

ФЛЮИДНЫЕ СРЕДЫ РАЗНЫХ ТИПОВ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГРАНИТОИДНЫХ ПОРОД

Перетяжко И.С.

Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: pgmigor@igc.irk.ru

Кристаллизация флюидонасыщенной гранитоидной магмы часто сопровождается дегазацией с выделением флюидных сред, что создает благоприятные условия для захвата растущими вкрапленниками минералов сингенетических расплавных (РВ) и флюидных (ФВ) включений. Во ФВ обычно находятся водные или водно-углекислотные растворы хлоридов щелочных и щелочно-земельных металлов, иногда с высокими содержаниями F, В и других растворимых элементов. Интерпретация данных по термометрическим свойствам содержащего ФВ требует анализа *P-V-T-X* фазовых диаграмм растворов разных типов [Перетяжко, 2009]. Ниже представим краткий обзор свойств нескольких типов водно-солевых растворов, характерных для природных флюидных систем, а также гелеподобных флюидных сред, участвующих в процессах формирования гранитных пегматитов.

Свойства водных флюидов при повышенных температурах и давлениях определяются коэффициентами растворимости входящих в их состав соединений и отсутствием или наличием критических явлений в насыщенных растворах. По этому признаку водные системы делятся на два типа [Равич, 1974; Валяшко, 1990]. Для водных растворов первого типа характерно непрерывное увеличение растворимости компонента (NaCl, KCl, H₃BO₃, CaCl₂, NaOH, KOH, KF, LiCl, CsCl, CsOH, MgCl₂, RbOH и др.) с повышением температуры. Во втором (или P-Q) типе систем растворимость соединений (NaF, LiF, Na₂CO₃, Na₂SO₄, K₂SO₄, Li₂SO₄ и др.) достигает минимальных значений в точке P (около критической точки воды), а вблизи и выше точки Q значительно повышается. Общую соленость растворов во ФВ принято рассчитывать по температуре плавления льда на эквивалентную концентрацию NaCl в системе NaCl–H₂O. Состав природных флюидов без газовых компонентов (CO₂, CH₄ и др.) также часто упрощается до систем первого типа (NaCl–H₂O, NaCl–KCl–H₂O, NaCl–KCl–CaCl₂+MgCl₂–H₂O, NaCl–H₃BO₃–H₂O). Свойства растворов P-Q типа обычно не учитываются при интерпретации термометрических данных по ФВ, хотя такие соли, как NaF, Na₂CO₃, Na₂SO₄, K₂SO₄, участвуют во флюидно-магматических и гидротермальных процессах. Растворы воды с кварцем и многими силикатными минералами при повышенных температурах и давлениях также имеют свойства флюидных систем второго типа.

В растворах первого типа поверхность растворимости компонента в координатах *P-T-X* проходит по границе области существования насыщенного пара и кристаллической фазы этого компонента с областью жидко-паровой несмесимости. За пределами области несмесимости находится гомогенный флюид. Поверхность растворимости имеет максимум давления. Это связано с тем, что рост температуры приводит, с одной стороны, к возрастанию давления пара насыщенного раствора, а с другой – к увеличению концентрации компонента, вызывающему уменьшение давления. На каждой изоплете (изоконцентрате) раствора имеется критическая точка, в которой плотности жидкой и паровой фаз равны. С ростом концентрации компонента критические точки смещаются в область высоких температур и давлений, образуя критическую кривую, которая не пересекается с поверхностью растворимости. Если в магматических процессах участвует водный раствор первого типа, то в равновесии с расплавом может находиться как гомогенный флюид, так и жидко-паровая смесь двух флюидов. Включения, захваченные из гомогенного флюида, при *P-T* условиях за пределами области несмесимости, в зависимости от его плотности, при охлаждении до комнатной температуры содержат жидкий и газовый (паровой) растворы в разных объемных соотношениях. При нагревании такие ФВ гомогенизируются в жидкую или газовую фазу. Образованные в жидко-паровой области ФВ могут захватывать жидкий концентрированный раствор, низкоплотный пар с небольшим количеством растворенного компонента или жидко-паровую смесь двух растворов. Например, в жидких ФВ с раствором, содержащим более 26.4 мас.% NaCl, при охлаждении кристаллизуется галит. До 800°C

растворимость хлоридов Na, K, Ca, Mg в паровом флюиде не превышает предел насыщения для жидкого раствора при комнатной температуре и поэтому в газовых ФВ не должно быть кристаллов хлоридов. Наличие таких кристаллов в газовых ФВ однозначно указывает на гетерогенный захват жидко-паровой смеси в области несмесимости (комбинированный тип ФВ). При снижении температуры в сосуществующих газовых и жидких ФВ, захваченных в области несмесимости, значительно меняются содержания растворимого компонента в фазах жидкости и пара, их плотности и объемные соотношения. При охлаждении ФВ от температуры гомогенизации давление в газовых ФВ снижается медленнее, чем в жидких ФВ. Разница между этими давлениями (ΔP) возрастает, достигая максимума, а затем убывает, приближаясь к нулевым значениям. Так, в интервале 500-650°C величина ΔP для сосуществующих газовых и жидких ФВ с раствором NaCl в изотермических сечениях достигает 100-200 бар.

В водно-солевых системах второго типа растворимость соли снижается с повышением температуры, и поверхность растворимости пересекает критическую кривую в точках P и Q [Равич, 1974; Валяшко, 1990]. Минимальная концентрация соли в растворах достигается в точке P, вблизи критических параметров чистой воды (374.1°C, 221 бар). Ниже температуры точки P газ или пар (V), жидкость (L) и кристалл соли (S) могут находиться в равновесиях V-L, V-L-S, V-S и L-S. Между точками P и Q существует гомогенный флюид – ненасыщенный либо насыщенный в равновесии с кристаллом соли. Плотность флюида в этой области постепенно возрастает при изотермическом повышении давления. Граница между паровым и жидким состоянием флюида устанавливается условно по параметрам закритической экстраполяции кривой кипения или критической изохоры чистой воды. В соответствии с этим между точками P и Q в паровом флюиде могут захватываться газовые ФВ (гомогенизация в газ), а в жидком – жидкие ФВ (гомогенизация в жидкость). Характерной особенностью систем второго типа является значительное повышение растворяющей способности флюида в интервале температур между точками P и Q (вблизи точки Q) с ростом давления, что приводит к S-образному ходу изотерм растворимости соли в этой области. В большинстве изученных систем P-Q типа критическая кривая, идущая от критической точки воды, не является продолжением критической кривой, исходящей из критической точки соли. Вследствие этого метастабильные продолжения критических кривых от точек P и Q образуют на фазовой диаграмме метастабильную область расслаивания. Большинство изученных систем второго типа имеет такую область [Валяшко, 1990]. Метастабильное расслаивание может переходить в стабильное при наличии в системе дополнительных растворимых компонентов. При температурах выше точки Q и высоких давлениях в равновесии находятся две жидкости и кристалл соли (L_1-L_2 , L_1-L_2-S , L_1-S , L_2-S), а при низких давлениях – газ, жидкость и кристалл (V-L, V-L-S, V-S, L-S). Для жидкостей (L_1 или L_2) характерна очень высокая растворимость соли.

На основе анализа многочисленных экспериментальных данных было показано, что **гелеподобные обогащенные кремнеземом флюидные среды** формируются в широком диапазоне температур (250-800°C) и давлений (50-2500 бар) [Перетяжко, 2012]. Их образование связано с процессами полимеризации и гелирования растворенных форм кремнезема, глинозема и других компонентов в коллоидно-дисперсных флюидных средах. Силикагели могли быть минералообразующей средой, из которой формировались массивные обособления кварца в гранитных пегматитах, гранитах и существенно кварцевых пегматитовых телах – силикситах. Друзовые минеральные комплексы в миаролах и многие разновидности редкометальных комплексов в гранитных пегматитах магматической или флюидно-магматической кристаллизации с широкими вариациями минерального состава и часто невыдержанным соотношением минералов (турмалина, лепидолита, петалита или сподумена, иногда – поллуцита, топаза, апатита, флюорита, танталониобатов и др.) также, предположительно, формировались при участии гелеподобных алюмосиликатных сред сложного состава.

Таким образом, при анализе условий кристаллизации пород разного генезиса необходимо учитывать не только *P-T-V-X* свойства флюидных сред, но также их агрегатное состояние. Рассмотрим несколько примеров, связанных с процессами формирования миароловых гранитных пегматитов и онгонитов.

Одним из наиболее характерных компонентов минералообразующих флюидов в процессах кристаллизации миароловых гранитных пегматитов является борная кислота, содержание которой достигает 27 мас.% при средних значениях 8-12 мас.% [Перетяжко и др., 2000]. Растворимость H_3BO_3 увеличивается с ростом температуры и ее водные растворы относят к первому типу флюидных систем. Если при *P-T* параметрах магматической кристаллизации пегматитов борнокислые флюиды попадают в область жидко-паровой несмесимости, то при одних и тех же условиях будут сосуществовать фазы жидкого (концентрированного в отношении H_3BO_3) и низкоплотного парового флюидов. Каждый из этих флюидов формировал обособленные пузыри в магме или пузыри, в которых захватывались смеси флюидных фаз (как в комбинированных ФВ). В процессе длительного взаимодействия в магматическом очаге флюидных пузырей и гранитоидного расплава могли также образоваться крупные обособления силикагелей сложного состава [Перетяжко, 2012]. После внедрения во вмещающие породы гетерогенной (как в отношении флюидных сред, так и расплавов) пегматитовой магмы на месте таких обособлений формировались миаролы, в которых кристаллизовались разнообразные друзовые минеральные комплексы. Выделяемый в ходе преобразования силикагелей флюид повышал флюидное давление в закрытом объеме миарол. Необходимо также учитывать вариации флюидного давления в миаролах по мере снижения температуры при длительной кристаллизации друзовых комплексов, если эти процессы протекали вблизи максимумов давления ненасыщенного пара борнокислых или других флюидов первого типа. В зависимости от содержания H_3BO_3 и других компонентов во флюидах, а также вариаций их плотности, давление в разных миаролах при одной температуре будет различаться на десятки-сотни бар.

Во многих минералах из околомароловых комплексов и миарол гранитных пегматитов встречаются ФВ с нерастворимыми при нагревании дочерними кристаллическими фазами, что свидетельствует о принадлежности растворов во включениях к системе P-Q типа. Наличие в пегматитовой магме крупных флюидных обособлений с разным объемным соотношением силикагелей сложного состава, борнокислых и других флюидов первого и P-Q типов объясняет многообразие миарол в гранитных пегматитах – от «пустых» с небольшим наполнением и ограниченным набором минералов до почти нацело заполненных минеральными комплексами. Условия минералообразования в миаролах (природных автоклавах) существенно различались по давлению, плотности и составу среды, поскольку в них находились разные флюидные среды. Большая разница флюидного давления (на десятки-сотни бар) в близко (десятки сантиметров, первые метры) расположенных друг от друга миаролах часто вызывает их вскрытие и приводит к дроблению кристаллосырья в друзовых минеральных комплексах [Миароловые пегматиты, 1999].

Экспериментальные данные [Перетяжко и др., 2010] позволяют предположить, что в природных флюидах с высокими концентрациями бора и фтора при условиях флюидно-магматической кристаллизации вероятны проявления жидкостной несмесимости с разделением флюида на существенно борную (первый тип) и фторную (P-Q тип) жидкости, а вблизи критической точки воды могут стабильно сосуществовать две жидкости и пар. В концентрированных B-F-содержащих флюидах при 800°C образуются силикатно-водно-солевые вязкие жидкие среды. По всей видимости, коллоидно-дисперсное состояние таких сред способствует экстрагированию из окружающего их флюида и/или расплава многих редких элементов. Преобразование таких сред при охлаждении в стеклоподобные массы или вязкие жидкости (гели, студни) и последующая их раскристаллизация будет сопровождаться выделением флюида (истинного раствора), обогащенного этими элементами. Водные флюиды с растворимыми B-F-содержащими комплексными соединениями и силикатно-

водно-солевые коллоидно-дисперсные среды принимали активное участие в процессах минералообразования миароловых гранитных пегматитов [Перетяжко и др., 2010; Перетяжко, 2012].

Другой пример связан с магматическими флюидами P-Q типа (NaF-содержащими), обнаруженными во ФВ в минералах онгонитов массива Ары-Булак, Восточное Забайкалье [Перетяжко, 2009; Перетяжко, Савина, 2010]. Наличие здесь во вкрапленниках кварца и топаза газовых ФВ с паровым раствором является признаком низкобарических условий кристаллизации пород. С учетом особенностей фазовой диаграммы системы второго типа (NaF-H₂O), а также данных термометрии ФВ и РВ, удалось оценить флюидное давление для температурного интервала кристаллизации онгонитового расплава (600-750°C), которое не превышало 400-800 бар. Оценки флюидного давления по системе первого типа (NaCl-H₂O) для этих же газовых ФВ дают почти в два раза более высокие и ошибочные величины флюидного давления.

Таким образом, для корректных оценок условий кристаллизации пород по данным изучения ФВ и РВ необходим детальный анализ *P-T-V-X* свойств флюидных сред разных типов. Необоснованное отнесение растворов P-Q типа, например, к хлоридной системе первого типа приводит к значительному завышению величины флюидного давления. Следует учитывать многокомпонентный состав водных систем, к которым относится большинство природных флюидов, возможные изменения температурного коэффициента растворимости компонентов в зависимости от их концентраций во флюидах и *T-P* условий. Яркий тому пример – описанное нами [Перетяжко, Савина, 2010] вскипание флюида в афировой зоне массива онгонитов Ары-Булак, вызванное сменой типа флюидной системы (переход к первому типу) за счет изменения ее состава в результате взаимодействия магматического флюида P-Q типа с остаточными расплавами, кристаллическими фазами и фторидно-кальциевым стеклом. При интерпретации данных по гранитоидным породам (гранитным пегматитам, редкометалльным гранитоидам, кислым вулканитам) необходимо также учитывать возможное образование в широком диапазоне *P-T* условий гелеподобных обогащенных кремнеземом флюидных сред коллоидной природы.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №08-05-00471 и №11-05-00841.

Литература

Валяшко В.М. Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем. – М.: Наука, 1990. – 270 с.

Миароловые пегматиты (Гранитные пегматиты. Т. 3) Загорский В.Е., Перетяжко И.С., Шмакин Б.М. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние. 1999. – 488 с.

Перетяжко И.С. Включения магматических флюидов: *P-V-T-X* свойства водно-солевых растворов разных типов, петрологические следствия // Петрология. 2009. Т. 17. № 2. С. 197-221.

Перетяжко И.С. Миароловые гранитные пегматиты. Процессы образования минерализованных полостей, особенности минералогии, геохимии и внутреннего строения. LAP LAMBERT Academic Publishing. 2012. – 421 с.

Перетяжко И.С., Прокофьев В.Ю., Загорский В.Е., Смирнов С.З. Борные кислоты в процессах пегматитового и гидротермального минералообразования: петрологические следствия открытия сассолина (H₃BO₃) во флюидных включениях // Петрология. 2000. Т. 8. № 3. С. 241-266.

Перетяжко И.С., Савина Е.А. Флюидно-магматические процессы при образовании пород массива онгонитов Ары-Булак (Восточное Забайкалье) // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 10. С. 1423-1442.

Перетяжко И.С., Смирнов С.З., Котельников А.Р., Котельникова З.А. Экспериментальное изучение системы H₃BO₃-NaF-SiO₂-H₂O при 350-800°C и 1-2 кбар методом синтетических флюидных включений // Геология и геофизика. 2010. Т.51. №4. С. 450-472.

Равич М.И. Водно-солевые системы при повышенных температурах и давлениях. – М.: Наука, 1974. – 150 с.