

*На правах рукописи*



СМИРНОВ Сергей Захарович

**ФЛЮИДНЫЙ РЕЖИМ МАГМАТИЧЕСКОГО ЭТАПА РАЗВИТИЯ  
РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ ГРАНИТНО-ПЕГМАТИТОВЫХ СИСТЕМ:  
ПЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ.**

Специальность 25.00.04 – петрология, вулканология

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора геолого-минералогических наук

Новосибирск – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск

**Официальные оппоненты:**

**Летников Феликс Артемьевич**, академик РАН, профессор, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник ФГБУН Института земной коры СО РАН (г. Иркутск).

**Анфилов Всеволод Николаевич**, член-корреспондент РАН, доктор геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией минералогии и технологии кварцевого сырья ФГБУН Института минералогии УрО РАН (г. Миасс),

**Антипин Виктор Сергеевич**, профессор, доктор геолого-минералогических наук, заведующий отделом геохимии эндогенных процессов ФГБУН Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск).

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской Академии Наук (г. Москва).

Защита состоится **13 ноября 2015 года в 10-00** на заседании Диссертационного совета Д 003.067.03, созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, в конференц-зале по адресу г. Новосибирск, пр. академика Коптюга, 3

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах, заверенные гербовой печатью организации, просим направлять по адресу:

630090, г. Новосибирск, пр. академика Коптюга, 3,

Туркиной О.М.

факс: (383) 333-2130; адрес электронной почты: turkina@igm.nsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБУН Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (адрес: [www.igm.nsc.ru](http://www.igm.nsc.ru), раздел «Образование»)

Автореферат разослан «15» сентября 2015 года

Ученый секретарь  
Диссертационного совета,  
доктор геолого-  
минералогических наук



О.М. Туркина



Сокращения:

L – жидкая фаза гетерогенных равновесий: водный раствор или расплав;

L1 и L2 – жидкие фазы в равновесиях расслаивания;

G – газовая или паровая фаза гетерогенных равновесий;

S – кристаллические фазы в гетерогенных равновесиях;

= – критические явления;

+ – равновесное сосуществование фаз;

Г – газовая фаза флюидных и расплавных включений;

Ж – жидкая фаза флюидных включений;

$C_{fl}$  – концентрация в водном растворе;

$C_{hsl}$  – концентрация в продуктах отвердевания водно-силикатных жидкостей;

$C_{fi}$  – концентрация во флюидных включениях;

$C_{mi}$  – концентрация в закалочных стеклах расплавных включений.

## **Введение**

**Актуальность работы.** Исследование поведения летучих (здесь и далее – *флюидного режима*) в областях развития гранитоидного магматизма является источником ключевой информации об особенностях преобразования вещества и его миграции как в ходе магматической кристаллизации, так и в постмагматическом минерало- и рудообразовании.

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. Экспериментальные исследования поведения летучих и флюсующих компонентов при дегазации и кристаллизации силикатных расплавов, проведенные с начала 60-х годов XX века, создали теоретическую основу для физико-химического анализа этих процессов. Данные минералогического и термобарогеохимического изучения пегматитовых ассоциаций в совокупности с результатами экспериментальных работ привели к появлению различных моделей образования миароловых гранитных пегматитов. Однако до сих пор остается неясным, при каких параметрах 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. Все выше сказанное определяет актуальность исследования и его результатов.

**Цели и задачи работы.** Целью работы 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. 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 и редкометалльных Li-F гранитов;

3. 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.

**Научная новизна.** Впервые обосновано существование в природе водно-борнокислых флюидов. Получены новые данные о составе наиболее поздних порций силикатных жидкостей, участвующих в образовании гранитов и гранитных миароловых пегматитов, обогащенных В, F и редкими металлами, установлено их агрегатное состояние и обоснована роль в гранито- и пегматитообразовании. 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. Показано, что в пегматитовых системах возможна постепенная трансформация силикатного расплава в водно-

силикатный гель. 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.** Расширены представления о химизме и генезисе магматогенных флюидов. Предложены новые подходы в интерпретации последовательности фазовых превращений при образовании гранитных пегматитов. Сделаны выводы, которые позволяют развивать теоретические представления об эволюции коровых кислых магм, о происхождении, агрегатном состоянии и составе минералообразующих сред, образующихся при переходе от кристаллизации силикатных расплавов к минералообразованию из водных флюидов. Метод контроля герметичности расплавных включений может быть использован в термобарогеохимических исследованиях широкого спектра магматических пород. Результаты исследования свойств водно-силикатных жидкостей 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 образцы различных петроструктурных комплексов турмалиноносных миароловых гранитных пегматитов и редкометалльных Li-F гранитов, собранные в ходе полевых работ в период с 1998 по 2011 гг. Помимо этого, были использованы образцы, предоставленные коллегами и соавторами работ. Кроме природного материала были использованы кристаллы кварца, стекловатые фазы и другие вещества, полученные в ходе экспериментальных исследований. Использованы данные, полученные в соавторстве при проведении многочисленных совместных исследований, и материалы, опубликованные в литературе.

Методической основой работы является исследование включений сосуществующих водных флюидов и силикатных расплавов в минералах различных петроструктурных комплексов миароловых гранитных пегматитов и редкометалльных Li-F гранитов. Включения изучались методом термометрии с применением микротермокамер (при атмосферном давлении) и методом закалки с прогревом в автоклаве (с внешним сдерживающим давлением) и контролем герметичности включений после опыта. Применялись методы спектроскопии комбинационного рассеяния света (рамановская спектроскопия), рентгеноспектрального микроанализа (ЭДС и ВДС), вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ЛА-ИСП-МС). Кроме этого, в отдельных случаях для определения составов продуктов экспериментов были использованы методы «мокрой» химии и термогравиметрии.

#### **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 – ге-

лей, 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. При образовании миароловых пегматитов, богатых фтором, бором и редкими щелочами, кристаллизация происходит в гетерогенной среде. Образование пегматоидных агрегатов, околомароловых ассоциаций и друзового комплекса происходит при 600-650 °С и 2,8 – 3,8 кбар из водно-силикатной жидкости, имеющей консистенцию геля, и водного флюида. Состав и рудный потенциал этих парагенезисов определяется тем, что водно-силикатные жидкости аккумулируют F, Ca, K, Ta, Nb, в то время как водный флюид концентрирует В, 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 18 статей, опубликованы в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК. Полученные результаты были представлены на отечественных и международных совещаниях, таких как конференции по термобарогеохимии (XIII (Москва, 2008), XIV (Новосибирск, 2010) и XV (Москва, 2012), XVI (Иркутск, 2014)); Европейской конференции ECROFI (XV (Потсдам, Германия, 1999), XVII (Будапешт, Венгрия, 2003), XVIII (Сиена, Италия, 2005), XXI (Леобен, Австрия, 2011), XXII (Анталья, Турция, 2013)); XX конгрессе IMA (Будапешт, Венгрия, 2010); Азиатской конференции ACROFI (I (Нанкин, Китай, 2006); III (Новосибирск, Россия, 2010); IV (Брисбен, Австралия, 2012), V (Сиань, Китай, 2014)) и др..

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 отбор и подготовка образцов и продуктов экспериментов к анализу. Проведен комплекс микроаналитических работ по включениям, проведена обработка и интерпретация полученных результатов. При проведении экспериментов выполнены микроаналитические исследования твердых продуктов, проведен анализ и интерпретация полученных данных. 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 работы побуждавших интерес и оказывавших содействие в выполнении исследований включений. Искреннюю благодарность выражаю И.С. Перетяжко, познакомившему меня с разнообразием гранитных пегматитов, их петрологией и минералогией. За полезные советы и консультации благодарю А.Г. Владимирову и С.И. Коноваленко, В.С. Каменецкого. За предоставление возможности работы в CODES (Университет Тасмании, Австралия) благодарю профессора Р. Ларджа. Полевые исследования проводились при помощи С.В. Хромыха, П.Д. Котлера, И.Ю. Анниковой, О.П. Герасимова и В.А. Зырянова. Огромную благодарность выражаю В.Г. Томасу, З.А. Котельниковой, С.П. Демину и М.Ю. Михайлову за помощь в проведении экспериментальных исследований.

Автор выражает благодарность Л.В. Данюшевскому, А.П. Шебанину, Б.А. Колесову, С.В. Горяйнову, Р.И. Машковцеву и И.Н. Куприянову, Е.В. Потапову, С.В. Симакину, Л.Н. Поспеловой, Д.В. Кузьмину, В.А. Королюку, Е.Н. Нигматулиной, Н.С. Карманову за помощь в проведении микроаналитических исследований. Особенно хотелось бы выделить Л.В. Данюшевского, Д.В. Кузьмина и Н.С. Карманова сформировавших отношение к проведению и интерпретации результатов микроанализа. За ценные советы и комментарии при подготовке публикаций и диссертации благодарю Ю.Н. Пальянова, Д.А. Фурсенко, Л.И. Панину, А.Э. Изоха, В.П. Чупина, Л.И. Исаенко, Н.В. Гореликову, В.Г. Гоневчука. В разное время формировали мой взгляд на проблему и помогали ее решать: Ф.Г. Рейф, В.Е. Загорский, Ю.А. Долгов и В.И. Коваленко. Их память я чту особенно глубоко.

Выполнение работы было бы невозможно без помощи моих учеников: Е.Н. Соколовой, Е.И. Астреиной, О.В. Томас, И.А. Мадюкова, И.А. Владимировой, О.А. Гаврюшкиной. Я выражаю благодарность всем сотрудникам лабораторий термобарогеохимии, экспериментальной минералогии и кристаллогенезиса, петрологии и рудоносности магматических формаций ИГМ СО РАН, которые помогали в проведении исследований. Отдельно благодарю за помощь в подготовке текста диссертации Т.В. и Д.С. Смирновых.

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

В этой главе приводится обзор экспериментальных и теоретических исследований двух, трех и многокомпонентных систем, включающих вещества различной летучести. В качестве теоретической основы для физико-химического анализа приняты положения концепции непрерывной топологической трансформации фазовых диаграмм (Валляшко, 1990).

Миароловые пегматиты являются природной моделью эволюции гранитных магм, обогащенных летучими и флюсующими компонентами. В настоящее время нет определенной общепринятой теоретической модели их эволюции. 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. Некоторые исследователи полагают, что пегматитообразова-



ние связано с ликвацией, которая происходит в остаточных очагах, и связывают с ней гетерогенность крупных тел и полей миароловых пегматитов (Загорский и др., 1999). Другие признают, что ликвация может происходить в ходе становления пегматитовых тел (Thomas et al., 2012). 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 не достаточно исследованы;

3) образование всех комплексов пегматитов происходит из эволюционирующего силикатного расплава, который постепенно обогащается летучими и флюсующими компонентами вблизи фронта роста из-за затруднения диффузионного обмена с остальным объемом остаточного расплава. Это снижает вязкость и температуру кристаллизации расплава в этом слое и обеспечивает быструю диффузию вещества к растущим кристаллам;

4) минералообразующая среда миароловых пегматитов, имеющих интрузивное происхождение (эпигенетические пегматиты), является исходно гетерогенной. Флюидные пузыри образуются в остаточных очагах вызревания пегматитовых магм.

Сложные по составу системы гранит-вода обладают целым рядом особенностей, которые следует учитывать при исследовании и моделировании флюидного режима гранитных магм. Помимо *PT* параметров флюидный режим при их кристаллизации будет в значительной степени зависеть как от того какие летучие растворены, 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 расслаивание водных растворов, иногда обусловленное переходом метастабильных равновесий расслаивания некоторых водно-солевых систем в стабильное состояние.

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 (рис. 1).

Явления ликвации, осложняющие верхнюю гетерогенную область, проявляются в модельных системах силикат-вода с добавлением фторидов и хлоридов щелочных металлов 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, которое можно объяснить как результат перехода метастабильных

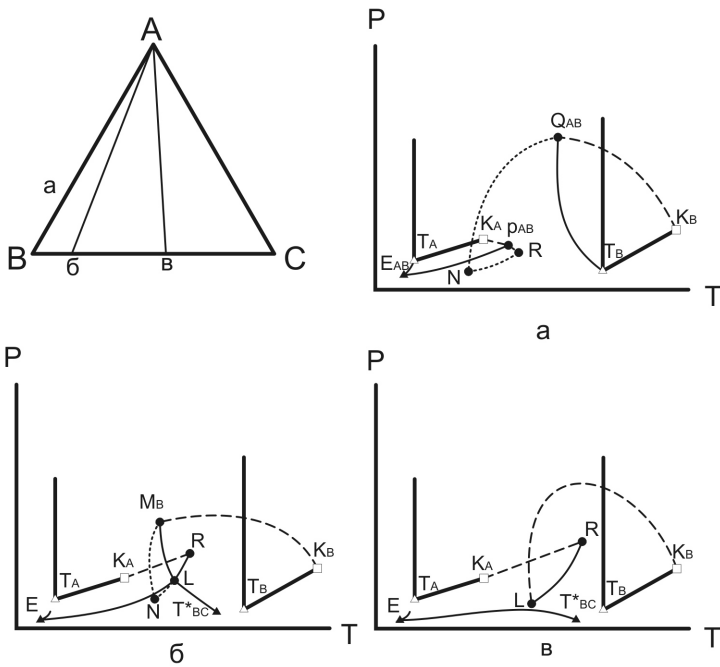


Рис. 1. Схема трансформации фазовых преобразований при добавлении к бинарной системе АВ 2 типа (рQ) третьего нелетучего компонента С по (Валяшко, 1990; Валяшко, Урусова, 2010): на треугольнике показаны бинарный (а) и псевдобинарные (б-в) разрезы для систем с изменяющимся соотношением В/С, а - в - РТ проекции равновесий для соответствующих разрезов. Добавление компонента С приводит к снижению температур солидуса вплоть до пересечения им области метастабильного расслаивания. Это переводит расслаивание частично в стабильное состояние (LR на разрезе б). Дальнейшее увеличение концентрации С приведет к переходу всей области расслаивания в стабильное состояние (разрез в) и объединению верхней и нижней частей поверхности кристаллизации (Т\*<sub>BC</sub>-Е на разрезе в).

К - критические точки чистых компонентов А и В, Т - тройные точки чистых компонентов А и В. Т\* - бинарная безводная эвтектика. Е - трехкомпонентная эвтектика, Е<sub>AB</sub>, р<sub>AB</sub> и Q<sub>AB</sub> - эвтектика и критические точки бинарной системы АВ. Точки области расслаивания: N - критическая точка L1=L2 метастабильного расслаивания, R - равновесие G+L1+L2 метастабильного и стабильного расслаивания ненасыщенной жидкости, L - равновесие L1+L2 в присутствии кристаллов В и критическая точка стабильного расслаивания L1=L2, М - критическая точка L1=L2+S<sub>v</sub> стабильного расслаивания, LN - равновесие L1=L2+S<sub>v</sub>+S<sub>c</sub>+G стабильного расслаивания.

равновесий расслаивания в пограничных водно-силикатных системах в стабильное состояние (рис. 1). Аналогично объясняется расслаивание в системе SiO<sub>2</sub>-вода, с добавлением фторида натрия.

Добавление бора сокращает область расслаивания, протягивающуюся из систем силикат-вода или кремнезем-вода, и постепенно приводит к его выклиниванию при высоких содержаниях В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Проведенный анализ существующих моделей образования миароловых гранитных пегматитов и современных представлений о фазовых преобразованиях в многокомпонентных водных системах с веществами разной летучести показывает, что в ходе природных процессов эволюции водосодержащих гранитных магм в разных комбинациях возможны различные варианты образования водных растворов и водно-солевых рассолов/расплавов. Они включают в себя явления дегазации (отделения флюидных фаз водного или водно-углекислотного состава) и расслоения (фазовые преобразования, предусматривающие равновесия двух жидкостей в присутствии флюидной и кристаллических фаз). Для того чтобы понять, как эти явления соотносятся с эволюцией конкретных пегматитовых тел в последующих главах будут рассмотрены составы флюидов и расплавов, участвовавших в образовании миароловых гранитных пегматитов с борной и редкометалльной минерализацией и редкометалльных Li-F гранитов различных регионов.

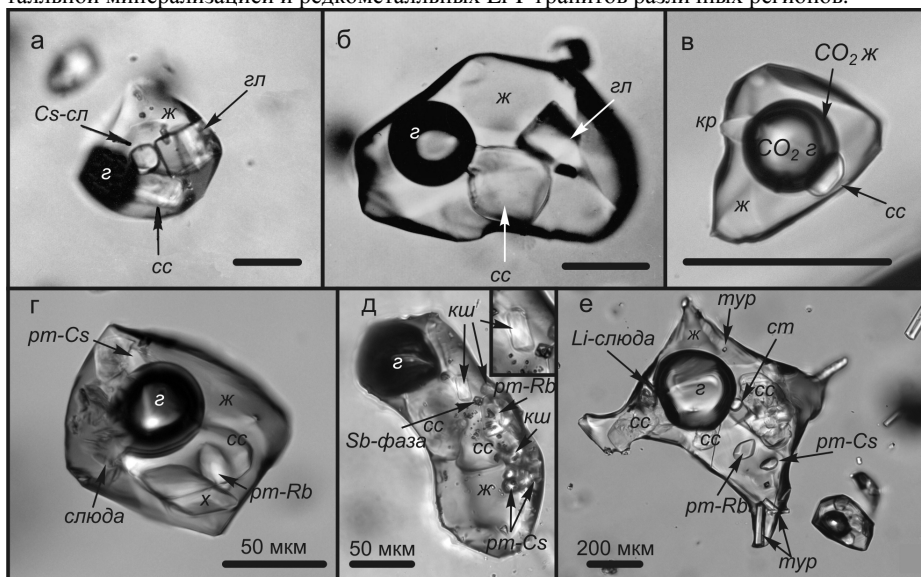


Рис. 2. Флюидные включения с дочерним сассолином и боратами. Включения из миарол жил Мика (а-б) и Амазонитовая (в) Кукуртского самоцветного узла (С-В Памир); а - многофазовое включение 1 типа в кварце с дочерними кристаллами Cs-содержащего сильвина (Cs-сл), галита (гл) и сассолина (мелкие крист. фазы не идентифицированы); б - многофазовое включение 2 типа в кварце с дочерними кристаллами галита (гл) и сассолина (сс); в - многофазовое включение 3 типа в кварце с дочерним сассолином (сс) и неидентифицированными кристаллическими фазами (кр), в газовом обособлении которого присутствуют газовая (CO<sub>2</sub>г) и жидкая (CO<sub>2</sub>ж) углекислота. Длина масштабной линейки 50 мкм. Включения боратно-бонокислых рассолов из жил Вездаринской (г-д) и Лесхозовской (е) (Ю-3 Памир): рт-Cs, рт-Rb - раманит-Cs и -Rb, ст - сантит, кш - килианшит, х - неидентифицированный пентаборат (фаза X), тур - турмалин.

## Глава 2. Геохимия борсодержащих магматогенных флюидов

В этой главе рассматриваются особенности составов борсодержащих пегматитовых флюидов на основании результатов исследования флюидных включений (ФВ) в кварце различных комплексов турмалиноносных миароловых гранитных пегматитов. Минерал сассолин – кристаллическая форма ортоборной кислоты  $H_3BO_3$ , впервые обнаружен в качестве дочерней фазы первичных флюидных включений в боковом кварце и минералах миарол пегматитов Кукуртского самоцветного узла (Ц. Памир) (Смирнов и др., 2000).

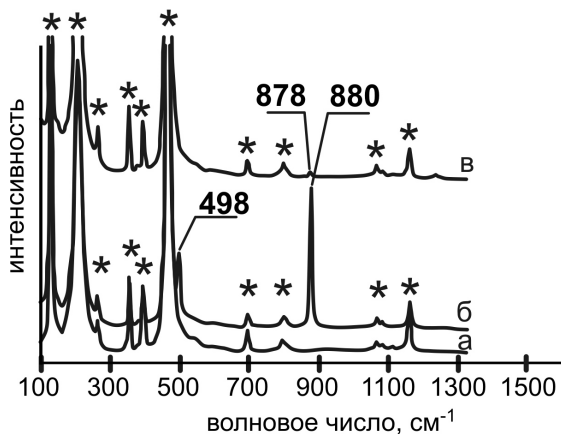


Рис. 3. Рамановские спектры кварца (а), дочернего сассолина (б) и раствора (в) включения 3 типа в кварце из миаролы жилы Мика. Звездочками помечены линии кварца.

фазами являются хлориды Na, K и Cs и сассолин. По фазовому составу при комнатной температуре включения разделены на 3 типа (рис. 2а-в): Г+Ж+NaCl+KCl+сассолин, Г+Ж+NaCl+сассолин и Г+Ж+сассолин. Во включениях третьего типа может присутствовать жидкая  $CO_2$ .

Диагностика сассолина во включениях производится по его оптическим свойствам и рамановскому спектру. Один из показателей преломления этого триклинного минерала очень близок к показателям преломления водных растворов. В рамановском спектре присутствуют две сильные линии  $\sim 500$  и  $880\text{ см}^{-1}$  (рис. 3). Температуры его растворения не превышают  $\sim 100^\circ\text{C}$ . Ортоборная кислота также может быть зафиксирована в водных растворах включений по наличию в рамановском спектре линии в диапазоне  $876\text{--}880\text{ см}^{-1}$ .

Температуры эвтектики включений соответствуют водно-хлоридным растворам и не зависят от наличия и концентраций ортоборной кислоты. Анализ сухих остатков вскрытых включений и данных микротермометрии дает основание считать, что растворы включений содержат хлориды Na, K, Cs, Fe и Mn. Преобладают хлориды Na и K, что позволяет использовать для определения концентраций диаграмму совместной раство-

*Борнокислые флюиды в пегматитах Кукуртского самоцветного узла (С-В Памир). На примере ФВ минералах кукуртских пегматитов показаны особенности идентификации сассолина во включениях и определения компонентного состава захваченных растворов.*

ФВ в минералах из миарол и блокового пегматита жилы Мика и Амазонитовая содержат дочерние кристаллические фазы (рис. 2а-в). По результатам рамановской спектроскопии и анализа сухих остатков вскрытых ФВ было установлено, что дочерними

рмости  $\text{NaCl-H}_3\text{BO}_3\text{-H}_2\text{O}$  (рис. 4). Для включений 1 и 2 типов, где последними растворяющимися кристаллами является хлорид натрия использована проекция  $T\text{-}C_{\text{NaCl}}$  (рис. 4а), а для включений 3 типа, где последним растворяется сассолин,  $C_{\text{NaCl}}\text{-}C_{\text{H}_3\text{BO}_3}$  (рис. 4б). Результаты расчетов показали, что в гомогенных растворах включений 1 и 2 типа содержится 6,7-12,4 мас.%  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и 25,4-33,3 мас.%  $\text{NaCl}$  экв. Включения третьего типа из образцов кварца и турмалина этой жилы, по сравнению с изученными включениями того же типа в кварце и адуляре жилы Амазонитовая, содержат больше хлоридов (соответственно, 16,7-22,8 и 5,2-6,9 мас.%  $\text{NaCl}$  экв.) и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (соответственно, 8,1-14,8 и 5,9-10,0 мас.%).

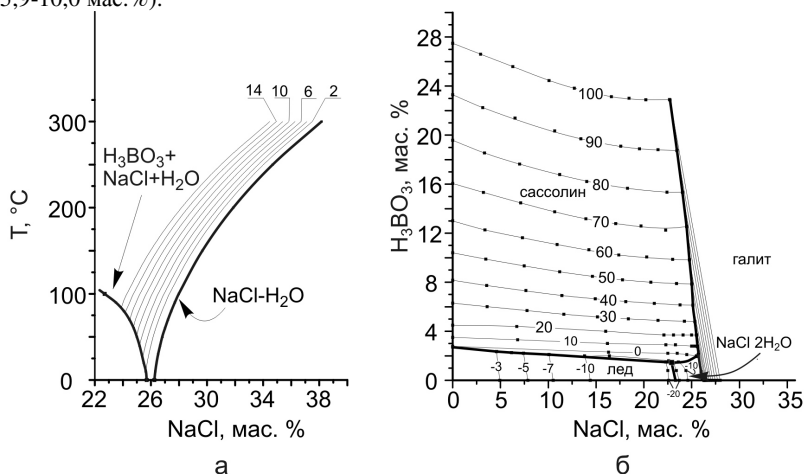


Рис. 4. Проекция системы  $\text{NaCl-H}_3\text{BO}_3\text{-H}_2\text{O}$ , использованные для расчета концентраций ортоборной кислоты во включениях по микротермометрическим данным: а - проекция экспериментальных данных по растворимости в системе  $\text{NaCl-H}_3\text{BO}_3\text{-H}_2\text{O}$  на плоскость  $T\text{-NaCl}$  для включений 1 и 2 типа, тонкие линии - линии насыщения  $\text{NaCl}$  в растворе с постоянной концентрацией  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (числа у линий - концентрации  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , мас. %); б - проекция в координатах  $X_{\text{H}_3\text{BO}_3}\text{-}X_{\text{NaCl}}$  для расчета составов включений 3 типа, толстые линии - эвтонические кривые, тонкие линии - изотермы (числа у линий - температуры в  $^{\circ}\text{C}$ ). Для построения диаграмм использованы данные (Справочник..., 1973, 1975; DiGiacomo et al., 1993; Vodnar, Vityk, 1994).

*Борнокислые флюиды в пегматитах Малханского поля, Ц. Забайкалье.* Представлен материал по ФВ в минералах жил Октябрьская, Соседка и Моховая. По фазовому составу при комнатной температуре выделяются три типа включений: Г+Ж+сассолин, Г+Ж, и Г+Ж+Кр+сассолин. В кварце пегматоидных и блоковых агрегатов, друзовых комплексов миарол и околомияроловых комплексов доминируют включения 1 типа. Включения 2 типа, чаще всего оказываются аномальными. Включения третьего типа рассматриваются как комбинированные флюидно-расплавные включения (КФВ) и рассматриваются в главе 4.

Температуры эвтектики большинства ФВ ( $>-10^{\circ}\text{C}$ ) позволяют утверждать, что хлориды не являются главными солевыми компонентами их растворов. Основываясь на микротермометрических измерениях, можно утверждать, что пегматитовые флюиды при образовании графических комплексов содержали 5–7 мас.%  $\text{NaCl}$  экв и около 7 мас.%  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Флюиды турмалиносодержащих миарол и околомияроловых комплексов содержат

от 1 до 17 мас.% NaCl экв, и существенно большее количество  $H_3BO_3$  (7–20 мас.%). В миаролах, где происходит замещение турмалина аксинитом, флюиды содержат 4–8 мас.% NaCl экв и 4–7 мас.%  $H_3BO_3$ .

*Борнокислые флюиды в пегматитах Юго-Западного Памира.* В работе изучены включения в минералах жил Шахдаринской, Лесхозовской и Вездаринской. По фазовому составу при комнатной температуре выделяются 5 типов включений:  $G+Ж_{CO_2}+Ж$ ,  $G+Ж$ ,  $G+Ж_{CO_2}+сассолин$ ,  $G+Ж+сассолин$ ,  $G+Ж+Кр+сассолин$ . Последний тип предполагает присутствие помимо сассолина других дочерних и ксеногенных кристаллических фаз (Кр). В тех случаях, когда во включениях этого типа содержится большое количество силикатных фаз, они рассматриваются как комбинированные КФВ.

Включения в ранних кварц-полевошпатовых комплексах изучались только для жил Шахдаринской и Лесхозовской, которые расположены в непосредственной близости друг от друга. В их образовании участвовали флюиды, которые в Шахдаринской представлены включениями 1 типа, а в Лесхозовской – преимущественно включениями 2 типа. В отличие от Шахдаринской, в Лесхозовской – включения с сассолином (4 тип) встречаются в кварце ранних комплексов. В минералах околомароловых парагенезисов всегда присутствуют включения с дочерним сассолином (3-5 типы). В Шахдаринской это главным образом 4 тип, а в Лесхозовской – 4-5 типы. В минералах околомароловых комплексов обеих жил первичные включения, как правило, образуют единые ассоциации с расплавленными (РВ), что позволяет считать их сингенетичными. Кварц из миарол также характеризуется наличием включений с дочерним сассолином 4 типа в Шахдаринской и 4–5 типов в Лесхозовской. ФВ в этом кварце также часто сингенетичны с РВ.

Включения в миароловом кварце из жилы Вездаринской относятся к 5 типу и похожи на аналогичные ФВ из миаролового кварца Лесхозовской. Были обнаружены ассоциации, где ФВ сингенетичны РВ.

Газовые обособления ФВ в рассмотренных жилах имеют различный состав. В ранних комплексах жилы Шахдаринской в них доминирует плотная  $CO_2$  с примесью  $CH_4$ . В миаролах и околомароловых комплексах этой жилы плотность углекислоты снижается, а примесь метана не диагностируется. Газовая фаза включений в миароловом кварце жилы Вездаринской также состоит из газообразной углекислоты без значимых примесей других газов. В газовых пузырьках ФВ всех исследованных комплексов жилы Лесхозовской значимых количеств  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2$  и  $H_2S$  не обнаружено.

В отличие от ФВ в минералах Кукуртского самоцветного узла и Малханского поля, где в качестве дочерних кристаллов присутствуют только сассолин и хлориды, ФВ 5 типа в кварце из пегматитов Ю-3 Памира помимо сассолина содержат большое количество кристаллов других соединений (рис. 2г-е). Наибольшее разнообразие отмечено в ФВ из жил Лесхозовской и Вездаринской. Установлено, что большая часть дочерних минералов представлена пентаборатами: К (сантит  $KB_5O_8 \cdot 4H_2O$ ), Rb и Cs (раманит  $RbB_5O_8 \cdot 4H_2O$  и  $CsB_5O_8 \cdot 4H_2O$ ) и минерал X, который идентифицировать окончательно не удалось. Во ФВ в миароловом кварце Вездаринской дочерние минералы могут занимать большую долю объема, чем жидкая фаза. Среди них, помимо упомянутых выше, установлены килианшит  $NaH_4(BO_3)(CO_3) \cdot 2H_2O$ , фаза, спектр которой близок к безводному сульфату калия, а также биксбит  $Mn_2O_3$ , реальгар  $As_4S_4$ , гетчеллит  $AsSbS_3$  и пякконенит  $Sb_2AsS_2$ .

Низкие температуры эвтектики (<-20 °C) редки для ФВ в изученных жилах. Для подавляющего большинства включений эта величина выше -18 °C. Опираясь на микро-

термометрические данные для включений 3–4 типа, установлено, что растворы ФВ с сассолином жилы Шахдаринской содержат 7–23 мас.%  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и 3–4 мас.%  $\text{NaCl}$  экв, Лесхозовской 7–19 мас.%  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и 3–8 мас.%  $\text{NaCl}$  экв. Следует заметить, что температуры эвтектики в этих включениях не отвечают хлоридным водным растворам, поэтому выраженная в  $\text{NaCl}$  экв величина концентрации солей является оценкой солёности из представления о том, что борная кислота и другие растворимые соединения не образуют промежуточных соединений. Оценка концентраций растворов включений 5 типа с большим количеством дочерних фаз (рис. 2г-е) затруднена отсутствием соответствующих фазовых диаграмм. Исходя из того, что составы включений являются боратно-борнокислыми, и, учитывая последовательность растворения сассолина и дочерних пентаборатов, можно оценить, что концентрации  $\text{B}_2\text{O}_3$  в захваченных растворах ФВ 5 типа в миароловом кварце жил Лесхозовская и Вездаринская могут достигать ~30 мас.%. Это позволяет рассматривать такие включения как боратно-борнокислые рассолы.

Прямое исследование составов ФВ методом ЛА-ИСП-МС показало, что главными катионами водных растворов являются в порядке убывания:  $\text{Na} > \text{Cs} \geq \text{K} > \text{Li} > \text{Rb}$ . Измерение уровня содержания хлора показало, что во включениях жил Ю-3 Памира и Малханского поля они не превышали пределов обнаружения, который в большинстве случаев составлял 0,3–0,5 мас.%. Исключение составили некоторые включения из жилы Вездаринской, где концентрации хлора достигали 1,6 мас.%. Для растворов ФВ характерно высокое содержание  $\text{Sb}$ , наиболее высокие содержания составили 0,1–1,7 мас.% (околомиар. компл. ж. Шахдаринской, миар. ж. Вездаринской (Ю-3 Памир), миар. ж. Октябрьской (Ц. Забайкалье)), и  $\text{As}$ , содержания которого в ФВ околомиаролового комплекса ж. Шахдаринской достигали 3 мас.%. Помимо  $\text{Li}$  и  $\text{Cs}$  растворы ФВ содержат  $\text{Be}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$  и  $\text{W}$ . Содержания  $\text{W}$  достигают  $10^1$ – $10^2$  мас.% и сопоставимы с содержаниями  $\text{Li}$ . Флюиды пегматитов Ю-3 Памира обогащены им в большей степени, чем Ц. Забайкалья. Концентрации бериллия во включениях в среднем на порядок меньше, чем вольфрама. Они достигают максимума в миароле жилы Шахдаринской 0,01 мас.%, в то время как в остальных образцах не превышают 0,009 мас.%. Концентрации  $\text{Nb}$  и  $\text{Ta}$  в растворах ФВ часто не превышают пределов обнаружения. Значимые величины отмечаются чаще для  $\text{Nb}$ , чем для  $\text{Ta}$ , но измерения характеризуются очень большой ошибкой. Значимые содержания  $\text{V}$  на уровне первых г/т были установлены для редких ассоциаций ФВ в околомиароловом комплексе и миароле жилы Шахдаринская и миароле жилы Лесхозовской. Уровни содержания  $\text{Mo}$  в растворах ФВ не превышали 1 г/т и уверенно определялись в ФВ из миарол жил Моховая (Малханское поле) и Лесхозовская (Ю-3 Памир).

Для определения поведения бора в гидротермальных растворах в системах  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  при 520 °C и 1,5 кбар и  $\text{NaF}-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  при 450–800 °C и давлении 1–2 кбар были проведены эксперименты по выращиванию кварца, содержащего ФВ. Особенности растворения бора в водных растворах этих систем были изучены методами рамановской спектроскопии в диапазоне 20–400 °C в щелочной системе и при комнатной температуре в щелочно-фторидной.

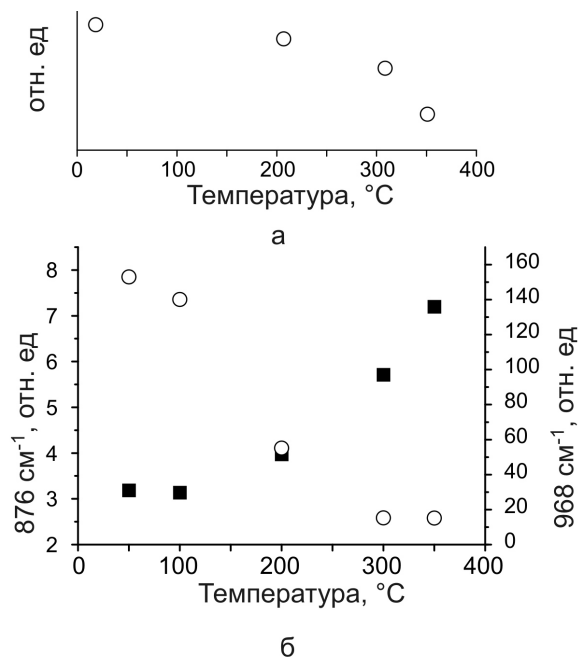


Рис. 5. Зависимость интегральной интенсивности линий  $876\text{ см}^{-1}$  и  $968\text{ см}^{-1}$  растворов флюидных включений в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  от температуры: а –  $876\text{ см}^{-1}$  в низко-Na области составов; б –  $876$  и  $968\text{ см}^{-1}$  в высоко-Na области составов.

При выбранных Р-Т параметрах в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  можно выделить две области составов – низко- ( $< 3\text{ мас.}\% \text{ Na}_2\text{O}$ ) и высоко-Na ( $\geq 3\text{ мас.}\% \text{ Na}_2\text{O}$ ). В низко-Na области составов единственной твердой фазой в продуктах экспериментов является кварц, выросший на затравки. В высоко-Na области помимо кварца присутствуют стекловатые продукты отвердевания водно-боросиликатной жидкости, состав которой приведен в табл. 1 Приложения (ст. 4). Увеличение содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  приводит к растворению затравок. В результате новообразованными твердыми фазами являются продукты отвердевания водно-боросиликатной жидкости и кварц, выросший

на зерна шихты.

В системе  $\text{NaF}-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  во всем диапазоне составов и Р-Т параметров кварц нарастает на затравочные блоки. В экспериментах, проведенных при  $350-700\text{ °C}$  и 1–2 кбар, кварц был единственной новообразованной твердой фазой. Включения из этих экспериментов при комнатной температуре содержат 2 фазы - жидкий водный раствор и газ или 3 – раствор, газ и кристалл NaF. В некоторых включениях дочерний кристалл  $\text{H}_3\text{BO}_3$  появляется при охлаждении. В опытах, проведенных при  $800\text{ °C}$  и 2 кбар, при суммарном содержании  $\text{H}_3\text{BO}_3+\text{NaF} < 9\text{ мас.}\%$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{NaF} < 9$  помимо кварца в продуктах опытов присутствуют стекловатые продукты отвердевания водно-боросиликатной жидкости (табл. 1 в Приложении, ст. 3). В кварце присутствуют 2-фазные включения, содержащие водный раствор и газ и включения с 3 и более фазами, среди которых присутствуют дочерние кристаллы  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и стекло. В опытах, где содержание  $\text{H}_3\text{BO}_3+\text{NaF} > 30\text{ мас.}\%$ , стекловатых продуктов не обнаружено, но включения обладают крайне разнообразным фазовым составом. Жидкие фазы включений представлены водным раствором и незамерзающей вязкой жидкостью. Среди дочерних кристаллических фаз присутствуют NaF,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и неидентифицированные кристаллы.



Температуры растворения сассолина для систем  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaF}-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , за исключением составов, не содержащих щелочи и  $\text{NaF}$ , не соответствуют концентрации борной кислоты, что говорит об образовании боратных и более сложных соединений.

Методом рамановской спектроскопии установлено, что в низкощелочной части системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  при увеличении содержания  $\text{Na}$  происходит уменьшение интенсивности линии  $876\text{ см}^{-1}$  приблизительно на 30%. Нагревание включений до  $400\text{ }^\circ\text{C}$  также приводит к снижению интенсивности этой линии, но новых линий не появляется. Во включениях, полученных в высокощелочной области, спектры при комнатной температуре, помимо линии ортоборной кислоты, содержат линии  $766$ ,  $788$  и  $968\text{ см}^{-1}$ , которые интерпретируются как колебания  $\text{B}(4)\text{-O}$  и  $\text{B}(3)\text{-O}$  в боратных комплексах. При нагревании до  $400\text{ }^\circ\text{C}$  происходит уменьшение интенсивности линии  $876\text{ см}^{-1}$  и увеличение для линий  $766$  и  $968\text{ см}^{-1}$  (рис. 5).

Характерной особенностью растворов включений, полученных в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , является то, что в них не содержится значимых 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 считать, что  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в водном флюиде частично превращается в другие боросодержащие соединения.

Фазообразование в области низко- $\text{Na}$  составов согласуется с традиционными представлениями о гидротермальной кристаллизации. Содержание  $\text{SiO}_2$  во флюиде меняется от чрезвычайно низких концентраций в растворах борной кислоты (начальный  $\text{Na}_2\text{O}$  около 0 мас.%) и до около 25 мас.% (масс-балансовый расчет). Весь  $\text{Na}$  и весь  $\text{B}$  растворены в водном флюиде. Увеличение содержания  $\text{Na}$  в этой области составов приводит к увеличению растворимости  $\text{SiO}_2$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ , которое проявляется в том, что сассолин исчезает как дочерняя фаза флюидных включений при комнатной температуре. Отсутствие во включениях кристаллов боратов натрия указывает на то, что растворимость бора в изучаемой части системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  должна быть выше, чем в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  при аналогичных концентрациях  $\text{Na}$  и  $\text{B}$ .

В высоко- $\text{Na}$  области появляется водно-боросиликатная жидкость, натрий и бор распределяются между этой жидкостью и водным флюидом. Увеличение содержания  $\text{Na}$  не приводит к значительному изменению состава водно-боросиликатной жидкости. Расчеты баланса масс показывают, что бор и натрий концентрируются преимущественно в ней (табл. 2 в Приложении). Следовательно, сосуществующий с ней водный флюид должен быть значительно обеднен натрием и бором, тогда как концентрация  $\text{SiO}_2$  должна оставаться относительно высокой. Установлено, что стекловатые продукты отвердевания водно-боросиликатной жидкости обладают способностью к регидратации; ионному обмену с дистиллированной водой, при котором из них выщелачивается преимущественно  $\text{Na}$  и  $\text{B}$ , и вспучиваются при нагреве до  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Эти свойства характеризуют продукты отвердевания, как твердые кремнекислые гели.

Молекулярная ортоборная кислота является одной из главных форм транспорта бора водными растворами в широком диапазоне температур. Предыдущие исследования (Валяшко, Годз, 1960; Валяшко, Власова, 1966; Janda, Heller, 1979) показывают, что при повышении содержания натрия должны возникать полиборатные комплексы. Спектры включений низко- $\text{Na}$  растворов не содержат линий, характерных для триборат, тетраборат или пентаборат-ионов в диапазоне температур  $20\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ . Однако уменьшение ин-

тенсивности линии  $\text{H}_3\text{BO}_3$  означает, что значительная часть ее исходного количества была израсходована на образование других боросодержащих соединений. Можно предположить формирование растворимых Na-боросиликатных соединений. Это согласуется с экспериментальными данными (Марьина и др., 1999) по растворимости  $\text{SiO}_2$  в ортоборнокислотных гидротермальных флюидах. Вероятно, новообразованные боросодержащие соединения не обладают сильными рамановскими спектрами и их слабые линии могут не проявиться при интенсивном фоновом рассеянии или из-за наложения на линии минерала-хозяина (кварца).

Спектры включений, соответствующих высоко-Na флюидам, демонстрируют, что в них содержание  $\text{H}_3\text{BO}_3$  очень близко к порогу обнаружения при комнатной температуре. Это можно объяснить тем, что большая часть бора оказалась в составе водно-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  $968 \text{ см}^{-1}$ , однако, свидетельствует о том, что в растворах появляются другие боросодержащие соединения. Уменьшение интенсивности линии  $876 \text{ см}^{-1}$  и ее отрицательная корреляция с линиями на  $766$  и  $968 \text{ см}^{-1}$  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 тетраэдрической и тригональной координациях. Тот факт, что он может быть легко извлечен из стекловатой фазы дистиллированной водой, позволяет сделать вывод, что значительная часть бора слабо связана с кремнекислородным каркасом водно-боросиликатной жидкости, полученной в экспериментах, и продуктов ее отвердевания.

В системе  $\text{NaF-H}_3\text{BO}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  кристаллизация кварца при  $350\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $1\text{--}2$  кбар происходит из водного флюида, состав которого определяется суммарной концентрацией  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{+NaF}$  и молярным соотношением  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{/NaF}$ . При  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $2$  кбар среда кристаллизации становится гетерогенной. При исходных  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{+NaF} < 9 \text{ мас.}\%$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{/NaF} < 9$  кроме водного флюида в системе присутствует водно-силикатная жидкость, продуктом отвердевания которой является стекло. Увеличение  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{+NaF} > 30 \text{ мас.}\%$  приводит появлению несколько водных растворов с различными составами и незамерзающей вязкой жидкости. В этой области составов во включениях наблюдалось расслаивание захваченного раствора с образованием двух жидкостей (легкой и тяжелой) и газа. Расслаивание начиналось при  $376\text{--}381 \text{ }^\circ\text{C}$  и завершалось при  $407\text{--}418 \text{ }^\circ\text{C}$  тем, что пузырьки либо растворялись в легкой жидкости, иногда с критическими явлениями, либо увеличивались в объеме за счет испарения легкой жидкости.

В рамановских спектрах опытов с низкой суммарной концентрацией  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{+NaF}$  ( $< 17 \text{ мас.}\%$ ) при молярном отношении  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{/NaF}$   $1\text{--}9$  при комнатной температуре в спектре содержится только слабая линия  $878\text{--}881 \text{ см}^{-1}$ . Повышение концентрации NaF в исходных растворах значительно снижает интенсивность этого пика.

Наиболее разнообразны спектры водных растворов и вязкой незамерзающей жидкости во ФВ из опытов, где суммарная концентрация  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{+NaF}$  была  $> 30 \text{ мас.}\%$  при вариациях  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{/NaF}$   $1,7\text{--}3,4$ . Здесь кроме пика  $878\text{--}881 \text{ см}^{-1}$  в интервале частот  $567\text{--}769 \text{ см}^{-1}$  присутствуют от одного до четырех дополнительных пиков. Спектры этих растворов имеют много общего со спектрами растворов в системе  $\text{NaOH-H}_3\text{BO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при pH  $6\text{--}10$  по (Мауа, 1976). Это позволяет связать наблюдаемые линии с полиборатными

ионами:  $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$  (568-569  $\text{cm}^{-1}$ ),  $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$  (611-613  $\text{cm}^{-1}$ ),  $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$  (746-748  $\text{cm}^{-1}$ ),  $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$  (763-769  $\text{cm}^{-1}$ ). На основании данных (Maуа, 1976) некоторые линии интерпретируются как результат присутствия комплексов бора и фтора:  $[\text{B}_3\text{F}_6\text{O}_3]^{3-}$  (610  $\text{cm}^{-1}$ ),  $[\text{BF}_2(\text{OH})_2]^-$  (752-754  $\text{cm}^{-1}$ ),  $[\text{BF}_3(\text{OH})]^-$  (763  $\text{cm}^{-1}$ ). Волновые числа линий 607-610  $\text{cm}^{-1}$ , 753  $\text{cm}^{-1}$  и 762  $\text{cm}^{-1}$  близки к таковым для фторзамещенных полиборатных (гидроксофторборатных) соединений. Таким образом, растворы ФВ могут содержать как ионы полиборатов, так и гидроксофторборатов. Не исключено, что замещение  $\text{F} \leftrightarrow \text{OH}^-$  приводит к смещению пиков в интервалах частот 560-620  $\text{cm}^{-1}$  и 730-770  $\text{cm}^{-1}$ . В кристаллических соединениях комплексу  $[\text{BF}_4]^-$  соответствует линия 772  $\text{cm}^{-1}$ . Линия 769  $\text{cm}^{-1}$  может быть связана с присутствием комплекса  $[\text{BF}_4]^-$  в водном растворе. Аналогичное волновое число для  $[\text{BF}_4]^-$  приводится в работе (Goubeau, Bues, 1952). Кроме перечисленных пиков в спектрах растворов ФВ имеются широкие полосы в области 615-625  $\text{cm}^{-1}$ , которые также могут принадлежать борсодержащим соединениям. Так, в работе (Konijnenijk, Stevels, 1975), линия около 630  $\text{cm}^{-1}$  связывается с кольцевыми комплексами  $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ .

Исходя из анализа кристаллических фаз и вещества индивидуальных флюидных включений, можно однозначно утверждать, что в образовании минералов в миаролах, околомариоловых комплексах и в некоторых случаях более ранних зон пегматитов, сложенных кварц-плагиоклаз-калишпатовыми парагенезисами, участвовали концентрированные и разбавленные борнокислые, хлоридно-борнокислые, боратно-борнокислые водные 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-ионов и углерод в виде бикарбонат-иона. О роли фтора по полученным данным рассуждать сложно, так как прямых сведений о его присутствии в растворах ФВ нет. Этот вывод является принципиальным, так как впервые материалами данного исследования 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.

В гидротермальных процессах кристаллизации кварца при низких концентрациях щелочей бор участвует в процессах минералообразования (20–400 °С) в виде ортоборной кислоты. Увеличение концентрации натрия приводит к уменьшению доли ортоборной кислоты и образованию 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 вести себя как системы с солями I типа. Высокие концентрации бора в природных флюидах могут смещать кислотно-основные свойства водных флюидов в сторону увеличения щелочности и способствовать увеличению растворимости  $\text{SiO}_2$  с формированием щелочно-силикатных растворимых соединений. Это, в свою очередь, будет способствовать образованию водно-силикатных и водно-боросиликатных жидкостей. Добавление к борной кислоте больших количеств фтора приводит при 800 °С и 2 кбар к появлению нескольких флюидных фаз и образованию водно-боросиликатных жидкостей, которые при остывании превращаются либо в стекло, либо в незамерзающую вязкую жидкость.

По материалам главы 2 формулируется **первое защищаемое положение**.

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

В данной главе приводятся результаты гидротермальных экспериментов системе  $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , осложненной добавлением щелочей,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaF}$  и  $\text{NaCl}$ . Система  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  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 и минерализаторов ( $\text{NaCl}$  и  $\text{NaF}$ ) исследовалось при их последовательном добавлении в виде чистых веществ к базовой системе. Для установления совокупного влияния щелочей ( $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ) 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  $\text{Li}$  гранита Алахинского месторождения (Горный Алтай). Главными задачами всех перечисленных экспериментов было установление валовых составов, при которых устойчиво образуются водно-силикатные жидкости (ВСЖ), механизмов их образования, составов самих ВСЖ и их свойств.

Эксперименты проводились при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  и 1,5 кбар и отличались режимом охлаждения. Часть экспериментов закаливалась со скоростью  $100^\circ/\text{мин}$  в течение первых минут. Вторая часть охлаждалась до температуры  $100\text{ }^\circ\text{C}$  за 10 часов. Эти два режима позволяют исследовать как процессы образования ВСЖ, так и то, что происходит с ВСЖ в ходе охлаждения. Закалочные эксперименты проводились в автоклаве объемом 20 мл, а эксперименты с охлаждением в автоклаве объемом 250 мл.

Опыты с закалкой в базовой системе, которая усложнялась добавлением  $\text{NaF}$  и  $\text{NaCl}$ , проводились с выдержкой при заданной температуре в течение 2, 4 и 9 дней. Аналогичные эксперименты с охлаждением – 18 дней. Ампулы после эксперимента содержали водный раствор и компактную смесь стекловатых и кристаллических продуктов. Среди кристаллических продуктов присутствуют: кварц (регенерированные зерна шихты, призматические кристаллы новообразованного кварца, на поверхности раздела ВСЖ-флюид) и кристаллы  $\text{NaF}$  (регенерированные зерна шихты). В экспериментах с охлаждением обнаружены те же кристаллические фазы: кварц и  $\text{NaF}$ . Однако в экспериментах с охлаждением появляется еще один тип кварца – изометричные новообразованные кристаллы, взвешенные в ВСЖ, и мелкие новообразованные скелетные кристаллы  $\text{NaF}$ . При добавлении  $\text{NaCl}$  кварц является единственной новообразованной кристаллической фазой.

Продукты отвердевания ВСЖ представляют собой прозрачное или мутное, аморфное, твердое, хрупкое или вязкое стекло. Для начала образования ВСЖ достаточно добавления к системе  $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  1,8 мас.%  $\text{Na}_2\text{O}$ . При низких содержаниях натрия (первые проценты) продукты отвердевания ВСЖ цементируют зерна шихты, а при 12 мас.%  $\text{Na}_2\text{O}$  – формируют столбик. Столбик стекловатых продуктов закалочных экспериментов выглядит однородным, но нижние его части твердые, а верхние – представляют собой резиноподобное вещество, которое твердеет при выдержке на воздухе. Продукты отвердевания ВСЖ из опытов с охлаждением имеет двухзонное строение. Граница между нижней (vтpI) и верхней (vтpII) – резкая.

Добавление  $\text{NaF}$  или  $\text{NaCl}$  не оказывают принципиального влияния на количественные соотношения кристаллических и стекловатых фаз и на общее количество твердых фаз в продуктах экспериментов.

Составы стекловатых продуктов разных экспериментов близки друг к другу по соотношению  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  (15, 69, 16-17 мас.% соответственно) (табл. 1 в Приложении (ст. 1-2)). Составы продуктов отвердевания ВСЖ практически не зависят от исходных соотношений этих компонентов в валовых составах систем. Добавление  $\text{NaF}$  приводит к появлению заметной примеси  $\text{F}$  в составе стекловатых продуктов. Содержание  $\text{F}$  в продуктах закалочных экспериментов (до 0,83 мас.%) оказалось выше, чем в экспериментах с охлаждением (0,17 мас.%). Стекла экспериментов с добавлением  $\text{NaCl}$  содержат 0,47 мас.%  $\text{Cl}$ . Сопоставление составов ВСЖ с составами водных растворов, извлеченных после эксперимента, показывает, что большая часть добавленного  $\text{NaF}$  содержится в виде регенерированных и новообразованных кристаллов  $\text{NaF}$  и/или входит в состав стекла. Напротив,  $\text{NaCl}$  в значительной степени оказался в составе водного флюида.

Стекловатые продукты отвердевания ВСЖ проявляют способность к ионному обмену с дистиллированной водой при комнатной температуре. При этом выщелачивается, главным образом,  $\text{Na}$ . Выдержка на воздухе приводит к частичной дегидратации стекловатых фаз. Помещение частично дегидратированных продуктов в дистиллированную воду на срок 1-2 недели приводит к регидратации образца.

Влияние  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на образование, эволюцию и свойства ВСЖ изучалось в экспериментах с охлаждением. Внешний вид столбика твердых продуктов не отличается от описанных выше столбиков, полученных в базовой системе. По мере увеличения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в валовом составе меняется состав кристаллических фаз. В опытах с наиболее низким исходным содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  кристаллические фазы представлены кварцем и альбитом. Увеличение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к исчезновению кварца, и альбит является единственной кристаллической фазой. Дальнейшее увеличение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ведет к исчезновению кристаллических фаз в продуктах отвердевания ВСЖ, но на поверхности раздела ВСЖ – флюид обнаружены кристаллы  $\text{Na}$  аналога канкринита, кристаллизовавшиеся из водной фазы.

Введение в систему  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к появлению этого компонента в составе ВСЖ и продуктов ее отвердевания (табл. 1 в Приложении (ст. 5)). Содержание глинозема в стекловатых фазах увеличивается от 3,3 до 14,1 мас.% по мере увеличения валового  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в системе. При низких содержаниях глинозема концентрации  $\text{SiO}_2$  составляют 68–73 мас.% и уменьшаются с ростом  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При наиболее высоких концентрациях исходного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  его содержания в стекловатых продуктах не превышало 57,6 мас.%. Содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  в  $\text{vtrI}$  всех опытов составило 13–15 мас.% и возрастало с ростом  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в  $\text{vtrII}$  с низким исходным  $\text{Al}_2\text{O}_3$  оно оказалось 11–12 мас.%, а при максимальном  $\text{Al}_2\text{O}_3$  скачком увеличилось до 19 мас.%. Содержание  $\text{H}_2\text{O}$  в продуктах отвердевания ВСЖ из глиноземистых опытов оказалось ниже, чем в базовой системе, и составило 10–13 мас.%.

Дальнейшее усложнение состава системы заключалось в добавлении комплекса щелочей ( $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Li}$ ) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в шихте сподуменового гранита. Так как использованный гранит несколько обеднен  $\text{SiO}_2$  по сравнению с гаплогранитом, два эксперимента проведены с добавлением кварцевых блоков. Эксперименты проводились с закалкой.

Столбики твердых продуктов имеют зональное строение. На поверхности раздела шихта-водный раствор обычно располагается прозрачный слой стекловатых продуктов толщиной до 5 мм. Ниже – расположена зона, сложенная кристаллами альбита, плотно сцементированными стекловатыми продуктами. Еще ниже – пористая зона, сложенная кристаллами продуктов изменения гранитной шихты с порами различного размера, стен-

ки которых покрыты стекловатыми продуктами отвердевания ВСЖ. Кристаллы в этой зоне также сцементированы стеклом.

Среди новообразованных фаз установлены альбит, санидин и кварц. Кварц расположен только в верхней части столбика продуктов отвердевания ВСЖ. В нижней части помимо альбита, который преобладает, обнаружен санидин, нефелин и минерал, отвечающий по составу анальциму. Последние два минерала представляют собой реликты промежуточных соединений, возникших на ранних стадиях эксперимента. В ходе дальнейшего процесса они замещаются альбитом и санидином. Среди кристаллов отсутствуют реликты исходных слюд, калиевого полевого шпата, кварца и сподумена. Добавление NaF и NaCl не привели к принципиальным изменениям в соотношениях кристаллических и стекловатых продуктов и их общего количества.

В составе стекловатых фаз (табл. 1 в Приложении (ст. 6-9)) отмечается до 0,9–2,0 мас.%  $\text{Li}_2\text{O}$  и 1,7–2,6 мас.%  $\text{K}_2\text{O}$ . Стекло, из опыта без добавления кварцевых блоков, похоже по составу на стекла из высокоглиноземистых опытов в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  (табл. 1 в Приложении (ст. 5)). Наиболее низкие содержания глинозема и наиболее высокие содержания Na отмечаются в нижней части столбика (пористый агрегат сцементированных кристаллов). В верхней части немного увеличивается  $\text{SiO}_2$ , существенно возрастает  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и снижается  $\text{Na}_2\text{O}$ . Добавление  $\text{SiO}_2$  в виде блоков привело к увеличению  $\text{SiO}_2$  до 72 мас.% и снижению  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (до 6 мас.%) и  $\text{Na}_2\text{O}$  (до 6 мас.%). Содержание воды – 11 мас.%. В опытах с добавлением NaF установлено значительное содержание F (0,50–0,63 мас.%). А в опытах, где добавлялся NaCl, – небольшое, но устойчивое содержание Cl (0,1 мас.%).

Стекловатые продукты также обладают способностью к ионному обмену с дистиллированной водой при комнатной температуре. Выдержка их в течение длительного времени в воде приводит к селективному извлечению Si, Na и Li в пропорциях не соответствующих составу исходного стекла. Исследование методом ДТГ показывает, что характер потери воды аналогичен стеклам, полученным в безглиноземистых опытах в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . Однако в отличие от них температуры максимумов потери воды более высокие. При температурах около 460 °C стекло вспучивается только в порошок. Таким образом, по составу и свойствам стекла, полученные в системе гранит- $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , отличаются от стекол из более простых систем  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . Из этого следует вывод, что ВСЖ по строению и составу являются промежуточными между силикатными расплавами и коллоидными растворами кремнезема.

Хотя ВСЖ относительно вязкие жидкости, они могут быть средой, способствующей диффузионному транспорту элементов и росту кристаллов, как при условиях изотермической выдержки, так и при снижении температуры.

*Образование и физическая природа ВСЖ.* Эксперименты с закалкой позволили установить, что образование ВСЖ начинает происходить, по-видимому, еще на стадии выхода в режим. В системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  ВСЖ возникает за счет растворения кварца, накапливается на поверхности раздела шихты и флюида и постепенно пропитывает шихту сверху вниз. В ходе изотермической выдержки в течение 18 суток образование ВСЖ останавливается, что свидетельствует о приближении к равновесию. Однако оно начинается вновь в ходе охлаждения. 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, необходи-

мое для образования ВСЖ, составляет ~2 мас.%  $\text{Na}_2\text{O}$ . При достаточно больших концентрациях Na добавление в раствор минерализаторов NaF и NaCl не сказывается на процессе образования и свойствах ВСЖ.

Процесс образования ВСЖ в экспериментах с гранитной шихтой изучен в специальном опыте с ампулой-ловушкой, расположенной так, чтобы ее отверстие находилось выше уровня заливки жидких реагентов. Отверстие до начала опыта закрывалось полиэтиленовой пленкой, чтобы избежать попадания частичек твердых реагентов при установке автоклава. При нагревании пленка разрушалась, открывая доступ в ампулу. После эксперимента в ампуле обнаружена прозрачная линза стекловатых продуктов без кристаллов. Это говорит о том, что, по крайней мере, часть ВСЖ осаждалась из флюида в ходе эксперимента. Состав линзы близок к составу продуктов стеклования ВСЖ в верхней части столбика. Используя данные о содержании Li методом массового баланса, было установлено, что более 30% от образовавшейся ВСЖ возникло путем осаждения из водного флюида, а не в результате плавления шихты.

Сопоставление полученных данных позволяет составить общую схему процесса образования ВСЖ в экспериментах. В выбранной системе, где легко образуются растворимые щелочные комплексы кремнезема, быстрое растворение кварца приводит повышению концентрации  $\text{SiO}_2$  во флюиде, полимеризации кремнистых соединений и формированию коллоидного раствора. В случае гранитной шихты этот процесс сопровождается увеличением концентраций Al, K и Li, поступающих при растворении кварца, слюды, сподумена и КППШ. Насыщение флюида этими компонентами приводит к осаждению капель ВСЖ на поверхность раздела шихты с флюидом и пропитыванию верхней части столбика шихты. Наиболее интенсивной пропиткой характеризуются те участки, которые непосредственно примыкают к границе раздела шихта-водный раствор. По мере углубления внутрь столбика степень пропитки уменьшается. Накопление сплошного слоя ВСЖ на границе раздела и в верхней части столбика препятствует массообмену между флюидом и внутренними частями столбика шихты. Увеличение вязкости ВСЖ в ходе полимеризации замедляет процессы диффузии, что приводит к изоляции нижних частей столбика от основного объема водного раствора и истощению порового флюида за счет образования ВСЖ. Дальнейшее ее образование прекращается, в результате чего в нижней части ампулы остаются полости занятые водным флюидом. Неоднородность состава стекловатых продуктов по высоте объясняется различными соотношениями между ВСЖ и образующимися из нее кристаллами в верхних и нижних частях столбиков.

*Водно-силикатные жидкости как среда для транспорта и накопления рудных металлов.* Накопление и перенос редких элементов изучались при добавлении точечного источника металла (пластинки тантала), помещаемого на дно ампулы, и добавлении раствора, содержащего примеси Rb и Cs в форме хлоридов, и Zn, Sn, Mo, W в виде кислородных соединений. Первый способ позволяет установить возможность растворения и диффузионного переноса металла в данной среде, а второй - удобен для определения характера распределения элементов между ВСЖ и водным раствором. Эксперименты, с использованием точечного источника металла, проводились в базовой системе с добавлением NaF и NaCl. Вторым способом изучалось перераспределение металлов в системе редкометалльный гранит- $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{H}_2\text{O}$  с добавлениями NaCl и NaF.

Эксперименты с закалкой после 2, 4 и 9 дневной выдержки и охлаждением после 18 дневной выдержки в базовой системе с добавлением Ta показали, что при растворе-

нии металлической пластинки на ее месте происходит образование кристаллов водного танталосиликата Na. При этом в нижних частях столбика стекловатых продуктов концентрации Ta в стекле составляли 1,5–2,8 мас.% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. В направлении к верхней части столбика эта величина уменьшается. Добавление фторида Na способствует ускорению растворения пластинки в коротких опытах (< 9 дней), а в длинном (18 дней) и растворению танталосиликата. Введение в систему NaCl приводит к образованию большего количества танталосиликата, чем в базовой системе или с добавлением NaF. Характер локальных вариаций концентрации Ta показывает, что диффузия вряд ли могла играть значимую роль в его перераспределении, по крайней мере, в течение первых 9 дней эксперимента. Форма градиентов концентрации в продуктах более длительного опыта позволяет утверждать, что скорости диффузии тантала в ВСЖ настолько низки, что выравнивание содержаний не достигается даже в течение 18 дней. По-видимому, характер распределения тантала определяется кинетикой образования и накопления ВСЖ, в которой растворяется тантал, в большей степени, чем диффузионным переносом в ней.

При использовании второго способа металлы добавлялись таким образом, чтобы их валовое содержание в системе было около 100 г/т. Было проведено две серии опытов. В каждой эксперименты проводились в чистой системе гранит-Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O и с добавлением NaF или NaCl. В первой серии водный флюид не содержал дополнительных металлов (раствор 1). Результаты этой серии показывают, как перераспределяются металлы, экстрагируемые из гранитной шихты. Вторая серия экспериментов была аналогичной, но флюид содержал дополнительные металлы (раствор 2). В этой серии демонстрируется, как распределяются металлы, вводимые в систему в растворенном состоянии.

*Щелочные металлы.* Во всех случаях коэффициенты разделения металлов между флюидом и ВСЖ, выраженные как  $C_{fl}/C_{hsl}$ , для щелочных металлов ниже единицы (0,01–0,02 за счет экстракции и 0,01–0,06 при добавлении раствора 2). В системе без минерализаторов и с NaF соотношение коэффициентов разделения для разных металлов приблизительно одинаково. Добавление NaCl приводит к росту коэффициентов разделения на порядок при экстракции и усилению тенденции к их увеличению от Li к Cs. При добавлении раствора 2 в системе без минерализаторов коэффициенты разделения остаются близкими к экстракции, но тенденция к увеличению их от Li к Cs только намечается. Добавление NaF приводит к увеличению коэффициентов разделения в 4–5 раз для Li и Na и 3–4 раза для K, Rb и Cs. При добавлении металлов в виде раствора 2 происходит его обеднение по Rb и Cs в 10–30 раз. При этом ВСЖ обогащается по сравнению с экстракцией в ~2 раза по Rb и ~6 раз по Cs. Для последних трех металлов в обоих случаях наблюдается одинаковая тенденция к увеличению коэффициента разделения в ряду: система без минерализаторов - система с NaF - система с NaCl. Для Li и Na эта тенденция сохраняется только в опытах с раствором 1, а с раствором 2 эффект с NaF сильнее, чем с NaCl.

Среди переходных металлов можно выделить две группы: Zn, Nb, Ta, Sn и Mo, W. Металлы первой группы обладают  $C_{fl}/C_{hsl} \sim 10^{-1} - 10^{-4}$  в опытах с раствором 1 (экстракция). Эти величины снижаются до  $10^{-2} - 10^{-4}$  в опытах с раствором 2. Обеднение флюида Zn и Sn происходит в 250 (Zn)–400 (Sn) раз. При этом обогащение ВСЖ цинком по сравнению с экстракцией составляет 10–20 раз. Обогащение оловом зависит от добавления минерализаторов. Без них обогащение составляет около 100, с NaCl – около 300, а с NaF – около 600.



В отличие от металлов первой группы Mo и W в опытах с экстракцией обладают коэффициентами разделения на уровне первых единиц. По сравнению с чистой системой добавление NaF очень незначительно снижает эту величину, а NaCl – увеличивает. Добавление этих металлов в виде раствора, так же как и для металлов первой группы, снижает коэффициенты разделения и делает их близкими к 1. При этом Mo сохраняет тенденцию накопления в водном флюиде, а W меняет ее на накопление в ВСЖ. В отношении Mo добавление минерализаторов очень незначительно снижает коэффициент разделения, а для W несколько увеличивает.

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, опубликованные в литературе, с величинами  $C_{fl}/C_{hst}$ , полученными в наших экспериментах, сложно из-за значительных различий в методиках экспериментов и их РТ 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 В (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.

Водно-силикатные жидкости с мольным отношением  $\text{SiO}_2 / \text{H}_2\text{O}$  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  $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O Na}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Mustart, 1972, Кравчук, 1979),  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Cs}_2\text{O}$  (Morey, Fenner, 1917; Румянцев, 1999),  $\text{Li}_2\text{O}$  (Balitsky et al., 2000), NaF (Котельникова, Котельников, 2002, 2004), NaF и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (Перетяжко и др., 2010),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Бутузов, Брятов, 1957, Котельникова, Котельников, 2004, Wilkinson et al., 1996),  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (Smirnov et al., 2005) и др..

Таким образом, при моделировании природных процессов минерало- и рудообразования следует принимать во внимание, что ВСЖ могут быть их обычным результатом процессов кристаллизации и будут образовываться при умеренных и низких давлениях в широком диапазоне температур и составов силикатных (алюмосиликатных) систем в присутствии щелочного водного флюида.

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 со-

став постагматической гидротермальной минерализации, обычно связанной с гранитами (В, 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.

Добавление в систему, содержащую щелочной флюид и  $\text{SiO}_2$ , глинозема и таких щелочей как K и Li приводит к усложнению состава формирующихся водно-силикатных жидкостей и постепенной трансформации их свойств, обусловленной уплотнением и частичной изоляцией порового пространства каркаса, 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 гранитных 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, а также 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 **второе защищаемое положение**.

#### **Глава 4. Пегматитовые расплавы и позднемагматическая кристаллизация редкометалльных гранитоидов**

В этой главе приводятся результаты исследования расплавных включений в минералах из различных петроструктурных комплексов миароловых гранитных пегматитов Ц. Забайкалья и Ю-3 Памира, а также в кварце редкометалльных гранитов Sn-W месторождений Пиа Оак (С. Вьетнам) и Тигриного (Приморье).

Включения кислых расплавов в порообразующем кварце, содержащие летучие компоненты (преимущественно  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ ), в количествах от первых до первых десятков массовых процентов, представляют особую трудность для термометрических исследований. В большинстве случаев нагрев до температур выше  $400^\circ\text{C}$  приводит к их декриптации еще до достижения гомогенного состояния. В связи с этим, опыты по гомогенизации таких включений обычно производятся путем экспозиции образцов при  $600\text{--}800^\circ\text{C}$  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., 2004; Коваленко и др., 1998 и др.). При разработке методических подходов в настоящей работе ставились задачи 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 между конкретным включением и внешней средой. В качестве объектов были выбраны стекловатые включения в кварце риолитовых туфов вулканической зоны Таупо (давление захвата 1,0–1,5 кбар) и раскристаллизованные включения в кварце околониа-

ролового комплекса жилы Шахдаринской (Ю-3 Памир) (давление захвата ~2,0–2,5 кбар). Для прогрева использовались двусторонне полированные пластинки, содержащие заранее подобранные включения. Включения перед прогревом изучались методом ИК-Фурье спектроскопии. Спектры включений в кварце Таупо содержат широкую полосу 3750–3000  $\text{см}^{-1}$ , отвечающую частотам валентных колебаний ОН-связей гидроксильных групп и молекул воды, также обертонов деформационных колебаний Н-О-Н (Nakamoto et al., 1955). Широкая полоса в области 3750–3000  $\text{см}^{-1}$  в спектре раскristализованного агрегата включений в кварце жилы Шахдаринской несколько отличается от спектров включений в кварце из туфов Таупо, ее максимум находится около 3400–3300  $\text{см}^{-1}$ . Это является характерным для жидкой воды (Nakamoto et al., 1955). Кроме того, в ИК-спектрах наблюдаются слабые узкие линии поглощения в районе 3600 и 3500  $\text{см}^{-1}$ , которые могут быть отнесены к колебаниям ОН-групп в мусковите агрегата.

Пластинки заворачивались в платиновую фольгу так, чтобы быть изолированными в ходе эксперимента друг от друга, и помещались в платиновую ампулу размером 9х25 мм. Свободное пространство заполнялось смесью дробленного кварца и аморфного  $\text{SiO}_2$  для предотвращения протравливания или обрастания пластинок. Ампула зажималась, но не герметизировалась. Прогрев проводился в автоклаве, заполненном тяжелой водой. Степень заполнения выбиралась таким образом, чтобы обеспечить необходимое давление при температуре прогрева.

Прогревы проведены при 650 °С и давлении 3 кбар в течение 4 суток. Закалка осуществлялась извлечением автоклава из печи. Стартовая скорость охлаждения автоклава была 100°С/мин. Средняя скорость охлаждения на первых 200 °С составила 40°С/мин.

Прогрев привел к частичному плавлению включений в кварце Таупо и полному переплавлению и гомогенизации включений в кварце из жилы Шахдаринской. В риолитовом кварце визуальных признаков разгерметизации (открытые и залеченные трещины) практически не заметно. В пегматитовом – в практически в равной мере представлены как включения, не имеющие визуальных признаков разгерметизации, так и разгерметизированные в результате прогрева.

После прогрева включения вновь были исследованы методом ИК-Фурье спектроскопии. Для большинства из них в кварце туфов Таупо ИК-спектры после прогрева аналогичны их спектрам, снятым до прогрева. Эти данные в пределах чувствительности метода свидетельствуют, что в большинстве случаев в процессе эксперимента тяжелая вода и ее наиболее подвижные компоненты ( $\text{D}_2$ ,  $\text{D}$ ,  $\text{D}^+$ ,  $\text{OD}^-$ ), не смотря на превышение давления захвата, не проникли во включения. Исключение составляют только те, которым сопутствуют открытые или залеченные трещины. Присутствие в ИК-спектрах этих включений линии, отвечающей колебаниям D-O, подтверждает нарушение герметичности. 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 подобных дефектов, 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 многие включения не проявляют признаков разгерметизации (декрипитации и перенаполнения), не удалось

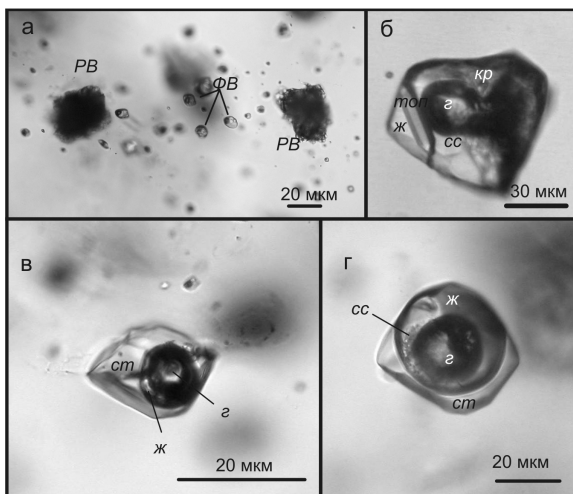


Рис. 6. Непрогретые (а-б) и прогретые в автоклаве (в-г) расплавные и кристаллофлюидные включения в кварце из пегматитов: а - ассоциация расплавных и сингенетичных им флюидных включений (двуполевошпатовый пегматит ж. Лесхозовской (Ю-3 Памир); б - кристаллофлюидное включение (миароловый кварц, ж. Октябрьская (Ц. Забайкалье); в - расплавное включение прогретое при 640°C и 1,7 кбар (двуполевошпатовый пегматит, ж. Лесхозовская (Ю-3 Памир); г - кристаллофлюидное включение, прогретое при 640°C и 1,7 кбар (двуполевошпатовый пегматит, ж. Лесхозовская (Ю-3 Памир).

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).

*Расплавные включения в кварце пегматитовых жил Малханского поля (Ц. Забайкалье) (на примере жил Октябрьская и Моховая).* Расплавные включения обнаружены в кварце графического, пегматоидного и миаролового комплексов жилы Октябрьская. Для жилы Моховой изучены РВ только в миароловом кварце. Всем им сопутствуют флюидные включения. При комнатной температуре РВ состоят из агрегата кристаллических фаз, в котором доминируют слюды, и флюидного обособления. Соотношения объемов флюидного обособления и агрегата дочерних кристаллов варьируют в широких пределах – от включений без видимого или со слабо различимым флюидным обособлением (РВ) до кристаллофлюидных включений с небольшим количеством кристаллов силикатов (КФВ). Примеры РВ и КФВ до и после прогрева в автоклаве приведены на рис. 6.

Дочерние слюды в РВ в миароловом кварце жилы Октябрьской относятся к рядам мусковит–нанпингит и лепидолит–нанпингит. Нанпингит этих включений имеет необычный состав, который отвечает ранее не описанному Li-B нанпингиту  $Cs(Al,Li)_2-3[(Al,B)Si_3O_{10}](OH,F)_2$ . Помимо слюд в агрегате присутствуют топаз, кварц, КПШ, воз-

обнаружить ни одного без линий D-O колебаний. Это означает, что все исследованные включения потеряли герметичность в процессе прогрева.

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- или рамановской спектроскопии. На примере включений во вкрапленниках кварца в онгонитах и эльванах Калгутинской рудно-магматической системы и дайковых поясов

можно, турмалин и ряд недиагностированных минералов. В рамановских спектрах РВ без видимого флюидного обособления всегда присутствует линия  $880\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о наличии рассеянного в поровом пространстве РВ водного раствора ортоборной кислоты и, вероятно, мелких кристаллов сассолина.

Мелкие включения из графического и пегматоидного комплексов гомогенизировались при 1 атм. при температурах  $600\text{--}610\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Крупные включения прогревались под давлением  $\text{H}_2\text{O}$  2,5 кбар. Для миаролового кварца начало плавления таких РВ установлено в диапазоне  $500\text{--}550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а полное переплавление кристаллического агрегата происходит при  $615\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Гомогенизация крупных включений не достигается даже после прогревов при  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Это связано с тем, что во всех включениях присутствует флюидная фаза гетерогенного захвата. Флюидные обособления РВ обладают одинаковыми микротермометрическими характеристиками с сингенетичными ФВ.

*Расплавные включения в кварце из пегматитов жилы Лесхозовской (Ю-3 Памир).*

Расплавные включения, пригодные для комплексного изучения и получения достоверных данных, не обнаружены в аплитах внешних оторочек жилы. Количество включений увеличивается в кварце двуполовшпатового пегматита с пегматоидной или неяснографической 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. Миароловый кварц содержит более редкие РВ.

При комнатной температуре включения заполнены агрегатом кристаллических фаз, в котором доминируют слюды по составу отвечающие мусковиту. В некоторых РВ просматривается флюидное обособление. Аналогично включениям в кварце пегматитов Малханского поля, в пегматитах Лесхозовской жилы присутствуют как включения флюида с небольшими выделениями силикатных минералов (КФВ), так и практически полностью заполненные агрегатом силикатных минералов РВ. Оба упомянутых типа, вместе с ФВ, могут входить в состав одной ассоциации. (рис. 6а). Силикатные минералы в КФВ, как правило, представлены мусковитом. Во всех КФВ присутствует дочерний сассолин.

Прогрев РВ проводился в автоклаве при давлениях  $\text{H}_2\text{O}$  1,7–2,5 кбар. Наиболее мелкие ( $< 5\text{ мкм}$ ) гомогенные включения были обнаружены после закалки при  $615\text{ }^{\circ}\text{C}$ . После закалки при  $640\text{ }^{\circ}\text{C}$  в большинстве включений все силикатные кристаллические фазы переплавляются, и включения содержат стекло или стекло с мелкими или крупными флюидными обособлениями. (рис. 6в). Силикатные агрегаты КФВ также переплавляются с образованием стекла, которое слагает внешнюю кайму, вокруг флюидного обособления (рис. 6г). Нагрев до  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  не приводит к гомогенизации крупных включений, но количество крупных включений с недоплавленными кристаллическими фазами уменьшается.

*Расплавные включения в кварце околوميаролового кварц-слюдисто-альбитового комплекса жилы Шахдаринской (Ю-3 Памир).* Изученные ассоциации содержат раскристаллизованные РВ, включения водных борнокислых флюидов и КФВ. Объемные соотношения раскристаллизованного агрегата и флюидного обособления в КФВ варьируют в широких пределах, предполагая, что они должны рассматриваться как результат гетерогенного захвата порций силикатной и водной минералообразующих сред. Доминирующими дочерними минералами РВ и КФВ являются слюды. Кроме них установлено присутствие альбита и топаза. Во флюидных обособлениях присутствует дочерний сассолин.

Микротермометрическая характеристика флюидных обособлений РВ близки к таковым в сингенетичных ФВ. Прогрев РВ проводился в автоклаве под давлением D<sub>2</sub>O 2,5 кбар. Мелкие (до 5 мкм) гомогенные включения обнаружены уже после прогрева при 615 °С. Крупные РВ, содержащие крупные флюидные обособления, как правило, кроме него содержат фазу гомогенного прозрачного стекла. 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 увеличивается. После закалки при 650 °С обнаружены гомогенные включения, размер которых достигает 20 мкм.

*Расплавные включения в миароловом кварце жилы Вездаринской (Ю-3 Памир).* Кварц из миароловых парагенезисов этой жилы содержит два типа ассоциаций. Ассоциации первого типа состоят из кристаллофлюидных включений, которые были описаны в главе 2 (тип 5). Эти включения представляют боратно-борнокислые рассолы, из которых кристаллизовался кварц, и являются результатом гомогенного захвата, в отличие от включений, содержащих флюидное обособление и агрегат силикатных минералов. Ассоциации второго типа встречаются реже и содержат сингенетичные флюидные и расплавные включения. При комнатной температуре РВ состоят из агрегата силикатных дочерних фаз и флюидного обособления. Их соотношения также варьируют в широких пределах.

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 CsAl<sub>2</sub>[AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>](F,OH)<sub>2</sub>. Значительно реже в составе силикатного агрегата устанавливается топаз и Cs-содержащие полевые шпаты. Кроме этого обнаружены сульфиды As и Sb – реальгар (As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>), гетчеллит (AsSbS<sub>3</sub>) и пяконенит (As<sub>2</sub>SbS<sub>2</sub>), окисные соединения Sb и As – валентинит/сенармонтит (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и арсенолит (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), стибитанталит (SbTaO<sub>4</sub>). Иногда во включениях встречается касситерит (SnO<sub>2</sub>). Сернокислые соединения представлены редкими кристаллами сульфата Ca и Na. В некоторых включениях присутствуют фосфатные соединения Ca и Mn. Сухие остатки растворов флюидных обособлений содержат аморфный SiO<sub>2</sub>, бораты Ca, K и Cs и кальцит.

После прогрева и закалки при 650 °С и давлении H<sub>2</sub>O 3 кбар обнаружены включения, состоящие целиком из стекла или стекла с небольшим газовым пузырьком. В некоторых включениях присутствуют мельчайшие недоплавленные кристаллы. Прогрев при 680 °С не изменяет принципиально фазовые соотношения, но для крупных РВ характерно образование при закалке игольчатых кристаллов топаза.

*Расплавные включения в кварце редкометалльных Li-F гранитов массива Пиа Оак.* Для целей данной работы были исследованы расплавные включения в кварце гранитов главной фазы, фазы дополнительных интрузий и грейзенизированного гранита. В кварце всех исследованных разновидностей пород были установлены ассоциации сингенетичных флюидных и расплавных включений. При комнатной температуре РВ содержат агрегат кристаллических фаз и флюидное обособление. Часто во флюидном обособлении хорошо различим округлый газовый пузырек, и, следовательно, оно содержит газовую и жидкую фазы. Включения магматического флюида содержат жидкий водный раствор и газовую фазу. Значимых количеств CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S в газовой фазе и присутствия ортоборной кислоты в жидкой фазе не обнаружено.

По данным микротермометрии ФВ содержат низкоконцентрированные водные растворы с температурами эвтектики  $-12...-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (вероятно, хлоридные). Прогрев РВ проводился в автоклаве под давлением  $\text{D}_2\text{O}$  2 кбар. Мелкие (менее 10 мкм) гомогенные расплавленные включения наблюдаются во вкрапленниках кварца после закалки автоклава при температурах 600 и  $635\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  становятся гомогенными более крупные включения.

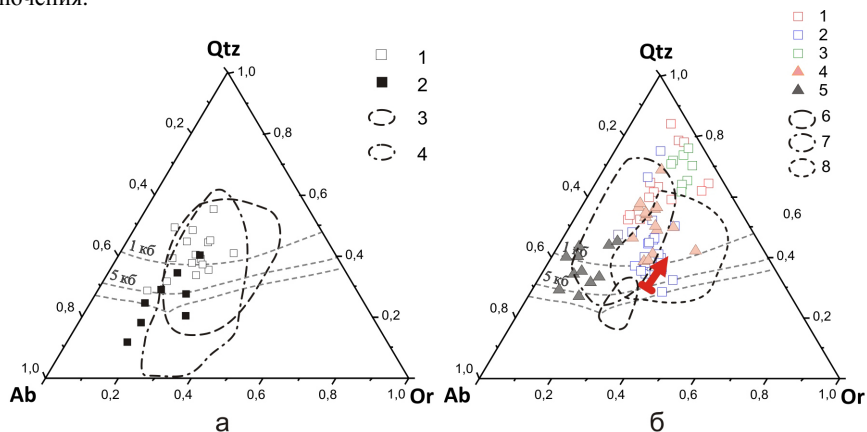


Рис. 7. Составы водонасыщенных гранитных и пегматитовых расплавов по результатам исследования РВ: а - редкомет. Li-F граниты (1 - граниты и пегматиты м-я Тигриное, 2 - лейкограниты м-ва Пиа Оак, 3 - поле составов РВ редкомет. Li-F гранитов по (Коваленко и др., 1989; Баданина и др., 2010; Thomas, Davidson, 2012), 4 - поле составов РВ онгонитов по (Царева и др., 1991; Кузнецов и др., 2004; Антипин и др., 2009; Перетяжко, Савина, 2010)); б - пегматиты (Ю-3 Памир (1-3): 1 - Шахдаринская, 2 - Лесхозовская, 3 - Вездаринская. Малханское поле (4,5): 4 - Октябрьская, 5 - Моховая. Поля составов РВ в кварце пегматитов: 6 - Волянь (Украина) по (Коваленко и др., 1996); 7 - Малханского поля (по Thomas, Badianina, 2005; Thomas et al., 2012); 8 - Эренфридерсдорф (Германия) по (Webster et al., 1997).

*Расплавленные включения в кварце редкометалльных Li-F гранит-порфиров месторождения Тигриное (Приморье).*

Расплавленные включения обнаружены в кварце порфировидных гранитов Большого и Малого штоков месторождения и пегматитов (штокшайдеров) развитых в пределах Малого штока. При комнатной температуре они содержат агрегат кристаллических фаз и флюидное обособление. ФВ, которые с уверенностью можно было бы считать сингенетическими расплавленным, в кварце порфировидных гранитов обнаружить не удалось. Большинство ФВ в них имеют вторичную природу. В кварце пегматитов присутствуют сингенетические ФВ и РВ. Кроме этого наличие комбинированных включений кристаллов магматических минералов и флюида подтверждают присутствие флюидной фазы при магматической кристаллизации кварца пегматитов. Включения прогревались в автоклаве под давлением  $\text{D}_2\text{O}$  1 кбар. Мелкие гомогенные включения в кварце гранитов и пегматитов обнаруживаются уже после прогревов при  $550-600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Увеличение температуры прогрева приводит к появлению большего числа гомогенных включений. Увеличивается и размер гомогенизированных включений. Данные прогревов позволяют считать, что

образования гранитов и пегматитов месторождения Тигриное, происходило при одинаковых РТ параметрах.

*Эволюция составов поздних порций редкометалльно-гранитных и пегматитовых расплавов.* В силу того, что составы исходных расплавов, которые можно рассматривать как материнские для миароловых гранитных пегматитов, обогащенных бором, фтором и редкими щелочами, недостаточно определены, в данной работе считается, что они соответствуют расплавам редкометалльных Li-F гранитов.

Составы расплавных включений в минералах Li-F гранитов (рис. 7) дают достаточно большой разброс, но, тем не менее, их поле тяготеет к полю онгонитов. Составы расплавов проявляют тенденцию эволюции в направлении альбитовой вершины треугольника Кв-Аб-Ор. Исходные расплавы гранитов Тигриного массива являются высокофтористыми и обогащены редкими металлами. Содержания воды в них, оцененные из недостатка суммы, не выходят за рамки типичных для водонасыщенных гранитных расплавов 7–9 мас.% (табл. 3 в Приложении).

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). Расплавы, которые характеризуются изученными включениями в кварце массива Пиа Оак, содержали достаточно много воды ~11–12 мас.%, и по соотношению  $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$  близки к водно-силикатным жидкостям, полученным в экспериментах с кварцевой и гранитной шихтой (табл. 3 в Приложении). Из этого следует, что в ходе эволюции водосодержащего гранитного расплава на поздних стадиях могут возникнуть водно-силикатные жидкости, агрегатное состояние которых является промежуточным между силикатным расплавом и водным раствором силикатов, и имеющие коллоидную природу, как это было продемонстрировано в гл. 3.

Поздние силикатные жидкости, участвовавшие в образовании миароловых гранитных пегматитов, изученные в данной работе, имеют крайне необычный состав. Они обеднены кремнеземом и имеют необычные для гранитных расплавов соотношения щелочных металлов. Суммарные концентрации Na и K в них понижены, а Rb и Cs значительно повышены. Они обогащены Be, Ta, Nb. Для этих расплавов характерно крайне высокое содержание бора и фтора. В то же время эти жидкости обеднены фемическими компонентами и хлором. Оценка содержаний воды дает величины, часто превышающие таковые для редкометалльно-гранитных расплавов (>10 мас.%) (табл. 4 в Приложении).

Опираясь на общность составов и минералогии исследованных в данной работе пегматитов и редкометалльных гранитов можно считать, что ранние этапы эволюции расплавов будут похожи для всех редкометалльно-гранитных магм.

По главным компонентам составы РВ в минералах редкометалльных гранитов группируются вдоль тренда изменения состава котектических гранитных расплавов по мере увеличения давления воды или концентрации фтора (рис. 7а). 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 мало редких металлов и фтора, что не характерно для глубоко дифференцированных водонасы-



щенных 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. 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).

В отличие от расплавов гранитов, составы поздних силикатных жидкостей пегматитов группируются вдоль тренда, характеризующегося увеличением нормативного кварца и ростом отношения K/Na (рис. 76). Такая тенденция не может быть объяснена просто кристаллизационной дифференциацией и предполагает уравнивание расплава с водным флюидом – флюидно-магматическое взаимодействие. В работе рассматриваются два варианта такого взаимодействия – в закрытой системе за счет уравнивания расплава с выделившимся из него при кипении флюидом; и в открытой – при уравнивании расплава с просачивающимся через него трансмагматическим флюидом. Опираясь на коэффициенты распределения щелочных металлов между расплавом и водным флюидом (Baï, Koster van Groos, 1999) масс-балансовые расчеты (Соколова, 2014), было показано, что обнаруженная тенденция предполагает взаимодействие расплава с существенно превышающим его по объему водным флюидом. В этой связи необычный характер эволюции составов мы будем связывать с активным взаимодействием пегматитовых расплавов с большим количеством флюидной фазы на заключительных этапах их кристаллизации.

Сопоставляя составы расплавных включений в кварце пегматитов и редкометалльных гранитов, можно заметить, что расплавы пегматитов проявляют способность экстремально концентрировать  $H_2O$ , В, 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) составляет 1-2 порядка. Особенно это заметно по Cs. Если предполагать, что накопление цезия в расплаве определяется его фракционированием между флюидом, расплавом и кристаллическими фазами, в соответствии с коэффициентами распределения (Audetat, Pettker, 2003), то степень закристаллизованности исходного расплава для достижения измеренных концентраций должна была превышать 99%. Однако доля обогащенных цезиевыми минералами парагенезисов в миароловых пегматитах составляет первые проценты, поэтому эта оценка выглядит нереальной.

Аналогичная картина наблюдается не только для цезия, но и для многих других элементов. Закалочные стекла включений поздних пегматитовых расплавов характеризуются пониженными, по сравнению с типичными гранитными расплавами, концентрациями  $SiO_2$  и повышенными концентрациями воды (табл. 4 в Приложении). Для некоторых составов отмечаются отношения  $H_2O/SiO_2$  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. Опираясь на результаты исследования распределения цезия между ВСЖ и водным флюидом, приведенные в главе 3, можно заключить, что высокие степени концентрирования некоторых редких металлов могут достигаться благодаря коллоидной природе поздних силикатных жидкостей в пегматитах и объясняться не только механизмом ионного растворения, но и абсорбцией в структуре геля.

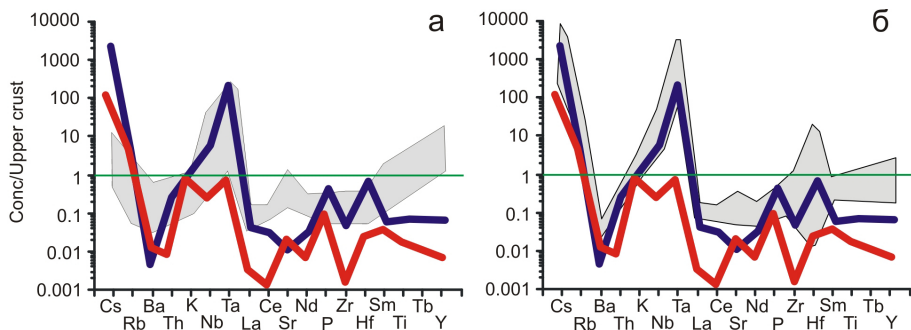


Рис. 8. Сопоставление редкоземельных составов расплавных включений в миароловом кварце жилы Октябрьской (синяя линия) и Моховой (красная линия) со средними составами кварц-полевошпатовых комплексов (а) и кварцево-слюдистых околомиароловых комплексов (б) пегматитов Малханского поля. Данные по валовому составу пегматитов по (Загорский, Перетяжко, 1992а, б).

Сопоставление содержаний редких и рассеянных элементов в расплавах миароловых пегматитов с валовыми составами пегматитовых минеральных ассоциаций показывает, что наиболее поздние расплавы более всего соответствуют составам околомиароловых кварц-слюдистых или кварц-слюдисто-альбитовых комплексов (рис. 8). В тех случаях, когда водно-силикатные жидкости были распределены в виде небольших обособлений в межзерновом пространстве пегматитов, они не имели возможности образовать хорошо выраженные собственные парагенезисы. 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. После образования таких комплексов жидкость обедняется редкими металлами, и внутримиароловые ассоциации могут не содержать скоплений минералов этих элементов. По этой причине в миаролах, которые окружены ими, РВ обеднены практически всеми редкими элементами (рис. 8, красная линия).

Результаты исследования включений силикатных жидкостей в минералах миарол и вмещающих их комплексов турмалиноносных миароловых гранитных пегматитов с редкометалльной минерализацией позволяют сформулировать **третье защищаемое положение**.

## Глава 5. Флюидный режим кристаллизации гранитных и пегматитовых магм

В этой главе дается обобщение результатов экспериментальных исследований и данных, полученных по включениям минералообразующих сред в минералах миароловых пегматитов и редкометалльных Li-F гранитов.

В ходе проведенных исследований не затрагивался вопрос происхождения исходных редкометалльно-гранитных и пегматитовых расплавов. Анализ современных изотопно-геохимических и геохронологических данных позволяет заключить, что кис-

лые расплавы, обогащенные редкими металлами, летучими и флюсующими компонентами, могут быть не только результатом кристаллизационной или ликвационной дифференциации обычных гранитных магм, но и представлять собой самостоятельный тип расплавов, возникающий в процессах, связанных с метамагматизмом.

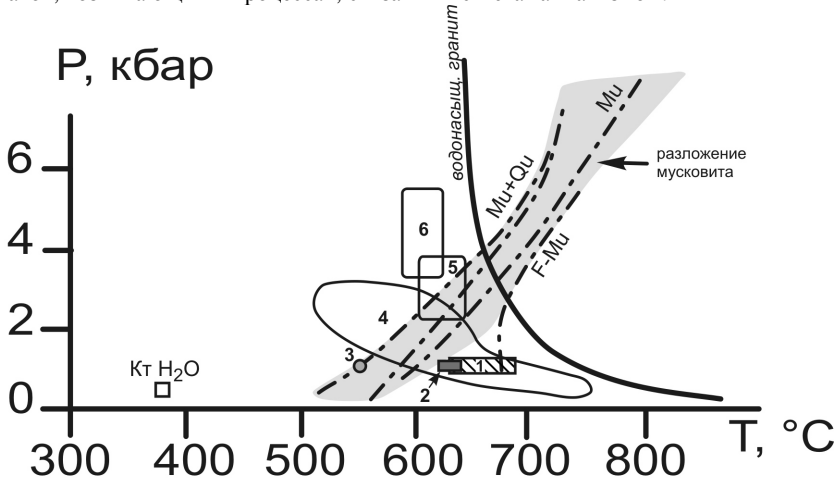


Рис. 9. P-T параметры магматического этапа кристаллизации очагов миароловых гранитных пегматитов и редкометалльных гранитов: 1 - солидус гаплогранита в равновесии с водным раствором NaF (1-4 мас. % F) при 1 кбар по Manning, 1981; 2 - солидус гаплогранита в равновесии с 12-16 % водным раствором  $H_3BO_3$  при 1 кбар по Pichavant, 1981; 3 - солидус в системе гранит-вода-HFи онгонит-вода-HF при 1 кбар по Коваленко, 1979; 4 - RT параметры магматического этапа кристаллизации камерных гранитных пегматитов по (Косухин и др., 1984; Бакуменко, Коноваленко, 1988); 5 - RT параметры кристаллизации миаролового и околомияролового кварца в турмалиноносных миароловых гранитных пегматитах по (Sazontova et al., 2003, Смирнов и др., 2003, Peretyazhko et al., 2004); 6 - RT параметры кристаллизации кварца в дайках онгонитов Горного Алтая и Li-F гранитов мест-я Тигриное (Приморье) по (Соколова и др., 2011; Соколова, 2014; Смирнов и др., 2014). Салидус водонасыщенного гранита по (Кадик и др., 1971).

Анализ термометрических данных, полученных по ассоциациям флюидных и расплавных включений, показывает, что процессы образования миарол и вмещающих их кварц-полевошпатовых или кварц-слюдистых/альбитовых комплексов протекали при температурах 600–650 °C и давлении флюида 2,2–3,8 кбар (рис. 9). Эти параметры близки к температурам и давлениям, приписываемым высокотемпературным гидротермальным и пневмогидротермальным процессам. Низкие температуры существования силикатных жидкостей могут быть объяснены высокими содержаниями флюсующих элементов, а вариации флюидного давления – различной степенью герметичности микроочагов остаточных водонасыщенных расплавов.

Исследование включений минералообразующих сред показало, что кристаллизация расплавов гранит-порфиров месторождения Тигриное и лейкогранитов массива Пиа Оак происходила в гетерогенной среде, состоящей из силикатного расплава и водного флюида. Исследование включений в кварце ранних кварц-полевошпатовых комплексов

миароловых пегматитов дают основание считать, что и их образование происходило в флюидонасыщенных условиях. Таким образом, выделение флюидной фазы может начинаться еще в очагах гранитной магмы до обособления остаточного расплава, а пегматитообразование на ранних стадиях происходит в присутствии флюидной фазы. Эта фаза по составу может быть как существенно-водной, так и существенно-углекислотной. В качестве примеси может присутствовать метан. Дальнейшее развитие пегматитового процесса происходит на фоне взаимодействия фаз силикатного расплава и флюида. Ассоциации сингенетических включений водных флюидов и силикатных жидкостей установлены также в кварце околомароловых кварц-слюдистых и кварц-альбитовых ассоциаций и друзового комплекса миарол. В изученных пегматитах флюидные включения имеют существенно-водный состав, а в качестве главных минерализаторов в них выступают борная кислота и бораты щелочных металлов. Принимая во внимание, что ассоциации заполнения миарол имеют гидротермальное происхождение, можно утверждать, что силикатные жидкости принимают участие и в гидротермальной стадии образования минералов в миароловых пегматитах, обогащенных бором и фтором. Опираясь на результаты экспериментов, изложенных в предыдущих главах, делается вывод о том, что поздние силикатные жидкости аналогичны экспериментальным ВСЖ – алюмосиликатным гелям. Они могут быть продуктом постепенной трансформации силикатного расплава в алюмосиликатный гель, результатом осаждения из водного флюида или результатом ликвации наиболее поздних порций пегматитового расплава. Таким образом, при образовании всех петроструктурных комплексов миароловых 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 расплавленным включениям в кварце таких пегматитов, не позволяют выделить пневматолитовый этап, отвечающий кристаллизации парагенезисов из надкритического водного раствора. Жидкость силикатного состава участвует в образовании всех типов парагенезисов, и на поздних стадиях образование минералов происходит одновременно из водной и силикатной минералообразующих сред. Необычные по составу водно-силикатные жидкости поздних стадий пегматитообразования возникают в результате постепенной трансформации водонасыщенного силикатного расплава в водный раствор силикатов, находящийся в коллоидном состоянии.

На позднемагматической стадии эволюции очагов флюидонасыщенных магм состав образующихся минеральных парагенезисов будет определяться перераспределением элементов между сосуществующими водно-силикатными жидкостями – гелями и водными флюидами. Водно-силикатные жидкости этой стадии обладают способностью к обогащению крупно-ионными (Rb и Cs) и высокозарядными литофильными (Sn, Ta, Nb) элементами. Уровни их концентраций не могут быть объяснены с позиций кристаллизационной дифференциации и, вероятно, определяются явлениями абсорбции, характерными для коллоидных растворов.

Сосуществующий с водно-силикатной жидкостью водный флюид по мере развития пегматитового процесса обедняется труднорастворимыми газами (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) и обогащается солевыми компонентами вплоть до образования рассолов (жила Вездаринская, Ю-3 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

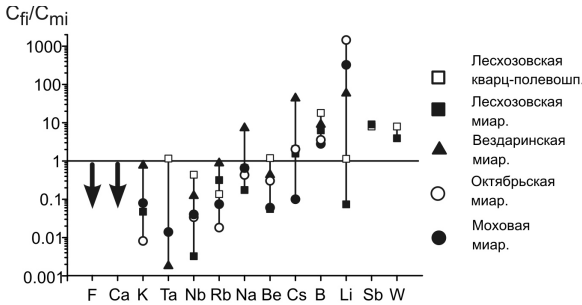


Рис. 10. Характер распределения важнейших, с точки зрения рудообразования, элементов между водным флюидом и водно-силикатной жидкостью по ассоциациям сингенетичных ФВ и РВ из разных комплексов миароловых пегматитов.  $C_{fi}$  - содержание элемента во флюидном включении,  $C_{mi}$  - содержание элемента в стекле расплавленного включения. Стрелками показан характер величины отношения концентраций для элементов, содержания которых в одном из типов включений оказались ниже предела обнаружения.

эволюции магм, которая приводит к образованию интрузивных массивов Li-F гранитов, достигаются концентрации бора не превышающие 1,5 мас.%. Максимальные концентрации этого элемента (~9 мас.%) достигаются в боратно-борнокислых рассолах. Исследование флюидных включений и ассоциаций дочерних минералов в них не дает основания полагать, что фтор является важным компонентом флюидной фазы.

Важно заметить, что бораты, также как 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 флюидонасыщенных 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 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 флюирующие компоненты исходного расплава, что способствует постепенной трансформации водного флюида в рассол.

Исследование ассоциаций сингенетичных флюидных и расплавных включений в миароловом кварце и кварце из окружающих миаролы комплексов показало, что 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 (рис. 10). Принимая во внимание данные по разным комплексам пегматитов, можно утвер-

высокие концентрации W. Отчетливо намечаются тенденции к обеднению миароловых флюидов Ta и Nb, по сравнению с флюидами, участвовавшими в образовании пегматоидных и околомиароловых паргенезисов.

При образовании турмалиноносных миароловых пегматитов с редкометалльной минерализацией одним из важнейших анионногенных компонентов является бор, который может быть главным или участвовать в процессе наряду с хлором, бикарбонат-ионом и, возможно, сульфат-ионом. Показано, что при

ждать, что Na и Be чаще накапливаются в водно-силикатной жидкости, в то время как Cs – в водном флюиде. В большинстве случаев B, Li, Sb и W проявляют тенденцию к накоплению в водном флюиде, причем для Li характерны очень широкие вариации отношений  $C_{fl}/C_{mi}$ . 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 при термометрических экспериментах (Zajacz et al., 2009).

Характер распределения летучих компонентов между сосуществующими фазами и флюидный режим эволюции флюидонасыщенных гранитных магм будет определяться как количеством флюосующих 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 уравниванию химических составов флюида и силикатного расплава во всем объеме массива. В результате в разных участках магматического очага степени уравнивания 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 взрыванием* 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, харак-

терных 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-флюидные компоненты–вода позволяют сформулировать **четвертое защищаемое положение**.

### **Заключение.**

В заключении перечислены важнейшие выводы диссертации и защищаемые положения.

### **Основные работы, опубликованные по теме диссертации**

Статьи в рецензируемых журналах из перечня ВАК.

1. Рейф Ф.Г., Прокофьев В.Ю., Боровиков А.А., Борисенко А.С., Стельмачонок К.З., Пахомова В.Р., **Смирнов С.З.**, Бакуменко И.Т., Гимон В.О., Берзина А.П., Степанов С.Н., Кормушин В.А., Карпущина В.С., Ишков Ю.М. О концентрации металлов в рудообразующих растворах // Доклады АН, т. 325, 3, 1992, с 585-589
2. **Смирнов С.З.**, Перетяжко И.С., Прокофьев В.Ю., Загорский В.Е., Шибанин А.П. Первая находка сассолина ( $H_3BO_3$ ) во флюидных включениях в минералах // Геология и Геофизика, 2000, т. 41, № 2, с 194–206
3. 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, pp 241–266
4. **Смирнов С.З.**, Загорский В.Е., Перетяжко И.С., Михайлов М.Ю. Включения необычных позднемагматических расплавов в кварце пегматитовой жилы Октябрьская (Малханское поле, Центральное Забайкалье) // Доклады Академии Наук, 2003, Т. 392, №2 С. 239-243
5. Peretyazhko I.S., Zagorsky V.Ye., **Smirnov S.Z.**, Mikhailov M.Y. Conditions of pocket formation in the Oktyabrskaya tourmaline-rich gem pegmatite (the Malkhan field, Central Transbaikalia, Russia) //Chemical Geology, 2004, 210, pp. 91 - 111
6. **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 // Chemical Geology, 2005, 223, pp. 16-34
7. 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°C и 1–2 кбар методом синтетических флюидных включений // Геология и геофизика, 2010, т. 51, № 4, с. 450-472
8. **Смирнов С.З.**, Томас В.Г., Соколова Е.Н., Куприянов И.Н. Экспериментальное исследование герметичности включений водосодержащих силикатных распла-

- вов при внешнем давлении  $D_2O$  при 650 °С и 3 кбар // Геология и геофизика, 2011, т.52, №5, сс. 690-703
9. 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
  10. Владимиров А.Г., Ляхов Н.З., Загорский В.Е., Макагон В.М., Кузнецова Л.Г., **Смирнов С.З.**, Исупов В.П., Белозеров И.М., Уваров А.Н., Гусев Г.С., Юсупов Т.С., Анникова И.Ю., Бескин С.М., Шокальский С.П., Михеев Е.П., Котлер П.Д., Мороз Е.Н., Гаврюшкина О.А. Литиевые месторождения сподуменовых пегматитов Сибири // Химия в интересах устойчивого развития, 2012, т. 20, с. 3-20
  11. **Smirnov S.Z.**, Thomas V.G., Kamenetsky V.S., Kozmenko O.A. 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, 2012, т. 20, №3, с. 300-314
  12. 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 оловяносых гранит-лейкогранитов массива Пиа Оак, Северный Вьетнам // Петрология, 2012, т. 20, №6, с. 599-621
  13. Анникова И.Ю., Владимиров А.Г., **Смирнов С.З.**, Уваров А.Н., Гертнер И.Ф., Гаврюшкина О.А. Геология и минералогия сподуменовых пегматитов Горной Шории // Вестник Томского государственного университета, 2013, №376, С. 168-174
  14. 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. Крупные поля сподуменовых пегматитов в обстановках рифтогенеза и постколлизийного растяжения в континентальной литосфере // Геология и геофизика, 2014, Т. 55, №2, С. 303-322
  15. 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
  16. Хромых С.В., Соколова Е.Н., **Смирнов С.З.**, Травин А.В., Анникова И.Ю. Геохимия и возраст редкометалльных дайковых поясов Восточного Казахстана // Доклады РАН, 2014, Т. 459, №5, С. 612-617
  17. **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.465, №1, С. 95-100.
  18. **Смирнов С.З.** Флюидный режим кристаллизации водонасыщенных гранитных и пегматитовых магм: физико-химический анализ // Геология и геофизика, 2015, Т. 56, №9, С. 1643-1663.



## Приложение

Таблица 1. Составы продуктов отвердевания экспериментальных водно-силикатных жидкостей.

Сист.	Na <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O-NaF-SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	NaF-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O*	Li-гранит-Na <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> O	Li-гранит-Na <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> O	Li-гранит-Na <sub>2</sub> O-NaF-SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	Li-гранит-Na <sub>2</sub> O-NaCl-SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O
мас. %	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO <sub>2</sub>	68.3	67.4	68.6	53.9	73.2-50.4	61.7	56.2	70.1	69.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	нпо	нпо	6.8	нпо	3.3-14.0	10.7	14.2	6.25	6.93
K <sub>2</sub> O	нпо	нпо	0.2	0.12		2.66	1.73	2.5	3.05
Na <sub>2</sub> O	15.3	14.6	4.9	15.9	10.5-19.3	10.9	12.7	7.8	6.99
Li <sub>2</sub> O	–	–	–	–	–	2.01	–	1.21	1.65
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	5.1	15.7	–	–	–	–	–
F	нпо	0.83	1.1	нпо	–	–	нпо	0.56	нпо
Cl	–	–	–	0.07	–	–	нпо	нпо	0.1
H <sub>2</sub> O	16.4 <sup>(ППП)</sup>	17 <sup>(wbd)</sup>	11.5 <sup>(ВИМС)</sup>	16.8 <sup>(ДТГ)</sup>	13.9-11.0 <sup>(РСМА)</sup>	11.3 <sup>(РСМА)</sup>	–	11.1 <sup>(РСМА)</sup>	11.1 <sup>(РСМА)</sup>

Примечание: \* - приведены данные нескольких экспериментов различающихся исходным содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Содержания воды определялись: ППП – потери при прокаливании, wbd – по недостатку суммы рентгеноспектрального микроанализа, ВИМС – методом вторично-ионной масс-спектрометрии, РСМА – по содержанию кислорода, определенному методом ЭДС рентгеноспектрального микроанализа. ДТГ – термогравиметрия. Прочерк – не определялось, нпо – ниже предела обнаружения.

Таблица 2. Масс-балансовый расчет перераспределения элементов между жидкими и стекловатыми экспериментами в системе Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

Опыт		1870	1871	1872
Массы компонентов шихты (г)	SiO <sub>2</sub>	58.2	56.2	55.8
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.18	5.52	11.82
	Na <sub>2</sub> O	4.34	9.14	9.84
	H <sub>2</sub> O	76.08	76.64	76.74
Расчетные массы компонентов в стекловатой фазе (г)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.2	4.8	9.0
	Na <sub>2</sub> O	5.3	7.9	9.1
	H <sub>2</sub> O	1.8	3.3	3.5

Приложение (окончание)

Таблица 3. Средние составы РВ в кварце редкометалльных Li-F гранитов массива Пиа Оак (С. Вьетнам) и месторождения Тигриное (Приморье).

Массив Пиа Оак (С. Вьетнам)				мест. Тигриное (Приморье)			
Порода	Гранит фазы доп. интрузий	Гранит гл. фазы	Грейз. гранит	Граниты, 1 фаза	Граниты, 2 фаза	Пегматит	Пегматит
кол-во вкл.	3	3	2	9	3	6	1
мас. %							
SiO <sub>2</sub>	63.16	65.03	65.37	70.23	72.29	68.43	70.92
TiO <sub>2</sub>	0.10	0.08	0.09	-	-	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.44	13.39	14.96	12.9	13.18	12.58	12.83
FeO‡	0.54	0.35	0.97	0.56	0.04	0.1	0.09
CaO	0.07	0.08	0.02	0.24	0.04	0.04	0.05
Na <sub>2</sub> O	5.69	4.66	6.50	3.83	5.02	4.58	5.87
K <sub>2</sub> O	3.25	3.30	2.52	3.67	2.52	2.58	3.41
Rb <sub>2</sub> O	0.035**	0.084**	0.047**	нпо	0.23	0.2	0.25
Cs <sub>2</sub> O	0.047**	0.156**	0.007**	нпо	нпо	0.06	0.07
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.16	0.17	0.08				
F	0.23	0.39	0.29	1.14	2.27	1.58	1.1
Cl	-	-	-	0.09	-	0.04	0.03
Сумма (-F)	87.21	87.45	90.36	92.7	95.63	90.26	94.49
H <sub>2</sub> O*	13	13	10	7.3	4.4	9.7	5.5
г/т							
Li	-	5.55	-	-	-	-	-
Be	-	33.0	-	-	-	-	-
B	-	115	-	-	-	-	-
Ta	1.95	2.79	7.87	-	-	-	-
Nb	7.10	28.7	44.4	-	-	-	-
Zr	3.64	2.71	1.11	-	-	-	-
Hf	0.20	0.47	0.18	-	-	-	-
Y	0.26	1.08	0.15	-	-	-	-

Примечание: ‡ - железо общее, \* - содержание воды, оцененное по недостатку суммы \*\* - рассчитано из данных вторично-ионной масс-спектрометрии.

Таблица 4. Вариации составов стекол прогретых РВ в кварце турмалиноносных миароловых пегматитов

Регион Жила	Юго-Западный Памир			Ц. Забайкалье	
	Шахдарин-ская	Лесхозов-ская	Вездарин-ская	Октябрь-ская	Моховая
SiO <sub>2</sub>	58.0–66.7	62.2–69.8	62.1-68.2	58.9-66.8	58.2-72.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.6–19.7	12.2-13.9	12.0-14.3	11.1-13.8	10.6-16.8
Na <sub>2</sub> O	0.5-3.8	2.1-4.3	0.6-1.4	1.6-3.8	2.2-4.9
K <sub>2</sub> O	1.1-3.8	1.6-4.9	2.1-3.2	1.7-5.1	0.6-3.5
Rb <sub>2</sub> O	нпо-0.3	0.2	0.1-0.2	0.03**-0.2	нпо-0.1
Cs <sub>2</sub> O	0.1-5.8	нпо-0.2	1.0-2.4	2.3-6.4	нпо-5.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> **	-	1.0-3.3	4.0-5.5	1.3-4.3	0.9-3.0
F	1.3-4.3	1.3-1.5	0.2-1.5	2.1-3.0	нпо-0.1
Cl	нпо-0.3	нпо	нпо-0.03	нпо	нпо
H <sub>2</sub> O *	5-16	6-18	9-18	9-21	10-18

Примечание: \* - оценки содержания воды по разнице между суммой комбинированного (ВИМС и РСМА) анализа и 100 %. \*\* - определено методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС), остальное – методом рентгеноспектрального микроанализа. нпо – ниже предела обнаружения.