, что на стадии образования графических и пегматоидных комплексов доля флюидной фазы увеличилась, и образование кристаллов происходило из расплава, но через пленку водного раствора, смачивающего их грани (Jahns, Burnham, 1969). Благодаря смачиванию поверхностей кристаллов водным флюидом, увеличивается вероятность захвата флюидных включений по сравнению с расплавными. Расплавные же включения должны захватываться комбинированными с флюидными, что и наблюдается при проведении термометрических экспериментов (см. главу 4).

В данной работе не проводилось изучения включений в минералах хорошо обособленных блоковых парагенезисов. С точки зрения фазового состава среды минералообразования, минералы этих комплексов должны образовываться в пневматолитовую стадию из надкритического водного флюида. Однако находки расплавных и сингенетичных им флюидных включений в блоковом кварце (Косухин и др., 1984) позволяют считать, что их образование также происходит в гетерогенной магме, состоящей из силикатного расплава и водного флюида (рис. 5.3).

Ранее, на основании закономерностей размещения миарол в хрусталеносных и некоторых топаз-берилловых пегматитах, считалось, что минерализованные полости тяготеют к парагенезисам с блоковым строением. Появившиеся в последнее время многочисленные работы по исследованию миарол в шлирах и жильных пегматитах (Reyf, 1997; Thomas et al., 2000; Смирнов и др., 2003; Audetat, Pettke, 2003; Peretyazhko et al., 2004; Zajacz et al., 2008; Перетяжко, 2010; Загорский, 2012) показывают, что это не всегда так. Особенно в миароловых пегматитах с редкометалльной минерализацией. Миароловые полости могут быть приурочены к пегматоидным и графическим комплексам и встречаться как в осевой, так и в краевых частях жильных тел (Перетяжко, 2010; Загорский, 2012). Тем не менее, статистически наиболее крупные миаролы и наибольшая плотность развития полостей приурочены именно к

центральным частям тел (Загорский и др., 1999). Некоторые из них расположены в кварц-полевошпатовом комплексе, и кристаллы друз, выстилающих стенки, зарождаются непосредственно на кристаллах пегматоидного или графического агрегата. Другие окружены в различной степени развитым околомиароловым комплексом, в минеральном составе которого преобладают либо альбит, либо слюда. Кварц в них находится в подчиненном количестве. Минеральный состав околомиароловых комплексов подобен грейзенам или апогранитным альбититам. Это подобие усиливается тем, что в парагенезисах обильно представлены минералы редких литофильных элементов: Cs, Li, Be, Sn, Ta и Nb. Состав околомиароловых парагенезисов часто интерпретируется как результат постмагматического или позднемагматического замещения более ранних кварц-полевошпатовых комплексов магматического генезиса (Norton, 1983) – автометаморфический парагенезис. Однако их структурно-текстурные особенности не характерны для типичных метасоматитов, и это предполагает, что они являются результатом кристаллизации специфических силикатных расплавов (Загорский, Перетяжко, 1992).

Представленные в данной работе исследования ассоциаций включений минералообразующих сред в комплексах, окружающих миаролы, показывают, что их минералы содержат ассоциации флюидных и расплавных включений, что опять свидетельствует о гетерогенном составе минералообразующей среды (рис. 5.3). В ней присутствуют водная флюидная фаза и силикатная жидкость. В исследованных пегматитах флюидная фаза плотная и представлена борнокислым или боратно-борнокислым водным раствором. На примере жил Шахдаринской и Лесхозовской (Ю.-З. Памир) показано, что концентрация ортоборной кислоты во включениях околомиароловых комплексов выше, чем в кварц-полевошпатовых ассоциациях, предшествовавших им.

Наличие расплавных включений в кварце околомиароловых парагенезисов не исключает, однако, того, что другие минералы, например, слюды, являются результатом автометаморфических преобразований. Доказательством того, что слюдистые парагенезисы могли образоваться из жидкостей, представленных расплавными включениями в пегматитовом кварце, служат общие черты составов их стекол и кварц-турмалин-слюдистых, и кварц-альбит-слюдистых парагенезисов, показанные на примере жил Юго-Западного Памира и Забайкалья.

Сингенетичные флюидные и расплавные включения обнаружены и в кристаллах миаролового кварца всех изученных жил. Упоминание находок таких ассоциаций встречается в литературе с 80-х годов XX в. Находки расплавных включений в хорошо ограненных кристаллах из миарол гранитных пегматитов и микромиарол в гранитах отмечаются и в более

поздних публикациях. Таким образом, участие силикатных жидкостей в формировании миароловых парагенезисов не вызывает сомнений, так же как и гетерогенное состояние пегматитообразующей среды на этом этапе (рис. 5.3). Ранее предполагалось, что силикатные жидкости (расплавы) участвуют в образовании корневых частей миаролового кварца. В последнее время все чаще встречаются описания находок включений силикатных жидкостей в промежуточных зонах и даже во внешних зонах кристаллов из миарол (Zajacs et al., 2008; Smirnov et al., 2014). Это заставляет считать, что силикатные жидкости участвуют не только в собственно магматическом, но и в какой-то степени в гидротермальном процессе (Smirnov et al., 2014).

Доля включений силикатной жидкости в ассоциациях уменьшается от корневых частей миароловых кристаллов в направлении головки (Смирнов и др., 2003; Peretyazhko et al., 2004). Чаще всего во внешних зонах крупных миароловых кристаллов включений силикатной жидкости не содержится совсем.

В изученных пегматитах флюид миаролового этапа имеет борнокислый или боратно-борнокислый состав. Концентрации растворенных солей и борной кислоты варьируют в широких пределах от одной жилы к другой. Во включениях в кварце жилы Вездаринской (Ю.-З. Памир) они достигают самых больших величин. Эти включения могут рассматриваться как включения боратно-борнокислых рассолов или водно-боратных расплавов.

Приведенное выше рассмотрение ассоциаций включений минералообразующих сред показало, что все минеральные комплексы гранитных пегматитов, а также редкометалльных гранитов, изученных в данной работе, формировались в гетерогенной среде, состоящей из силикатной жидкости и флюидной фазы. На ранних стадиях эволюции некоторых жил и при образовании внутригранитных пегматитов в редкометалльных гранитах, флюидная фаза могла быть обогащена углекислотой, метаном и, вероятно, другими газами. Доля их снижается при образовании миарол и околомиароловых комплексов. Флюид, принимающий участие в образовании этих парагенезисов, является существенно водным.

Как было показано в главе 4, наиболее поздние порции силикатных жидкостей, участвующих в образовании миароловых гранитных пегматитов обладают действительно специфическими составами. Это заставляет задуматься об их природе и роли в процессах минералообразования.

Ликвационная природа поздних силикатных жидкостей, участвующих в минералообразовании околомиароловых и миароловых парагенезисов возможна, но требует обоснования. Большое количество экспериментальных исследований, моделирующих

становление водонасыщенных гранитных и пегматитовых магм (Анфилогов и др., 1973; Рябчиков, 1975; Глюк, Труфанова, 1977; Глюк и др., 1980; Граменицкий, Щекина, 1993; Veksler, Thomas, 2002; Veksler, 2004; Алферьева и др., 2011), показывает, что отделяющийся при ликвации расплав является существенно солевым, если в системе присутствуют солевые компоненты (фториды и карбонаты), и силикатным, если в систему добавляются щелочи.

Ведущая роль ликвации, при формировании позднемагматических парагенезисов пегматитов и гранитов с редкометалльной минерализацией, обосновывается в работах Р. Томаса и И. Векслера (Thomas et al., 2000, 2012; Veksler et al., 2002; Veksler, Thomas, 2002). Экспериментальные исследования этих авторов при 1–2 кбар свидетельствуют о расслоении гомогенного водонасыщенного силикатного расплава на силикатную и силикатно-солевую жидкость при температурах 830–810 °C (Veksler et al., 2002), существенно превышающих параметры кристаллизации пегматитовых парагенезисов (500–650 °C). Образующийся при этом расплав содержит около 20 мас.% SiO_2, 8–15 мас.% B_2O_3, 15–17 мас.% F и ~18 мас.% H_2O (Veksler, Thomas, 2002). Из этих данных вытекают следующие молекулярные соотношения главных анионных компонентов и воды в ликвате: (SiO_2:B_2O_3:F:H_2O) – 0,3:0,2:0,8:1,0. Нетрудно заметить, что по анионам эта жидкость является водно-фторидным расплавом со значительной примесью силикатов и боратов, которые едва превышают половину от фтора. Эти результаты хорошо согласуются с представлением, что результатом ликвации пегматитовых магм, обогащенных фтором и бором, должны являться водно-солевые (hydrosaline) расплавы.

Водно-силикатные жидкости (ВСЖ) также могут быть результатом ликвации, только в системах, обогащенных щелочными металлами (Анфилогов и др., 1972; Veksler, 2004). В экспериментах, изложенных в данной работе, показано также, что эти жидкости могут также обособляться из надкритических флюидов в ходе кристаллизации (см. главу 3, Томас и др., 2014). Таким образом, появление водно-силикатных жидкостей является проявлением равновесий расслаивания G+L1+L2+S в системе.

В зависимости от состава ВСЖ их строение может изменяться от коллоидных растворов при низком содержании глинозема и высоком – Na, до водно-силикатных расплавов в алюмосиликатных системах с более сложным соотношением щелочных металлов. Сходства составов стекол расплавных включений слюдистых/альбит-слюдистых околомиароловых парагенезисов и экспериментальных ВСЖ позволяют сделать вывод, что вещество, захваченное в виде расплавных включений, представляет собой именно водно-силикатную жидкость. Отсутствие включений, которые могли бы однозначно интерпретироваться как сосуществующие с ВСЖ силикатные расплавы, не позволяет считать, что пегматитовые ВСЖ

являются результатом ликвации водонасыщенной пегматитовой магмы. Однако постоянное наличие включений силикатных жидкостей в минералах различных петроструктурных комплексов пегматитов не позволяет считать, что они возникли только на гидротермальном этапе за счет конденсации из флюидной фазы. На наш взгляд наиболее вероятным механизмом формирования пегматитовых ВСЖ может быть постепенная трансформация водонасыщенного силикатного расплава в гелеподобное вещество на фоне снижения температуры при повышенном флюидном давлении.

Постепенная трансформация предполагает, что при определенном составе пегматитообразующей системы поверхность кристаллизации является непрерывной, подобно бинарным водно-солевым системам 1 типа, а критические явления L = G осуществляются в ненасыщенной области или области недосыщенной одним или более компонентами. Такая геометрия поверхности кристаллизации не согласуется с общей топологией систем 2 (pQ) типа, к которым относится бинарная система силикат–вода. Напомним, что именно на ней строятся наиболее распространенные модели пегматитообразования и эволюции флюидонасыщенной магмы. Как было показано в главе 1, в многокомпонентных системах может произойти объединение верхнего и нижнего фрагментов поверхности кристаллизации (ср. рис. 1.9а и 1.10) в областях составов, обогащенных несиликатным флюсующим компонентом. Иными словами, флюидный режим заключительных этапов кристаллизации, несмотря на наличие веществ, отвечающих солям 2 типа, будет похожим на поведение бинарных водных систем с солями 1 типа. К такому типу и следует относить составы рассмотренных в данном исследовании пегматитов. Обогащение фтором, бором и редкими щелочами (Li и Cs) должно привести к снижению солидуса водонасыщенного силикатного расплава, постепенному сближению верхней и нижней гетерогенных областей и, как следствие, объединению поверхности кристаллизации, и отделению ее от критической поверхности.

Снижение температур солидуса приводит к еще одному следствию, рассмотренному в главе 1 (рис. 1.10), – переходу равновесий метастабильного расслаивания в стабильное состояние. Эти равновесия проявляются при низких температурах (200–500 °C) в системах обогащенных щелочными фторидами, карбонатами и сульфатами (Перетяжко и др., 2010; Котельникова, Котельников, 2010). Продуктами расслаивания будут водные растворы с различной концентрацией растворенных солей, находящиеся в жидком состоянии. Этим низкотемпературное расслаивание отличается от более распространенного вскипания водного раствора, приводящего к разделению его на разбавленный газовый и высокосоленый жидкий растворы. Признаков низкотемпературного расслоения водных растворов в изученных

пегматитовых и гранитных парагенезисах обнаружить не удалось. Обилие первичных и вторичных включений, обладающих различной концентрацией, которые часто наблюдаются в кристаллах, образовавшихся в гидротермальных условиях, не дают возможности четко выделить группы сингенетичных включений с резко различающейся концентрацией солей. Это не позволяет со всей очевидностью доказать возможность проявления низкотемпературной гидротермальной ликвации, аналогичной наблюдаемой в эксперименте, на примере природных минералов.

Завершая этот раздел, следует сделать заключение, что при образовании всех петроструктурных комплексов пегматитов с редкометалльной минерализацией, обогащенных бором и фтором, минералообразование происходит в гетерогенной среде, в которой присутствуют и водный флюид, и водно-силикатная жидкость. Данные, полученные по флюидным и расплавным включениям, не позволяют выделить пневматолитовый этап, отвечающий кристаллизации пегматитовых парагенезисов из надкритического водного раствора (см. рис. 5.3). Жидкость силикатного состава участвует в минералообразовании всех типов парагенезисов, и, вероятно, на поздних стадиях образование минералов происходит из водной и силикатной минералообразующих сред. Необычные по составу водно-силикатные жидкости поздних стадий пегматитообразования являются алюмосиликатными гелями, возникшими в результате постепенной трансформации водонасыщенного силикатного расплава в водный раствор силикатов, находящийся в коллоидном состоянии.

5.3. Совместная эволюция водной и силикатной фаз в процессе образования турмалиноносных гранитных пегматитов

Важной отличительной особенностью пегматитов турмалинового минерагенетического ряда, рассматриваемых в данной работе, является то, что их валовый состав и состав минеральных ассоциаций гидротермального этапа близок к составам гранитов и связанных с ними постмагматических гидротермальных образований редкометалльных рудно-магматических систем. В то же время, работ, в которых бы оценивался характер совместной химической эволюции силикатной жидкости и водного флюида при образовании таких тел, в опубликованной литературе очень мало.

Ранее в главах 2 и 4 было показано, что водная и силикатная фазы заключительных этапов кристаллизации пегматитовых расплавов обладают необычным составом. Эволюция водонасыщенного гранитного расплава, в рассматриваемом интервале температур и давлений,

приводит к постепенному увеличению парциального давления воды, повышению растворимости Na, F и B. В этом расплаве должны накапливаться редкие щелочи, так как они очень ограниченно входят в состав ранних магматических минералов. Соотношение главных петрогенных компонентов, в последовательных порциях эволюционирующих расплавов, смещается в сторону увеличения нормативного альбита, формируя так называемый «альбитовый тренд». Использование в экспериментах составов близких к природным гранитам и добавление к ним фтора, бора и лития показали, что это несколько меняет характер направления тренда при сохранении общей закономерности. Составы остаточных расплавов попадают в окрестности альбитовой вершины треугольника Qu-Ab-Or (рис. 4.29, гл. 4). Такой характер эволюции гранитов, образующих массивы, часто прослеживается и по составам расплавных включений (рис. 4.23 и 4.29). Однако в пегматитах в большинстве случаев наблюдается обратная закономерность, обусловленная перераспределением компонентов между водно-силикатной жидкостью и преобладающим по объему водным флюидом.

По-видимому, смещение составов водно-силикатных жидкостей в сторону альбитовой вершины имеет место при становлении пегматитов с низким содержанием лития и бора (например, пегматиты Волыни) (рис. 4.32) Однако при высоких содержаниях бора, фтора и лития отчетливо прослеживается тенденция к обогащению кремнеземом относительно главных петрогенных щелочей и увеличению доли калия относительно натрия.

Из сказанного следует, что на заключительных стадиях кристаллизации кислые силикатные расплавы в условиях насыщения водой могут эволюционировать в двух противоположных направлениях: в сторону обогащения щелочами и обеднения ими. Из полученных в данной работе результатов следует, что первое направление реализуется в ходе эволюции гранитной магмы, в результате которой возникают различного масштаба интрузивные массивы. Оно отчетливо устанавливается по расплавным включениям в кварце интрузивных редкометалльных гранитов. Исходя из общих представлений о процессе кристаллизации флюидонасыщенных магм и пегматитообразования, следует предполагать, что эволюция в соответствии с «альбитовым трендом» может реализоваться при образовании наиболее ранних парагенезисов гранитных пегматитов, имеющих кварц-полевошпатовый состав и гранитные, графические и, возможно, пегматоидные структуры. Недостаток информации по расплавным включениям в этих зонах не дает возможности подтвердить или опровергнуть это заключение.

Пегматитовый процесс отличается от становления гранитных интрузивов и даек тем, что он протекает в закрытых для обмена летучими компонентами условиях. Это означает, что все

выделяющиеся флюидные фазы остаются в пределах материнского тела и участвуют в дальнейшей его эволюции, взаимодействуя с остаточными водно-силикатными жидкостями и ранее образованными минералами. Если принять, что перераспределение вещества между сосуществующими фазами определяется только процессами дегазации и кристаллизации, то сопоставляя свойства позднемагматических водных флюидов и водно-силикатных жидкостей, можно заметить, что флюиды приближаются к ВСЖ по концентрациям солевых компонентов и кремнезема, а ВСЖ к флюиду – по содержанию воды. При принятых допущениях это явление будет подобно приближению фазового состава бинарной системы силикат-вода к критической точке Q. Однако известно, что для таких систем верхняя критическая точка находится при очень высоких давлениях (> 10 кбар). Снижение ее P-T параметров возможно при усложнении компонентного состава путем добавления, например, фтора и щелочей (Sowerby, Keppler, 2002). Этим условиям отвечает состав пегматитообразующей среды на завершающих стадиях магматической кристаллизации. Снижение температуры при росте флюидного давления сдерживает дегазацию силикатной жидкости и постепенно переводит ее в состояние, когда в структуре присутствует полимерный силикатный каркас с крупными полостями, заполненными водой. Рыхлость каркаса и размер полостей, вероятно, определяется составом силикатной жидкости и P-T параметрами равновесия. При низких содержаниях алюминия и высоких кремния и щелочей водно-силикатные жидкости имеют консистенцию силикатного геля. Жидкости с высоким содержанием глинозема обладают свойствами промежуточными между типичными водонасыщенными расплавами и силикатными гелями. Рыхлые структуры поздних водно-силикатных жидкостей определяют перераспределение вещества между водной и силикатной фазами по механизму, отличающемуся от ионного растворения. В нем значительную роль должны играть явления абсорбции, типичные для гидрогелей. Этим могут быть объяснены ураганные концентрации крупно-ионных элементов Rb и Cs, высокозарядных литофильных металлов (Sn, Ta, Nb) и некоторых других элементов в продуктах отвердевания экспериментов и включениях пегматитовых ВСЖ. Объяснение высоких концентраций некоторых из этих элементов с позиций кристаллизационной дифференциации затруднено, так как для обеспечения наблюдаемых значений необходимо, чтобы доля остаточного расплава составляла сотые или десятые доли процента от исходного объема магмы. Это, в свою очередь, не находит подтверждения при определении объемных соотношений миароловых и кварц-полевошпатовых пегматитовых парагенезисов (см., например, Загорский, Перетяжко, 1992).

Сосуществующий с водно-силикатной жидкостью водный флюид по мере развития пегматитового процесса обедняется труднорастворимыми газами (CO_2, CH_4) и обогащается

солевыми компонентами вплоть до образования рассолов (жила Вездаринская, Ю-З Памир). Намечается тенденция обогащения растворов щелочами, бором, мышьяком, сурьмой. При этом главными щелочными элементами водных флюидов, в исследованных пегматитах, являются Na, K и Cs. Значительную роль играют Li и Rb. Сохраняются высокие концентрации W. При этом отчетливо намечаются тенденции к обеднению миароловых флюидов Ta и Nb, по-сравнению с флюидами, участвовавшими в образовании пегматоидных и околомиароловых парагенезисов.

Обогащение водных флюидов в процессе пегматитообразования солевыми компонентами было отмечено еще в работе О.Н. Косухина с соавторами (Косухин и др., 1984). Авторы отмечали, что кварц поздних миароловых парагенезисов содержит кристаллофлюидные включения водно-солевых расплавов. При этом сопутствующие им газовые включения, характерные для обстановок низкобарического вскипания водных растворов, отсутствуют. На основании этих наблюдений авторы делают предположение, что образование рассолов/водно-солевых расплавов может быть вызвано проявлением силикатно-солевой ликвации, аналогичной той, которая получена в экспериментах (например, Глюк, Труфанова, 1977; Veksler et al., 2002).

Другим механизмом образования рассолов является постепенное обогащение водных флюидов солевыми компонентами в ходе кристаллизации за счет их перераспределения в водную фазу. При любых коэффициентах распределения рост концентрации элемента в одной фазе переменного состава неизбежно приведет к ее увеличению в другой. При экстремальном накоплении некоторых несовместимых элементов в водно-силикатной жидкости, содержание этих элементов неизбежно повысится и в сосуществующем водном флюиде.

Анализ данных по магматогенным и пегматитовым флюидам, опубликованных ранее другими исследователями, показывает, что одними из наиболее распространенных солевых компонентов в магматогенных флюидах являются хлориды. При насыщении водой магмы, хлор первым покидает расплав и входит в состав водной фазы, определяя ее кислотный характер (Burnham, 1979; Sinohara, 1989; Webster, 1992, 1997). Дальнейшая эволюция состава флюида будет определяться экстракцией щелочей, которая приводит к частичной или полной нейтрализации кислотности флюида. Как показали исследования включений в минералах разных комплексов пегматитов, изученных в данной работе, хлор в растворах находится на уровне примеси, в то время как главным анионногенным компонентом является бор. Экспериментальные работы (Pichavant, 1981; London et al., 1988; Webster et al., 1989; London, 1997) показывают, что в зависимости от составов расплава и флюида бор может проявлять

тенденцию к накоплению в одной из этих фаз. Коэффициенты распределения флюид/расплав варьируют от <1 до 3. Учитывая высокие содержания бора в пегматитовых флюидах и расплавах, можно заключить, что валовые концентрации бора в исходной системе были экстремально высоки, что также трудно объяснить просто накоплением в сосуществующих фазах при дегазации и кристаллизации пегматитовой магмы. Уровни накопления бора в этих процессах можно оценить по расплавным включениям, характеризующим редкометалльные гранитные расплавы, принимая их в качестве продуктов наиболее глубокой дифференциации. Результаты анализа расплавных включений в субвулканических аналогах редкометалльных Li-F гранитов показывают, что содержания бора в них не превышают 300–600 г/т (Соколова и др., 2011; Соколова, 2014). В интрузивных Li-F гранитах концентрации B_2O_3 могут подниматься до 1,5 мас.% (Баданина и др., 2003). При уровнях содержаний менее 0,1 мас.% признаки высоких содержаний бора в растворах флюидных включений, сингенетичных с расплавными, не обнаруживаются, в то время как при уровнях около 1,5 мас.% в таких включениях присутствует кристалл сассолина, что свидетельствует о высоких содержаниях бора в магматогенном флюиде (Баданина и др., 2003). Таким образом, эволюция очагов редкометалльной гранитной магмы может привести к возникновению борнокислого магматогенного флюида, но до максимальных концентраций, установленных в данной работе для пегматитовых флюидов и расплавов, довести не может.

Важно заметить, что отсутствие хлора или его низкие содержания в силикатной и водной фазе является характерным для всех изученных пегматитов. Учитывая характер распространения хлора в горных породах, можно предположить, что формирование пегматитовых расплавов происходило в условиях нехарактерных для дегазации обычных гранитных магм. Кислотно-основные свойства сосуществующих с пегматитовыми водно-силикатными жидкостями водных флюидов, в этой ситуации, определяются соотношением щелочей и бора. Судить об активности фтора, по полученным в данной работе данным, сложно. Это связано с тем, что присутствие этого элемента в магматогенном флюиде можно установить только по наличию в сухих остатках кристаллических фаз, содержащих фтор. Таковых во включениях не установлено. Фтористые минералы, сингенетичные флюидным включениям в кварце, присутствуют, но они, вероятнее всего, являются результатом кристаллизации из водно-силикатной жидкости с высоким содержанием фтора. Таким образом, фтор, вероятно, не является важным компонентом флюидной фазы.

Анализ состава дочерних фаз включений боратно-борнокислых рассолов в кварце жилы Вездаринская показал, что помимо боратов среди них присутствуют сульфаты и бикарбонаты.

Наличие бикарбонатов и карбонатов в пегматитовых флюидах не является редкостью. В некоторых случаях они могут даже доминировать в их солевом составе (Thomas et al., 2011). Сульфаты более характерны для флюидных включений различных постмагматических гидротермальных парагенезисов, связанных со щелочным магматизмом (Борисенко и др., 2011). В пегматитовых флюидах роль сульфатов, по-видимому, невелика.

Важно заметить, что все перечисленные соединения: бораты, карбонаты и бикарбонаты, - являются солями кислот слабой и средней силы. Их сочетания со щелочными металлами, особенно с Rb и Cs, должно привести к проявлению основных свойств водных растворов при параметрах кристаллизации пегматитовых минералов. Из этого следует, что поздние стадии магматической эволюции очагов редкометалльных гранитных расплавов, обогащенных фтором и бором, протекают в условиях взаимодействия водно-силикатных жидкостей и минеральных ассоциаций со щелочными водными флюидами. Такой химизм системы способствует, как было сказано ранее, снижению P-T параметров солидуса силикатных расплавов, вплоть до объединения верхней и нижней частей поверхности кристаллизации и постепенной трансформации силикатного расплава в концентрированный водный раствор силикатов через состояние алюмосиликатного гидрогеля. Водный раствор при этом обогащается солевыми компонентами, в состав которых входят флюсующие компоненты исходного расплава, что способствует постепенной трансформации водного флюида в рассол.

Исследование групп сингенетичных включений водных и силикатных жидкостей в минералах пегматитов позволяет определить характер перераспределения вещества между этими фазами на позднемагматическом этапе, и тем самым установить роль, которую могут играть боратные растворы/рассолы и водно-силикатные жидкости в формировании рудоносного потенциала гранитных и пегматитовых флюидно-магматических систем.

На рис. 5.4 показан характер распределения различных элементов между водной и силикатной фазами, на основании анализа составов сосуществующих флюидных и расплавных включений в кварце жилы Лесхозовской на Ю.-З. Памире (рис. 5.4а), и сводные данные по всем изученным ассоциациям (рис. 5.4б). Для вычисления отношений были взяты включения из одного зерна (рис. 5.4а) и из одного образца (рис. 5.4.б). Очевидно, что из рассматриваемого набора элементов Ca, K, Ta, Nb и Rb проявляют тенденцию к перераспределению в фазу водно-силикатной жидкости. Na, Be и Cs могут стремиться к накоплению в силикатной фазе и в водной. Если обратить внимание на поведение этих элементов по разным комплексам разных

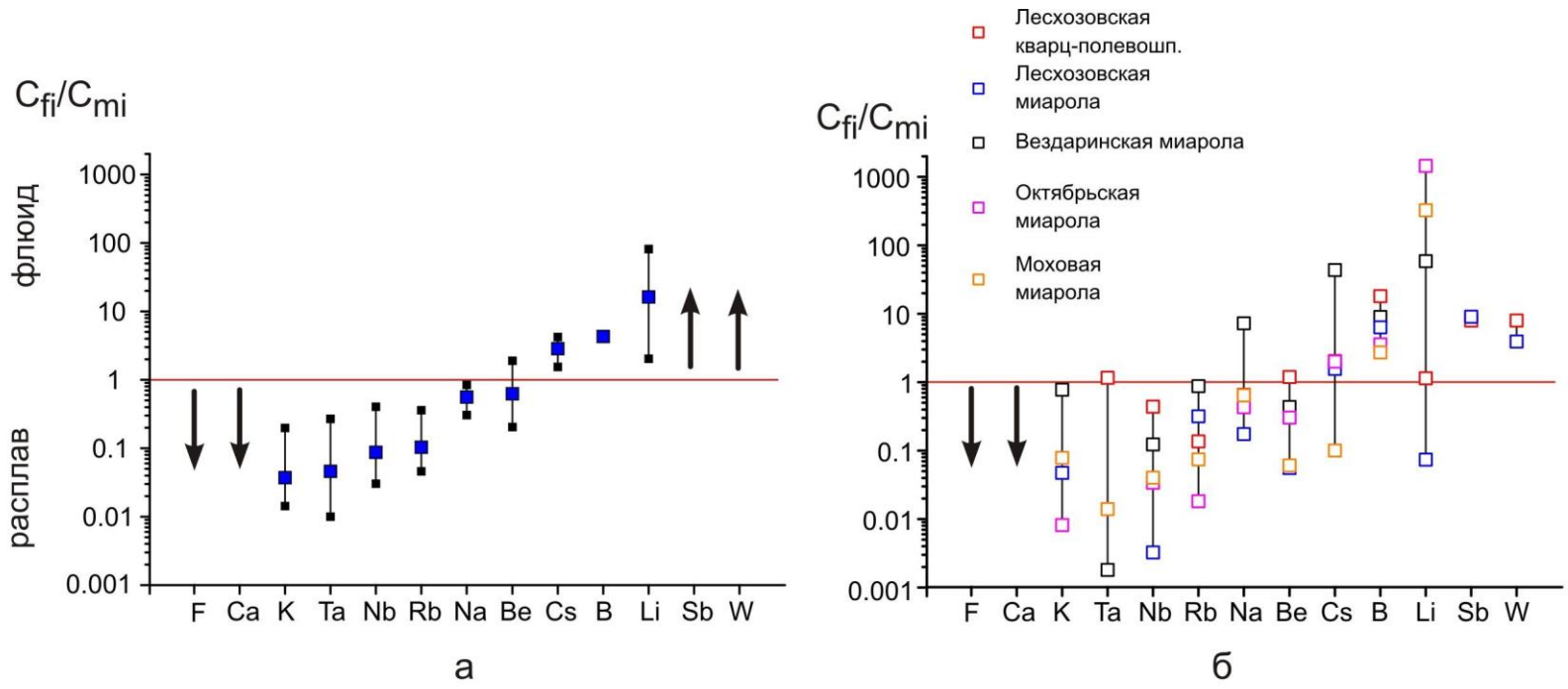


Рис. 5.4. Характер распределения важнейших, с точки зрения рудообразования, элементов между пегматитовым водным флюидом и водно-силикатной жидкостью: а - по содержаниям в парах флюидных и расплавных включений в кварце кварц-полевошпатового пегматоидного комплекса жилы Лесхозовской (Ю.-З. Памир) (большой квадрат - медиана, маленькие минимальное и максимальное значения), б - по средним содержаниям элементов в сосуществующих флюидных и расплавных включениях в кварце разных комплексов изученных пегматитов. Cfi - содержание элемента во флюидном включении, Cmi - содержание элемента в стекле расплавного включения. Стрелками показан характер величины отношения концентраций во флюиде и расплаве для элементов, содержания которых в одном из типов включений оказались ниже пределов обнаружения.

пегматитов (рис. 5.4б), то видно, что Na и Be чаще накапливаются в водно-силикатной жидкости, в то время как Cs – в водном флюиде. Из-за относительно больших погрешностей в определении концентраций элементов во флюидных включениях методом ЛА-ИСП-МС, вариации отношений C_{fi}/C_{mi} варьируют широких пределах (рис. 5.4а). Принимая это во внимание, можно считать, что при C_{fi}/C_{mi} от 10 до 0,1 элементы ведут себя нейтрально, то есть перераспределяются поровну между водной и силикатной фазами. В отдельных случаях в эту группу попадают B, Li, Sb и W. Но эти элементы в большинстве случаев проявляют тенденцию к накоплению в водном флюиде, причем для Li характерны очень широкие вариации отношений C_{fi}/C_{mi}. Причин таких вариаций может быть несколько. Одна из них может определяться составом парагенезисов и ведущей ролью одной из фаз (флюид или водно-силикатная жидкость) в образовании минералов Li. Другой является высокая диффузионная подвижность Li в кварцевой матрице и его миграция из включений в минерал-хозяин (Zajacz et al., 2009).

5.4. Развитие очагов флюидонасыщенных гранитных магм в рудно-магматических системах: гранитный и пегматитовый сценарии

Резюмируя анализ современных представлений о поведении водонасыщенных силикатных магм и результаты изучения расплавных и флюидных включений в минералах миароловых пегматитов и редкометалльных гранитов, можно качественно обрисовать сценарии развития флюидно-магматической системы на завершающих стадиях кристаллизации силикатных расплавов, как это сделано в (Смирнов, 2015).

Для начала примем, что магмы редкометалльных Li-F гранитов и миароловых пегматитов, обогащенных фтором и бором, обладают схожими составами, а их кристаллизация происходит при схожих P-T параметрах. Однако механизм образования наиболее низкотемпературных порций таких магм, которые и являлись предметом настоящего исследования, может быть различным. Опираясь на имеющиеся экспериментальные работы и результаты изучения природных парагенезисов, можно выделить два основных механизма – дифференциация за счет кристаллизации минералов и дифференциация при взаимодействии расплавов с флюидными фазами. Для этих двух типов соответственно принимаются термины *кристаллизационная* и *эманационная* дифференциация (Богатиков и др., 1987б). В рассматриваемых нами флюидонасыщенных системах оба типа дифференциации работают параллельно.

Если механизм кристаллизационной дифференциации не отличается от такового в других типах магм, то механизм эманационной дифференциации может действовать двояко. Первый вариант – это взаимодействие расплава с выделяющимся из него при дегазации водным или водно-углекислотным флюидом, второй – это взаимодействие с просачивающимся сквозь магму трансмагматическим флюидом.

Исследования совместной растворимости воды, фтора и бора показывают, что эти компоненты, также как и щелочи, способствуют взаимному увеличению содержаний друг друга в силикатном расплаве. При этом все эксперименты показывают, что максимальные растворимости воды в силикатных расплавах при давлениях 2-4 кбар не превышают 10-12 мас.%. Здесь следует отметить, что растворимость фтора и щелочных металлов в силикатных расплавах гранитного состава не безгранична (Глюк, Труфанова, 1977). При не очень высоких содержаниях Li и F, не превышающих несколько первых процентов по массе, в кислых водонасыщенных силикатных системах наступает ликвация с отделением солевой жидкости. Опираясь на эксперименты И. Векслера и Р. Томаса (Veksler, Thomas, 2002; Veksler et al., 2002) и результаты данной работы (Smirnov et al., 2005), можно заключить, что добавление бора не повлияет существенно на поведение системы, но при ликвации бор будет перераспределяться в пользу солевого расплава.

Итак, в результате силикатно-солевая ликвация водонасыщенных кислых магм является эффективным механизмом ограничения растворимости флюсующих компонентов и воды. Как показали наши расчеты (Соколова, 2014; Соколова, Смирнов, 2014), выделение 10 мас.% воды при дегазации магмы и переуравновешивание этого флюида с остаточным расплавом не приведет к значительным отклонениям от исходного валового состава гранитного расплава. Ликвация должна осложнить модель флюидно-магматического взаимодействия, так как при отделении солевого расплава в него перераспределяется значительная часть щелочей. Однако для определения ее роли в изменении состава остаточного силикатного расплава, необходимо принимать во внимание характер перераспределения элементов между сосуществующими расплавами и флюидом и их объемные или массовые соотношения. Все эти параметры недостаточно хорошо изучены, чтобы с большой достоверностью оценить влияние ликвации на составы фаз в ходе пегматитообразования. Однако, принимая, что масштаб явления не очень велик, можно предположить, что отклонение состава по главным компонентам от исходного при взаимодействии с отделившимся водно-солевым расплавом не будет значительным.

Приведенные выше рассуждения показывают, что дегазация магмы при ее остывании, даже осложненная ликвацией водно-солевого расплава, не приведет к образованию необычных

по составу и свойствам гранитных расплавов, обнаруженных в данной работе в виде включений в минералах гранитов и гранитных пегматитов.

Второй механизм – просачивание флюида через гранитный магматический очаг, приводит к значительному изменению не только соотношения кремнезема и глинозема (главных сеткообразователей) и щелочей (главных модификаторов), но и отношений Na/K (Соколова, 2014; Соколова, Смирнов, 2014). Суть механизма просачивания заключается в том, что малый объем силикатного расплава взаимодействует с большим объемом водного флюида. При этом уравновешивание расплава с флюидом приведет к перераспределению элементов между этими фазами и, при соответствующем составе флюида, реакции с образованием водно-силикатной жидкости. Как было показано выше, подобный механизм флюидно-магматического взаимодействия способствует формированию составов остаточных расплавов, которые похожи на установленные по включениям в пегматитовом кварце.

Образование относительно больших объемов силикатных магм, обогащенных редкими металлами, может быть вызвано воздействием вещества мантийных плюмов (Ярмолюк, Кузьмин, 2012) и сопровождаться потоком глубинного флюида, также обогащенного редкими металлами и флюсующими компонентами. Проникновение этих флюидов в очаги уже образовавшейся или частично закристаллизованной гранитной магмы приведет к переуравновешиванию составов и формированию участков очагов редкометалльной гранитной магмы в соответствии с механизмом метамагматического вызревания, рассмотренного выше.

Дальнейшая эволюция этих малых очагов будет осуществляться под воздействием длительно функционирующего потока флюида. Кристаллизация внешних частей таких камер будет способствовать нарастанию флюидного давления, вплоть до превышения его над литостатическим. В этих условиях любое нарушение сплошности закристаллизовавшейся части очага будет вызывать прорыв водного флюида и образование редкометалльной гидротермальной минерализации в экзоконтакте интрузивного массива. Сохранение герметичности камеры приведет к постепенной кристаллизации расплава в условиях высокого флюидного давления. Его количество будет постепенно сокращаться за счет кристаллизации силикатов, а отношение флюид/расплав будет расти. В этом случае реакционное взаимодействие флюида с остаточным расплавом будет идентично тому, которое было промоделировано в работах (Соколова, 2014; Соколова, Смирнов, 2014) для потока водного флюида через магматический очаг. В условиях резкого преобладания водного флюида над остаточным расплавом и, как следствие, высокого флюидного давления, вероятно, становится возможной постепенная трансформация силикатного расплава в водно-силикатную жидкость.

Образование водно-силикатной жидкости или превращение в нее последних порций силикатного расплава может стать причиной перераспределения элементов, в том числе рудных, которые невозможно описать, опираясь на результаты экспериментов в системе гранит-вода. Образование водно-силикатных жидкостей способствует концентрированию Cs, Ta, Nb, Sn, минералы которых будут входить в состав минеральных парагенезисов, возникших в результате отвердевания ВСЖ. Возможно и дальнейшее изменение состава водного флюида, сосуществующего с ВСЖ за счет ионного обмена между этими фазами.

Приведенные выше рассуждения позволяют выделить два сценария развития очага флюидонасыщенной магмы: гранитный и пегматитовый (рис. 5.5).

Гранитный сценарий предполагает, что очаг не остается герметичным по отношению к привносу и выносу вещества флюидной фазой. В этом сценарии можно выделить различные этапы. Этап накопления летучих и, прежде всего, воды, который может быть обусловлен притоком вещества извне или увеличением концентрации воды в расплаве, за счет кристаллизационной дифференциации (рис. 5.5, очаги А и В). Этот этап может подразумевать даже герметизацию очага в отношении оттока флюидной фазы на некоторое время. Следующим этапом является дегазация очага, вызванная его разгерметизацией (очаги В и Г, рис. 5.5). Ее причиной могло стать развитие трещин контракции в закристаллизованной части, тектонические процессы и растрескивание вмещающих пород из-за флюидного сверхдавления (превышения флюидного давления над литостатическим). Дегазация очага приводит к внедрению во вмещающие породы водного флюида, состав которого формировался в очаге на предшествующих этапах, и формированию гидротермальной минерализации и оруденения (рис. 5.5). Так как потеря кислым расплавом воды требует некоторого времени, непосредственно в момент дегазации он еще достаточно подвижен и может внедряться в трещины, и формировать дайковые тела. Представленный здесь гранитный сценарий, вероятно, является типичным при развитии гидротермальных и грейзеновых рудно-магматических систем, связанных с редкометалльным гранитным магматизмом.

Второй сценарий – *пегматитовый*, предполагает сохранение очагом герметичности практически на весь период его эволюции (очаги А и Б, рис. 5.5). Здесь следует оговориться, что сохранение герметичности необходимо только в отношении потери вещества во вмещающие породы, в отношении притока вещества формальных ограничений нет. Однако, с нашей точки зрения, трудно представить себе реальную геологическую систему открытую только на вход и закрытую на выход. В этой связи, в модели пегматитового сценария, принимается, что на стадии формирования очага система гетерогенна и содержит большое

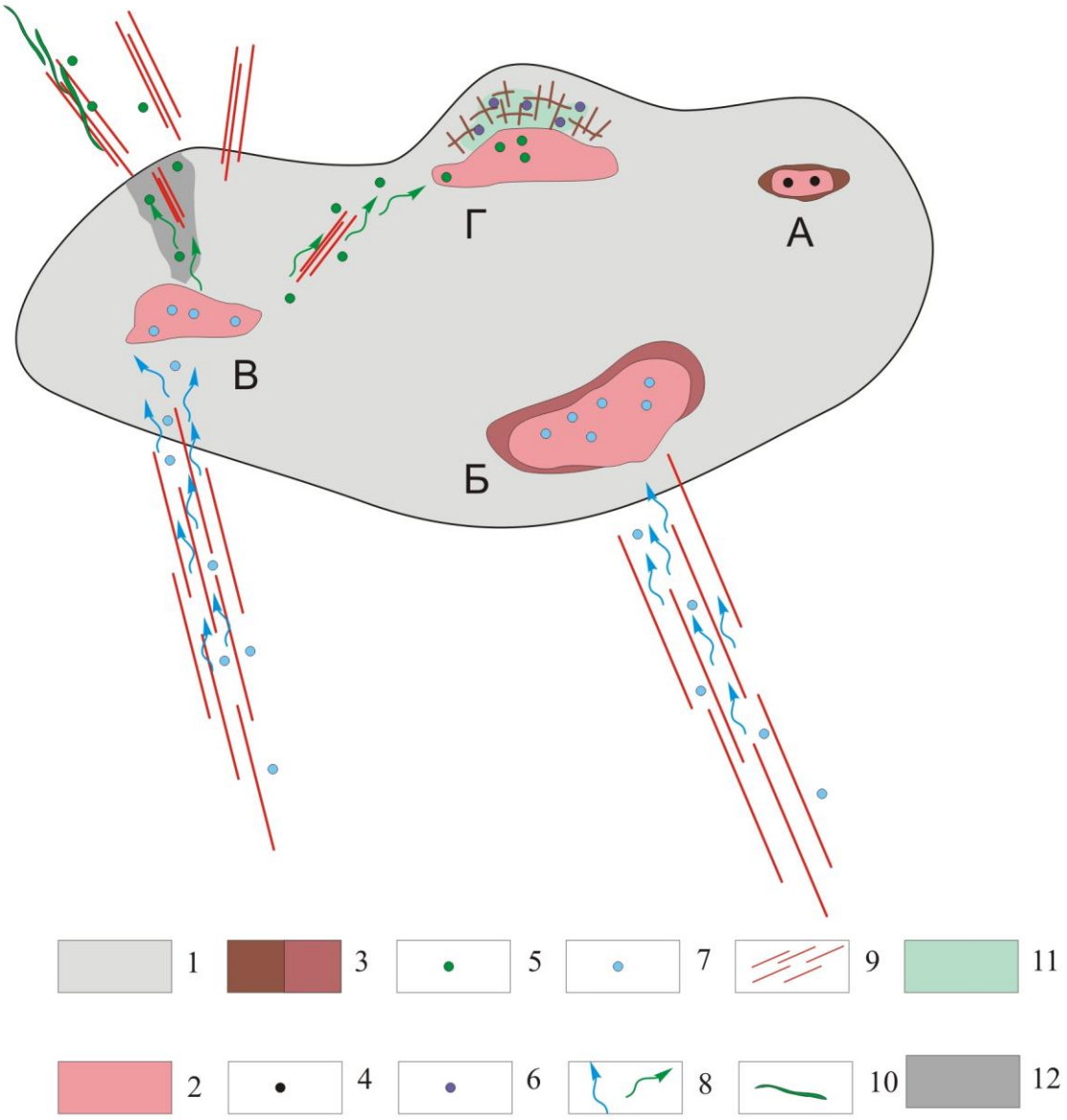


Рис. 5.5. Схема возможных сценариев развития флюидно-магматических очагов в пределах кристаллизующегося гранитного массива: А и Б - очаги пегматитовой магмы, эволюционирующие в рамках пегматитового сценария; А - внутригранитный пегматит (шлир, штокшайдер), возникший за счет дегазации магмы; Б - очаг пегматитовой магмы метамагматического происхождения; В и Г - очаги остаточного расплава, эволюционирующие в рамках гранитного сценария с участием трансмагматического флюида. Условные обозначения: 1 - закристаллизовавшаяся часть массива, 2 - расплав, 3 - внешние (ранние) парагенезисы пегматитов, герметизирующие их очаги, ч - флюид, выделяющийся при дегазации магмы, 5 - флюид из внешнего источника, просачивающийся через магматический очаг, 6 - флюид 2 генерации, испытавший взаимодействие с расплавом, 7 - флюид 3 генерации, испытавший взаимодействие с расплавом, 8 - пути миграции флюидов разной генерации, 9 - проницаемые зоны, 10 - гидротермальные жилы, 11 - зоны высокотемпературного метасоматоза, 12 - зоны околожильных изменений.

количество флюидной фазы, обособленной в виде крупных «пузырей» - протомиарол (Перетяжко, 2010). Это может объясняться тем, что приток флюида преобладает над количеством вещества, просачивающимся или диффундирующим во вмещающие породы. Ограничение оттока вещества можно объяснить образованием (намораживанием) мелкозернистых кварц-полевошпатовых парагенезисов на стенках очага и герметизации порового и трещинного пространства (рис. 5.5). Таким образом, начальные этапы развития флюидонасыщенного гранитного очага будут похожи в гранитном и пегматитовом сценарии. В зависимости от степени концентрирования флюсующих компонентов в силикатных расплавах и степени дифференцированности очага, становится возможным даже перемещение флюидонасыщенного, обогащенного фтором, бором и редкими щелочами расплава во вмещающие породы без существенной потери флюидной фазы. Параметры этого явления (температурный режим, составы магмы и градиент давлений) оценить трудно, но тот факт, что существуют перемещенные миароловые гранитные пегматиты, и они формируют жильные серии и поля (Загорский и др., 1999), говорит в пользу вероятности такого развития пегматитового сценария. Дальнейшая эволюция пегматитового очага (перемещенного или нет) связана с полной герметизацией системы, хотя химический обмен веществом с экзоконтактовой зоной вмещающих пород остается возможным (Ферсман, 1960; London et al., 1997).

Характер фазовых преобразований при кристаллизации в ходе пегматитового сценария определяется исходным составом «законсервированной» магмы. Известно, что миароловые пегматиты сильно различаются как по соотношениям главных минералов, так и по составу акцессорной минерализации. Есть пегматиты с относительно простым минеральным составом, которые сложены, главным образом, кварцем и полевыми шпатами, с подчиненным количеством слюды (биотит или мусковит). В некоторых подобных телах может быть обильно развит шерл, могут присутствовать зерна флюорита, берилла и топаза. В друзовом комплексе миарол также часто доминируют кварц и полевой шпат.

Пегматиты с редкометалльной минерализацией, обогащенные фтором, бором и редкими щелочными металлами, рассмотренные в данной работе, отличаются от рассмотренных выше пегматитов большим разнообразием минерального состава. В частности, акцессорными минералами, среди которых встречаются минералы Li, Be, Ta, Nb, Sn, W, Mo, в количествах сопоставимых с рудными парагенезисами.

По-видимому, пегматиты с простым минеральным составом наиболее близки по последовательности фазовых превращений к бинарным системам силикат–вода. Их аналогами являются миароловые шлиры и штокшайдеры, часто развитые в пределах гранитных массивов.

Наши исследования подобных пегматитов, развитых в пределах редкометалльных гранитов Sn-W месторождения Тигриное (Гоневчук и др., 2005; Смирнов и др., 2014), показали, что кварц в них содержит включения, состав которых похож на сами граниты и может отличаться от последних только несколько повышенными содержаниями редких металлов и фтора. Это согласуется с результатами исследования включений в кварце пегматоидных обособлений гранитных массивов, с которыми не связана коммерческая рудная минерализация (Audetat, Pettke, 2003; Zajacz et al., 2008). В пегматитах подобного типа, однако, может быть развита фторидная минерализация (флюорит-хрусталеносные камерные пегматиты (Загорский и др., 1999)). Р. Томас для пегматитов простого состава в докембрийских гранитах острова Борнхольм отмечает присутствие богатых щелочными карбонатами флюидных включений. Таким образом, несмотря на бедность редкометалльными минералами, пегматиты этого типа могут быть обогащены флюсующими компонентами – фторидами и карбонатами щелочных металлов.

Такие особенности состава могут обуславливать два типа флюидного режима. Один из них предполагает постепенное уменьшение объема силикатной жидкости, за счет кристаллизации силикатов, и увеличение отношения флюид/расплав. Расплав на заключительных этапах приобретает состав, обогащенный несовместимыми элементами и флюсующими компонентами, но его количество настолько мало, что это не приводит к образованию специфических парагенезисов. Вещество в значительной степени рассеивается в породообразующих силикатах. Завершение магматического этапа происходит, вероятнее всего, на стадии образования кварц-полевошпатовых комплексов с графической и пегматоидной структурами.

Особенностью флюидного режима эволюции остаточных расплавов, обогащенных флюсующими компонентами, является то, что они остаются гетерогенными на всем протяжении образования пегматитовых парагенезисов. Составы поздних силикатных жидкостей не соответствуют альбитовому тренду эволюции водонасыщенной гранитной магмы. Характер их эволюции определяется не столько кристаллизационной дифференциацией, сколько флюидно-магматическим взаимодействием. Силикатная жидкость обедняется породообразующими щелочами, но обогащается при этом бором (даже, несмотря на кристаллизацию турмалина), фтором и редкими щелочами. Высокие исходные содержания бора, фтора, дополнительные значительные примеси карбонатов и, вероятно, сульфатов, и сульфидов определяют резкое снижение температур солидуса вплоть до объединения верхней и нижней частей водонасыщенного солидуса системы и стабильного проявления ликвации в надсолидусной области. Проявление ликвации выражено в образовании водно-силикатно-

солевых расплавов при высоких исходных содержаниях B, F, P и редких щелочей (Veksler, Thomas, 2002; Veksler et al., 2002). В случае обогащенности карбонатами, силикатный расплав поздних стадий пегматитообразования может трансформироваться в водно-силикатную жидкость, а взаимодействие ВСЖ с водным флюидом, при образовании друзового комплекса миарол, способствовать росту крупных кристаллов горного хрусталя (Mustart, 1972).

Эксперименты в сложных высокофтористых, боратных, сульфатных и карбонатных системах (Котельникова, Котельников, 2010; Перетяжко и др., 2010) говорят о возможности проявления ликвации водных растворов при температурах 200-500 °С, однозначных признаков которой в природных объектах пока установлено не было. Анализ фазовых диаграмм водных растворов галогенидов говорит о том, что склонность к ликвации водных растворов можно ожидать также при высоких содержаниях хлоридов халькофильных металлов, например, Pb и Hg. Тем не менее, особого внимания требуют ассоциации сингенетичных флюидных включений, в которых присутствуют растворы с резко различающейся концентрацией солей, не имеющие при этом признаков аномализации или расшнурования. Эти включения вполне могут быть индикатором низкотемпературной ликвации водных растворов.

При умеренных содержаниях флюсующих компонентов ликвация силикатного расплава может не наступить, и эволюция системы будет происходить путем сближения составов водного флюида и силикатного расплава по концентрациям кремнезема, фтора, бора и редких щелочей. Силикатный расплав будет трансформироваться в водно-силикатную жидкость коллоидной природы, которая будет служить аккумулятором ряда редких металлов, вплоть до формирования рудных концентраций. Дальнейшая эволюция будет обусловлена степенью сегрегации ВСЖ и ее взаимодействием с водным флюидом, в котором значимую роль должны играть процессы ионного обмена. При формировании достаточно больших объемов водно-силикатной жидкости она может затвердевать с образованием парагенезисов, в которых будут доминировать альбит или слюды в ассоциации с кварцем, турмалином и рудными минералами Li, Be, Ta, Nb, Sn, W. В случае рассеивания ВСЖ в межзерновом пространстве кристаллизующегося пегматита, эта минерализация будет также рассеиваться и присутствовать в кварц-полевошпатовых парагенезисах в виде микровкрапленников и включений в породообразующих минералах.

5.5. Заключение к главе 5

Характер распределения летучих между сосуществующими фазами и флюидный режим эволюции флюидонасыщенных гранитных магм будет определятся как количеством флюсующих компонентов, так и степенью закрытости эволюционирующего очага. Эволюция насыщенной водой гранитной магмы относительно простого состава может быть проиллюстрирована фазовой диаграммой бинарной системы силикат-вода. Поведение летучих компонентов в таких системах определяется явлениями дегазации. Сам термин «дегазация» предусматривает выделение газа (флюида) из магмы при достижении летучим компонентом концентрации насыщения. Основными причинами дегазации являются кристаллизационная дифференциация и декомпрессия. В случаях эволюции крупных рудно-магматических систем объяснить их развитие просто выделением содержащейся в магме воды за счет упомянутых причин часто не представляется возможным (Абрамов, 2004; Соколова, 2014; Соколова, Смирнов, 2014). Характер изменения составов силикатных расплавов требует привлечения обменных реакций между ним и просачивающейся сквозь него трансмагматической флюидной фазой (Абрамов, 2004). Высокая вязкость, типичная для высококремнистых расплавов, препятствует быстрому уравновешиванию химических составов флюида и силикатного расплава во всем объеме массива. В результате в разных участках магматического очага степени уравновешивания обменных реакций могут быть различными. Наиболее глубокой проработке флюидом подвергаются участки повышенной проницаемости, в то время как на эволюцию хорошо изолированных от внешнего флюида участков камеры это воздействие может не влиять совсем. Возникающие таким образом очаги флюидонасыщенных гранитных расплавов могут в последствие превратиться в пегматиты. Этот механизм образования пегматитовых расплавов был назван *метамагматическим вызреванием* и предложен В.Е. Загорским и И.С. Перетяжко (Загорский, Перетяжко, 1992). В случае если флюидная фаза не консервируется в пределах очага остаточного расплава на весь период его кристаллизации, развитие флюидно-магматической системы протекает в рамках *гранитного* сценария и может приводить к образованию гранитных массивов, включающих более поздние интрузии редкометалльных гранитов и генетически связанную с ними гидротермальную минерализацию.

Изоляция флюидно-магматической гетерогенной системы приводит к развитию *пегматитового* сценария. Ранние этапы гранитного и пегматитового сценариев аналогичны, но завершение магматической кристаллизации и переход к гидротермальной отличаются принципиально. Завершение кристаллизации силикатной жидкости приводит к резкому увеличению отношений флюид/расплав и развитию обменных реакций на фоне понижения

температуры при высоком флюидном давлении. Составы остаточных расплавов будут обедняться щелочами и обогащаться нормативным кремнеземом и водой. Обогащение бором, фтором и редкими щелочами приведет к трансформации топологии фазовых превращений: объединению верхней и нижней гетерогенных областей, характерных для бинарной системы силикат–вода. В этом случае ряд равновесий метастабильного расслаивания пограничных систем переходит в стабильное состояние, приводя к проявлениям силикатно-солевой ликвации. Кроме того, силикатный расплав может трансформироваться в концентрированный водный раствор, через состояние водно-силикатной жидкости, а типичный для турмалиноносных миароловых пегматитов борнокислый водный флюид – в боратно-борнокислый рассол. Водно-силикатная жидкость на поздних стадиях ее кристаллизации аккумулирует F, Ca, K, Ta, Nb, в то время как водный флюид концентрирует B, Sb, As, W. Na, Be и Cs могут накапливаться как в водной, так и в силикатной фазе.

Обобщение результатов исследования включений в минералах редкометалльных гранитов и пегматитов и экспериментов в системах гранит-флюсующие компоненты-вода позволяют сформулировать последнее защищаемое положение.

Образование миароловых пегматитов, богатых фтором, бором и редкими щелочами, происходит в гетерогенной среде, состоящей из силикатной жидкости и водного или углекислотно-водного флюида. Кристаллизация пегматоидных агрегатов, околомиароловых ассоциаций и друзового комплекса миарол происходит при 600-650 °С и 2,8 – 3,8 кбар из водно-силикатной жидкости, имеющей консистенцию геля, и водных флюидов, имеющих борнокисло-хлоридный, боратно-борнокислый или более сложный состав. Рудный потенциал этих парагенезисов определяется тем, что водно-силикатные жидкости аккумулируют F, Ca, K, Ta, Nb, в то время как водный флюид концентрирует B, Sb, As, W, а Na, Be и Cs могут накапливаться как в водной, так и в силикатной фазе.

Заключение

Миароловые пегматиты являются результатом эволюции гранитных магм, обогащенных летучими и флюсующими компонентами. Однако в настоящее время определенной общепринятой модели пегматитообразования не существует. Большинство исследователей признает, что образование миароловых пегматитов начинается с кристаллизации силикатного расплава, и на определенных этапах, по крайней мере, часть парагенезисов возникает при участии отделившегося от него водного флюида. Признается значительная роль ликвации как при образовании пегматитовых магм, так и в ходе эволюции самого пегматитового расплава. Наиболее дискуссионными остаются вопросы перехода от магматической кристаллизации к гидротермальной.

Анализ литературных данных по экспериментальным исследованиям в системах, содержащих компоненты различной летучести, проведенный в главе 1, позволил сделать следующие выводы. В системах гранит-вода, обогащенных другими летучими и флюсующими компонентами, помимо P-T параметров флюидный режим будет в значительной степени зависеть как от того какие летучие растворены в магме, так и от того в какой форме каждый из них присутствует в расплаве. Можно предложить три варианта поведения летучих компонентов при кристаллизации гранитных магм:

1) дегазация расплава и выделение высокоподвижной летучей фазы – флюида;

2) высокотемпературная ликвация в надликвидусной области, обусловленная несмесимостью в силикатно-солевых системах;

3) низкотемпературное расслоение, обусловленное переходом метастабильных областей расслаивания некоторых водно-солевых систем в стабильное состояние.

В модельных системах силикат–вода с добавлением различных фторидов и хлоридов обнаруживаются явления ликвации, осложняющие верхнюю гетерогенную область за счет продолжения равновесий силикатно-солевого расслаивания из пограничных бинарных систем в область многокомпонентных составов. Для модельных систем с добавлением щелочей характерно расслаивание, проявляющееся при относительно низких температурах и являющееся результатом перехода метастабильных равновесий расслаивания в пограничных системах в стабильное состояние. Проявление этого расслаивания также характерно для системы SiO_2–H_2O с добавлением фторида натрия.

Добавление бора и щелочей сокращает область расслаивания, протягивающуюся из бинарной системы силикат–вода, и постепенно приводит к ее выклиниванию при высоких содержаниях флюсующих добавок.

Результаты исследования флюидных включений в различных петроструктурных комплексах турмалиноносных миароловых гранитных пегматитов с редкометалльной минерализацией, приведенные в главе 2, позволяют заключить, что в их образовании участвовали борнокислые, хлоридно-борнокислые (с различными B/Cl отношениями), боратно-борнокислые водные растворы и сложные по составу боратные рассолы. Помимо воды, в качестве одного из важнейших летучих компонентов, в них присутствовала углекислота и в виде небольшой примеси – метан. Анионообразователем, помимо бора и хлора, могла выступать сера в виде сульфат и сульфид-иона. Нельзя также исключать, что в роли анионообразователя в этих растворах присутствует и вольфрам.

В пегматитовых флюидах мышьяк и сурьма могут транспортироваться в катионной форме. Полученные в ходе данного исследования данные показывают, что мышьяк и сурьма являются не примесными, а одними из главных компонентов пегматитообразующих флюидов.

Выводы 2 главы являются принципиальным, так как изложенными в ней материалами данного исследования и публикациями на его базе впервые обосновано существование в природе боратных и борнокислых водных флюидов и участие бора в минералообразовании не в качестве рассеянного элемента, а компонента, равного по значимости хлору, фтору и сере.

Сопоставление содержаний бора во включениях в кварце внутригранитных пегматитов (Zajacz et al., 2008; Thomas et al., 2002) и крупных тел, таких как пегматиты Малханского поля в Ц. Забайкалье или Ю.-З. Памира, дают основание полагать, что максимальные концентрации бора в пегматитовых флюидах обусловлены не просто отделением водной фазы от силикатной в процессе ретроградного или декомпрессионного кипения, а, вероятно, связаны с более сложными процессами, аналогичными метамагматизму.

Находка сассолина во флюидных включениях дает основание считать, что концентрированные растворы ортоборной кислоты играли важную роль в образовании околомиароловых зон и миарол субредкометалльных миароловых гранитных пегматитов турмалинового минерагенического ряда (по Загорский и др., 1999). Особо следует отметить то обстоятельство, что высокие концентрации бора во включениях минералов характерны как для жил, содержащих в значительном количестве турмалин и другие борсодержащие минералы (данбурит, гамбергит, боромусковит), так и для тех тел, в которых борная минерализация представлена в резко подчиненном количестве.

Трудности в диагностике сассолина (Смирнов и др., 2000) объясняют тот факт, что его раньше не отмечали во флюидных включениях. Сассолин либо пропускался (в том числе и нами) из-за близости показателя преломления по одной оптической оси к показателю преломления водного раствора, либо принимался за другую фазу. По этой причине, вероятно, она не была диагностирована ранее во включениях в минералах пегматитов Борщовочного кряжа (Моторина, Бакуменко, 1968; Косухин и др., 1984), Юго-Западного и Центрального Памира (Бакуменко, Коноваленко, 1988; Россовский и др., 1991; Перетяжко и др., 1999), Калифорнии и Афганистана (Россовский и др., 1978; London, 1986; Williams, Taylor, 1996). Такая же ситуация вероятна и для пегматитов острова Эльба (Ruggieri, Lattanzi, 1992).

Накопление бора, в виде борной кислоты и растворимых боратов, характерно для минералообразующих флюидов при образовании боратных и боросиликатных минералов в миароловых пегматитах из разных регионов мира вне зависимости от их геологического положения, возраста, формационной принадлежности и минерального состава.

В гидротермальных процессах при низких концентрациях щелочей бор участвует в процессах минералообразования в виде ортоборной кислоты. Добавление натрия приводит к уменьшению доли ортоборной кислоты и образованию гипотетических щелочно-боросиликатных соединений. Добавление в систему фторида натрия также приводит к уменьшению доли растворенной ортоборной кислоты и образованию щелочно-полиборатных, фторзамещенных щелочно-полиборатных и фторборосиликатных соединений. В природных условиях растворы ортоборной кислоты и пентаборатов щелочных металлов должны проявлять себя как системы с солями 1 типа. Высокие концентрации бора в природных флюидах могут смещать кислотно-основные свойства водных флюидов в сторону увеличения щелочности и способствовать увеличению растворимости SiO_2 с формированием щелочно-силикатных растворимых соединений. Это, в свою очередь, будет способствовать образованию водно-силикатных жидкостей.

Водно-силикатные жидкости с мольным отношением SiO_2 / H_2O, приближающимся к 1, представляют собой вещество, занимающее промежуточное положение по свойствам и составам между силикатными расплавами и водными флюидами. Эти жидкости возникают в условия, близких к P-T параметрам перехода от магматической кристаллизации флюидонасыщенных гранитных и пегматитовых расплавов к гидротермальной при добавлении щелочей, фторида, карбоната и сульфата натрия к системам SiO_2-H_2O. Присутствие в системе борной кислоты не влияет принципиально на процесс образования ВСЖ.

Наши эксперименты показали, что ВСЖ может играть существенную роль в концентрировании и диффузионном переносе вещества. Они являются концентраторами бора и фтора. Кроме этого, они способны к экстремальному концентрированию редких литофильных элементов, например, Li, Be, Sn, Ta, Nb, Mo и W. ВСЖ способны растворять большое количество переходных металлов, например Zn. Такие жидкости можно рассматривать как высокотемпературные гели, по крайней мере, при температурах ниже 600 °C.

Наши данные и данные предшествующих экспериментальных исследований позволяют считать, что водно-силикатные жидкости, имеющие строение гелей, характерны для наиболее поздних стадий эволюции глубоко дифференцированных гранитных магм. Они должны играть важную роль в концентрировании элементов, которые входят в состав постмагматической гидротермальной минерализации, обычно связанной с гранитами (B, F, Li, Cs, Be, Ta, Nb и др.). Накапливаясь в достаточных количествах, водно-силикатные жидкости могут формировать в пегматитах собственные комплексы, которые будут контрастно отличаться от состава вмещающих гранитов или пегматитов.

Эксперименты показывают, что вязкие водно-силикатные жидкости могут существовать при относительно низких температурах (400-300 °C), при которых они все еще способны внести свой вклад в эволюцию состава минералообразующих флюидов и быть средой роста кристаллов высокотемпературных минералов, таких как кварц, лепидолит, турмалин, топаз и др.

На заключительных этапах эволюции водонасыщенных кислых расплавов, обогащенных водой, бором, фтором и щелочами, образование водно-силикатных жидкостей с рыхлым алюмосиликатным каркасом, типичным для гидрогелей, возможно путем постепенной трансформации из собственно силикатных расплавов.

Исследования расплавных включений в кварце миарол и окружающих их кварц-полевошпатовых комплексов турмалиноносных пегматитов с редкометалльной минерализацией, результаты которого приведены в главе 4, показало, что образование этих парагенезисов происходило при участии силикатных жидкостей необычного состава, в котором мольное отношение SiO_2/H_2O составляет ~1,6. Это делает их похожими на экспериментальные продукты отвердевания ВСЖ (SiO_2/H_2O=1,1-1,4). Закалочные стекла обеднены SiO_2 (57-68 мас.%) по сравнению с обычным гранитом, но резко обогащены водой (до 15 мас.%), F (3 мас.%) и B_2O_3 (2,5 мас.%). Суммарное содержание щелочей достигает 13 мас.%. Однако необычной особенностью этих стекол является то, что помимо петрогенных щелочей K_2O и Na_2O они характеризуются крайне высокими содержаниями Li, Rb, Cs ($n\times10^3$–$n\times10^4$ ppm).

Кроме этого, стекла характеризуются исключительно высокими концентрациями Ta, Nb и Be, что делает их еще более похожими на экспериментальные ВСЖ.

Изучение расплавных включений в кварце редкометалльных гранитов месторождений Тигриное и Пиа Оак показало, что, подобно пегматитам, их кристаллизация происходила в условиях насыщенности водным флюидом. Для гранитов Тигриного насыщение наступило на ранних стадиях кристаллизации, а образование пегматитов отвечает эволюции участков магматической камеры, содержавших большое количество водного флюида. Состав расплавов, из которых образовались изученные граниты Тигриного, отвечает редкометалльному граниту. Включения в кварце массива Пиа Оак представляют собой наиболее поздние порции расплавов, заполняющие интерстициальное пространство. Эти расплавы, в большей степени, похожи по составу на включения в минералах турмалиноносных миароловых пегматитов.

Эволюция гранитных расплавов в пределах очагов редкометалльно-гранитных магм происходит в рамках альбитового тренда, что соответствует экспериментальным исследованиям. Выделившаяся в ходе дегазации флюидная фаза может быть либо распределена в интерстициальном пространстве, либо удалена за пределы магматической камеры.

Изучение ассоциаций флюидных и расплавных включений в минералах миароловых турмалиноносных пегматитов подтверждает, что их образование происходит в гетерогенной среде, состоящей из силикатного расплава и водного флюида. Эволюция пегматитовых силикатных жидкостей происходит в обратном направлении в сторону обогащения нормативным кварцем и увеличения отношения K/Na. Это не может быть объяснено эволюцией силикатных расплавов в присутствии выделившейся из них при дегазации флюидной фазы. Установленное направление объясняется взаимодействием небольшого количества расплава с превышающим его по объему водным флюидом, что может соответствовать просачиванию трансмагматического флюида через небольшой очаг гранитной магмы или в пегматитовых телах, когда на завершающих стадиях магматического процесса объем законсервированного в теле флюида превышает объем остаточного силикатного расплава.

Поздние силикатные жидкости миароловых пегматитов различаются особенностями накопления редких и рассеянных элементов. Они характеризуются обогащением Rb, Cs, Ta и Nb и обеднением РЗЭ, Zr, Hf, Ti и Y. При отсутствии в окружении миарол парагенезисов с богатой редкометалльной минерализацией, для составов силикатных жидкостей характерно резкое обогащение Rb, Cs, Ta, Be, B и F по отношению к кларковым. Содержания K, Li, иногда Hf и P близки к средним по верхней коре, а Ba, Sr, Zr и РЗЭ существенно ниже. Расплавы, участвующие в образовании миарол, окруженных парагенезисами с богатой редкометалльной

минерализацией, характеризуются обогащением только по Cs, Rb, Li, Be и B. При этом разброс содержаний Be составляет от средних по коре до обогащения в ~100 раз. Содержания F, K и Ta могут достигать среднекоровых, в то время как для остальных элементов наблюдается резкое обеднение. Наибольшие степени концентрирования редких элементов наблюдаются в крупных телах перемещенных миароловых гранитных пегматитов. В то же время в более мелких внутригранитных пегматитах столь значительного их накопления не наблюдается. За исключением соотношения щелочных элементов, составы поздних пегматитовых силикатных жидкостей близки к составам ВСЖ, полученных в гидротермальных экспериментах в системе гранит–щелочной флюид.

Сопоставляя эти результаты с данными, полученными по расплавным включениям в минералах пегматитов, можно заключить, что последние являются не обычными сильно дифференцированными гранитными расплавами, а водно-силикатными жидкостями реакционного или остаточного происхождения. Как уже говорилось, они, вероятно, имеют коллоидную природу и могут быть как результатом постепенной трансформации силикатного расплава в алюмосиликатный гель в присутствии водного флюида, так и продуктом осаждения силикатного вещества из водного флюида. Оба механизма являются возможными в пегматитовом процессе. Учитывая ультрадисперсное состояние пегматитовых водно-силикатных жидкостей, экстремальные степени обогащения некоторыми элементами можно связать не только с явлениями ионного растворения, но и с адсорбцией на хорошо развитой поверхности гелей. Анализ составов дочерних фаз и закалочных стекол РВ позволяет сделать вывод, что парагенезисом, образующимся из пегматитовых водно-силикатных жидкостей, является ассоциация кварца и слюд (мусковит, лепидолит, другие слюды, богатые редкими щелочами) с подчиненными топазом и рудными минералами. Этот парагенезис совершенно не соответствует продуктам раскристаллизации типичных гранитных расплавов.

Результаты изучения ассоциаций флюидных и расплавных включений в минералах, изложенные в главах 2-4, дают возможность восстановить особенности фазовых превращений и флюидный режим на стадии перехода от магматической кристаллизации к гидротермальной при образовании редкометалльных гранитов и миароловых гранитных пегматитов. Эти построения изложены в главе 5.

Флюидный режим кристаллизации гранитных систем простого состава с низким содержанием флюсующих компонентов выражается в дегазации – выделении водного или водно-углекислотного флюида. Солевой состав выделяющегося флюида может быть различным, но общая минерализация, вероятно, невысока. Причин дегазации может быть две:

кристаллизационная дифференциация и декомпрессия. Обособление флюидной фазы может произойти в очаге остаточного расплава. Локализация таких очагов в пределах материнского массива ведет к образованию внутригранитных пегматитов и пегматитовых шлиров в гранитах. Общая последовательность превращений на позднемагматической стадии в таких системах соответствует фазовой диаграмме «силикат–вода». Кристаллизация расплава завершается при высоких температурах (около 750 °С). Минералообразование с участием водного или водно-углекислотного флюида начинается после завершения магматического этапа и приводит к образованию пневматолитовых и гидротермальных парагенезисов.

В системах, где помимо воды содержится большое количество флюсующих компонентов, таких как фтор, бор и щелочные металлы, было установлено, что силикатные жидкости участвуют в минералообразовании даже тех парагенезисов, которые обычно рассматриваются как результат гидротермальной кристаллизации. Такие системы отвечают относительно крупным телам дифференцированных миароловых пегматитов с турмалином и редкометалльной минерализацией. В отличие от относительно простых флюидонасыщенных гранитных магм, в таких системах возможно одновременное минералообразование из водных растворов и силикатных жидкостей в широком температурном диапазоне. Наиболее поздние порции силикатных жидкостей в этих процессах обладают крайне необычными составами, подобными ВСЖ, полученными в экспериментах. Помимо процессов дегазации и кристаллизационной дифференциации большое влияние на поведение летучих компонентов начинают оказывать процессы ликвации. Последние приводят к образованию водно-солевых расплавов и, возможно, водно-силикатных жидкостей. Эти явления, наряду с постепенной трансформацией силикатного расплава в алюмосиликатные гели, отвечают топологии системы, которая предполагает объединение верней и нижней гетерогенных областей, а также переход областей метастабильного расслаивания в стабильное состояние. Такая топология объясняет явления высокотемпературной ликвации с образованием водно-солевых расплавов и возможное проявление низкотемпературного расслаивания водных растворов при P-T параметрах гидротермальных процессов. При развитии таких систем этап пневматолитовой кристаллизации исчезает. Система содержит силикатные и водные среды минералообразования до достаточно низких температур.

В завершение сформулируем еще раз основные защищаемые положения:

1. Борная кислота и ее солевые производные являются важнейшими компонентами магматогенных пегматитовых флюидов. Низкие концентрации в растворах включений хлора и фтора и наличие дочерних кристаллов пентаборатов предполагает, что среда при высоких P-T

параметрах имела слабощелочной характер. Экспериментально установлено, что в зависимости от температуры, щелочности флюида и наличия в нем фтора, бор в гидротермальных растворах может присутствовать в виде борной кислоты, щелочно-боратно-силикатных, щелочно-полиборатных и фторзамещенных щелочно-боратных комплексов.

2. Водно-силикатные жидкости в экспериментах образуются либо путем постепенной трансформации из силикатных расплавов, либо осаждением из водного флюида, богатого щелочами, фтором и бором, имеют консистенцию коллоидных растворов – гелей, и обладают способностью к экстремальному концентрированию редких литофильных элементов, фтора и бора. Водно-силикатные жидкости являются средой кристаллизации кварца и силикатов, не обладают способностью к быстрой закалке и могут существовать при параметрах, характерных для низкотемпературных гидротермальных процессов.

3. Наиболее поздние силикатные жидкости заключительных стадий магматической кристаллизации редкометалльных гранитов и турмалиноносных миароловых гранитных пегматитов экстремально обогащены водой, фтором, бором и редкими литофильными элементами. Они формируют преимущественно слюдистые парагенезисы, богатые рудной минерализацией (касситерит, тантало-ниобаты, лепидолит, поллуцит и др.), приуроченные к миароловым полостям.

4. Образование миароловых пегматитов, богатых фтором, бором и редкими щелочами, происходит в гетерогенной среде, состоящей из силикатной жидкости и водного или углекислотно-водного флюида. Кристаллизация пегматоидных агрегатов, околомиароловых ассоциаций и друзового комплекса миарол происходит при 600-650 °С и 2,8 – 3,8 кбар из водно-силикатной жидкости, имеющей консистенцию геля, и водных флюидов, имеющих борнокисло-хлоридный, боратно-борнокислый или более сложный состав. Рудный потенциал этих парагенезисов определяется тем, что водно-силикатные жидкости аккумулируют F, Ca, K, Ta, Nb, в то время как водный флюид концентрирует B, Sb, As, W, а Na, Be и Cs могут накапливаться как в водной, так и в силикатной фазе.

Список литературы

Абрамов С. С. Образование высокофтористых магм путем фильтрации флюида через кислые магмы: Петрологические и геохимические свидетельства метамагматизма // Петрология. - 2004. - Т. 12. - № 1. - С. 22-45

Айлер Р. К. Химия кремнезема. 2. - М: Мир, 1982. - 712 с.

Александров С. М. Геохимия бора и олова в месторождениях магнезиально-скарновой формации. - М:. Наука, 1982. - 272 с.

Александров С. М., Барсуков В. Л., Щербина В. В. Геохимия эндогенного бора. - М:. Наука, 1968. - 184 с.

Алексеев В. И. Литий-фтористые граниты Дальнего Востока. - СПб: Национальный минеральный сырьевой университет "Горный", 2014. - 244 с.

Алферьева Я. О., Граменицкий Е. Н., Щекина Т. И. Экспериментальное изучение фазовых отношений в литийсодержащей богатой фтором гаплогранитной и нефелинсиенитовой системе // Геохимия. - 2011. - №7. - С. 713-728

Анникова И. Ю., Владимиров А. Г., Выставной С. А., Журавлев Д. З., Крук Н. Н., Лепехина Е. Н., Матуков Д. И., Мороз Е. Н., Палесский В. С., Пономарчук В. А., Руднев С. Н., Сергеев С. А. U-Pb, Ar^{39}/Ar^{40} датирование и Sm-Nd, Pb-Pb изотопное исследование Калгутинской молибден-вольфрамовой рудно-магматической системы, Южный Алтай // Петрология. - 2006. - Т. 14. - № 1. - С. 90-108

Анникова И. Ю., Смирнов С. З., Соколова Е. Н., Хромых С. В., Владимиров А. Г., Травин А. В. Эволюция очага магмы при формировании Восточно-Калгутинского редкометалльно-гранитоидного дайкового пояса (Горный Алтай) // Граниты и эволюция Земли: граниты и континентальная кора. Материалы II Международной геологической конференции, Новосибирск, Изд-во ИГМ СО РАН, 2014. - С. 15-19

Антипин В. С., Андреева И. А., Коваленко В. И., Кузнецов В. А. Геохимические особенности онгонитов Ары-Булакского массива, Восточное Забайкалье // Петрология. - 2009. - Т. 17. - № 6. - С. 601-612

Антипин В. С., Холлс К., Митичкин М. А., Скотт П., А.Н. К. Эльваны Корнуолла и Южной Сибири - субвулканические аналоги субщелочных редкометальных гранитов // Геология и геофизика. - 2002. - Т. 43. - № 9. - С. 847-857

Анфилогов В. Н., Абрамов В. А., Коваленко В. И., Федорова В. Я. Фазовые отношения в агпаитовой области системы Na_2O-K_2O-SiO_2-H_2O при давлении 1000 кг/см^2 // Доклады АН СССР. - 1972. - Т. 204. - №4. - С. 944-947

Анфилогов В. Н., Глюк Д. С., Труфанова Л. Г. Фазовые отношения при взаимодействии гранита с фторидом натрия при давлении паров H_2O 1000 кг/см^2 // Геохимия. - 1973. - №1. - С. 44-47

Баданина Е. В., Сырицо Л. Ф., Волкова Е. В., Томас Р., Трамболл Р. Б. Состав расплава Li-F гранитов и его эволюция в процессе формирования рудоносного Орловского массива в Восточном Забайкалье // Петрология. - 2010. - Т. 18. - №2. - С. 139-167

Баданина Е. В., Томас Р., Сырицо Л. Ф., Векслер И. В., Трамболл Р. Б. Высокая концентрация бора в расплаве, формирующем литий-фтористые граниты // Доклады РАН. - 2003. - Т. 390. - № 1. - С. 96-99

Базаров Л. Ш. Установка для замораживания включений в минералах // В кн. Соболев В. С. (ред.). Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. - Новосибирск: Наука, 1966. - С. 231-234

Бакуменко И. Т., Коноваленко С. И. Особенности формирования миароловых пегматитов и их положение среди гранитных пегматитов // В кн. Соболев Н. В., Бакуменко И. Т. (ред.). Термобарогеохимические исследования процессов минералообразования. - Новосибирск: Наука, 1988. - С. 123-135

Бакуменко И. Т., Смирнов С. З. Исследование состава позднемагматических флюидов в сотовых кварцах гранитных пегматитов // В кн. Симонов В. А., Колобов В. Ю. (ред.) Термобарогеохимия минералообразующих процессов. Вопросы метаморфизма и магматизма. Т. 2. - Новосибирск: ОИГГиМ СО РАН, 1992. - С. 40-43

Бакуменко И. Т., Томиленко А. А., Базарова Т. Ю., Ярмолюк В. В. Об условиях формирования вулканитов Западно-Забайкальской позднемезозойской-кайнозойской вулканической области (по данным изучения расплавных и флюидных включений в минералах) // Геохимия. - 1999. - №12. - С. 1352-1356

Барнэм К. У. Магмы и гидротермальные флюиды // В кн. Барнс Х. Л. (ред.). Геохимия гидротермальных рудных месторождений. - М: Мир, 1982. - С. 71-121

Богатиков О. А., Богданова С., Борсук А. М., Бубнов С. М., Гладков Н. Г., Дмитриев Ю. И., Коваленко В. И., Колычев Е. А., Красивская И. С., Лобач-Жученко С. Б., Павлов В. А., Первов В. А., Руб М. Г., Рябчиков И. Д., Самсонов А. В., Фрих-Хар Д. И., Цветков А. А., Чесноков С. В., Шарков Е. В., Ярмолюк В. В., Яшухин О. И. Магматические горные породы. Т. 4 Кислые и средние породы. - М.: Наука, 1987а. - 374 с.

Богатиков О. А., Богданова С., Борсук А. М., Бубнов С. М., Дмитриев Ю. И., Коваленко В. И., Кононова В. А., Красивская И. С., Лазько Е. Е., Лобач-Жученко С. Б., Марков М. С., Павлов В. А., Рябчиков И. Д., Самсонов А. В., Симон А. К., Цветков А. А., Чесноков С. В.,

Шарков Е. В., Ярмолюк В. В., Яшина Р. М. Магматические горные породы. Т.6. Эволюция магматизма в истории Земли. - М:. Наука, 1987б. - 438 с.

Борисенко А. С. Изучение солевого состава газово-жидких включений в минералах методом криометрии // Геология и Геофизика. - 1977. - №8. - С. 16-27

Борисенко А. С., Боровиков А. А., Васюкова Е. А., Павлова Г. Г., Рагозин А. Л., Прокопьев И. Р., Владыкин Н. В. Окисленные магматогенные флюиды, их металлоносность и роль в рудообразовании // Геология и геофизика. - 2011. - Т. 52. - №1. - С. 182-206

Боровиков А. А., Гущина Л. В., Борисенко А. С. Определение хлоридов железа (II, III) и цинка в растворах флюидных включений при криометрических исследованиях // Геохимия. - 2002. - №1. - С. 70-79

Бортников Н. С., Ханчук А. И., Крылова Т. Л., Аникина Е. А., Гореликова Н. В., Гоневчук В. Г., Игнатьева А. В., Кокорин А. М., Коростелев П. Г., Ломм Т. Геохимия минералообразующих флюидов некоторых оловорудных гидротермальных систем Сихотэ-Алиня (Дальний Восток, Россия) // Геология рудных месторождений. - 2005. – Т. 47. - №6. - С. 537-570

Брагина Г. И., Анфилогов В. Н. Фазовые отношения в стеклообразующих системах $Na_2O–SiO_2–NaF$, $Na_2O–SiO_2–NaCl$ // Физическая химия стекла. - 1977. - Т. 3. - №5. - С. 476-479

Брагина Г. И., Анфилогов В. Н. Фазовые отношения и расслаивание в системе Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-NaF // Геохимия. - 1980. - №3. - С. 1402-1407

Бутузов В. П., Брятов Л. В. Исследование фазовых равновесий части системы H_2O-SiO_2-Na_2CO_3 при высоких температурах и давлениях // Кристаллография. - 1957. - Т. 204. - № 4. - С. 944-947

Быков В. Н., Осипов А. А., Анфилогов В. Н. Спектроскопия комбинационного рассеяния расплавов и стекол системы Na_2O - SiO_2 // Расплавы. - 1998. - Т.6. - С. 86-91

Валяшко В. М. Фазовые равновесия в свойства гидротермальных систем. - М: Наука, 1990. - 270 с.

Валяшко В. М. Фазовые равновесия с участием сверхкритических флюидов // Сверхкритические флюиды: теория и практика. - 2006. - Т.1. - №1. - С. 10-26

Валяшко В. М., Валяшко М. Г. О возможности обособления водной фазы от силикатного расплава в свете анализ равновесий в системах из компонентов разной летучести // В кн. Тугаринов А. И. (ред.). Очерки современной геохимии и аналитической химии. - М.: Наука, 1972. - С. 142-151

Валяшко В. М., Урусова М. А. Гетерогенизация свехкритических флюидов и нонвариантные критические равновесия в тройных смесях с одним летучим компонентом (на примере

водно-солевых систем) // Сверхкритические флюиды: теория и практика. - 2010. - Т.5. - №2. - С. 28-44

Валяшко М. Г., Власова Е. В. К вопросу о состоянии бора в водных растворах (по данным инфракрасной спектроскопии) // Геохимия. - 1966. - №7. - С 818-831

Валяшко М. Г., Власова Е. В. К вопросу о боратных комплексах в водных растворах // Вестник Московского университета. - 1967. - №3. - С. 75-77

Валяшко М. Г., Годе Г. К. О связи формы выделения боратов из растворов с величиной их pH // Журнал неорганической химии. - 1960. - Т. 5. - №6. - 1316-1328

Виноградов А. П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. - 1962. - №7. - С. 555-565

Виноградов Е. Е., Зайцева С. Н., Самойлов О. Я., Яшкичев В. И. О влиянии состава водного раствора на диссоциацию борной кислоты // Журнал физической химии. - 1966. - Т. 40. - №10. -С. 2519-2521

Винчел А. Н., Винчел Г. В. Оптические свойства искусственных минералов. - М.: Мир, 1967. - 520 с.

Владимиров А. Г., Анникова И. Ю., Антипин В.С. Онгонит-эльвановый магматизм Южной Сибири // Литосфера. - 2007. - №7. - С. 21-40

Владимиров А. Г., Выставной С. А., Титов А. В., Руднев С. Н., Дергачев В. Б., Анникова И. Ю., Тикунов Ю. В. Петрология раннемезозойский редкометалльных гранитоидов юга Горного Алтая // Геология и геофизика. - 1998. - Т. 39. - №7. - С. 901-916

Владимиров А. Г., Фан Лыу Ань, Крук Н. Н., Смирнов С. З., Анникова И. Ю., Павлова Г. Г., Куйбида М. Л., Мороз Е. Н., Соколова Е. Н., Астрелина Е. И. Петрология оловоносных гранит-лейкогранитов массива Пиа Оак, Северный Вьетнам // Петрология. - 2012. - Т. 20. - №6. - С. 599-621

Воронько Ю. К., Горбачев А. В., Кудрявцев А. Б. Изучение строения расплавов щелочных боратов с высоким содержанием основного оксида методом высокотемпературного комбинационного рассеяния света // Неорганические материалы. - 1992. - Т. 28. - №8. - С. 1699-1706

Ганеев И. Г. Структура и свойства гидротермальных растворов // Геохимия. - 1974. - №3. - С. 434-443

Ганеев И. Г., Румянцев В. Н. О природе расслоения в системе H_2O-SiO_2-NaOH при повышенных давлениях и температурах // Неорганические материалы. - 1971. - Т. 7. - № 12. - С. 2191-2194

Гинзбург А. И. Геохимические особенности пегматитового процесса // В кн. Минералогия и генезис пегматитов. - М.: Изд-во АН СССР, 1960. - С. 5-16

Гинзбург А. И., Родионов Г. Г. О глубинах образования гранитных пегматитов // Геология рудных месторождений. - 1960. - Т. 2. - №1. - С. 45-54

Глюк Д. С., Анфилогов В. Н. Фазовые равновесия в системе гранит - H_2O - HF при давлении 1000 кг/см^2 // Геохимия. - 1973а. - №3. - С. 434-438

Глюк Д. С., Анфилогов В. Н. Фазовые равновесия в системе гранит - H_2O - KF при давлении паров воды 1000 кг/см^2 // Геохимия. - 1973б. - №10. - С. 1560-1565

Глюк Д. С., Труфанова Л. Г. Плавление в системе гранит-H_2O с добавками HF, HCl, фторидов, хлоридов и гидроокислов лития, натрия и калия при давлении 1000 кг/см^2 // Геохимия. - 1977. - №7. - С. 1003-1011

Глюк Д. С., Труфанова Л. Г., Базарова С. Б. Фазовые отношения в системе гранит-H_2O-LiF при давлении 1000 кг/см^2 // Геохимия. - 1980. - №9. - С. 1327-1342

Гоневчук В. Г., Коростелев П. Г., Семеняк Б. И. О генезисе оловорудного месторождения Тигриное (Россия) // Геология рудных месторождений. - 2005. - Т. 47. - № 3. - С. 249-264

Граменицкий Е. Н., Щекина Т. И. Фазовые отношения в ликвидусной части гранитной системы с фтором // Геохимия. - 1993. - №6. - С. 821-840

Девятова В. Н., Граменицкий Е. Н., Щекина Т. И. Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах при 800°С и 1 кбар // Петрология. - 2007. - Т. 15. - №1. - С. 21-36

Денискина Н. Д., Калинин Д. В., Казанцева Л. К. Благородные опалы: природные и синтетические. - Новосибирск: Наука, 1987. - 183 с.

Долгов Ю. А. Становление гранитных интрузий и образование камерных пегматитов // В кн. Бутузов В. П. (ред.). Условия образования пьезооптических минералов в пегматитах. - М.: Недра, 1969. - С. 3-22

Долгов Ю. А., Базаров Л. Ш. Камера для исследования включений минералообразующих растворов и расплавов при высоких температурах // В кн. Минералогическая термометрия и барометрия. Т. 1. - М.: Наука, 1965. - С. 354-357

Дурнев В. Ф., Мелентьев Г. Б., Соколов В. А. Первая находка поллуцита в пегматитах Памира // Доклады АН СССР. - 1973. - Т. 213. - №1. - С. 180 - 183

Ермаков Н. П. Гранитные пегматиты, силекситы и кварцолиты Казахстана // В кн. Минералогия и генезис пегматитов. - М.: Изд-во АН СССР, 1960. - С. 62-79

Заварицкий А. Н. О пегматитах, как образованиях, промежуточных между изверженными горными породами и рудными жилами // Записки Всесоюзного минералогического общества. - 1947. - №1. - С. 36-50

Загорский В. Е. Минералогия миарол в пегматитах Малханского месторождения турмалина в Забайкалье: полевые шпаты жилы Соседка // Геология и геофизика. - 2012. - Т. 53. - №6. - С. 683-697

Загорский В. Е. Пегматитовое тело Соседка Малханского месторождения цветного турмалина в Забайкалье: состав, внутреннее строение, петрогенезис // Петрология. - 2015. - Т.23. - №1. - С. 75-100

Загорский В. Е., Владимиров А. Г., Макагон В. М., Кузнецова Л. Г., Смирнов С. З., Дьячков Б. А., Анникова И. Ю., Шокальский С. П., Уваров А. Н., Гаврюшкина О. А. Крупные поля сподуменовых пегматитов в обстановках рифтогенеза и постколлизионных сдвигово-раздвиговых деформаций континентальной литосферы // Геология и геофизика. - 2014. - Т. 55. - № 2. - С. 303-322

Загорский В. Е., Макагон В. М., Шмакин Б. М. Принципы классификации гранитных пегматитов // В кн. Шмакин Б. М. (ред.). Современные проблемы теоретической и прикладной геохимии. - Новосибирск: Наука, 1987. - С. 57-63

Загорский В. Е., Перетяжко И. С. Пегматиты с самоцветами Центрального Забайкалья. - Новосибирск: Наука, 1992а. - 224 с.

Загорский В. Е., Перетяжко И. С. Типы и средний состав миароловых пегматитов Малханского хребта // Геология и геофизика. - 1992б. - №1. - С. 89-98

Загорский В. Е., Перетяжко И. С. Поведение редкоземельных элементов в гранитах и миароловых пегматитах Малханского хребта и Борщовочного кряжа // Геология и геофизика. - 1994. - №2. - С. 48-59

Загорский В. Е., Перетяжко И. С. Месторождения турмалина России и Таджикистана // Геология и геофизика. - 1996. - Т. 37. - №10. - 36-50

Загорский В. Е., Перетяжко И. С. Малханская гранитно-пегматитовая система // Доклады РАН. - 2006. - Т. 406. - №4. - С. 511-515

Загорский В. Е., Перетяжко И. С., Сапожников А. Н. Богатые бором слюды и хлориты из миароловых пегматитов // Зап. Всес. Мин. О-ва. - 1998. - №6. - С. 55-68

Загорский В. Е., Перетяжко И. С., Шмакин Б. М. Гранитные пегматиты. т.3 Миароловые пегматиты. - Новосибирск: Наука, 1999. - 488 с.

Загорский В. Е., Шмакин Б. М. Принципы классификации гранитных пегматитов // В кн. Современные проблемы теоретической и прикладной геохимии - Новосибирск: Наука, 1987. - С. 57-63

Зарайский Г. П. Зональность и условия образования метасоматических пород. - М:. Наука, 1989. - 344 с.

Изох Э. П. Гипербазит-габбро-гранитный формационный ряд и формация высокоглиноземистых гранитов - М.: Наука, 1965. - 138 с.

Кадик А. А., Лебедев Е. Б. Влияние температуры на растворимость воды в расплаве альбита при высоких давлениях // Геохимия. - 1968. - №12. - С. 1172-1181

Кадик А. А., Лебедев Е. Б., Хитаров Н. И. Вода в магматических расплавах. - М: Наука, 1971. - 265 с.

Калюжный В. А. К изучению состава минералов-“узников” многофазовых включений // Мин. сб. Львовск. геол. об-ва. - 1958. - №12. - С. 116-128

Киргинцев А. Н., Трушникова Л. Н., Лаврентьева В. Г. Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. - Л.: Химия, 1972. - 248 с.

Коваленко В. И. Петрология и геохимия редкометалльных гранитоидов. - Новосибирск: Наука, 1977. - 205 с.

Коваленко В. И., Коваленко Н. И. Онгониты - субвулканические аналоги литий-фтористых гранитов. - М.: Наука, 1976. - 124 с.

Коваленко В. И., Царева Г. М., Кононкова Н. Н., Кюнэ М. Главные элементы, элементы-примеси в магме сподуменовых гранитов (данные изучения расплавных включений) // Доклады РАН. - 1998а. - Т. 362. - №6. - С. 816-820

Коваленко В. И., Царева Г. М., Кюнэ М. Главные компоненты, элементы-примеси и вода в магме редкометалльных гранитов Бовоар, Франция (данные изучения включений минералообразующих сред) // Доклады РАН. - 1998б. - Т. 358. - № 5. - С. 667 - 671

Коваленко В. И., Царева Г. М., Наумов В. Б., Хервиг Р., Ньюман С. Магма пегматитов Волыни: состав и параметры кристаллизации по данным изучения включений минералообразующих сред // Петрология. - 1996. - Т. 4. - №3. - С. 295-309

Коваленко Н. И. Экспериментальное исследование образования редкометалльных литий-фтористых гранитов. - М: Наука, 1979. - 151 с.

Коваленко Н. И., Рыженко Б. Н., Дорофеева В. А., Волосов А. В., Банных Л. Н. Экспериментальное исследование растворимости касситерита в надкритических борсодержащих растворах // Геохимия. - 1991. - №2. - С. 238-249

Когарко Л. Н., Кригман Л. Д. Расслаивание во фторидносиликатных системах // Физическая химия стекла. - 1975. - Т.1. - №1. - С. 61-65

Коноваленко С. И., Волошин А. В., Пахомовский Я. А. Тусионит $MnSn(BO_3)_2$ - новый борат из гранитных пегматитов Юго-Западного Памира // Доклады АН СССР. - 1983б. - Т. 272. - №6. - С. 1449-1453

Коноваленко С. И., Россовский Л. Н., Ананьев С. А. Еремеевит - вновь найденный в России минерал // Зап. Всес. Мин. О-ва. - 1983а. - Ч. 122. - вып. 2. - С. 212 -217

Коноваленко С. И., Россовский Л. Н., Ананьев С. А., Петухов Е. П. Первая находка гамбергита в пегматитах СССР // Доклады АН СССР. - 1981. - Т. 260. - №4. - С. 992-996

Коржинский Д. С. Гранитизация как магматическое замещение // Изв. АН СССР, сер. Геологическая. - 1952. - №2. - С. 56-69

Коржинский Д. С. Трансмагматические потоки растворов подкорового происхождения и их роль в магматизме и метаморфизме // В кн. Кора и верхняя мантия Земли. - М.: Наука, 1968. - С. 69-74

Коротаев М. Ю., Кравчук К. Г. Гетерофазность гидротермальных растворов в условиях эндогенного минералообразования. - Черноголовка: Институт экспериментальной минералогии АН СССР, 1985. - 62 с.

Косухин О. Н., Бакуменко И. Т., Чупин В. П. Магматический этап формирования гранитных пегматитов. - Новосибирск: Наука, 1984. - 136 с.

Котельникова З. А., Котельников А. Р. Синтетические NaF-содержащие флюидные включения // Геохимия. - 2002. - №6. - С. 657-663

Котельникова З. А., Котельников А. Р. NaF-содержащие флюидные включения в кварце, синтезированные при 450-500°С и Р=200-2000 бар // Геохимия. - 2004. - №8. - С. 908-912

Котельникова З. А., Котельников А. Р. NaF-содержащие флюиды: экспериментальное изучение при 500-800°С и Р=2000 бар методом синтетических флюидных включений в кварце // Геохимия. - 2008. - №1. - С. 54-68

Котельникова З. А., Котельников А. Р. Расслоение жидкости в присутствии пара в синтетических флюидных включениях, синтезированных из растворов Na_2CO_3 // Доклады РАН. - 2009. - 429. - №5. - С. 652-654

Котельникова З. А., Котельников А. Р. Экспериментальное изучение гетерогенных флюидных равновесий в системах силикат-соль-вода // Геология рудных месторождений. - 2010. - Т.52. - №2. - С. 171-185

Котельникова З. А., Котельников А. Р. Необычные фазовые превращения в синтетических NaF-содержащих флюидных включениях в кварце // Доклады РАН. - 2011а. - Т. 439. - №1. - С. 99-101

Котельникова З. А., Котельников А. Р. Фазовое состояние NaF-содержащего флюида при 700°С и Р=1, 2 и 3 кбар по данным изучения синтетических включений в кварце // Геология и геофизика. - 2011б. - Т. 52. - №11. - С. 1665-1676

Котова Н. П., Зарайский Г. П. Экспериментальное исследование растворимости Ta_2O_5 во фторидных растворах при Т=550°С и Р=1000 бар // Ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ЕСЭМПГ-2006), Москва, 18-19 апреля 2006, М.: ГЕОХИ РАН, 2006. - С. 44

Кравчук К. Г. Фазовые равновесия в системе SiO_2-Na_2O-H_2O в широкой области температур и давлений. Дисс. канд. хим. наук. - М., 1979. - 132 с.

Кравчук К. Г., Валяшко В. М. Диаграмма состояния системы SiO_2-$Na_2Si_2O_5$-H_2O // В кн. Годовиков А. А. (ред.). Методы экспериментального исследования гидротермальных равновесий. - Новосибирск: Наука, 1979. - С. 105-117

Крылова Т. Л., Pandian M. S., Бортников Н. С., Vijay Anand S., Гореликова Н. В., Гоневчук В. Г., Коростелев П. Г. Вольфрамовые и оловянно-вольфрамовые месторождения Дегана (Раджастан, Индия) и Тигриное (Приморье, Россия): состав минералообразующих флюидов и условия отложения вольфрамита // Геология рудных месторождений. - 2012. - Т. 54. - №4. - С. 329-349

Кузнецов В. А., Андреева И. А., Коваленко В. И., Антипин В. С., Кононкова Н. Н. Содержание воды и элементов-примесей в онгонитовом расплаве массива Ары-Булак, Восточное Забайкалье (данные изучения расплавных включений) // Доклады РАН. - 2004. - Т. 396. - № 4. - С. 524-529

Лебедев А. С., Каргальцев С. В., Павлюченко В. С. Синтез и свойства турмалинов ряда Al-Mg-(Na) и Al-Fe-(Na) // В кн. Соболев Н. В. (ред.). Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Рост и свойства кристаллов. - Новосибирск: Наука, 1988. - С. 58-75

Летников Ф. А. Топазовые граниты массива Тотогуз, северный Казахстан // Петрология. - 2008. - Т. 16. - №4. - С. 339-355

Летников Ф. А., Левин А. В. Геохимическое сопоставление дайковых топазовых гранитов и эльванов (Кокчетавская глыба, северный Казахстан) // Доклады РАН. - 2013. - Т. 448. - №1. - С. 80-82

Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. - М: Мир, 1974. - 540 с.

Луканин О. А., Рыженко Б. Н., Куровская Н. А. Растворимость и формы вхождения цинка и свинца в водно-хлоридных флюидах при Т-Р параметрах кристаллизации гранитных магм // Геохимия. - 2013. - №10. - С. 894-923

Малинин С. Д., Кравчук И. Ф., Дельбов Ф. Распределение иона хлора между фазами в водных и "сухих" системах типа хлорид-алюмосиликатный расплав в зависимости от состава фаз // Геохимия. - 1989. - №1. - С. 36-42

Малинин С. Д., Куровская Н. А. Исследование растворимости CO_2 в растворах при повышенных температурах и давлениях // Геохимия. - 1975. - №4. - С. 547-550

Марковский Л. Я. Кислородные соединения бора // В кн. Самсонов Г. В. (ред.). Бор, его соединения и сплавы. - Киев: Изд-во АН УССР, 1960. - С. 128-157

Марьина Е. А., Балицкий В. С., Балицкая Л. В., Урусов В. С., Россман Д. Р. Растворимость и рост кристаллов кварца в водно-боратных растворах // Доклады РАН. - 1999. - Т. 369. - №3. - С. 375-377

Моторина И. В., Бакуменко И. Т. О генезисе турмалинов в пегматитах Борщовочного кряжа // В кн. Минералогическая термометрия и барометрия. Т. 2. - М:. Наука, 1968. - С. 196-201

Наумов В. Б. Определения концентрации и давления летучих компонентов в магматических расплавах // Геохимия. - 1979. - № 7. - С. 997-1007

Наумов В. Б., Бабанский А. Д., Ерохин А. М., Шапенко В. В. Новые возможности в методике исследования расплавных и флюидных включений в минералах гранитов // Геохимия. - 1992. - №7. - С. 893-898

Недумов И. Б. Магматизм и пегматитообразование. - М.: Наука, 1975. - 233 с.

Некрасов И. Я. Олово в магматических и постмагматических процессах. - М.: Наука, 1984. - 238 с.

Никитин В. Д. Условия формирования редкометалльных и слюдоносных пегматитов // В кн. Минералогия и генезис пегматитов. - М.: Изд-во АН СССР, 1960. - С. 39-61

Николаев В. А., Доливо-Добровольский В. В. Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. - М.: Госгеолтехиздат, 1961. - 329 с.

Орлова Г. П., Лапин А. А., Рябчиков И. Д. Экспериментальное изучение равновесия в системе гранит-шеелит-флюид при параметрах гипабиссального магматизма // Геология рудных месторождений. - 1987. - №4. - С. 107-110

Пахомова В. А., Руб А. К., Хетчиков Л. Н., Руб М. Г. Особенности флюидного расплава редкометалльных гранитов Центрального Сихотэ-Алиня // Изв. АН СССР. Серия геологическая. - 1992. - №4. - С. 64-73

Перетяжко И. С. Условия образования минерализованных полостей (миарол) в гранитных пегматитах и гранитах // Петрология. - 2010. - Т. 18. - №2. - С. 195-222

Перетяжко И. С., Загорский В. Е. Влияние H_3BO_3 на флюидное давление в миаролах гранитных пегматитов: расчет изохор и плотности борнокислых растворов // Доклады РАН. - 2002. - Т. 383. - № 6. - С. 812-817

Перетяжко И. С., Загорский В. Е., Прокофьев В. Ю., Гантимурова Т. П. Миароловые пегматиты Кукуртского самоцветного узла: эволюция условий минералообразования жилы Амазонитовая // Геохимия. - 1999. - №2. - С. 133-152

Перетяжко И. С., Прокофьев В. Ю., Загорский В. Е., Смирнов С. З. Борные кислоты в процессах пегматитового и гидротермального минералообразования: петрологические следствия открытия сассолина (H_3BO_3) во флюидных включениях // Петрология. - 2000. - Т. 8. - №3. - С. 241-266

Перетяжко И. С., Савина Е. А. Флюидно-магматические процессы при образовании пород массива онгонитов Ары-Булак (Восточное Забайкалье) // Геология и геофизика. - 2010. - Т. 51. - № 10. - С. 1423-1442

Перетяжко И. С., Смирнов С. З., Котельников А. Р., Котельникова З. А. Экспериментальное изучение системы H_3BO_3-NaF-SiO_2-H_2O при 350-800°С и 1-2 кбар методом синтетических флюидных включений // Геология и геофизика. - 2010. - Т. 51. - №4. - С. 450-472

Перетяжко И. С., Шмакин Б. М., Загорский В. Е., Бобров Ю. Д. Богатые алюминием дравиты из пегматитов Непала и Центрального Забайкалья // Доклады АН СССР. - 1986. - Т. 289. - №2. - С. 475-479

Петров В. П. О характере термических изменений вулканического стекла // В кн. Наседкин В. В., Петров В. П. (ред.). Перлиты. - М.: Наука, 1981. - С. 166-176

Поцелуев А. А., Рихванов Л. П., Владимиров А. Г., Анникова И. Ю., Бабкин Д. И., Никифоров А. Ю., Котегов В. И. Калгутинское редкометалльное месторождение (Горный Алтай): магматизм и рудогенез. - Томск: STT, 2008. - 226 с.

Прокофьев В. Ю. Геохимические особенности рудообразующих флюидов гидротермальных месторождений золота различных генетических типов (по данным исследования флюидных включений). Иркутск: ИГХ СО РАН, 1996. - 405 с.

Прокофьев В. Ю., Акинфиев Н. Н., Грознова Е. О. О концентрациях бора в гидротермальных рудообразующих флюидах // Геология рудных месторождений. - 2002. - Т. 44. - №5. - С. 386-397

Прокофьев В. Ю., Воробьев Е. И. Условия образования стронций-бариевых карбонатитов, чароитовых пород и торголитов Мурунского щелочного массива (Восточная Сибирь) // Геохимия. - 1991. - №10. - С. 1444-1452

Прокофьев В. Ю., Добровольская М. Г., Рейф Ф. Г., Ишков Ю. М., Жукова Т. Б. Состав рудообразующих флюидов Дальнегорского боросиликатного месторождения (Россия) // Доклады РАН. - 2003. - Т. 390. - №5. - С. 676-680

Равич М. И. Водно-солевые системы при повышенных температурах. - М: Наука, 1974. - 151 с.

Равич М. И., Валяшко В. М. Растворимость фторида натрия при повышенных температурах // Журнал неорганической химии. - 1965. - Т. 10. - №1. - С. 204-208

Реддер Э. Флюидные включения в минералах. Пер. с англ. Т.1. - М: Мир, 1987. - 560 с.

Редькин А. Ф., Стояновская Ф. М., Котова Н. П. Исследование растворимости NaF в хлоридных растворах при 400-500°С и давлении 200-1000 бар // Доклады РАН. - 2005. - Т. 401. - №5. - С. 679-682

Рейф Ф. Г. Физико-химические условия формирования крупных гранитоидных масс Восточного Прибайкалья. - Новосибирск: Наука, 1976. - 87 с.

Рейф Ф. Г. Рудообразующий потенциал гранитов и условия его реализации. - М: Наука, 1990. - 181 с.

Рейф Ф. Г. Возможная причина резкого расхождения между оценками давления, полученными по сингенетичным расплавным включениям и флюидным включениям в кварце гранитов // Материалы XIII Международной конференции по термобарогеохимии и IV симпозиума APIFIS. Т. 1. - Москва, 2008. - С. 50-53

Рейф Ф. Г., Ишков Ю. М. Несмесимые фазы гетерогенного магматического флюида, их рудная специализация и раздельная миграция при формировании Ермаковского F-Be месторождения // Доклады РАН. - 2003. - Т. 390. - №3. - С. 386-388

Ривкин С. Л., Александров А. А. Теплофизические свойства воды и водяного пара. Справочник. - М: Энергия, 1980. - 424 с.

Родионов С. М., Шапенко В. В., Родионова Л. Н. Структуры локализации и генезис олово-вольфрамовых месторождений Центрального Сихотэ-Алиня // Геология рудных месторождений. - 1984. - №1. - С. 22-30

Россовский Л. Н., Макагон В. М., Кузьмина Т. М. Особенности формирования месторождения кунцита в Афганистане // Геология и геофизика. - 1978. - Т. 11. - С. 102-108

Россовский Л. Н., Морозов С. А., Скригитиль А. М. Особенности формирования миароловых пегматитов Восточного Памира // Известия АН СССР (серия геологическая). - 1991. - №5. - С. 92-103

Руб М. Г., Руб А. К., Кривощеков Н. Н., Ашихмина Н. А. Редкометалльные граниты и руды месторождения Тигриное, Центральный Сихотэ-Алинь // Петрология. - 1998. - Т. 6. - №1. - С. 16-29

Румянцев В. Н. Строение кристаллообразующей среды и гидротермальный рост кварца в водных растворах NaOH // IV международная конференция "Кристаллы: рост, свойства, реальная структура и применение", Александров, ВНИИСИМС, ТПУ, 1999. - Т. 1. - С. 16-38

Рысс И. Г., Слуцкая М. М., Витухновская Б. С. Равновесие в системе фтористый натрий - борная кислота - вода при 25°С // Журнал прикладной химии. - 1952. - Т. 25. - №2. - С. 148-153

Рябчиков И. Д. Термодинамика флюидной фазы гранитоидных магм. - М.: Наука, 1975. - 232 с.

Рябчиков И. Д., Дурасова Н. А., Барсуков В. П. Физико-химический анализ магматических источников олова // В кн. Рехарский В. И. (ред.). Источники вещества и условия локализации оловорудных месторождений. - М: Наука, 1984. - С. 57-71

Рябчиков И. Д., Рехарский В. И., Кудрин А. В. Мобилизация молибдена магматическими флюидами в ходе кристаллизации гранитных расплавов // Геохимия. - 1981. - №8. - С. 1243-1246

Самсонов Г. В., Марковский Л. Я., Жигач А. Ф., Валяшко М. Г. Бор, его соединения и сплавы. - Киев: Изд-во АН Украинской ССР, 1960. - 590 с.

Скиннер Б. Д. Генетическое разнообразие гидротермальных минеральных месторождений // В кн. Барнс Х. Л. (ред.). Геохимия гидротермальных рудных месторождений. - М: Мир, 1982. - С. 11-27

Скригитиль А. М. Драгоценные камни в пегматитах Восточного Памира // Мир Камня. - 1996. - №11. - С. 16-25

Сливко М. М. Исследование турмалинов некоторых месторождений СССР - Львов: Изд-во Львовского Ун-та, 1955. - 126 с.

Сливко М. М. О включениях растворов в кристаллах турмалина // В кн. Труды ВНИИП, 1958. - Т. 2. - С. 64-68

Смирнов С. З. Флюидный режим кристаллизации водонасыщенных гранитных и пегматитовых магм: физико-химический анализ // Геология и геофизика. - 2015. - Т. 56. - №9 (в печати)

Смирнов С. З., Бортников Н. С., Гоневчук В. Г., Гореликова Н. В. Составы расплавов и флюидный режим кристаллизации редкометалльных гранитов и пегматитов Тигриного Sn-W месторождения (Приморье) // Доклады РАН. - 2014. - Т. 456. - №1. - С. 95-100

Смирнов С. З., Ишков Ю. М. Рудообразующие компоненты флюидов остаточных гранитных пегматитов (на примере пегматитов массива Кент, Центр. Казахстан) // В кн. Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. - Новосибирск: ОИГГМ СО РАН, 1995. - С. 44-49

Смирнов С. З., Перетяжко И. С., Загорский В. Е., Михайлов М. Ю. Включения необычных позднемагматических расплавов в кварце пегматитовой жилы Октябрьская (Малханское поле, Центральное Забайкалье) // Доклады РАН. - 2003. - Т. 392. - № 2. - С. 239-243

Смирнов С. З., Перетяжко И. С., Прокофьев В. Ю., Загорский В. Е., Шебанин А. П. Первая находка сассолина (H_3BO_3) во флюидных включениях в минералах // Геология и геофизика. - 2000. - Т. 41. - №2. - С. 194-206

Смирнов С. З., Сазонтова Н. А., Коноваленко С. И., Томас В. Г., Данюшевский Л., Владимирова И. А., Владимиров А. Г. Пегматитообразующая среда на стадии перехода от магматической кристаллизации к гидротермальной (на примере жилы Лесхозовской, Ю.З. Памир, Таджикистан) // XIII Всероссийская конференция по термобарогеохимии совместно с IV симпозиумом APIFIS, Москва, ИГЕМ РАН, 2008. - С. 153-156

Смирнов С. З., Томас В. Г., Соколова Е. Н., Куприянов И. Н. Экспериментальное исследование герметичности включений водосодержащих силикатных расплавов при внешнем давлении D_2O при 650°С и 3 кбар // Геология и геофизика. - 2011. - Т.52. - №5. - С. 690-703

Соколова Е. Н. Физико-химические условия кристаллизации гранитных расплавов редкометалльных дайковых поясов Южного Алтая и Восточного Казахстана. Дисс. канд. г.-м. н. - Новосибирск: ИГМ СО РАН. - 2014. - 182 с.

Соколова Е. Н., Смирнов С. З. Роль флюидно-магматического взаимодействия в формировании гетерогенного онгонит-эльванового Восточно-Калгутинского дайкового пояса // Материалы XVI Всероссийской конференции по термобарогеохимии г. Иркутск, 10-14 сентября 2014 г., Изд-во Ин-та географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2014. - С. 104-105

Соколова Е. Н., Смирнов С. З., Астрелина Е. И., Анникова И. Ю., Владимиров А. Г., Котлер П. Д. Состав, флюидный режим и генезис онгонит-эльвановых магм Калгутинской рудно-магматической системы (Горный Алтай) // Геология и геофизика. - 2011. - Т. 52. - №11. - С. 1748-1775

Справочник химика. Т. 3. - М: Химия, 1964. - 1005 с.

Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Т. 1. - М:. Химия, 1973. - 1069 с.

Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Т. 2. - М:. Химия, 1975. - 1063 с.

Стельмачонок К. З., Ишков Ю. М. Металлоносность рудообразующих растворов Ермаковского бериллиевого месторождения // Геология и геофизика. - 2001. - Т. 42. - №5. - С. 802 - 814

Сырицо Л. Ф. Мезозойские гранитоиды Восточного Забайкалья и проблемы редкометалльного сырья. - СПб.: С.-Петербург. гос. ун-т., 2002. - 358 с.

Таттл О. Ф. Остаточные растворы, образуемые кристаллизующейся водно-гранитной жидкостью // В кн. Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд. Т. 1. - М.: Изд-во АН СССР, 1961. - С. 647-653

Таусон Л. В. Геохимические типы и потенциальная рудоносность гранитоидов. - М.: Наука, 1977. - 280 с.

Титов А. В., Шведенков Г. Ю., Выставной С. А. Параметры кристаллизации и эволюция редкометалльно-гранитных магм Южного Алтая (по результатам изучения включений в минералах) // Доклады РАН. - 1999. - Т. 368. - №5. - С. 671-675

Томас В. Г., Смирнов С. З., Козьменко О. А., Дребущак В. А., Каменецкий В. С. Образование и свойства водно-силикатных жидкостей в системах $Na_2O–Al_2O_3–SiO_2–H_2O$ и гранит–$Na_2O–SiO_2–H_2O$ при 600 °С и 1.5 кбар // Петрология. - 2014. - Т. 22. - №3. - С. 327-344

Труфанова Л. Г., Глюк Д. С. Условия образования литиевых минералов. - Новосибирск: Наука, 1986. - 149 с.

Урусова М. А., Валяшко В. М. Фазовые равновесия в гидротермальных системах, содержащих бораты натрия и калия // Журнал неорганической химии. - 1993. - Т. 38. - №4. - С. 714-716

Ферсман А. Е. Гранитные пегматиты. Т. 1. - М: Изд-во АН СССР, 1940. - 712 с.

Ферсман А. Е. Пегматиты. Избранные труды. Том 6. - М: Изд-во АН СССР, 1960. - 742 с.

Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. - М.: Химия, 1989. - 464 с.

Хайкер М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия. - М: Физмат изд., 1963. - 380 с.

Хитаров Н. И., Кадик А. А., Лебедев Е. Б. Оценка теплового эффекта отделения воды от расплава кислого состава по данным системы альбит-вода // Геохимия. - 1963. - №11. - С. 637-649

Хромых С. В., Соколова Е. Н., Смирнов С. З., Травин А. В., Анникова И. Ю. Геохимия и возраст редкометальных дайковых поясов Восточного Казахстана // Доклады РАН. - 2014. - Т. 459. - № 5. - С. 612-627

Царева Г. М., Наумов В. Б., Коваленко В. И., Цепин А. И., Бабанский А. Д. Состав и параметры кристаллизации топазовых риолитов формации Спор Маунтин (США) по данным изучения расплавных включений // Геохимия. - 1991. - №10. - С. 1453-1462

Чевычелов В. Ю., Бочарников Р. Е., Хольтц Ф. Экспериментальное исследование содержаний фтора и хлора в слюде (биотите) и их распределения между слюдой, фонолитовым расплавом и флюидом // Геохимия. - 2008. - №11. - С. 1149-1157

Чевычелов В. Ю., Зарайский Г. П., Борисовский С. Е., Борков Д. А. Влияние состава расплава и температуры на распределение Ta, Nb, Mn и F между гранитным (щелочным) расплавом и фторсодержащим водным флюидом: фракционирование Ta, Nb и условия рудообразования в редкометалльных гранитах // Петрология. - 2005. - Т. 13. - №4. - С. 339-357

Чевычелов В. Ю., Сук Н. И. Влияние состава магматического расплава на растворимость в нем хлоридов металлов при давлении 0.1-3.0 кбар // Петрология. - 2003. - Т. 11. - №1. - С. 68-81

Чевычелов В. Ю., Чевычелова Т. К. Экспериментальное исследование взаимодействия гранодиоритового расплава с двухфазным хлоридным флюидом: изменение соотношения Na, K и Ca при различной валовой солености флюида // Доклады РАН. - 2002. - Т. 383. - №4. - С. 537-541

Чернов А. А., Гиваргизов Е. И., Багдасаров Х. С., Кузнецов В. А., Демьянец Л. Н., Лобачев А. Н. Современная кристаллография. Т.3 Образование кристаллов. Т. 3. - М: Наука, 1980. - 403 с.

Чупин В. П., Косухин О. Н. Диагностика и методика изучения расплавных включений в минералах гранитоидов и пегматитов // Геология и геофизика. - 1982. - №10. - С. 66-73

Чупин В. П., Смирнов С. З., Бакуменко И. Т., Титов А. В., Кузьмин Д. В., Бабанский А. Д. Эволюция фтора при кристаллизации редкометалльных гранитоидных расплавов (на примере изучения включений в минералах литий-фтористых гранитов и онгонитов Базардаринского массива, Юго-Восточный Памир и онгонитов Ары-Булакского штока, Восточное Забайкалье) // В кн. Симонов В. А. (ред.). Термобарогеохимия минералообраз. процессов. Т. 3 Летучие компоненты. - Новосибирск: ОИГГиМ СО РАН, 1994. - С. 38-50

Шацкий В. С., Ситникова Е. С., Козьменко О. А., Палесский С. В., Николаева И. В., Заячковский А. А. Поведение несовместимых элементов в процессе ультравысокобарического метаморфизма (на примере пород Кокчетавского массива) // Геология и геофизика. - 2006. - Т. 47. - №4. - С. 485-498

Шмакин Б. М. Пегматитовые месторождения зарубежных стран - М:. Недра, 1987. - 221 с.

Юшков С. А., Шварцев С. Л., Букаты М. Б. Формы миграции бора в минеральных бороносных водах СССР // В кн. Боголюбов В.Н. и др. (ред) Боросодержащие минеральные воды СССР. - М:. НИИ физ. методов лечения и реабилитации. - 1988. - С. 96-115

Якубова В. В. Опыт изучения включений в минералах пегматитов Мурзинки (Урал) // Труды минерал. музея АН СССР. - 1952. - №7. - С. 102-121

Якубова В. В. Опыт изучения включений в минералах пегматитов Мурзинки (Урал) // Труды минерал. музея АН СССР. - 1955. - №4. - С. 132-150

Ярмолюк В. В., Кузьмин М. И. Позднепалеозойский и раннемезозойский редкометалльный магматизм Центральной Азии: Этапы, области и обстановки формирования // Геология рудных месторождений. - 2012. - Т. 54. - № 5. - С. 375-399

Aines R. D., Kirby S. H., Rossman G. R. Hydrogen speciation in synthetic quartz // Phys. Chem. Minerals. - 1984. - Vol. 11. - P. 204-212

Akagi R., Othori N., Umesaki N. Raman spectra of K_2O-B_2O_3 glasses and melts // Journal of Non-Crystalline Solids. - 2001. - Vol. 293-295. - P. 471-476

Aspden J. A. The mineralogy of primary inclusions in apatite crystals extracted from Alno ijolite // Lithos. - 1980. - Vol. 13. - P. 263-268

Audetat A., Gunther D., Heinrich C. A. Magmatic-hydrothermal evolution in a fractionating granite: A microchemical study of the Sn-W-F-mineralized Mole Granite (Australia) // Geochim. Cosmochim. Acta. - 2000a. - Vol. 64. - Iss. 19. - P. 3373-3393

Audetat A., Gunther D., Heinrich C. A. Causes for large-scale metal zonation around mineralized plutons: Fluid inclusions LA-ICP-MS evidence from Mole Granite, Australia // Econ. Geol. - 2000b. - Vol. 95. - P. 1563-1581

Audetat A., Pettke T. The magmatic-hydrothermal evolution of two barren granites: A melt and fluid inclusion study of the Rito del Medio and Canada Pinabete plutons in northern New Mexico (USA) // Geoch. Cosmoch. Acta. - 2003. - Vol. 67. - Iss. 1. - P. 97-121

Badanina E. V., Veksler I. V., Thomas R., Syritso L. F., Trumbull R. B. Magmatic evolution of Li-F, rare-metal granites: a case study of melt inclusions in the Khangilay complex, Eastern Transbaikalia (Russia) // Chemical Geology. - 2004. - Vol. 210. - Iss. 1-4. - P. 113-133

Bai T. B., Koster van Groos A. F. The distribution of Na, K, Rb, Sr, Al, Ge, Cu, W, Mo, La, and Ce between granitic melts and coexisting aqueous fluids // Geoch. Cosmoch. Acta. - 1999. - Vol. 63. - Iss. 7-8. - P. 1117-1131

Bailey D. K., Macdonald R. Alkali-feldspar fractionation trends and derivation of peralkaline liquid // American Journal of Science. - 1969. - Vol. 267. - Iss. 2. - P. 242-248

Bakker R. J., Jansen J. B. H. Preferential water leakage from fluid inclusions by means of mobile dislocations // Nature. - 1990. - Vol. 345. - P. 58-60

Bakker R. J., Jansen J. B. H. Experimental post-entrapment water loss from synthetic CO_2-H_2O inclusions in natural quartz // Geoch. Cosmoch. Acta. - 1991. - Vol. 55. - P. 2215-2230

Bakker R. J., Jansen J. B. H. A mechanism for preferential H_2O leakage from fluid inclusions in quartz based on TEM observations // Contrib. Mineral Petrol. - 1994. - Vol. 116. - P. 7-20

Bakker R. J., Thiry R. Application of clatrates to fluid inclusion studies // In De Vivo B., Frezzotti M. L. (Eds.). Fluid inclusions in minerals: methods and applications. - Pontignano-Siena: 1994. - P. 191-208

Balitsky V. S., Kurashige M., Balitskaya L. V., Iwasaki W. Study of quartz solubility and "heavy" phase formation under industrial synthetic quartz growth conditions // Joint ISHR&ICSTR, Kochi, Japan, Kochi University, 2000. - P. 318-321

Barnes H. L. Solubilities of ore minerals // In Barnes H. L. (Ed.). Geochemistry of hydrothermal ore deposits. - New York: John Wiley and Sons, 1979. - P. 404-459

Bartholomew R. F., Butler B. L., Hoover H. L., Wu C. K. Infrared spectra of a water containing glass // J. Am. Ceram. Soc. - 1980. - Vol. 63. - P. 481-485

Benrath A., Gjedebo F., Sheffers B., Wunderlich H. Uber loslihkeit von salzen un salzjemischen in wasser bei temperaturen obernalb von 100 °C // Z. Anorg. Allgem. Chem. - 1937. - Vol. 231. - P. 285-297

Bhalla P., Holtz F., Linnen R. L., Behrens H. Solubility of cassiterite in evolved granitic melts: effect of T,f(O_2), and additional volatiles // Lithos. - 2005. - Vol. 80. - Iss.1-4. - P. 387-400

Blacic J. D. Water diffusion in quartz at high pressure: Tectonic implications // Geophys. Res. Lett. - 1981. - Vol. 8. - Iss. 7. - P. 721-723

Blank J. G., Stolper E. M., Carroll M. R. Solubilities of carbon-dioxide and water in rhyolitic melt at 850°C and 750 bars // Earth Planet. Sci. Lett. - 1993. - Vol. 119. - Iss. 1-2. - P. 27-36

Bodnar R. J., Vityk M. O. Interpretation of microterhrmometric data for H_2O-NaCl fluid inclusions // In De Vivo B., Frezzotti M. L. (Eds.) Fluid inclusions in minerals: methods and applications. - Pontignano-Siena: 1994. - P. 117-130

Boettcher A. L., Wyllie P. J. Phase relationships in the system $NaAlSiO_4$-SiO_2-H_2O to 35 kbar pressure // Am. J. Sci. - 1969. - Vol. 267. - P. 875-909

Bohlen S. R., Boettcher A. L., Wall V. J. The system albite-H_2O-CO_2 - a model for melting and activities of water at high-pressures // Am. Mineral. - 1982. - Vol. 67. - Iss. 5-6. - P. 451-462

Borchert M., Wilke M., Schmidt C., Rickers K. Rb and Sr partitioning between haplogranitic melts and aqueous solutions // Geoch. Cosmoch. Acta. - 2010. - Vol. 74. - Iss. 3. - P. 1057-1076

Bowen N. L. Evolution of igneous rocks. - Princeton: Princeton Unversity Press, 1928. - 334 p.

Breiter K., Foster H.-J., Seltman R. Variscan silicic magmatizm and related tin-tungsten mineralization in the Erzgebirge-Slavkovsky les metallogenic province // Minelalium Deposita. - 1999. - Vol. 34. - P. 505-521

Brøgger W. C. Mineralien der Syenitpegmatitgänge der südnorwegischen Augit- und Nephelinsyenite // Zeitschrift für Krystallographie. - 1890. - Vol. 16. - P. 235-663

Bureau H., Keppler H. Complete miscibility between silicate melts and hydrous fluids in the upper mantle: experimental evidence and geochemical implications // Earth Planet. Sci. Lett. - 1999. - Vol. 165. - Iss. 2. - P. 187-196

Burnham C. V. Water in magmas: A mixing model // Geoch. Cosmoch. Acta. - 1975. - Vol. 39. - P. 1077-1084

Burnham C. V. Magmas and hydrothermal fluids // In Barnes H. L. (Ed.) Geochemistry of hydrothermal ore deposits. - New York: John Wiley and Sons, 1979. - P. 71-136

Candela P. A., Holland H. D. The partitioning of copper and molybdenum between silicate melts and aqueous fluid // Geoch. Cosmoch. Acta. - 1984. - Vol. 48. - №2. - P. 373-380

Černý P. Geochemical and petrogenetic features of mineralization in rare-element granitic pegmatites in light of current research // App. Geochem. - 1992. - Vol. 7. - Iss. 5. - P. 393-416

Chappell B. W., Hine R. The Cornubian Batholith: an example of magmatic fractionation on a crustal scale // Resource Geology. - 2006. - Vol. 56. - Iss. 3. - P. 203-244

Chappell B. W., White A. J. Two contrasting granite types // Pacific Geology. - 1974. - Vol. 8. - P. 173-174

Charles R. J., Wgastaff F. E. Metastable immiscibility in B_2O_3-SiO_2 system // J. Am. Ceram. Soc. - 1968. - Vol. 51. - P. 16-20

Charoy B. The genesis of the Cornubian batholith (South-West England): the example of the Carnmenellis pluton // Journal of Petrology. - 1986. - Vol. 27. - part 3. - P. 571-604

Christiansen E. H., Bikun J. V., Sheridan M. F., D.M. B. Geochemical evolution of topaz rhyolites from the Thomas Range and Spor Mountain, Utah // Am. Mineral. - 1984. - Vol. 69. - P. 223-236

Cordier P., Boulogne B., Doukhan J.-C. Water precipitation and diffusion in wet quartz and wet berlinite $AlPO_4$ // Bulletin De Mineralogie. - 1988. - Vol. 111. - P. 113-137

Cordier P., Doukhan J.-C. Water solybility in quartz and its influence on ductility // Eur. J. Mineral. - 1989. - Vol. 1. - P. 221-237

Cordier P., Doukhan J.-C., Ramboz C. Influence of dislocation on water leakage from fluid inclusions in quartz: a quantitative reappraisal // Eur. J. Mineral. - 1994. - Vol. 6. - P. 745-752

Cuney M., Marignac C., Weisbrod A. The Beauvoir topaz-lepidolite albitic granite (Massif Central France). A highly specialized granite with disseminated Sn–Li–Ta–Nb–Be mineralization of magmatic origin // Econ. Geol. - 1992. - Vol. 87. - P. 1766-1794

Dietrich R. V. The tourmaline group - New York: Van Nostran Reilnhold, 1985. - 300 p.

DiGiacomo G., Brandani P., Brandani V., Delre G. Solubility of boric acid in aqueous solutions of chloride salts // Desalination. - 1993. - Vol. 91. - Iss. 1. - P. 21-23

Dingwell D. B., Pichavant M., Holtz F. Experimental studies of boron in granitic melts // In Grew E. S., Annowitz L. M. (Eds.). Boron: mineralogy, petrology and geochemistry. Vol. 33. - Washington, DC: Mineralogical society of America, 1996. - P. 331-385

Downs R. T. The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals // Program and Abstracts of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association, Kobe, Japan, 2006. - P. O03-O13

Dubois M., Royer J.-J., Weisbord A., Shtuka A. Reconstruction of low temperature binary phase diagrams using constrained least square method: Application to the H_2O - CsCl system // Eur. J. Mineral. - 1993. - Vol. 5. - P. 1145-1152

Duc-Tin Q., Audetat A., Keppler H. Solubility of tin in (Cl, F)-bearing aqueous fluids at 700 ^oC, 140 MPa: A LA-ICP-MS study on synthetic fluid inclusions // Geochim. Cosmochim. Acta. - 2007. - Vol. 71. - Iss. 13. - P. 3323-3335

Dunbar N. W., Kyle P. R. Lack of volatile gradient in the Taupo plinian - ignimbrite transition: Evidence from melt inclusion analysis // Am. Mineral. - 1993. - Vol. 78. - P. 612-618

Edwards J. O., Morrison G. C., Ross V. F., Schultz J. W. The structure of the aqueous borate ion // Jour. Amer. Chem. Soc. - 1955. - Vol. 77. - P. 266-268

Eggler D. H., Rosenhauer M. Carbon dioxide in silicate melts. II. Solubilities of CO_2 and H_2O in $CaMgSi_2O_6$ (diopside) liquids and vapors at pressures to 40kb // Am. J. Sci. - 1978. - Vol. 278. - P. 64-94

Farges F., Siewert R., Brown G. E., Guesdon A., Morin G. Structural environments around molybdenum in silicate glasses and melts. I. Influence of composition and oxygen fugacity on the local structure of molybdenum // Canad. Mineral. - 2006a. - Vol. 44. - P. 731-753

Farges F., Siewert R., Ponader C. W., Brown G. E., Pichavant M., Behrens H. Structural environments around molybdenum in silicate glasses and melts. II. Effect of temperature, pressure, H2O, halogens and sulfur // Canad. Mineral. - 2006б. - Vol. 44. - P. 755-773

Fogel R. A., Rutherford M. J. The solubility of carbon-dioxide in rhyolitic melts - a quantitative FTIR study // Am. Mineral. - 1990. - Vol. 75. - Iss. 11-12. - P. 1311-1326

Foner H. A., Gal I. Accurate spectrophotometric method for the determination of silica in rocks, minerals and related materials // Analyst. - 1981. - Vol. 106. - P. 521-528

Foord E. E., London D., Kampf A. R., Shigley J. E., Snee L. W. Gem-bearing pegmatites of San Diego Country, California // Geological excursions in southern California and Mexico. San Diego, California 1991. - P. 128-146

Fournier R. O., Potter R. W. An equation correlating the solubility of quartz in water from 25° to 900°C at pressures up to 10000 bars // Geoch. Cosmoch. Acta. - 1982. - Vol. 46. - P. 1969-1973

Frezzotti M. L., Tecce F., Casagli A. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis // Journal of Geochemical Exploration. - 2012. - Vol. 112. - P. 1-20

Friedman I. I. Immiscibility in the system H_2O-Na_2O-SiO_2 // J. Am. Chem. Soc. - 1950. - Vol. 72. - P. 4570-4574

Frost B. R., Barnes C. G., Collins W. J., Arculus R. J., Ellis D. J., Frost C. D. A geochemical classification for granitic rocks // Journal of Petrology. - 2001. - Vol. 42. - Iss. 11. - P. 2033-2048

Goranson R. W. Silicate-water systems: phase equilibria in $NaAlSi_3O_8$-H_2O and $KAlSi_3O_8$-H_2O systems at high temperatures and pressures // Am. J. Sci. - 1938. - Vol. 35A. - P. 71-91

Goubeau J., Bues W. Bindekräfte im Bortrifluorid und Tetrafluoroborat-lon // Z. Anorg. Allgem. Chem. - 1952. - Vol. 268. - P. 221-228

Gurenko A. A., Veksler I. V., Thomas R., Meixner A., Dorfman A. M., Dingwell D. B. SIMS study of $^{11}B/^{10}B$ in immiscible borosilicate glasses // Goldschmidt Conference, Davos, Switzerland, 2002. - P. A299

Hack A. C., Hermann J., Mavrogenes J. A. Mineral solubility and hydrous melting relations in the deep earth: Analysis of some binary A-H_2O system pressure-temperature-composition topologies // American Journal of Science. - 2007. - Vol. 307. - Iss. 5. - P. 833-855

Hall D. L., Sterner S. M. Preferential water loss from synthetic fluid inclusions // Contrib. Mineral Petrol. - 1993. - Vol. 114. - P. 489-500

Halter W. E., Webster J. D. The magmatic to hydrothermal transition and its bearing on ore-forming systems - Preface // Chem. Geol. - 2004. - Vol. 210. - Iss. 1-4. - P. 1-6

Holland H. Granites, solutions, and base metal deposits // Econ. Geol. - 1972. - Vol. 67. - P. 281-301

Holtz F., Behrens H., Dingwel D. B., Johannes W. H_2O solubility in haplogranitic melts: Compositional, pressure and temperature dependence // Am. Mineral. - 1995. - Vol. 80. - P. 94-108

Holtz F., Behrens H., Dingwell D. B. The effects of F, B_2O_3 and P_2O_5 on the solubility of water in haplogranitic melts compared to silicate melts // Contrib. Mineral Petrol. - 1993. - Vol. 113. - P. 492-501

Holtz F., Johannes W., Tamic N., Behrens H. Maximum and minimum water contents of granitic melts generated in the crust: a evaluation and implications // Lithos. - 2001. - Vol. 56. - P. 1-14

Hu X. Y., Bi X. W., Shang L. B., Hu R. Z., Cai G. S., Chen Y. W. An experimental study of tin partition between melt and aqueous fluid in F/Cl-coexisting magma // Chinese Science Bulletin. - 2009. - Vol. 54. - Iss. 6. - P. 1087-1097

Huang W.-L., Wyllie P. J. Melting reactions in the system $NaAlSi_2O_8$ - $KAlSi_3O_8$ - SiO_2 to 35 kilobars, dry and excess water // J. Geol. - 1975. - Vol. 83. - P. 737-748

Ihinger P. D., Hervig R. L., McMillan P. F. Analytical methods for volatiles in magmas // In Caroll M. R., Holloway, J.R. (Eds.) Volatiles in Magmas. Reviews in Mineralogy. Vol. 30. - 1994. - P. 67-121

Ihinger P. D., Zhang Y., Stolper E. M. The speciation of dissolved water in rhyolitic melt // Geoch. Cosmoch. Acta. -1999. - Vol. 63. - Iss. 21. - P. 3567-3578

Jahns R. H. The genesis of pegmatites. I. Occurrence and origin of giant crystals // Am. Mineral. - 1953. - Vol. 38. - P. 563-598

Jahns R. H., Burnham C. W. Experimental studies of pegmatite genesis. I. A model for derivation and crystallization of granitic pegmatites // Econ. Geol. - 1969. - Vol. 64. - P. 843-864

Janda R., Heller G. Ramanspectroscopische Untersuchungen an festen und in Wasser gelosten Polyboraten // Z. Naturfosch. - 1979. - Vol. 34b. - P. 585-590

Jeffrey P. G. Chemical methods of rock analysis. - Oxford: Pergamon Press, 1970. - 509 p.

Kamenetsky V. S., Naumov V. B., Davidson P., van Achterbergh E., Ryan C. G. Immiscibility between silicate magmas and aqueous fluids: a melt inclusion pursuit into the magmatic-hydrothermal transition in the Omsukchan Granite (NE Russia) // Chem. Geol. - 2004. - Vol. 210. - Iss. 1-4. - P. 73-90

Kennedy G. C. A portion of the system silica - water // Econ. Geol. - 1950. - Vol. 45. - P. 629-653

Kennedy G. C., Wasserburg G. J., Heard H. C., Newton R. C. The upper three-phase region in the system SiO_2-H_2O // Am. J. Sci. - 1962. - Vol. 260. - P. 501-521

Keppler H. Influence of fluorine on the enrichment of high field strength trace elements in granitic rocks // Contrib. Mineral. Petrol. - 1993. - Vol. 114. - P. 479-488

Keppler H., Wyllie P. J. Partitioning of Cu, Sn, Mo, W, U, and Th between melt and aqueous fluid in the systems haplogranite-H_2O-HCl and haplogranite-H_2O-HF // Contrib. Mineral Petrol. - 1991. - Vol. 109. - Iss. 2. - P. 139-150

Kessel R., Ulmer P., Pettke T., Schmidt M. W., Thompson A. B. The water-basalt system at 4 to 6 GPa: Phase relations and second critical endpoint in K-free eclogite at 700 to 1400^oC // Earth Planet. Sci. Lett. - 2005. - Vol. 237. - P. 873-892

Kilinik I. A., Burnham C. W. Partitioning of chloride between silicate melt and coexisting aqueous phase 2 to 8 kilobars // Econ. Geol. - 1972. - Vol. 67. - P. 231-235

Konijnenijk W. L., Stevels J. M. The structures of borate glasses studied by Raman scattering // Journal of Non-Crystalline Solids. - 1975. - Vol. 18. - P. 307-331

Konijnenijk W. L., Stevels J. M. The structure of borosilicate glasses studied by Raman scattering // Journal of Non-Crystalline Solids. - 1976. - Vol. 20. - P. 193-224

Konnerup-Madsen J., Dubessy J., Rose-Hansen J. Combined Raman microprobe spectrometry and microthermometry of fluid inclusions in minerals from igneous rocks of the Gardar province (South Greenland) // Lithos. - 1985. - Vol. 18. - P. 271-280

Kontak D. J. Nature and origin of an LCT-suite pegmatite with late-stage sodium enrichment, Brazil Lake, Yarmouth county, Nova Scotia. I. Geological setting and petrology // Canad. Mineral. - 2006. - Vol. 44. - Iss. 3. - P. 563-598

Koster van Groos A. F., Wyllie P. J. Melting relationships in the system $NaAlSi_3O_8$-NaF-H_2O to 4 kilobars pressure // Journal of Geology. - 1968. - Vol. 76. - Iss. 1. - P. 50-70

Lambotte G., Chartrand P. Thermodynamic optimization of the (Na_2O-SiO_2-NaF-SiF_4) reciprocal system using the modified quasichemical model in the quadruplet approximation // The Journal of Chemical Thermodynamics. - 2011. - Vol. 43. - Iss. 11. - P. 1678-1699

Leeman W. P., Sisson V. B. Geochemistry of boron and its implication for crustal and mantle processes // In Grew E. S., Annowitz L. M. (Eds.). Boron: mineralogy, petrology and geochemistry. Vol. 33. - Mineralogical society of America, 1996. - P. 645-708

Li J., Xia S., Gao S. FT-IR and Raman spectroscopic study of hydrated borates // Spectrochimica Acta. -1995. - Vol. 51A. - Iss. 4. - P. 519-532

Libowitzky E. Correlation of O-H stretching frequences and O-H...O hydrogen bond lengths in minerals // Monatsh. Chem. - 1999. - Vol. 130. - Iss. 8. - P. 1047-1059

Lichtervelde M., Gregoire M., Linnen R., Beziat D., Salvi S. Trace element geochemistry by laser ablation ICP-MS of micas associated with Ta mineralization in the Tanco pegmatite, Manitoba, Canada // Contrib. Mineral Petrol.- 2008. - Vol. 155. - Iss. 6. - P. 791-806

Lineweaver J. L. Oxygen outgasing caused by the electron bombardment of glass // J. Appl. Phys. - 1963. - Vol. 34. - P. 1786-1791

Linnen R. L., Pichavant M., Holtz F. The combined effects of $f(O_2)$ and melt composition on SnO_2 solubility and tin diffusivity in haplogranitic melts // Geoch. Cosmoch. Acta. - 1996. - Vol. 60. - Iss. 24. - P. 4965-4976

Linnen R. L., Pichavant M., Holtz F., Burgess S. The effect of $f(O_2)$ on the solubility, diffusion, and speciation of tin in haplogranitic melt at 850 °C and 2 kbar // Geoch. Cosmoch. Acta. - 1995. - Vol. 59. - Iss. 8. - P. 1579-1588

Liu W., Fei P. X. Methane-rich fluid inclusions from ophiolitic dunite and post-collisional mafic-ultramafic intrusion: The mantle dynamics underneath the Palaeo-Asian Ocean through to the post-collisional period // Earth Planet. Sci. Lett. - 2005. - Vol. 242. - Iss. 3-4. - P. 286-301

London D. Formation of tourmaline-rich gem porckets in miarolitic pegmatites // Am. Mineral. - 1986. - Vol. 71. - Iss. 3-4. - P. 396-405

London D. Estimating abundances of volatile and other mobile components in evolved silicic melts through mineral-melt equilibria // Journal of Petrology. - 1997. - Vol. 38. - Iss. 12. - P. 1691-1706

London D. Granitic pegmatites: an assessment of current concepts and directions for the future // Lithos. - 2005. - Vol. 80. - P. 281-303

London D. The origin of primary textures in granitic pegmatites // Canad. Mineral. - 2009. - Vol. 47. - Iss. 4. - P. 697-724

London D., Hervig R. L., Morgan G. B. Melt-vapor solubilities and elemental partitioning in peraluminous granite-pegmatite systems - experimental results with Macusani glass at 200 MPa // Contrib. Mineral Petrol. - 1988. - Vol. 99. - Iss. 3. - P. 360-373

London D., Zolensky M., Roedder E. Diomignite: natural $Li_2B_2O_7$ from Tanko pegmatite, Bernik Lake, Manitoba // Canad. Mineral. - 1987. - Vol. 25. - P. 173-180

Lowenstern J. B. Chlorine, fluid immiscibility, and degassing in peralkaline magmas from Pantelleria, Italy // Am. Mineral. - 1994. - Vol. 79. - Iss. 3-4. - P. 353-369

Lukkari S. Petrography and geochemistry of the topaz-bearing granite stocks in Artjärvi and Sääskjärvi, western margin of the Wiborg rapakivi granite batholith // Bulletin of the Geological Society of Finland. - 2002. - Vol. 74. - P. 115-132

Manning D. A. C. The effect of fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz-Ab-Or with excess water at 1 kb // Contrib. Mineral Petrol. - 1981. - Vol. 76. - P. 206-215

Manning D. A. C., Henderson P. The behavior of tungsten in granitic melt-vapor systems // Contrib. Mineral. Petrol. - 1984. - Vol. 86. - Iss. 3. - P. 286-293

Martin J. S. An experimental study of the effects of lithium on the granite system // Proc. Usher Soc. - 1983. - Vol. 5. - P. 417-420

Mavrogenes J. A., Bodnar R. J. Hydrogen movement into and out of fluid inclusions in quartz: experimental evidence and geologic implications // Geoch. Cosmoch. Acta. - 1994. - Vol. 58. - P. 141-148

Maya L. Identification of polyborate and fluoropolyborate ions in solutions by Raman spectroscopy // Inorg. Chem. - 1976. - Vol. 15. - P. 2179-2184

Mazzini A., Svensen H., Etiope G., Onderdonk N., Banks D. Fluid origin, gas fluxes and plumbing system in the sediment-hosted Salton Sea Geothermal System (California, USA) // Journal of Volcanology and Geothermal Research. - 2011. - Vol. 205. - P. 67-83

McDonough W. F., Sun S. S. The composition of the Earth // Chem. Geol. - 1995. - Vol. 120. - P. 223-253

Mesmer R. E., Baes C. F., Sweeton F. H. Acidity measurements at elevated temperatures. VI. Boric acid equilibria // Inorganic Chem. - 1972. - Vol. 11. - Iss. 3. - P. 537-543

Mohan M. R., Prasad P. S. R. FTIR investigation on the fluid inclusions in quartz veins of the Panakacherla Schist Belt // Current Science. - 2002. - Vol. 83. - Iss. 6. - P. 755-760

Morey G. W. The solubility of solids in gases // Econ. Geol. - 1957. - Vol. 52. - P. 225-251

Morey G. W., Fenner C. N. The ternary system H_2O-K_2SiO_3-SiO_2 // J. Am. Chem. Soc. - 1917. - Vol. 39. - P. 1173-1229

Morey G. W., Fleischer M. Equilibrium between vapor and liquid phases in the system CO_2-H_2O-K_2O-SiO_2 // Geol. Soc. Am. Bull. - 1940. - Vol. 51. - P. 1035-1058

Morey G. W., Hesselgesser J. M. The system H_2O-Na_2O-SiO_2 at 400 ^oC // Am. J. Sci. - 1952. - Vol. 250. - P. 343-371

Morey G. W., Ingerson E. The system water-sodium disilicate // Am. J. Sci. - 1938. - Vol. 35A. - P. 217-225

Morgan G. B., London D. Experimental reactions of amphibolite with boron-bearing aqueous fluids at 200 MPa: implications for tourmaline stability and partial melting in mafic rocks // Contrib. Mineral Petrol. - 1989. - Vol. 102. - Iss. 3. - P. 281-297

Morgan G. B., London D. Optimising of electron microprobe analysis of hydrous alkali glasses // Am. Mineral. - 1996. - Vol. 81. - P. 1176-1185

Morgan G. B., London D. Effect of current density on the electron microprobe analysis of alkali aluminosilicate glasses // Am. Mineral. - 2005. - Vol. 90. - P. 1131-1138

Mustart D. A. Phase relations in the peralkaline portion of the system Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O. PhD, Stanford, California, USA, 1972. - 187 p.

Nabelek P. I., Whittington A. G., Sibrescu M.-L. The role of H_2O in rapid emplacement and crystallization of granitic pegmatites: resolving the paradox of large crystals in highly undercooled melts // Contrib. Mineral Petrol. - 2010. - Vol. 160. - P. 313-325

Nakamoto K., Margoshes M., Rundle R. E. Stretching frequencies as a function of distances in hydrogen bonds // J. Am. Chem. Soc. - 1955. - Vol. 77. - P. 6480-6488

Navrotsky A. Thermochemistry of borosilicate melts and glasses - From pyrex to pegmatites // In Grew E. S., Annowitz L. M. (Eds.). Boron: mineralogy, petrology and geochemistry. Vol. 33. - Washington, DC Mineralogical society of America, 1996. - P. 165-180

Nielsen C. H., Sigurdsson H. Quantitative methods for electron micro-probe analysis of sodium in natural and synthetic glasses // Am. Mineral. - 1981. - Vol. 66. - P. 547-552

Niggli P. Die leihtfluchtigen Bestandteile im Magma // Preisschr. Jablonow. Ges. - 1920. - Vol. 47. - P. 165-230

Norton J. J. Sequence of mineral assemblages in differentiated granitic pegmatites // Econ. Geol. - 1983. - Vol. 78. - P. 854-874

Pailat O., Elphick S. C., Brown W. L. The solubility of water in $NaAlSi_3O_8$ melts: a re-examination of Ab-H_2O phase relationships and critical behavior at high pressures // Contrib. Mineral Petrol. - 1992. - Vol. 112. - P. 490-500

Papale P. Modeling of the solubility of a one-component H_2O or CO_2 fluid in silicate liquids // Contrib. Mineral Petrol. . - 1997. - Vol. 126. - Iss. 3. - P. 237-251

Papale P. Modeling of the solubility of a two-component H_2O+CO_2 fluid in silicate liquids // Am. Mineral. - 1999. - Vol. 84. - Iss. 4. - P. 477-492

Peretyazhko I. S., Smirnov S. Z., Thomas V. G., Zagorsky V. Y. Gels and melt-like gels in endogenous mineral formation // In Khanchuk A. I., Gonevchuk G. A., Mitrokhin A. N., Simanenko L. F., Cook N. J., Seltmann R. (Eds.). Metallogeny of the Pacific North West: tectonics, magmatism and metallogeny of active continental margins. - Vladivostok: Dal'nauka, 2004a. - P. 306-309

Peretyazhko I. S., Zagorsky V. Y., Smirnov S. Z., Mikhailov M. Y. Conditions of pocket formation in the Oktyabrskaya tourmaline-rich gem pegmatite (the Malkhan field, Central Transbaikalia, Russia) // Chem. Geol. - 2004б. - Vol. 210. - Iss. 1-4. - P. 91-111

Pichavant M. An experimental study of the effect of boron on a water saturated haplogranite at 1 kbar vapor pressure // Contrib. Mineral Petrol. - 1981. - Vol. 76. - Iss. 4. - P. 430-439

Pichavant M. Melt-fluid interaction deduced from studies of silicate-B_2O_3-H_2O systems at 1 kbar // Bulletin De Mineralogie. - 1983. - Vol. 106. - Iss. 1-2. - P. 201-211

Pichavant M. Effects of B and H_2O on liquidus phase relation in the haplogranite system at 1 kbar // Am. Mineral.- 1987. - Vol. 72. - Iss. 11-12. - P. 1056-1070

Pichavant M., Ramboz C. Liquidus phase relationships on the system Qz-Ab-Or-B_2O_3-H2O at 1 kbar under H_2O-saturated conditions and effect of H_2O on phase relations in the haplogranite system // Terra Cognita. - 1985a. - Vol. 5. - P. 230

Pichavant M., Ramboz C. 1st Experimental-determination of the phase-relations in the haplogranite system under H_2O-undersaturated conditions // Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie II. – 1985б. - Vol. 301. - Iss. 9. - P. 607-610

Pichavant M., Valencia Hererra J., Boulmier S., Briqueu L., Joron J. L., Juteau M., Marin L., Michard A., Sheppard S. M. F., Treuil M., Vernet M. The Macisani glasses (NE Peru): evidence for chemical fractionation in peraluminous magmas // In Mysen B. O. (Ed.). Magmatic processes:

geochemical principles (Geochem Soc. special pub.). - Geochem. Soc., Penn. State Univ., 1987. - P. 359 - 373

Qaces C. S., Bodnar R. J., Simonson J. M. The system NaCl-$CaCl_2$-H_2O: I. The ice liquidus at 1 atm total pressure // Geoch. Cosmoch. Acta. - 1990. - Vol. 54. - P. 603-610

Qin Z., Lu F., Anderson A. T. Diffusive reequilibration of melt and fluid inclusions // Am. Mineral. - 1992. - Vol. 77. - P. 565-576

Rankin A. H. Fluid-inclusion evidence for the formation conditions of apatite from the Tororo carbonatite complex of Eastern Uganda // Miner. Mag. - 1977. - Vol. 41. - P. 155-164

Rankin A. H., Ramsey M. H., Coles B., Vanlangevelde F., Thomas C. R. The Composition of hypersaline, iron-rich granitic fluids based on laser-ICP and synchrotron-XRF microprobe analysis of individual fluid inclusions in topaz, Mole Granite, Eastern Australia // Geochim. Cosmochim. Acta. - 1992. - Vol. 56. - Iss. 1. - P. 67-79

Reburn W. T., Gale W. A. The system lithium oxide-boric oxide-water // The Journal of Physical Chemistry. - 1955. - Vol. 59. - Iss. 1. - P. 19-24

Reyf F. G. Direct evolution of W-rich brines from crystallizing melt within the Mariktikan granite pluton, west Transbaikalia // Mineralium Deposita. - 1997. - Vol. 32. - Iss. 5. - P. 475-490

Reyf F. G., Seltmann R., Zaraisky G. P. The role of magmatic processes in the formation of banded Li, F-enriched granites from the Orlovka tantalum deposit, Transbaikalia, Russia: microthermometric evidence // Canad. Mineral. - 2000. - Vol. 38. - P. 915-936

Rickers K., Thomas R., Heinrich W. The behavior of trace elements during the chemical evolution of the H_2O-, B-, and F-rich granite-pegmatite-hydrothermal system at Ehrenfriedersdorf, Germany: a SXRF study of melt and fluid inclusions // Miner. Deposita. - 2006. - Vol. 41. - Iss. 3. - P. 229-245

Rosenbusch H. Elemente der Gesteinslehre. - Stuttgart, 1901. - 230 p.

Rosenbusch H. Mikroskopische Physiographie der Gesteine. - Stuttgart: 1907. - 643 p.

Rowe J. J., Fournier R. O., Morey G. W. System water-sodium oxide-silicon dioxide at 200, 250 and 300^oC // Inorg. Chem. - 1967. - Vol. 6. - Iss. 6. - P. 1183-1188

Rudnick R. L., Gao S. Composition of the continental crust // In Holland D., Turekian K. K. (Eds.). Treatise on Geochemistry. Vol. 3. - Elsevier, 2003. - P. 1-64

Ruggieri G., Lattanzi P. Fluid inclusion studies on Mt. Capanne pegmatites, Isola d'Elba, Tuscany, Italy // Eur. J. Mineral. - 1992. - Vol. 4. - P. 1085-1096

Rusk B. G., Reed M. H., Dilles J. H., Klemm L. M., Heinrich C. A. Compositions of magmatic hydrothermal fluids determined by LA-ICP-MS of fluid inclusions from the porphyry copper-

molybdenum deposit at Butte, MT // Chemical Geology. - 2004. - Vol. 210. - Iss. 1-4. - P. 173-199

Sazontova N. A., Konovalenko S. I., Smirnov S. Z. Magmatic crystallization of the two-feldspar-quartz complex of Leskhozovskaya pegmatite (South-Eastern Pamir): Melt and fluid inclusion study // Acta Mineralogica-Petrographica. Abstract series. - 2003. - Vol.2. - P. 169-170

Schafer B., Frischknecht R., Gunther D., Dingwell D. B. Determination of trace-element partitioning between fluid and melt using LA-ICP-MS analysis of synthetic fluid inclusions in glass // European Journal of Mineralogy. - 1999. - Vol. 11. - Iss. 3. - P. 415-426

Schmidt M. W., Vielzeuf D., Auzennau E. Melting and dissolution of subducting crust at high pressures: the key role of white mica // Earth Planet. Sci. Lett. - 2004. - Vol. 228. - P. 65-84

Severs M. J., Azbej T., Thomas J. B., Mandeville C. W., Bodnar R. Experimental determination of H_2O loss form melt inclusions during laboratory heating: Evidence from Raman spectroscopy // Chemical Geology. - 2007. - Vol. 237. - P. 358-371

Shen A. H., Keppler H. Direct observation of complete miscibility the albite-H_2O system // Nature. - 1997. - Vol. 385. - Iss. 6618. - P. 710-712

Shimizu N., Hart S. R. Applications of the ion microprobe to geochemistry and cosmochemistry // Ann. Rev. Earth Planet. Sci. - 1982. - Vol. 10. - P. 483-526

Shinohara H. Exsolution of immiscible vapor and liquid phases from a crystallizing silicate melt: implications for chlorine and metal transport // Geochim. Cosmochim. Acta. - 1994. - Vol 58. - P. 5215-5222

Shmulovich K. I., Graham C. M. Melting of albite and dehydration of brucite in H_2O-NaCl fluids to 9 kbars and 700-900 °C: Implications for partial melting and water activities during high pressure metamorphism // Contrib. Mineral Petrol. . - 1996. - Vol. 124. - Iss. 3-4. - P. 370-382

Sigoli F. A., Kwano Y., Davolos M. R., Jafelicci jr. M. Phase separation in pyrex glass by hydrothermal treatment: evidence from micro-Raman spectroscopy // Journal of Non-Crystalline Solids. - 2001. - Vol. 284. - P. 49-54

Sinohara H. Partition of chlorine compounds between silicate melts and hydrothermal solutions. I. Partition of NaCl-KCl // Geoch. Cosmoch. Acta. - 1989. - Vol. 53. - P. 2617-2630

Sirbescu M. L. C., Nabelek P. I. Crustal melts below 400° C // Geology. - 2003. - Vol. 31. - Iss. 8. - P. 685-688

Sirbescu M.-L. C., Krukowski E. G., Schmidt C., Thomas R., Samson I. M., Bodnar R. J. Analysis of boron in fluid inclusions by microthermometry, laser ablation ICP-MS, and Raman spectroscopy: Application to the Cryo-Genie Pegmatite, San Diego County, California, USA // Chemical Geology. - 2013. - Vol. 342. - P. 138-150

Smirnov S. Z., Peretyazhko I. S., Zagorsky V. Y., Prokofiev V. Y., Shebanin A. P., Goryainov S. V. Daughter sassolite (H_3BO_3) in fluid inclusions: the first evidence of natural fluids with high boron acid content // In Luders V., Schmidt-Mumm A., Thomas R. (Eds.). Terra Nostra Vol. 6 ECROFI XV - abstract and program, June 21-24, 1999. Potsdam. GeoForschungZentrum. - Alfred-Wegener-Stiftung, 1999. - P. 283-285

Smirnov S. Z., Thomas V. G., Demin S. P., Drebushchak V. A. Experimental study of boron solubility and speciation in the Na_2O-B_2O_3-SiO_2-H_2O system // Chem. Geol. - 2005. - Vol. 223. - Iss. 1-3. - P. 16-34

Smirnov S. Z., Thomas V. G., Kamenetsky V. S., Danyushevsky L. V. Silicate liquids of hydrothermal origin: artefact or natural fact? // 5th Asian Current Research on Fluid Inclusions (ACROFI V). Xi'an, China, 2014. - Abstract CD.

Smirnov S. Z., Thomas V. G., Kamenetsky V. S., Kozmenko O. A., Large R. R. Hydrosilicate liquids in the system Na_2O-SiO_2-H_2O with NaF, NaCl and Ta: Evaluation of their role in ore and mineral formation at high T and P // Петрология. - 2012а. - Т. 20. - № 3. - С. 300-314

Smirnov S. Z., Vladimirov A. G., Kruk N. N., Astrelina E. I., Sokolova E. N., Annikova I. Y. Melt and fluid inclusion constrains on late-magmatic crystallization of Pia Oak tin-bearing leucogranites (Northern Vietnam) // 4th Biennial Conference on asian Current Research on Fluid Inclusions ACROFI VI, Brisbane, Australia, Geoscience Australia, 2012б. - Record 2012/50. - P. 72-73

Smirnov V. K., Sobolev A. V., Batanova V. G., Portnyagin M. V., Simakin S. G., Potapov E.V. Quantitative SIMS analysis of melt inclusions and host minerals for trace elements and H_2O // EOS Trans/Spring Meet. Suppl. - AGU. - 1995. - Vol. 76. - Iss. 17. - P. 270

Smith F. Y. Transport and depositon of the non-sulfide vein minerals. 4. Tourmaline // Econ. Geol. - 1949. - Vol. 44. - Iss. 3. - P. 186-192

Sowerby J. R., Keppler H. The effect of fluorine, boron and excess sodium on the critical curve in the albite-H_2O system // Contrib. Mineral Petrol. - 2002. - Vol. 143. - Iss. 1. - P. 32-37

Stalder R., Ulmer P., Thompson A. B., Gunter D. Experimental approach to constrain second critical endpoint in fluid/silicate systems: Near solidus fluids and melts in the system albite-H_2O // Am. Mineral. - 2000. - Vol. 85. - P. 68-77

Stemprok M. Solubility of tin, tungsten and molybdenum oxides in felsic magmas // Mineralium Deposita. - 1990. - Vol. 25. - Iss. 3. - P. 205-212

Sterner S. M., Bodnar R. J. Synthetic fluid inclusions in natural quartz. 1. Compositional types synthesised and applications to experimental geochemistry // Geoch. Cosmoch. Acta. - 1984. - Vol. 48. - Iss. 12. - P. 2659-2668

Sterner S. M., Hall D. L., Keppler H. Compositional re-equilibration of fluid inclusions in quartz // Contrib. Mineral. Petrol. - 1995. - Vol. 119. - Iss. 1. - P. 1-15

Stewart D. B. Four phase curve in the system $CaAl_2Si_2O_8$-SiO_2-H_2O between 1 and 10 kilobars // Schweiz. miner. und petrogr. Mitt. - 1967. - Vol. 47. - P. 35-61

Stolper E. M. Water in silicate glasses: an infrared spectroscopic study // Contrib. Mineral. Petrol. - 1982. - Vol. 81. - P. 1-17

Student J. J., Bodnar R. J. Melt inclusion microthermometry: petrologic constraints from the H_2O saturated haplogranite system // Петрология. - 1996. - Т. 4. - №3. - С. 310-325

Tait S. Selective preservation of melt inclusions in igneous phenocrysts // Am. Mineral.- 1992. - Vol. 77. - P. 146-155

Tamic N., Behrens H., Holtz F. The solubility of H_2O and CO_2 in rhyolitic melts in equilibrium with a mixed CO_2–H_2O fluid phase // Chem. Geol. - 2001. - Vol. 174. - P. 333-347

Thomas R. Determination of the H_3BO_3 concentration in fluid and melt inclusions in granite pegmatites by laser Raman microprobe spectroscopy // American Mineralogist -2002. - Vol. 87. - Iss. 1. - P. 56-68

Thomas R., Badanina E. V. Evolution of silicate melts during formation of the granite-pegmatite system of the Malkhany pegmatite field, Russia // ECROFI XVIII, Siena, Italy, 2005. - Abstract CD.

Thomas R., Bauman L. Ergebnisse von thermometrischen und kryometrischen Untersuchungen an Kassiteriten des Erzgebirges // Z. geol. Wiss. - Berlin -1980. - Vol. 10. - P. 1281-1299

Thomas R., Davidson P. Hambergite-rich melt inclusions in morganite crystals from the Muiane pegmatite, Mozambique and some remarks on the paragenesis of hambergite // Mineralogy and Petrology. - 2010. - Vol. 100. - Iss. 3-4. - P. 227-239

Thomas R., Davidson P. Water in granite and pegmatite-forming melts // Ore Geol. Rev. - 2012a. - Vol. 46. - P. 32-46

Thomas R., Davidson P. Evidence of a water-rich silica gel state during the formation of a simple pegmatite // Mineralogical Magazine. – 2012б. - Vol. 76. - Iss. 7. - P. 2785-2801

Thomas R., Davidson P., Badanina E. V. Water- and boron-rich melt inclusions on quartz from the Malkhan pegmatite, Transbaikalia, Russia // Minerals. - 2012. - Vol. 2. - P. 435-458

Thomas R., Davidson P., Beurlen H. The competing models for the origin and internal structure of granitic pegmatites in the light of melt and fluid inclusion research // Miner. Petrol. - 2012. - Vol. 106. - P. 57-73

Thomas R., Davidson P., Hahn A. Ramanite-(Cs) and ramanite-(Rb): New cesium and rubidium pentaborate tetrahydrate minerals identified with Raman spectroscopy // Am. Mineral. - 2008. - Vol. 93. - Iss. 7. - P. 1034-1042

Thomas R., Davidson P., Schmidt C. Extreme alkali bicarbonate- and carbonate-rich fluid inclusions in granite pegmatite from the Precambrian Ronne granite, Bornholm Island, Denmark // Contrib. Mineral Petrol. - 2011. - Vol. 161. - Iss. 2. - P. 315-329

Thomas R., Forster H. J., Heinrich W. The behavior of boron in a peraluminous granite-pegmatite system and associated hydrothermal solutions: a melt and fluid-inclusion study // Contrib. Mineral Petrol. . - 2003. - Vol. 144. - Iss. 4. - P. 457-472

Thomas R., Forster H. J., Rickers K., Webster J. D. Formation of extremely F-rich hydrous melt fractions and hydrothermal fluids during differentiation of highly evolved tin-granite magmas: a melt/fluid-inclusion study // Contrib. Mineral Petrol. - 2005. - Vol. 148. - Iss. 5. - P. 582-601

Thomas R., Rhede D., Trumbull R. B. Microthermometry of volatile-rich silicate melt inclusions in granitic rocks // Z. geol. Wiss. - 1996. - Vol. 24. - Iss. 3/4. - P. 505-526

Thomas R., Webster J. D., Heinrich W. Melt inclusions in pegmatite quartz: complete miscibility between silicate melts and hydrous fluid at low pressure // Contrib. Mineral Petrol. . - 2000. - Vol. 139. - P. 394-401

Thomas R., Webster J. D., Rhede D., Seifert W., Rickers K., Forster H. J., Heinrich W., Davidson P. The transition from peraluminous to peralkaline granitic melts: Evidence from melt inclusions and accessory minerals // Lithos. - 2006. - Vol. 91. - Iss. 1-4. - P. 137-149

Tischendorf G., Gottesmann B., Forster H. J., Trumbull R. B. On Li-bearing micas: estimating Li from electron microprobe analyses and an improved diagram for graphical representation // Mineralogical Magazine. - 1997. - Vol. 61. - Iss. 6. - P. 809-834

Tomashik V. Boron - Oxygen - Silicon // In Effenberg G., Ilyenko S. (Eds.). Refractory metal systems. Vol. 11E2. - Berlin, Heidelberg: Springer, 2010. - P. 163-178

Tuttle O. F., Bowen N. L. Origin of granite in the light of experimental studies in the system $NaAlSi_3O_8$-$KAlSi_3O_8$-SiO_2-H_2O // Geol. Soc. Am. Mem. - 1960. - Vol. 74. - P. 153

Tuttle O. F., Friedman I. I. Soda-silica-water system in the optimum region for quartz synthesis // Geol. Soc. Am. Bull. - 1946. - Vol. 57. - Iss. 12. - P. 1286-1287

Tuttle O. F., Friedman I. I. Liquid immiscibility in the system H_2O-Na_2O-SiO_2 // J. Am. Chem. Soc. - 1948. - Vol. 70. - Iss. 3. - P. 919-926

Urabe T. Aluminous granite as a source magma of hydrothermal ore-deposits - an experimental-study // Economic Geology. - 1985. - Vol. 80. - Iss. 1. - P. 148-157

Urabe T. The effect of pressure on the partitioning ratios of lead and zinc between vapor and rhyolite melts // Economic Geology. - 1987. - Vol. 82. - Iss. 4. - P. 1049-1052

Valyashko V. M. Heterogeneous fluids in supercritical binary and ternary water-salt systems // Fluid phase equilibria. - 2010. - Vol. 290. - P. 80-87

Veksler I. V. Liquid immiscibility and its role at the magmatic-hydrothermal transition: a summary of experimental studies // Chemical Geology. - 2004. - Vol. 210. - Iss. 1-4. - P. 7-31

Veksler I. V., Thomas R. An experimental study of B-, P- and F-rich synthetic granite pegmatite at 0.1 and 0.2 GPa // Contrib. Mineral Petrol. - 2002. - Vol. 143. - P. 673-683

Veksler I. V., Thomas R., Schmidt C. Experimental evidence of three coexisting immiscible fluids in synthetic granite pegmatite // Am. Mineral. - 2002. - Vol. 87. - P. 775-779

Vilars P., Cenzual K., Daams J., Gladyshevskii R., Shcherban O., Dubenskyy V., Melnichenko-Koblyuk N., Pavlyuk O., Savysyuk I., Stoyko S., L. S. Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter. Vol. 43A5. - Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2007. - P. 139

Vogt J. H. L. Magmas and igneous ore deposits // Economic Geology. - 1926. - Vol. XXI. - Iss. 3. - P. 207-233

Vogt J. H. L. Magmas and igneous ore deposits // Economic Geology. - 1926. - Vol. XXI. - Iss. 4. - P. 309-332

Vogt J. H. L. Magmas and igneous ore deposits // Economic Geology. - 1926. - Vol. XXI. - Iss. 5. - P. 469-497

Vogt J. H. L. The physical chemistry of magmatic differentiation of igneous rocks. Vol. 6. - 1929. - 131 p.

Vogt J. H. L. The physical chemistry of magmatic differentiation of igneous rocks. Vol. 3. - 1930. - 242 p.

Walther J., Helgeson H. C. Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polymorphs at high pressures and temperatures // American Journal of Scince. - 1977. - Vol. 277. - P. 1315-1351

Webster J. D. Fluid-melt interactions involving Cl-rich granites - experimental-study from 2 to 8 kbar // Geoch. Cosmoch. Acta. - 1992. - Vol. 56. - Iss. 2. - P. 659-678

Webster J. D. Water solubility and chlorine partitioning in Cl-rich granitic systems - effects of melt composition at 2 kbar and 800°C // Geoch. Cosmoch. Acta. - 1992. - Vol. 56. - Iss. 2. - P. 679-687

Webster J. D. Exsolution of magmatic volatile phases from Cl-enriched mineralizing granitic magmas and implications for ore metal transport // Geochim. Cosmochim. Acta. - 1997. - Vol. 61. - Iss. 5. - P. 1017-1029

Webster J. D., Holloway J. R., Hervig R. L. Partitioning of lithophile trace elements between H_2O and $H_2O + CO_2$ fluids and topaz rhyolite melt // Economic Geology. - 1989. - Vol. 84. - Iss. 1. - P. 116-134

Webster J. D., Thomas R., Rhede D. Melt inclusions in quartz from an evolved peraluminous pegmatites: Geochemical evidence for strong tin enrichment in fluorine-rich and phosphorus-rich liquids // Geochim. Cosmochim. Acta. - 1997. - Vol. 61. - Iss. 13. - P. 2589-2604

Wilkinson J. J., Nolan J., Rankin A. H. Silicothermal fluid: a novel medium for mass transport in the lithosphere // Geology. - 1996. - Vol. 24. - Iss 12. - P. 1059-1062

Williams A. E., Taylor M. C. Mass spectrometric identification of boric acid in fluid inclusions // Geoch. Cosmoch. Acta. - 1996. - Vol. 60. - P. 3435-3443

Wofford W. T., Gloyna E. F., Johnston K. P. Boric acid equilibria in near-critical and supercritical water // Industrial & Engineering Chemistry Research. - 1998. - Vol. 37. - Iss. 5. - P. 2045-2051

Wyllie P. J., Tuttle O. F. Effect of carbon dioxide on melting of granite and feldspars // Am. J. Sci. - 1959. - Vol. 257. - P. 648-655

Wyllie P. J., Tuttle O. F. Experimental investigation of silicate systems containing two volatile components. Part I. Geometrical considerations // Am. J. Sci. - 1960. - Vol. 258. - P. 498-517

Wyllie P. J., Tuttle O. F. Experimental investigation of silicate systems containing two volatile components. Part II. Effects of NH_3 and HF, in addition to H_2O on melting temperatures of albite and granite // Am. J. Sci. - 1961. - Vol. 259. - P. 128-143

Wyllie P. J., Tuttle O. F. Experimental investigation of silicate systems containing two volatile components. Part II Effects of SO_3, P_2O_5, HCl and Li_2O, in addition to H_2O on melting temperatures of albite and granite // Am. J. Sci. - 1964. - Vol. 262. - P. 930-939

Yardley B. W. D. Metal concentrations in crustal fluids and their relationship to ore formation // Econ. Geol. - 2005. - Vol. 100. - Iss. 4. - P. 613-632

Zagorsky V. Y., Makagon V. M., Shmakin B. M. The systematics of granitic pegmatites // Canad. Miner. - 1999. - Vol. 37. - P. 800-802

Zagorsky V. Y., Peretyazhko I. S., Shmakin B. M. Tourmaline deposits of Asia: systematics, conditions of formation, criteria of exploration and evaluation // “Tourmaline-97”, International Symposium on Tourmaline, Nove Mesto na Morave, Czech Republic, June 20 to 25, 1997. - P. 113-114

Zajacz Z., Halter W. E., Pettke T., Guillong M. Determination of fluid/melt partition coefficients by LA-ICPMS analysis of co-existing fluid and silicate melt inclusions: Controls on element partitioning // Geoch. Cosmoch. Acta. - 2008. - Vol. 72. - Iss. 8. - P. 2169-2197

Zajacz Z., Hanley J. J., Heinrich C. A., Halter W. E., Guillong M. Diffusive reequilibration of quartz-hosted silicate melt and fluid inclusions: Are all metal concentrations unmodified? // Geoch. Cosmoch. Acta. - 2009. - Vol. 73. - Iss. 10. - P. 3013-3027

Zolensky M. E., Bodnar R. J. Identification of fluid inclusion daughter crystals using Gandolfi X-ray techniques // Am. Mineral. - 1982. - Vol. 67. - P. 137-141

Zotov N., Marinov M., Konstantinov L. Degree of structural disorder in sodium metasilicate glass: Model for Raman spectra // Journal of Non-Crystalline Solids. - 1996. - Vol. 197. - P. 179-191