

**ФЛЮИДНЫЙ РЕЖИМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВОДОНАСЫЩЕННЫХ ГРАНИТНЫХ
И ПЕГМАТИТОВЫХ МАГМ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**

С.З. Смирнов

*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия*

Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

Томский государственный университет, 634050, Томск, просп. Ленина, 36, Россия

Гранитные пегматиты являются уникальным природным объектом, позволяющим исследовать ту часть магматических процессов, которые непосредственно ведут к формированию рудообразующих сред и систем. Статья представляет собой обобщение современных представлений о фазовых превращениях в водосодержащих силикатных системах при параметрах, близких к переходу от магматической кристаллизации к гидротермальной. Сопоставление фазовых диаграмм и результатов исследования пегматитообразующих сред позволяет сделать выводы о процессах кристаллизации водонасыщенных магм миароловых гранитных пегматитов.

Флюидный режим водно-гранитных систем простого состава, не обогащенных флюирующими компонентами, определяется главным образом дегазацией магмы или привнесением летучих потоками трансмагматических флюидов. Эти процессы приводят к обособлению существенно углекислотного или существенно водного флюида. При кристаллизации таких магм минералообразование магматического этапа резко разграничено в *P-T* пространстве и, возможно, во времени от кристаллизации из водных или смешанных углекислотно-водных над- и субкритических растворов.

Становление очагов водонасыщенной гранитной и пегматитовой магмы, обогащенной фтором, бором и щелочными металлами, предполагает формирование гетерогенной минералообразующей среды, в которой средней кристаллизации на высокотемпературных этапах является магматический расплав, а при снижении температуры в этом качестве одновременно могут выступать водный флюид, водно-силикатная и водно-солевая жидкости. Процесс гидротермальной кристаллизации также может происходить в гетерогенной среде, которая состоит из водных растворов различной концентрации и пара или водно-углекислотного газа. Соотношение различных видов флюидного режима при становлении очагов гранитных и пегматитовых магм, насыщенных летучими компонентами, будут определять разнообразие постмагматических образований, сопровождающих гранитные массивы.

Гранитные пегматиты, флюид, силикат—вода, флюидные и расплавные включения.

**THE FLUID REGIME OF CRYSTALLIZATION OF WATER-SATURATED GRANITIC
AND PEGMATITIC MAGMAS: A PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS**

S.Z. Smirnov

Granite pegmatites are a unique natural object that makes it possible to study magmatic processes that lead to the formation of ore-generating media and systems. This paper summarizes modern views on phase transformations in aqueous silicate systems at parameters close to those of the transition from magmatic to hydrothermal crystallization. Comparison of phase diagrams and the results of study of pegmatite-forming media permits making conclusions about the crystallization of the water-saturated magmas of miarolitic granite pegmatites. The fluid regime of aqueous granite systems of simple composition, not enriched in fluxing components, is determined mainly by magma degassing or the supply of volatiles with flows of transmagmatic fluids. These processes cause the separation of essentially carbon dioxide or essentially hydrous fluid. During the crystallization of such magmas, crystallization from silicate melt is separated in *PT*-space and, possibly, in time from the crystallization from aqueous or mixed carbon dioxide–aqueous super- and subcritical solutions. The evolution of chambers of water-saturated granitic and pegmatitic magma enriched in F, B, and alkali metals presupposes the formation of a heterogeneous mineral-forming medium in which crystallization occurs in the magmatic melt at high-temperature stages; as temperature decreases, crystallization can proceed in hydrous

fluid, hydrosilicate, and/or hydrosaline simultaneously. Hydrothermal crystallization can also take place in a heterogeneous medium consisting of aqueous solutions of different salinities and vapor or water–carbon dioxide gas mixture. The relationship between different fluid regimes during the evolution of volatile-saturated granitic and pegmatitic magmas determines the variety of postmagmatic rocks accompanying granite massifs.

Granite pegmatites, fluid, silicate–water, fluid, and melt inclusions

ВВЕДЕНИЕ

Моделью процессов кристаллизации кислых магм при участии водного флюида является образование некоторых типов гранитных пегматитов. Гранитные пегматиты представляют собой класс пород, характеризующийся многообразием минерального и химического состава. Как следствие различные типы пегматитов резко различаются *P-T* параметрами кристаллизации и флюидным режимом. Признаком насыщенности пегматитообразующей среды летучими и, в частности, водой является наличие в пегматитах минерализованных полостей — миарол. Пегматиты, содержащие миаролы, относят к миароловой фации гранитных пегматитов [Загорский и др., 1999; Перетяжко, 2010]. Они встречаются в различных формациях, но наиболее характерны для пегматитов малых и умеренных глубин [Загорский и др., 1999].

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

Основываясь на детальных исследованиях минералогии и строения пегматитов, А.Е. Ферсман создал теорию пегматитообразования, взяв в качестве физико-химической основы схему фазовых превращений системы нелетучий компонент—вода И. Фогта и П. Ниггли [Niggli, 1920; Vogt, 1930] и реакционный принцип Боуэна [Bowen, 1928]. Это позволило ему обосновать выделение основных этапов образования миароловых пегматитов, начиная с кристаллизации расплава гранитного состава и заканчивая образованием минералов в водных растворах (автометаморфизм и гидротермальная кристаллизация) [Ферсман, 1960]. В дальнейшем схема образования пегматитов была развита в одной из наиболее распространенных современных моделей, предложенной Р. Джансом и К. Барнемом [Jahns, Burnham, 1969].

Развитие исследований в области экспериментальной минералогии и петрологии водосодержащих силикатных систем во второй половине XX в., а также изучение различных по специализации полей гранитных пегматитов показало, что схема, предложенная А.Е. Ферсманом и развитая в последующих исследованиях, является в целом верной, но сильно упрощенной моделью. Главными проблемами, в отношении которых до сих пор идут споры исследователей гранитных и пегматитовых систем, являются вопросы происхождения водонасыщенных магм, причины развития гигантозернистых структур в пегматитах и особенности фазовых преобразований при переходе от магматической кристаллизации к гидротермальной.

Целью данной работы является обобщение современных представлений о фазовых превращениях в водосодержащих силикатных системах при параметрах, близких к завершению магматической кристаллизации и началу минералообразования из водных растворов, и применение их к процессам формирования миароловых гранитных пегматитов из магм как простого состава, так и обогащенных фтором, бором и щелочными металлами.

ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИРОДНЫХ ВОДОНАСЫЩЕННЫХ ГРАНИТНЫХ И ПЕГМАТИТОВЫХ РАСПЛАВОВ

Наиболее надежным способом определения фазового и химического состава пегматитообразующих сред и температур кристаллизации пегматитовых минералов является изучение ассоциаций флю-

идных и расплавных включений в них. Наличие сингенетических флюидных и расплавных включений интерпретируется как кристаллизация в условиях насыщения летучими. Таким образом, рассмотрение составов разновозрастных ассоциаций флюидных и расплавных включений дает представление о фазовом составе минералообразующих сред на разных этапах развития флюидно-магматических или пегматитовых очагов.

Еще в ранних работах [Косухин и др., 1984] было показано, что кристаллизация минералов гранитных пегматитов, содержащих минерализованные полости (миаролы), происходит при температурах 515—750 °С и давлениях 0.5—3.0 кбар. Самые низкие температуры гомогенизации расплавных включений (505—510 °С) были установлены И.Т. Бакуменко и С.И. Коноваленко для миаролового кварца из жилы Вездаринской (Юго-Западный Памир) [Бакуменко, Коноваленко, 1988].

Применение методов, предусматривающих прогрев под давлением, позволяет гомогенизировать крупные расплавные включения, которые впоследствии могут быть пригодны для микроаналитических исследований [Смирнов и др., 2011]. Эксперименты по автоклавной гомогенизации расплавных включений в кварце из миаролы жилы Октябрьской (Малханское поле, Забайкалье) показали, что полное переплавление кристаллических фаз во включениях происходит при температурах 615 °С (давление в автоклаве составляло 2.5 кбар [Peretyazhko et al., 2004]). Гомогенизация мелких (2—5 мкм) включений в кварце окружающего пегматита происходит при температурах 570—600 °С. Близкие температуры (600—615 °С) зафиксированы для миаролового и околомаролового кварца из жилы Лесхозовской (Юго-Западный Памир) [Sazontova et al., 2003].

Наличие в ассоциации с расплавными включениями в кварце миарол и вмещающих их пегматитов включений водных растворов с концентрацией H_2O , 12—16 мас. % (6.8—9.0 мас. % B_2O_3) [Перетяжко и др., 2000] позволяет определить давления захвата с учетом данных [Peretyazhko et al., 2004]. Рассчитанные давления составили 2.2—3.8 кбар. Это несколько ниже максимальных давлений, полученных для кристаллизации вкрапленников гранитов в равновесии с флюидной фазой (4.5—8.0 кбар [Рейф, 1990]), но выше давлений, определенных для гранитных пегматитов [Косухин и др., 1984]. Здесь следует отметить, что эти давления, определенные по ассоциациям флюидных и расплавных включений, отвечают давлению флюида, а не литостатическому. Соответственно, они в различной степени отражают автоклавный эффект, возникающий при кристаллизации расплавов в закрытом объеме камеры. Сопоставление состава и плотности флюидных обособлений некоторых расплавных включений в миароловом кварце до и после переплавления в автоклаве позволило установить, что в процессе кристаллизации пегматита, на стадии образования миаролового кварца, давление в системе могло возрасти на 1.0—2.2 кбар [Смирнов и др., 2003; Peretyazhko et al., 2004].

Различия в величине автоклавного эффекта, по-видимому, следует связывать с различной степенью герметичности очагов или различных участков очага водосодержащей гранитной магмы. Герметичность достигается тем, что закристаллизованные части полностью изолируют область локализации остаточного расплава, и его эволюция идет на фоне уменьшения объема и увеличения концентрации воды [Рейф, 1990].

Температуры менее 750 °С отмечаются для процессов магматической кристаллизации, только если в составе гранитных расплавов присутствуют значительные количества флюсующих компонентов, в особенности В, F и щелочных металлов. Экспериментальные исследования показывают, что температуры гранитного минимума в условиях насыщения водой опускаются до 550—600 °С при добавлении фтора [Коваленко, 1979]. Температура гаплогранитного минимума в равновесии с водным раствором, содержащим 7—9 мас. % B_2O_3 , опускается до 620—640 °С [Dingwell et al., 1996].

Исследование включений в минералах различных минеральных парагенезисов пегматитов часто показывает, что захваченные расплавы отличаются крайне необычными составами (табл. 1). Для них характерны высокая глиноземистость и высокие содержания флюсующих компонентов. Среди последних важнейшую роль играют F, содержания которого в стеклах расплавных включений в минералах пегматитов могут достигать 5 мас. %, и В (до 4 мас. % B_2O_3). Кроме этого, для многих включений характерно необычное распределение щелочных металлов. В некоторых пегматитовых расплавах содержание породообразующих щелочей может снижаться в сумме до 3—5 мас. %, но при этом концентрация Cs_2O возрастает до 6 мас. %. Концентрации Li_2O могут достигать 0.5 мас. %. Анализ результатов исследования составов расплавных включений также дает основание считать, что эти расплавы являются концентратами Ta, Nb и Be (см. табл. 1).

Важной особенностью состава пегматитовых расплавов, особенно тех, из которых образуются минералы миарол, является высокое содержание H_2O . Из табл. 1 видно, что измерения высоких концентраций воды в стеклах включений методом вторично-ионной масс-спектрометрии дает, как правило, заниженные величины. Метод спектроскопии комбинационного рассеяния света [Thomas, 2000; Thomas et al., 2006] позволяет получить более точные значения. Опираясь на эти данные, а также на оценки по недостатку суммы комбинированных микроанализов, можно увидеть, что пегматитовые расплавы, учас-

Таблица 1.

**Составы пегматитовых расплавов по данным исследования прогретых
и гомогенизированных расплавных включений (мас. %)**

Компонент	Вольнь, Украина	Танко, Канада	Лесхозовская, Таджикистан	Октябрьская, Ц. Забайкалье	Эренфридерсдорф, Германия
	Топаз-берилловый миароловый** (блоковый)	Li-Cs компл. (кв-пш)	Турмалиновый миароловый		
			(миар. и околомар.)	(миарола)	(миарола)
SiO ₂	60.07	59.3	62.2—69.8	58.9—66.8	56.9
Al ₂ O ₃	17.85	10.8	12.2—13.9	11.1—13.8	11.4
CaO	0.04	0.01	0.31—1.08	0.00—0.22	0.03
FeO	0.17	0.01	—	—	0.24
MnO	0.02	0.02	0.18—0.61	нпо	0.04
BeO	—	—	0.007—0.059*	0.12*	0.3*
Na ₂ O	4.97	3.5	2.11—4.32	1.63—3.78	2.04
K ₂ O	4.0	3.9	1.58—4.87	1.72—5.06	4.33
Rb ₂ O	—	0.6	0.03—0.24*	0.03—0.22*	1.1
Cs ₂ O	—	0.1	0.148—1.351*	2.33—6.4	1.59
Li ₂ O	—	—	0.097—0.353*	0.54*	0.57*
B ₂ O ₃	—	1.7	0.4—3.94*	1.29—4.34*	3.7
Ta ₂ O ₅	—	—	0.0004—0.052*	0.57*	—
Nb ₂ O ₅	—	—	0.0006—0.014*	0.1*	—
P ₂ O ₅	0	—	нпо	нпо	1.14
F	5.11	0.9	1.32—1.5	2.12—3.01	2.45
Cl	0.33	0.4	нпо	нпо	0.1
H ₂ O	6.48 (SIMS)	18.1 (Raman)	4.1—9.1 (SIMS)	5.67 (SIMS)	16.2 (Raman)
H ₂ O(wbd)	10	—	6—18	9—21	—
Ссылка	[Коваленко и др., 1997]	[Thomas et al., 2012]	[Sazontova et al., 2003]	[Смирнов и др., 2003; Peretyazhko et al., 2004]	[Thomas et al., 2003]

Примечание. H₂O — измеренное содержание воды, в скобках указан метод измерения (SIMS — вторично-ионная масс-спектрометрия, Raman — рамановская спектроскопия). H₂O(wbd) — содержание воды, оцененное по недостатку суммы комбинированного микроанализа (рентгеноспектральный и вторично-ионная масс-спектрометрия). нпо — ниже предела обнаружения, прочерк — не определялось.

* Содержание оксидов пересчитано из данных вторично-ионной масс-спектрометрии.

** Тип пегматита, в скобках — минеральный комплекс.

твующие в образовании миарол и околомароловых парагенезисов, обладают высокими > 10 мас. % содержаниями воды. При этом молекулярные соотношения SiO₂/H₂O варьируют от 1 до 2, а общие характеристики составов пегматитовых расплавов похожи на составы водно-силикатных жидкостей, полученных в результате экспериментов (табл. 2), которые будут рассмотрены ниже.

Ранее было показано, что расплавные включения в кварце миароловых агрегатов не соответствуют составам, которые можно предполагать в качестве исходных при образовании миароловых гранитных пегматитов [Peretyazhko et al., 2004]. Это заставляет предполагать, что силикатные жидкости как включения представляли собой второстепенные фракции и сосуществовали с другими минералообразующими средами (водными флюидами или обычными силикатными расплавами). Предполагается, что продуктами кристаллизации этих жидкостей могли быть существенно слюдястые парагенезисы, богатые редкометалльной минерализацией, и развитые вблизи миароловых полостей.

Итак, результаты исследования *P-T-X* параметров кристаллизации водонасыщенных гранитов и миароловых пегматитов в природных условиях показывают, что завершение кристаллизации расплавов и переход к минералообразованию из водных флюидов происходит при температурах ниже 750 °С в диапазоне давлений ~2—4 кбар.

МОДЕЛИ ЭВОЛЮЦИИ ФАЗОВОГО СОСТАВА ОЧАГОВ ПЕГМАТИТОВОЙ МАГМЫ

Учет данных экспериментальных исследований и результатов изучения природных пегматитов, содержащих редкометалльную минерализацию, привел к возникновению нескольких моделей эволюции водонасыщенных гранитных магм, которые часто не согласуются друг с другом. Если опираться на

Таблица 2. Составы продуктов (мас. %) отвердевания водно-силикатных жидкостей из различных гидротермальных экспериментов в системах SiO₂—H₂O и гранит—H₂O с добавлением флюсующих компонентов

Оксид	Na ₂ O-SiO ₂ -H ₂ O	Na ₂ O-NaF-SiO ₂ -H ₂ O	NaF-B ₂ O ₃ -SiO ₂ -H ₂ O	Na ₂ O-B ₂ O ₃ -SiO ₂ -H ₂ O	Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -H ₂ O*	Li-гранит-Na ₂ O-H ₂ O	Li-гранит-Na ₂ O-SiO ₂ -H ₂ O	Li-granite-Na ₂ O-NaF-SiO ₂ -H ₂ O	Li-granite-Na ₂ O-NaCl-SiO ₂ -H ₂ O
	T °C/P, кбар								
	600/1.5	600/1.5	800/2.0	520/1.5	600/1.5	600/1.5	600/1.5	600/1.5	600/1.5
SiO ₂	68.3	67.4	68.6	53.9	73.2—50.4	61.7	56.2	70.1	69.3
Al ₂ O ₃	нпо	нпо	6.8	нпо	3.3—14.0	10.7	14.2	6.25	6.93
K ₂ O	»	»	0.2	0.12		2.66	1.73	2.5	3.05
Na ₂ O	15.3	14.6	4.9	15.9	10.5—19.3	10.9	12.7	7.8	6.99
Li ₂ O	—	—	—	—	—	2.01	—	1.21	1.65
B ₂ O ₃	—	—	5.1	15.7	—	—	—	—	—
F	нпо	0.83	1.1	нпо	—	—	нпо	0.56	нпо
Cl	—	—	—	0.07	—	—	»	нпо	0.1
Другие оксиды	нпо	нпо	1.4	0.02	нпо	0.6	—	0.05	0.14
H ₂ O**	16.4 (LOI)	17 (wbd)	11.5 (SIMS)	16.8 (DTG)	13.9—11.0 (EMPA)	11.3 (EMPA)	—	11.1 (EMPA)	11.1 (EMPA)
SiO ₂ /H ₂ O	1.2	1.2	1.8	1.0	1.1—2.0	1.6	—	1.9	1.9
Ссылка	[Томас и др., 2014]	[Smirnov et al., 2012]	[Перетяжко и др., 2010]	[Smirnov et al., 2005]	[Томас и др., 2014]	[Томас и др., 2014]	[Томас и др., 2014]	[Томас и др.] (неопубл.)	[Томас и др.] (неопубл.)

Примечание. SiO₂/H₂O — молекулярное отношение SiO₂/H₂O. Li₂O и B₂O₃ определялись методом вторично-ионной масс-спектрометрии.

* Несколько опытов.

** Содержание воды определялось через потери при прокаливании (LOI), по недостатку суммы рентгеноспектрального микроанализа (wbd), методом вторично-ионной масс-спектрометрии (SIMS), термогравиметрии (DTG) и по содержанию кислорода, определенному методом рентгеноспектрального микроанализа (EMPA).

то, что набор фазовых превращений в закрытой системе, исходно содержащей остывающий водосодержащий силикатный расплав, определяется фазовой диаграммой бинарной системы силикат—вода, то процесс образования минеральных парагенезисов будет разделяться на три этапа: магматический, пневматолитовый и гидротермальный [Ферсман, 1960]. Из этого следует, что между кристаллизацией магматического расплава и минералообразованием из водных растворов должен быть резкий переход. Однако, как было показано в работе [Таттл, 1961], накопление щелочей при кристаллизации водонасыщенного полевошпатового расплава может привести к постепенной трансформации его состава в щелочно-силикатный водный раствор—расплав, из которого полевой шпат будет кристаллизоваться при температурах, близких к критической точке чистой воды. Эти результаты привели к возникновению моделей, предусматривающих постепенную трансформацию водосодержащего гранитного расплава в специфический пегматитовый расплав, богатый летучими и флюсующими компонентами [Jahns, 1953; London, 2005, 2009].

Исследования включений минералообразующих сред в пегматитах показывают, что первичные нормальные включения силикатных расплавов присутствуют в кварце всех структурно-текстурных комплексов гранитных пегматитов, включая кристаллы друзовых комплексов миарол [Косухин и др., 1984; Thomas et al., 2000; Смирнов и др., 2003; Audetat, Pettke, 2003; Peretyazhko et al., 2004; Zajacz et al., 2008]. Данные о составе наиболее ранних порций пегматитовых расплавов, позволяющие рассматривать их как исходные, в литературе крайне редки. Одним из способов определить исходный состав магмы является анализ валового состава пегматитовых тел. Оценки составов миароловых турмалиноносных пегматитов Малханского хребта приведены в работе [Загорский, Перетяжко, 1992]. Как уже говорилось ранее, составы расплавных включений (см. табл. 1) отвечают наиболее поздним порциям силикатных жидкостей, участвующих в пегматитообразовании.

Расплаивание водонасыщенных расплавов рассматривается и как причина возникновения материнских магм пегматитов, и как ведущий процесс их дифференциации [Загорский и др., 1999; Перетяжко, 2010; Thomas et al., 2012]. Экспериментальные исследования подтверждают, что при эволюции богатых летучими и флюсующими компонентами гранитных расплавов расслоение должно быть вполне закономерным явлением [Глюк, Труфанова, 1977; Veksler et al., 2002]. Предполагается, что образование крупных тел перемещенных (эпигенетических) пегматитов связано с внедрением уже расслоенной маг-

мы, содержащей существенно натровую и существенно калиевую гранитные жидкости [Загорский и др., 1999; Загорский, Перетяжко, 2006; Загорский, 2012, 2015].

Признаки расслаивания пегматитовых расплавов показаны на примере включений в кварце штокшайдера (пегматита) из редкометалльных гранитов Еренфридерсдорф (Ehrenfriedersdorf) в Саксонии, Германия [Thomas et al., 2000]. Здесь контрастные по составу жидкости сосуществуют с водно-борно-кислыми флюидами. Одна из них является силикатным расплавом (тип *A*), в то время как вторая, по мнению авторов, обеднена кремнеземом, но обогащена водой, фтором и бором (тип *B*). Принципиальная возможность ликвации водонасыщенного пегматитового расплава подтверждается экспериментальными исследованиями [Veksler et al., 2002]. Однако выбранный авторами эксперимента исходный состав не отвечает оценкам валовых составов пегматитов [Загорский и др., 1999]. Он скорее моделирует финальные порции расплава, прошедшего глубокую дифференциацию. Из этого следует, что подобное расслоение должно быть характерно для наиболее поздних стадий пегматитообразования, а не для всего пегматитового процесса в целом.

Тот факт, что описанная ликвация происходит при температурах более 800 °С путем расслоения силикатного расплава, а не водного флюида [Veksler et al., 2002], делает ее аналогичной ликвации в системах гранит—вода с добавлением фторидов щелочных металлов [Глюк, Труфанова, 1977]. Вероятнее всего, она является результатом продолжения равновесий расслаивания в безводных силикатно-фторидных системах в область водных составов систем силикат—фторид—вода, гранит—фторид—вода и гранит—HF—вода [Koster van Groos, Wyllie, 1968; Анфилогов и др., 1973; Глюк, Труфанова, 1977].

В работах, выполненных на рубеже XX и XXI столетий, вновь возник вопрос о роли водной флюидной фазы в процессах эволюции водонасыщенных гранитных магм и образовании пегматитов. Д. Лондон поставил под сомнение существенную роль водного флюида в формировании гигантозернистых пегматитовых структур из-за недостаточной растворимости большинства силикатов в воде [London, 2005, 2009]. Пегматитовые структуры он объясняет их ростом из переохлажденного расплава, обогащенного флюсующими компонентами и формирующего диффузионный пограничный слой на фронте роста кристаллов [London, 2005]. Накопление флюсующих компонентов на фронте роста снижает вязкость расплава, что позволяет кристаллам достигать довольно больших размеров. Автор признает, что на финальных стадиях кристаллизации диффузионные слои двух движущихся навстречу друг другу фронтов могут слиться, и тогда их вещество можно рассматривать как пегматитообразующее [London, 2009].

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

Исследования флюидных и расплавных включений предполагают, что пегматитообразующая среда была гетерогенной как при образовании графических комплексов, развитых в приконтактовой части пегматитовых жил, так и в процессе роста минералов друзовых комплексов миарол [Косухин и др., 1984; Thomas et al., 2000; Peretyazhko et al., 2004]. На стадиях образования кварц-полевошпатовых комплексов в ее состав входят силикатный расплав и водный или водно-углекислотный флюид. В то же время модели, основывающиеся на поведении бинарной системы силикат—вода, предполагают, что исходно минералообразующая среда должна быть недосыщена водой [Ферсман, 1960; Jahns, Burnham, 1969]. В этих моделях насыщение водой и гетерогенизация наступают в результате кристаллизации безводных силикатных минералов. Возникновение крупных минерализованных полостей (миарол), кристаллизация в которых происходит преимущественно из водного флюида, в таких моделях объясняется выделением и слиянием пузырьков водного флюида по мере кристаллизации расплава. Эта модель хорошо объясняет формирование небольших тел внутригранитных пегматитов относительно простого состава, содержащих полости в центральных частях. Однако для объяснения процесса образования крупных тел перемещенных пегматитов она является слишком грубой генерализацией.

На основании расчетов с учетом специфики составов пегматитовых минеральных комплексов И.С. Перетяжко [Перетяжко, 2010] показал, что даже в относительно маловязких пегматитовых расплавах при дегазации размер флюидных пузырьков не будет превышать первые сотни микрометров. Процесс коалесценции и конвекция в пегматитовых расплавах также не могут привести к появлению в пегматитах минерализованных полостей, объем которых может составлять до десятков кубических метров. Проведенные расчеты дали возможность автору сделать вывод о том, что образование крупных флюидных обособлений происходит до внедрения пегматитовой магмы во вмещающие породы, т.е. в очаге остаточного расплава в пределах материнского гранитного интрузива. Внедрение магмы, в соответствии с этими модельными расчетами, будет происходить в гетерогенном состоянии. Таким образом, при реконструкции флюидного режима кристаллизации водонасыщенных гранитных расплавов и образования пегматитов наряду с моделями, описывающими процесс пегматитообразования с позиций бинарных систем силикат—вода, следует рассматривать другие варианты фазовых превращений, включающие явления надликвидусной дегазации и расслоения.

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМ СИЛИКАТ—ВОДА

Бинарные водные растворы по зависимости растворимости веществ от температуры делятся на два типа [Равич, 1974]. Вещества, растворимость которых увеличивается с ростом температуры во всем диапазоне давлений, образуют растворы 1-го типа. Растворы 2-го типа образуются веществами, растворимость которых с повышением температуры при давлениях насыщенного пара уменьшается вблизи критической точки чистой воды. Обычно эта зависимость меняется на положительную с повышением давления. Водные растворы веществ 2-го типа носят также название растворов типа pQ [Перетяжко, 2009].

Принципиальным отличием двух типов растворов друг от друга является соотношение трехфазовой поверхности кристаллизации и критической кривой (рис. 1). Именно оно определяет *флюидный режим* развития конкретной системы, под которым здесь будет подразумеваться поведение ее летучих компонентов, рассматриваемое в контексте изменения температуры, давления и состава среды минералообразования. На рис. 1, *а, б* видно, что равновесия кристаллизации бинарного раствора 1-го типа описываются непрерывной поверхностью (см. рис. 1, *б*). Это предполагает, что при снижении температуры существует непрерывный переход между кристаллизацией вещества S из его водонасыщенного расплава (водонасыщенный солидус) и из насыщенных растворов S в воде (W), а критические явления $L = G^*$ возможны только в ненасыщенных растворах. Такое соотношение критических явлений и

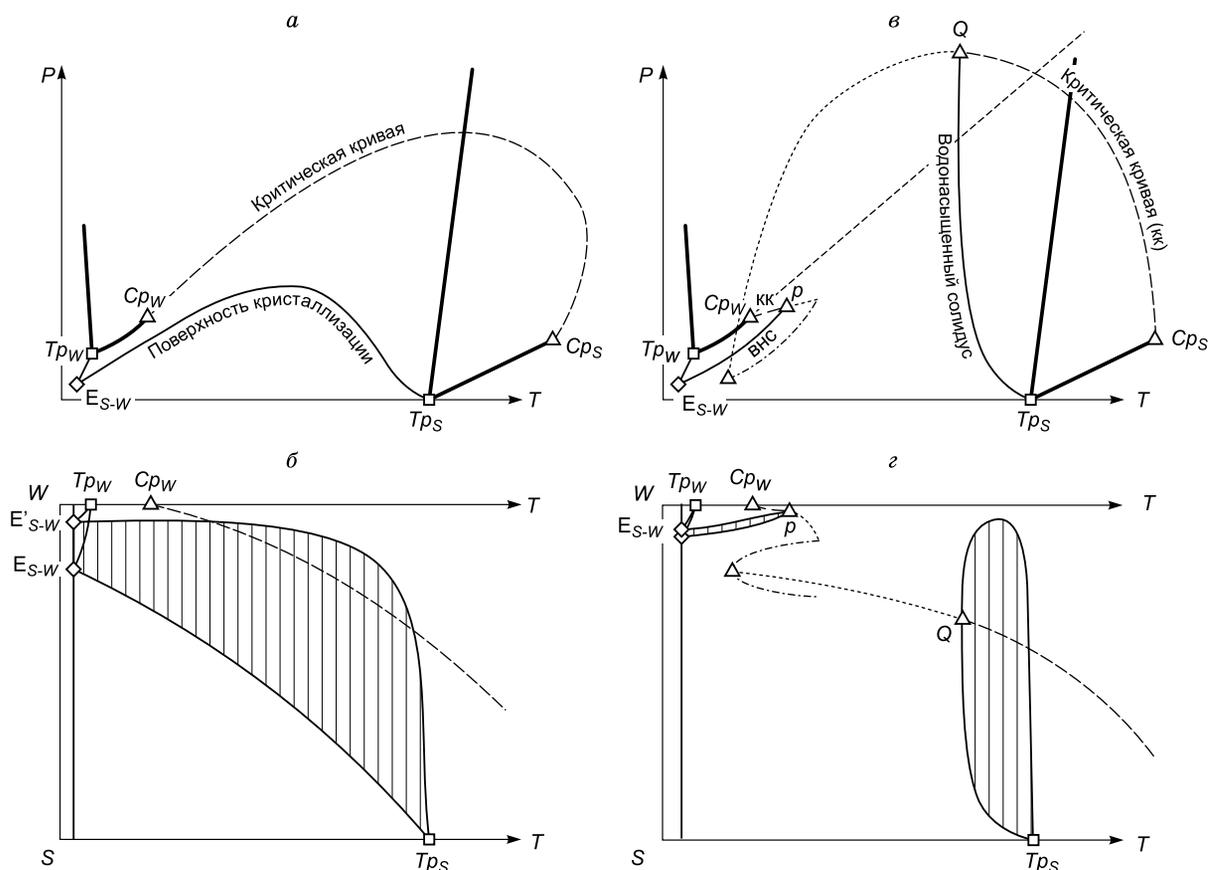


Рис. 1. Взаимоотношения поверхности кристаллизации и критической кривой водно-солевых систем с соединениями 1-го (*а, б*) и 2-го (*в, г*) типа:

кк — нижний стабильный отрезок критической кривой; внс — нижний стабильный отрезок водонасыщенного солидуса; S — нелетучий компонент; W — вода; жирные линии — равновесия $L + G$ и $L + S$ чистых веществ; тонкая сплошная линия — проекция водонасыщенного солидуса в координатах P - T , штриховая линия — критическая кривая; пунктир — метастабильное продолжение критической кривой; штрихпунктирная линия — граница равновесий метастабильного расщепления. Cr_w и Cr_s — критические точки воды и нелетучего компонента; Tp_w и Tp_s — тройные точки воды и нелетучего компонента; E_{S-W} и E'_{S-W} — жидкостная и паровая эвтектики бинарной системы; p — нижняя критическая точка бинарной системы; Q — верхняя критическая точка бинарной системы. Штриховкой показана поверхность водонасыщенного солидуса в проекциях T - X .

* В данной работе приняты следующие сокращения для обозначения фаз и равновесий: L — жидкость (расплав или водный раствор), G — газ или пар, F — надкритический флюид, $L1$ и $L2$ — жидкости в равновесиях расщепления. Знак (=) означает критические явления. Знак (+) означает равновесное сосуществование фаз.

кристаллизации предполагает широкую область равновесий, в которых участвуют концентрированный жидкий раствор и сильно разбавленный пар.

Бинарные водно-солевые системы, в которых присутствуют кремнезем или силикаты относятся к 2-му (pQ) типу, осложненному метастабильной областью расслаивания насыщенных растворов [Равич, 1974] (см. рис. 1, в, з). В системах этого типа трехфазовая поверхность кристаллизации пересекается с критической кривой в точках p и Q (см. рис. 1, в). Это означает, что критические явления $L = G$ становятся возможными в присутствии кристаллического кремнезема или силиката. В результате область стабильных равновесий жидкости и газа оказывается разорванной на две части: верхнюю и нижнюю. Нижняя часть поверхности кристаллизации при высоких температурах завершается критической точкой p . Экспериментальные исследования [Равич, 1974; Валяшко, 1990; и др.] показали, что параметры точки p близки и незначительно превышают P - T параметры критической точки чистой воды.

Нижней границей верхней области жидко-газовых равновесий следует считать высокотемпературный фрагмент поверхности кристаллизации, завершающийся критической точкой Q , который в магматической петрологии также называют водонасыщенным солидусом. Ее положение очень сильно зависит от состава соли. Верхние критические точки систем 2-го типа, содержащих легко растворимые соли, располагаются при температурах 380—530 °С и давлениях 600—1900 бар [Валяшко, 1990].

Большинство силикатных минералов относятся к веществам плохо растворимым или нерастворимым в чистой воде при низких давлениях. Верхняя критическая точка в системе SiO_2 — H_2O имеет температуру 1080 °С и давление 10095 бар [Kennedy et al., 1962]. Прямых оценок положения верхней критической точки для системы альбит— H_2O , являющейся упрощенной моделью системы гранит—вода, в доступной литературе не найдено. Однако можно полагать, что она расположена вблизи 750 °С и при давлениях, несколько превышающих 15000—16000 бар [Кадик и др., 1971; Pailat et al., 1992; Shen, Kerppler, 1997; Stalder et al., 2000; Sowerby, Kerppler, 2002]. Вероятно, в этой же P - T области находится и верхняя критическая точка бинарной системы ортоклаз— H_2O [Кадик и др., 1971]. Оценки положения верхней критической точки для системы диопсид— H_2O показали, что она находится при давлениях, превышающих 60 кбар [Eggler, Rosenhauer, 1978]. Иными словами, для бинарных систем вода—породообразующий силикат параметры верхней критической точки характеризуются крайне высокими давлениями. Из этого следует, что в условиях земной коры расплавы силикатов должны характеризоваться относительно низкими содержаниями воды. Действительно, обобщение результатов исследования расплавных включений в минералах, показывает, что в среднем содержание воды в природных силикатных расплавах не превышает 3 мас. % [Наумов и др., 1996], хотя вариации этого параметра допускают существование как практически безводных расплавов, так и расплавов с очень высокими концентрациями воды (~ 10 мас. %) для диапазона давлений, не превышающего 10 кбар. Экспериментальный анализ растворимости воды в риолитовых и гранитных расплавах при окололиквидусных температурах в диапазоне 2—4 кбар показывает, что она составляет 4—10 мас. % [Baker, Alletti, 2012].

Итак, в отличие от растворов 1-го типа, в водно-силикатных системах существуют две отдельные области газовой-жидких равновесий: верхняя и нижняя. Верхней области будет отвечать кристаллизация из водосодержащих силикатных расплавов. Для бинарных систем выделение водного флюида при кристаллизации расплава с низким содержанием воды будет происходить на солидусе. Нижняя гетерофазовая область, расположенная при температурах ниже точки p , соответствует кристаллизации из водных растворов. Верхняя и нижняя гетерофазовые области разделены третьей, назовем ее переходной, где возможно равновесие между кристаллической и надкритической флюидной фазами. Проекция равновесий, ограничивающих эти области, для систем SiO_2 —вода, альбит—вода и гранит—вода, показаны на рис. 2, а, б. Если флюидная фаза возникла в верхней гетерофазовой области и была в равновесии с кристаллами и силикатным расплавом, то ее состав будет варьировать в ограниченном диапазоне, который можно качественно оценить по рис. 2, в, з.

Для простоты будем рассматривать бинарную систему в диапазоне низких и умеренных давлений, полагая, что силикат конгруэнтно плавится и растворяется в водных растворах. Рассмотрим изменения составов расплава и водного флюида для двух случаев: дегазирующего (см. рис. 2, в) и ненасыщенного водой (см. рис. 2, з) расплавов.

В первом случае (см. рис. 2, в) система исходно содержит фазы силикатного расплава m_0 и водного флюида l_0 . При изобарическом снижении температуры от T_1 к T_2 в надсолидусной области будет происходить обеднение расплава водой и водного флюида — силикатом. Во втором (см. рис. 2, з) — будет происходить кристаллизация силиката из недосыщенного водой расплава, что приведет к увеличению концентрации воды в расплаве и росту давления от p_0 до p_1 при снижении температуры. В бинарной системе кристаллизация из водонасыщенного расплава возможна только на поверхности солидуса из расплава m_i в присутствии флюида l_i . Ее геометрия такова, что отделяющийся в обоих случаях водный флюид l_i обладает наиболее низкой концентрацией силиката (X_{l_i}). Изменения состава флюида и расплава при кристаллизации силиката будут одинаковыми, как для исходно насыщенного, так и для

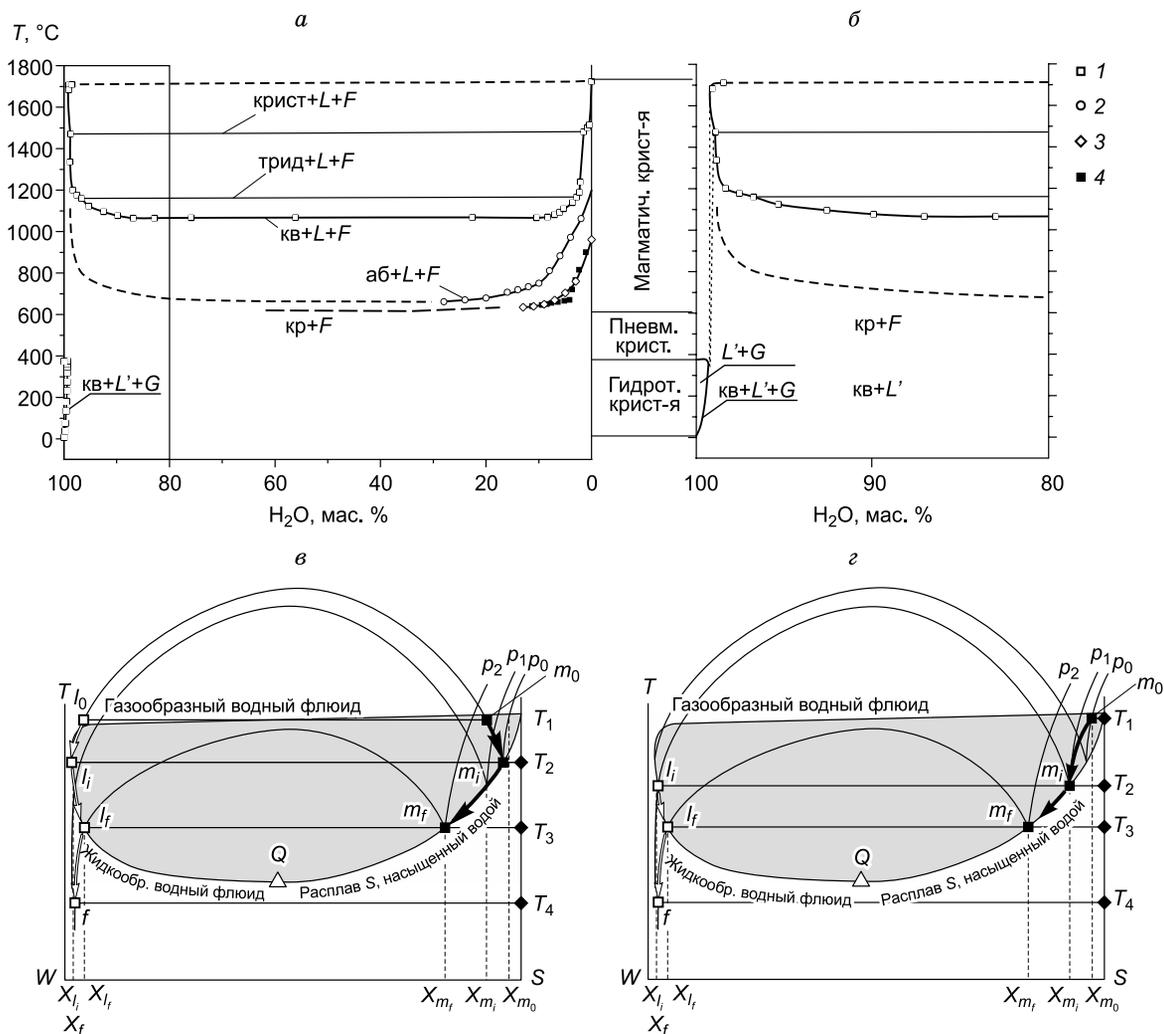


Рис. 2. *T-X* проекции поверхностей кристаллизации в водно-силикатных системах (*а, б*) и принципиальная схема эволюции составов силикатного расплава и водного флюида в процессах магматической кристаллизации при декомпрессионной дегазации (*в*) и кристаллизационной дифференциации (*з*):

1 — система SiO₂—H₂O [Kennedy et al., 1962]; 2 — альбит—вода [Кадик и др., 1971]; 3 — гаплогранит—вода [Holtz et al., 2001]; 4 — гранит—вода [Кадик и др., 1971], пунктирные линии — предполагаемое продолжение равновесий. На рис. 2, *а, б* выносками показаны равновесия на поверхности кристаллизации, без выносок — равновесия в двухфазовых полях; крист — кристобалит, трид — тридимит, кв — кварц, аб — альбит, кр — кристаллы, W — вода; S — силикат; на рис. 2, *в, з* — залитый ромб — состав кристаллической фазы, черный квадрат — состав расплава, белый квадрат — состав водного флюида; серым цветом показана проекция водонасыщенного солидуса, Q — проекция верхней критической точки. Тонкими линиями показаны изобарические сечения верхней гетерогенной области для низких и умеренных давлений. Белые стрелки — эволюция состава флюида, черные — эволюция состава расплава. Остальные обозн. указаны в тексте.

недосыщенного расплава. По мере снижения температуры расплав будет обогащаться водой от точки m_i к точке m_f , а флюид — силикатным компонентом от точки l_i к точке l_f . Это будет происходить до тех пор, пока при температуре T_3 в точке m_f не израсходуется весь расплав, и в равновесии с кристаллической фазой останется водный флюид l_f обогащенный силикатным компонентом (X_{lf}). При дальнейшем снижении температуры фигуративная точка системы покидает верхнюю гетерофазовую область и попадает в переходную.

Характер равновесий в этой области будет определяться особенностями растворимости силиката в воде. Данных, позволяющих приблизительно оценить растворимости силикатов при разных температурах и давлениях в чистой воде, для рассматриваемых параметров в литературе крайне мало. Наиболее полная картина имеется только для кремнезема, минералы которого обладают наиболее высокой среди породообразующих минералов растворимостью в воде. Начиная с 1 кбар, его растворимость растет с

увеличением температуры [Kennedy et al., 1962]. Примем, что аналогичные зависимости будут характерны и для других породообразующих минералов пегматитов и гранитов. На рис. 2, б пунктирными линиями показаны изобары растворимости кремнезема для 2 и 5 кбар. Видно, что при температурах, характерных для солидуса гранитов, величины растворимости не превышают 1 мас. %. Из этого следует, что в переходной области флюидная фаза будет иметь существенно водный состав, а снижение температуры от T_3 до T_4 приведет к кристаллизации силиката и обеднению им флюида от X_f до X_f' (см. рис. 2, в, з).

Еще одной важной особенностью бинарных водно-силикатных систем является наличие области метастабильного расслаивания при температурах, близких к нижней критической точке в области насыщенных растворов (см. рис. 1, в, з). Это обусловлено тем, что верхний и нижний стабильные отрезки не являются продолжениями одной кривой, соединяющей критические точки чистых компонентов [Равич, 1974].

Бинарные системы могут только в общих чертах описывать процессы, происходящие при кристаллизации природных магм. Последние отличаются сложным и многокомпонентным составом, что резко усложняет топологию фазовых превращений. Однако для их анализа можно воспользоваться принципом непрерывной топологической трансформации, введенным в работах [Валяшко, 1990; Valyashko, 2010].

Рассмотрим результат усложнения бинарной системы с высокими P - T параметрами верхней критической точки Q путем добавления компонента с более высокой, чем у силикатов, летучестью и более низкой температурой плавления. Примерами таких компонентов могут быть Na_2O , H_3BO_3 и NaF . Прежде чем начать рассмотрение влияния добавления перечисленных компонентов на поведение системы $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$, следует отметить, что H_3BO_3 растворяется в воде аналогично солям 1-го типа, в то время как NaF является солью 2-го типа. Добавление Na_2O увеличивает растворимость SiO_2 в воде и приводит к образованию промежуточных соединений: метасиликата, дисиликата и трисиликата Na [Mustart, 1972], являющихся солями 2-го типа. Безводные бинарные системы $\text{SiO}_2\text{—Na}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2\text{—NaF}$ и $\text{SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3$ ** являются эвтектическими и не содержат непрерывных рядов твердых растворов и областей стабильного расслаивания [Mustart, 1972; Dingwell et al., 1996; Lambotte, Chartrand, 2011]. Из этого следует, что добавление каждого из этих компонентов должно привести к снижению температуры солидуса системы $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$, что неизбежно ведет к снижению параметров верхней критической точки Q [Sowerby, Kerpleg, 2002] и ее сближению с нижней критической точкой p .

Опираясь на принцип непрерывной трансформации, рассмотрим, как будет преобразовываться топология фазовой диаграммы при добавлении к бинарной системе 2-го (p - Q) типа третьего компонента. На рис. 3 изображены псевдобинарные разрезы системы ABC , изменяющиеся при добавлении компонента C к бинарной системе AB . Для объяснения трансформации фазовых превращений будут меняться соотношения компонентов B и C от максимального содержания B (сторона AB) до максимального содержания C (сторона AC).

Сторона AB является бинарной системой, аналогичной $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ (см. рис. 3, а). Добавление компонента C приводит к снижению температур водонасыщенного солидуса, который в трехкомпонентной системе является продолжением бинарной эвтектики E_{BC} , вплоть до пересечения им области метастабильного расслаивания N - R , изображенной на разрезе a (см. рис. 3, б). В результате высокотемпературная часть области расслаивания, соответствующая равновесию двух жидкостей, в присутствии пара переходит в стабильное состояние (участок LR , см. рис. 3, б). Низкобарическая часть солидуса $E_{BC}\text{—L}$ соответствует кристаллизации силиката (в рассматриваемом примере — это компонент B) из водонасыщенного расплава, в то время как высокобарическая — между точками L и M , является областью стабильного расслаивания этого расплава на две жидкости в присутствии кристаллической фазы. Поверхность кристаллизации с разрывом и двумя критическими точками трансформируется в непрерывную, характерную для систем 1-го типа. Псевдобинарное сечение, изображенное на разрезе $в$ (см. рис. 3, в), соответствует поведению бинарной системы 1-го типа, осложненной стабильной областью расслаивания, постепенно переходящей в равновесие $L + G$.

Из диаграмм, приведенных на рис. 3, а—в, следуют два важных вывода. Во-первых, при усложнении водно-силикатных систем добавлением третьего компонента становится возможным постепенный переход водонасыщенного расплава в состояние водного раствора силикатов при снижении температуры. Во-вторых, метастабильная область расслаивания, которая присутствует у большинства водно-силикатных, а также у других водно-солевых систем 2-го типа при снижении температуры водонасыщенного солидуса может перейти в стабильное состояние, что приведет к проявлению стабильных равновесий расслаивания в присутствии флюидной и кристаллических фаз.

** О наличии в системе $\text{SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3$ стабильного расслаивания свидетельствуют некоторые экспериментальные работы (см. например [Veksler, 2004]).

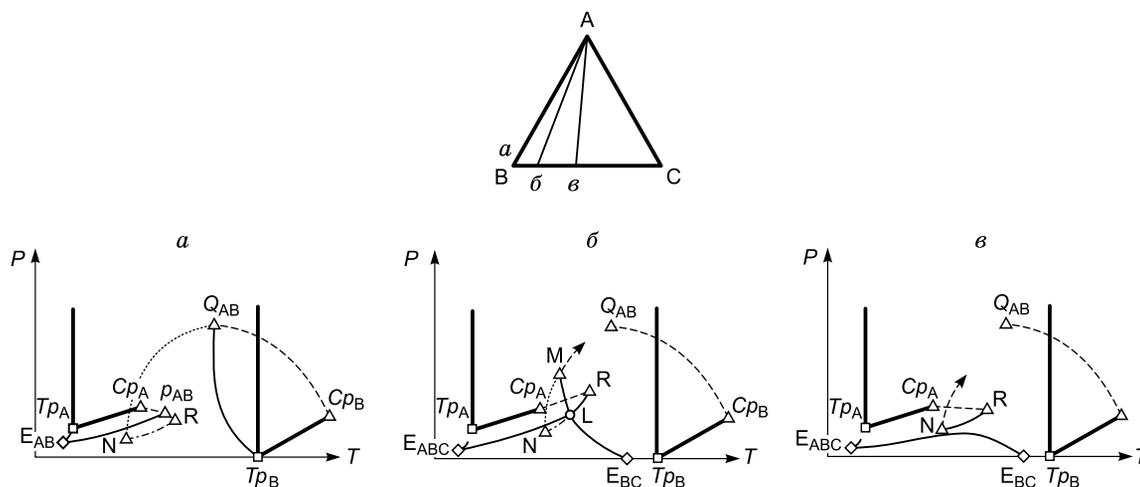


Рис. 3. Схема перехода метастабильного расслаивания в стабильное состояние при усложнении бинарной системы АВ 2-го типа (pQ) добавлением третьего нелетучего компонента С, по [Валяшко, 1990; Валяшко, Урусова, 2010]:

на треугольнике показаны бинарный (a) и псевдобинарные ($b, в$) разрезы для систем с изменяющимся соотношением В/С, $a—в$ — PT -проекции равновесий для соответствующих разрезов. Cp_A и Cp_B — критические точки чистых компонентов А и В, Tp_A и Tp_B — тройные точки чистых компонентов А и В. E_{BC} — бинарная безводная эвтектика. E_{ABC} — трехкомпонентная эвтектика, E_{AB}, p_{AB} и Q_{AB} — эвтектика и критические точки бинарной системы АВ. Точки области расслаивания: N — критическая точка $L1 = L2$ метастабильного и стабильного расслаивания, R — равновесие $G + L1 + L2$ метастабильного и стабильного расслаивания, L — равновесие $L1 + L2$ в присутствии кристаллов В, M — критическая точка $L1 = L2 + S_B$ стабильного расслаивания. Для упрощения схемы равновесия чистого компонента С и линия бинарной эвтектики E_{BC} не показаны. Обозначения линий аналогичны рис. 1.

Содержащие воду гранитные магмы представляют собой многокомпонентные системы, фазовые превращения в которых определяются характером фазовых переходов в составляющих их более простых бинарных (пограничных) системах. В безводных пограничных системах остальные летучие компоненты (CO_2 , соединения фтора, хлора, бора и др.) могут обособляться в виде жидкостей карбонатного, хлоридного [Рябчиков, 1975], фторидного [Когарко, Кригман, 1981] и более сложных составов [Veksler et al., 2002] в результате расслаивания ([Veksler, 2004] и ссылки в ней). Расслаивание на силикатную и солевую жидкости, к которому применим петрологический термин «ликвация», в безводных системах происходит при достаточно высокой температуре и при более низких температурах кристаллизации водонасыщенных гранитных магм может не проявиться [Валяшко, Валяшко, 1972].

При повышении температуры и давления равновесия расслаивания либо заканчиваются критическими явлениями $L1 = L2$, либо переходят в равновесие $L + G$ [Валяшко, 1990]. Из этого следует, что при понижении температуры в процессе кристаллизации, расслаивание может возникнуть двумя способами. Первый заключается в разделении расплава на две жидкости $L1 + L2$. Второй подразумевает возникновение одной из жидкостей путем конденсации из газовой или флюидной фазы, участвующей в гетерогенном равновесии $L + G (F) \rightarrow L1 + L2 + G$.

Итак, анализ фазовых диаграмм систем силикат—вода показывает, что поведение летучих компонентов при эволюции магматических очагов будет определяться явлениями дегазации (разделение гомогенной системы на жидкую и газовую (флюидную) фазы) и расслоения. В бинарных водно-силикатных системах, фазовые преобразования в которых соответствуют рис. 1, $в, з$, дегазация должна происходить дважды. В верхней области газовой-жидких равновесий она заключается в выделении водного флюида из силикатного расплава. В нижней будет происходить вскипание: разделение водного флюида на жидкий раствор силиката и водяной пар.

В многокомпонентных системах помимо воды в качестве летучего компонента присутствует углекислота. Растворимости в гранитном расплаве H_2O и CO_2 различаются на порядки. Растворимость углекислоты в кислых расплавах существенно ниже растворимости воды [Fogel, Rutherford, 1990; Blank et al., 1993; Papale, 1999] и увеличивается с понижением температуры [Fogel, Rutherford, 1990]. Из этого следует, что дегазация расплавов в верхней области газовой-жидких равновесий начинается с выделением H_2O-CO_2 флюида с более высоким содержанием углекислоты, а насыщение водой наблюдается при более низких ее концентрациях, чем в чисто водных системах [Рябчиков, 1975; Tamic et al., 2001]. Это

подтверждается исследованием включений минералообразующих сред в кварце гранитов и пегматитов [Бакуменко и др., 1979; Рейф, 1990; Владимиров и др., 1993].

В силу того, что вода является главным летучим компонентом гранитных магм, еще с начала XX в. петрологи считали, что описанные выше явления дегазации магматического расплава и кипения водного флюида определяют флюидный режим гранито- и пегматитообразования [Niggli, 1920; Vogt, 1930; Ферсман, 1960]. Однако учет влияния флюсующих компонентов [Wyllie, Tuttle, 1961, 1964; Koster van Groos, Wyllie, 1968; Рябчиков, 1975; и др.] и новые данные относительно фазовых превращений в водно-солевых системах [Валяшко, 1990] дают возможность рассуждать об условиях и формах расслаивания в процессах эволюции кислых магм.

Добавление флюсующих компонентов в виде кислот или солей в водно-гранитные системы снижает температуры кристаллизации силикатов из расплава значительно сильнее, чем добавление воды без них. Эксперименты [Таттл, 1961] показали, что при температурах 200—600 °С в минералообразовании принимают участие концентрированные водные растворы силикатов, возникшие при трансформации обогащенных щелочами водонасыщенных силикатных расплавов. Такое поведение объясняется объединением верхней и нижней частей поверхности кристаллизации (см. рис. 3). В результате при определенных составах процесс минералообразования станет подобным водно-солевым системам I-го типа.

Флюсующие компоненты накапливаются в процессе кристаллизации кислых магм и достигают своих максимальных концентраций в остаточных расплавах, дающих начало образованию Li-F гранитов (онгонитов) и гранитных пегматитов. Из этого следует, что при пегматитообразовании следует ожидать проявления всех возможных вариантов усложнения фазовых превращений, определяющих флюидный режим.

Увеличение содержания в водонасыщенных силикатных расплавах галогенов, бора и щелочных металлов при понижении температур силикатного солидуса до уровня 400—500 °С приведет к развитию стабильного расслаивания. Существует мнение, что главную роль в расслаивании силикатных расплавов играют щелочные и щелочноземельные металлы, в то время как роль галогенов и бора является второстепенной [Veksler, 2004]. Эксперименты в водно-гранитных системах с добавлением флюсующих компонентов в виде соединений Li, Na, K, Cl, F [Анфилогов и др., 1972; Глюк, Труфанова, 1977] продемонстрировали сосуществование силикатной и солевой жидкостей в присутствии водного флюида ($L1 + L2 + F$). При добавлении фторидов Li, Na и K расслаивание стабильно усложняется водонасыщенный солидус при 640, 590 и 485—520 °С соответственно и продолжается в надкритическую область до температур, превышающих 850 °С (давление 1 кбар).

В системах силикат—вода с добавлением NaOH расслаивание наступает при концентрациях Na около 2 мас. % [Mustart, 1972; Анфилогов и др., 1972; Труфанова, Глюк, 1977]. В системе гранит—вода при температурах более 545 °С в равновесии расслаивания участвуют водонасыщенный силикатный расплав и жидкий водно-силикатный раствор, характеризующийся мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ в диапазоне 1—2 (см. табл. 2). Благодаря этой особенности состава, раствор получил название водно-силикатной жидкости [Veksler, 2004; Smirnov et al., 2012]. При добавлении LiOH аналогичное равновесие наблюдается при температурах, превышающих 475 °С при давлении 1 кбар [Глюк, Труфанова, 1977].

Возникновение и эволюция водно-силикатных жидкостей является интересной особенностью систем на основе $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$. Если в системах гранит—вода эти жидкости сосуществуют с водонасыщенным силикатным расплавом, то в системе $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ при температурах 200—800 °С они обычно находятся в равновесии с водным флюидом в широком диапазоне давлений (0.5—3.0 кбар) [Ганеев, Румянцев, 1971; Mustart, 1972; Котельникова, Котельников, 2009, 2010, 2011а,б; Smirnov et al., 2012]. По данным В.Г. Томаса с соавторами [Томас и др., 2014], эти жидкости образуются также путем конденсации из водного флюида при температуре 600 °С и давлении 1.5 кбар. Экспериментальные исследования показали, что образование водно-силикатной жидкости зависит в большей степени от валового содержания щелочного металла в системе, в то время как добавление к щелочи фтора, бора или хлора в виде соответствующих соединений не оказывает значимого влияния на этот процесс [Smirnov et al., 2005, 2012; Перетяжко и др., 2010]. Обобщение имеющихся на сегодняшний день результатов экспериментальных исследований позволяет считать, что водно-силикатные жидкости образуются в системах силикат—вода с добавками веществ, водные растворы которых при высоких P - T параметрах обладают повышенными рН (силикаты, бораты, карбонаты, фториды) [Томас и др., 2014]. Продукты отвердевания водно-силикатных жидкостей, полученные в системах на базе $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$, похожи на стекло, но обладают необычными для закаленных расплавов свойствами. Для них характерна способность к регидратации, ионному обмену при комнатной температуре и увеличению объема при нагревании. Все это позволило считать их твердыми силикатными и алюмосиликатными гелями [Smirnov et al., 2005, 2012; Перетяжко и др., 2010; Томас и др., 2014]. При усложнении системы добавлением Al_2O_3 и использованием гранитной шихты эти свойства ослабевают параллельно со снижением содержания воды и увеличением молекулярного отношения $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ (см. табл. 2), и продукты отвердевания по свойствам стано-

вятся промежуточными между твердыми гелями и типичными алюмосиликатными стеклами. Это позволяет предположить, что при эволюции алюмосиликатных кислых расплавов с высокими содержаниями боратов, карбонатов, фторидов и водорастворимых щелочных силикатов водно-силикатные жидкости могут быть продуктом постепенной трансформации силикатного расплава в концентрированный водный раствор силикатов [Томас и др., 2014].

Коллоидная природа продуктов отвердевания водно-силикатных жидкостей, которая является метастабильной по определению, оставляет много вопросов относительно деталей механизма их образования, связи с фазовыми переходами, определяемыми диаграммами, и равновесия с другими продуктами экспериментов. Однако стабильное появление в экспериментах позволяет считать их закономерным продуктом моделируемых процессов и учитывать при рассмотрении эволюции водонасыщенных гранитных и пегматитовых расплавов.

Исследования искусственных флюидных включений в кварце, выращенном из водных растворов в системах $\text{NaF—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$, $\text{NaF—H}_3\text{BO}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ показали, что при температурах 380—400 °С происходит расслаивание субкритических водных растворов $L + G \rightarrow L1 + L2 + G$ с последующим переходом при более высоких температурах в равновесие $L2 + G$ [Котельникова, Котельников, 2009, 2010, 2011а,б; Перетяжко и др., 2010]. Эти наблюдения подразумевают возможность подобного расслаивания при P - T параметрах гидротермальных процессов кристаллизации кварца в пегматитах.

Ранее было показано, что все рассмотренные выше фазовые переходы могут реализоваться в рамках одной и той же системы при изменении соотношения ее компонентов (см. рис. 3). Таким образом, учитывая многокомпонентность систем гранит—вода, обогащенных флюсующими компонентами, можно заключить, что все рассмотренные выше равновесия дегазации, кипения и расслоения могут быть проявлены в них при определенных температурах, давлениях и валовом составе, а максимальное разнообразие таких явлений следует ожидать при образовании миароловых гранитных пегматитов, обогащенных фтором, бором и щелочными металлами.

ЭВОЛЮЦИЯ ФЛЮИДНОГО РЕЖИМА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МАГМЫ МИАРОЛОВЫХ ПЕГМАТИТОВ НА ОСНОВЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СЛОЖНЫХ СИСТЕМ СИЛИКАТ—ВОДА: ГРАНИТНЫЙ И ПЕГМАТИТОВЫЙ СЦЕНАРИИ

Флюидный режим, как и весь процесс кристаллизации, определяется природой магмы и ее составом. Миароловые пегматиты можно условно разделить на тела относительно простого состава и обогащенные В, F и редкими щелочами. Первые часто локализованы в гранитных массивах, образуя шпирь и небольшие жилы. Вторые встречаются как в пределах гранитных массивов, так и образуют самостоятельные интрузивные тела крупного размера и жильные серии в породах метаморфического и осадочного происхождения. Существует мнение об остаточной природе и тесной генетической связи с вмещающими гранитами относительно мелких шпировых и жильных пегматитов простого состава. Относительно генезиса магмы миароловых пегматитов с богатой редкометалльной минерализацией, обогащенных летучими и флюсующими компонентами, мнения расходятся. По отношению к сподуменовым пегматитам и литиеносным пегматитам с турмалиновой минерализацией предполагается как остаточная природа, так и существование самостоятельных пегматитовых магм, происхождение которых может быть связано с процессами метамагматизма [Загорский и др., 1997; Загорский, Перетяжко, 2006; Загорский и др., 2014].

Флюидный режим образования пегматитов простого состава и пегматитовых шпиров, по-видимому, должен описываться в соответствии с бинарными диаграммами водно-солевых систем 2-го типа с разрывом водонасыщенного солидуса на две части.

В соответствии с моделями [Ферсман, 1960; Jahns, Burnham, 1969] (рис. 4) наиболее высокотемпературным является магматический этап, предполагающий, что главные породообразующие минералы кристаллизуются из силикатного расплава [Косухин и др., 1984]. Если магма исходно не насыщена летучими, то наиболее ранние парагенезисы должны образовываться из гомогенного силикатного расплава (рис. 4, точка 1, этап М). Учитывая, что мы рассматриваем эволюцию очага водосодержащей магмы, будем считать, что соотношение H_2O и CO_2 в расплаве таково, что в диапазоне давлений 2—4 кбар выделяющийся из него флюид будет существенно водным. Опираясь на данные [Tamic et al., 2001] для 800 °С, можно оценить, что содержание воды в расплаве при давлениях 2—4 кбар должно превышать 4.0—5.5 мас. % (мольная доля H_2O во флюиде > 60 %).

При сохранении герметичности магматического очага, выделение флюида произойдет, когда температура снизится до водонасыщенного солидуса (см. рис. 4, т. 2, этап М). В многокомпонентных системах этот процесс начнется в ликвидус-солидусном интервале при достижении давления насыщения.

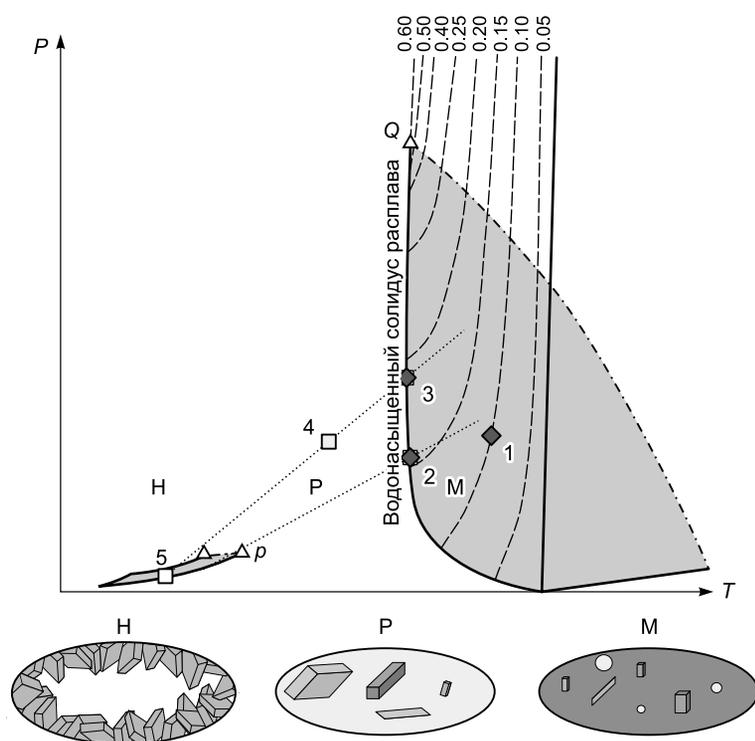


Рис. 4. Принципиальная схема изменения P - T параметров и фазового состава системы при кристаллизации очагов водосодержащей гранитной магмы относительно простого состава: закрашены верхняя и нижняя области газовой-жидких равновесий.

Штриховые линии — положение водонасыщенного солидуса при различных содержаниях воды (мольные доли, по [Hack et al., 2007]). Штрихпунктирная линия — критическая кривая, пунктир — изохоры водной флюидной фазы. Этапы: H — гидротермальный, P — пневматолитовый, M — магматический. Пояснения в тексте.

Причиной дегазации магмы может стать не только насыщение расплава за счет кристаллизации, но и декомпрессия, вызванная вскрытием очага трещинами [Рейф, 1990]. Различное соотношение этих факторов будет определять соотношение

H_2O и CO_2 во флюидной фазе, а также ее плотность. При декомпрессионной дегазации все парагенезисы образуются в гетерогенной среде, состоящей из силикатного расплава и существенно водного флюида.

В силу сокращения объема, занимаемого расплавом по мере кристаллизации, и увеличения парциального давления воды, снижение температуры будет сопровождаться увеличением давления (см. рис. 4 т. 2 и 3, этап M). Как уже ранее говорилось, концентрация силикатных компонентов во флюидной фазе должна быть относительно низкой (см. рис. 2), поэтому кристаллизация будет происходить из силикатного расплава. Однако флюидная фаза может быть распределена вдоль поверхности растущих кристаллов или даже формировать каналы из слипшихся пузырьков и служить средой для транспорта вещества, что, в свою очередь, способствует увеличению размеров кристаллических индивидов [Jahns, Burnham, 1969]. В этой ситуации первой израсходуется фаза силикатного расплава, что приведет к завершению магматической кристаллизации в точке 3 (см. рис. 4). Дальнейшее снижение температуры сместит фигуративную точку системы в переходную область, находящуюся между критическими точками p и Q . Отсутствие или небольшие концентрации в пегматитовой магме флюсующих компонентов будут определять относительно высокие температуры завершения магматической кристаллизации пегматитов простого состава. По-видимому, они не будут значительно отличаться от температур водонасыщенного солидуса гаплогранитных систем [Косухин и др., 1984].

После завершения кристаллизации силикатного расплава, в оставшейся надкритической флюидной фазе будут растворены соединения кремнезема и тех летучих и флюсующих компонентов, которые не вошли в состав породообразующих минералов. К ним в первую очередь будут относиться хлор, бор и в меньшей степени фтор. Однако для процесса образования пегматитов простого состава их роль в изменении набора фазовых превращений предполагается незначительной. Независимо от состава флюида, при P - T параметрах завершения магматической кристаллизации флюид будет находиться в надкритическом состоянии. Будем считать, что концентрации минерализаторов невысоки и как следствие растворимость силикатов во флюиде мало отличается от таковой для чистой воды. Низкие концентрации приведут к снижению скорости образования новых порций породообразующих силикатов и кварца, но будут способствовать дальнейшему укрупнению уже образованных кристаллов в пегматите. Этот этап получил название пневматолитового (см. рис. 4, т. 4, этап P). Минералы пневматолитового этапа образуются в гомогенной существенно водной среде. Снижение температуры сопровождается снижением давления по изохорам, соответствующим плотностям флюидной фазы этого этапа.

Дальнейшее снижение температуры и давления приведет к вскипанию водного раствора и отделению от него паровой фазы. P - T параметры этого процесса будут определяться набором солевых компонентов флюида и концентрацией труднорастворимых газов (CO_2 , N_2 , CH_4 и т.п.) в нем. Если флюид содержит незначительные количества этих компонентов, то вскипание станет возможным при достиже-

нии температуры, соответствующей нижней критической точке p системы силикат—вода. Этот этап принято называть гидротермальным (см. рис. 4, т. 5, этап Н). Кристаллизация и перекристаллизация минералов происходит либо в гомогенном жидком водном растворе, либо в гетерогенной газовой-жидкой смеси.

Приведенный выше анализ показывает, что при образовании пегматитов простого состава магматическая кристаллизация резко отделена от кристаллизации из водных растворов (над- и субкритических). Эта схема соответствует становлению большинства очагов водонасыщенных гранитных магм, не отличающихся повышенными концентрациями воды и флюсующих компонентов. Флюидный режим таких очагов определяется, вероятно, преимущественно дегазацией. Здесь следует обратить внимание на то, что насыщение расплава может произойти за счет поступления в кристаллизирующийся очаг так называемых трансмагматических флюидов. Поведение летучих компонентов, после насыщения расплава в этом случае будет аналогично процессу дегазации магмы. Образование внутригранитных пегматитов в таких очагах является следствием герметизации фрагментов магматической камеры, содержащих свободный водный флюид [Перетяжко, 2010; Смирнов и др., 2014].

Кристаллизация очагов кислой магмы, содержащей большое количество воды, фтора и бора, не может быть рассмотрена в рамках приведенной выше модели. Введение в систему в дополнение к воде флюсующих элементов резко усложняет фазовую диаграмму, снижая температуры солидуса и P - T параметры верхней критической точки [Коваленко, 1979; Manning, 1981; Dingwell et al., 1996; Sowerby, Kerpler, 2002]. На рис. 5 изображены варианты топологии фазовых диаграмм, в рамках которых можно описать кристаллизацию таких магм.

Соединения фтора и бора, участвующие в природных процессах, как правило, имеют более низкие, чем у породобразующих силикатов и кремнезема, температуры плавления или разложения, что и приводит к снижению температур высокотемпературной части водонасыщенного солидуса, вплоть до ее объединения с нижней (см. рис. 5, а). Согласно представлениям [Valyashko, 2010], критические явления остаются возможными для узкого диапазона составов в присутствии кристаллической фазы. Но в то же время становится возможной постепенная трансформация водонасыщенного силикатного расплава в водный раствор силикатов с высокой концентрацией последних. Такая кристаллизация иллюстрируется серой стрелкой 1 на рис. 5, а.

Высокое содержание SiO_2 или щелочных силикатов в водном растворе ведет к образованию высокотемпературных водно-силикатных жидкостей, для которых предполагается коллоидное строение [Ганеев, Румянцев, 1991; Smirnov et al., 2005, 2012; Томас и др., 2014]. По своим свойствам эти жидкости занимают промежуточное положение между силикатными расплавами и гидрогелями кремнезема и силикатов [Томас и др., 2014]. Это позволяет предположить, что водно-силикатные жидкости могут быть промежуточным продуктом при постепенной трансформации силикатного расплава в водный раствор.

Постепенная трансформация силикатного расплава в водный раствор предполагает, что при определенных составах магм не соблюдается деление процесса на три этапа: магматический, пневматолитовый и гидротермальный. Пневматолитовый этап исключается, а магматическая кристаллизация постепенно трансформируется в гидротермальную. На всем протяжении кристаллизации в системе присутствуют силикатная жидкость и водный раствор. Кристаллизация возможна как в надкритической флюидной фазе, так и в водно-силикатной жидкости. Ранее Д. Лондоном [2005, 2009] отмечалось, что кремнистые гели не могут способствовать образованию силикатных минералов, так как весь кремнезем связан в каркас геля и не может диффундировать к центрам роста. Нашими экспериментами было однозначно установлено, что в водно-силикатных жидкостях возможна кристаллизация как при высоких (кварц и полевые шпаты), так и при низких (кварц, виллиомит) температурах [Smirnov et al., 2005, 2012; Томас и др., 2014]. Участие гелей в процессах пегматитообразования остается дискуссионным вопросом. По наличию вторичных включений установлено, что гели кремнезема действительно присутствовали при образовании минералов пегматитов острова Борнхольм (Дания) [Thomas, Davidson, 2012].

Экстремальное накопление летучих и флюсующих компонентов происходит при образовании пегматитовых расплавов в очагах материнской магмы либо за счет кристаллизационной дифференциации, либо в ходе метамагматических процессов [Загорский и др., 1999; Загорский, Перетяжко, 2006; Абрамов, 2004]. Кристаллизация таких расплавов может осложняться расслаиванием (см. рис. 5, б, в), которое обусловлено продолжением стабильных равновесий из соответствующих бинарных силикатно-солевых и водно-солевых систем и переходом метастабильных равновесий в стабильное состояние. Наличие в водно-фторидных и водно-боратных системах таких областей подтверждено экспериментальными работами [Равич, Валяшко, 1965; Урсова, Валяшко, 1993]. В зависимости от характера изменения температуры и давления, будет происходить либо расслаивание силикатного расплава, либо водно-флюидной фазы. На рис. 5, б показана топология системы, где расслаивание становится возможным в процессе кристаллизации на водонасыщенном солидусе (1) или вне его (2 и 3). При этом будет происходить либо расслоение расплава на две жидкости (2), либо флюида с образованием двух жидкостей в

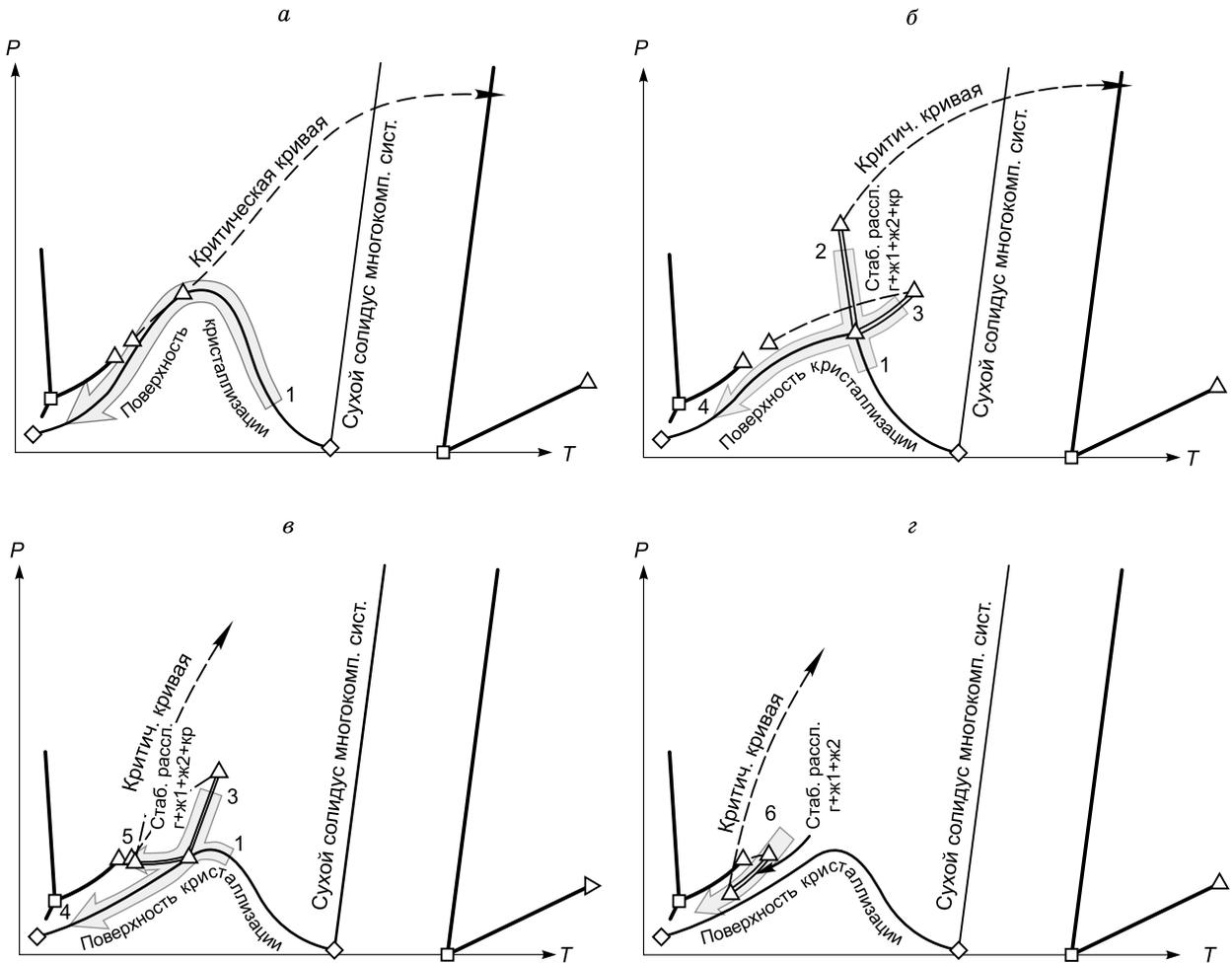


Рис. 5. Схема фазовых переходов в многокомпонентной водно-гранитной системе с флюющими компонентами:

а — объединение верхней и нижней частей водонасыщенного солидуса в результате чего при снижении температуры магматический расплав постепенно трансформируется в концентрированный водный раствор силикатов; *б, в* — водонасыщенный солидус, осложненный явлениями расслаивания, переходящими при повышении температуры и давления в равновесие $L + G$; *г* — система, в которой равновесия расслаивания возникают в надсолидусных условиях при низких температурах (недосыщенность одним или несколькими компонентами). Жирные линии — равновесия $L + G$ и $L + S$ воды и силиката. Двойные линии — равновесия расслаивания. Штриховые линии — критические кривые. Треугольники — критические точки системы, аналогичные рис. 3; ромбы — точки эвтектик; квадраты — тройные точки чистых компонентов. Широкие серые стрелки показывают возможные пути кристаллизации водно-гранитной или пегматитовой магмы и ее производных. Положение точек и линий фазовых равновесий в соответствии с [Валяшко, Валяшко, 1972; Валяшко, 1990; Valyashko, 2010].

равновесии с паром (3). При понижении температуры эти равновесия могут трансформироваться в солидусные (4). Система с топологией, изображенной на рис. 5, *в* также предполагает, что расслоение может возникнуть в процессе кристаллизации в присутствии газа (1) или же появление паровой фазы будет связано с проявлением расслаивания (3). Такие равновесия с понижением температуры перейдут либо в кристаллизацию из жидкости в присутствии пара (4), либо превратятся в равновесие двух водных жидкостей, участвующих в кристаллизации (5). Топология системы на рис. 5, *г* иллюстрирует низкотемпературное расслаивание в области параметров гидротермальных процессов, являющееся результатом перехода метастабильных равновесий расслаивания в стабильное состояние (6) как было показано на рис. 3, *в*.

Обособление водно-солевых или водно-силикатных жидкостей в этих процессах усложнит характер перераспределения вещества между сосуществующими фазами. Учитывая, что парагенезисы, которые можно связать с кристаллизацией этих жидкостей, развиты в миароловых пегматитах спорадически и иногда отсутствуют, следует предположить, что либо сами жидкости, либо продукты их отвердевания

с понижением температуры становятся нестабильными и вступают в реакцию с остаточными водными растворами, преобразуя их состав [Smirnov et al., 2012].

Высокие концентрации углекислоты в водонасыщенных расплавах при накоплении щелочей способствуют возникновению водно-силикатных жидкостей и расслоению с образованием карбонатных рассолов в равновесии с силикатными расплавами даже при низких концентрациях фтора, бора и редких щелочей в расплаве [Thomas et al., 2011].

Приведенные варианты поведения летучих и флюсующих компонентов при остывании очагов обогащенной ими гранитной или пегматитовой магмы существенно отличаются от кристаллизации гранитных магм более простого состава. Это заставляет выделить два сценария развития их очагов: гранитный, отвечающий поведению простой по составу системы, и пегматитовый, отвечающий развитию очагов, обогащенных флюсующими компонентами.

Усложнения схем фазовых превращений, характерные для пегматитового сценария, объясняют гетерогенность очагов кислых магм, обогащенных фтором, бором и щелочными металлами. Она проявляется в значительных геохимических различиях (концентрации воды, фтора и редких металлов (Li, Be, Rb, Cs, Ta, Nb, Sn, W, Mo)) между различными участками застывших очагов, фазами внедрения дайковых поясов или жильных пегматитовых серий [Загорский, Перетяжко, 2006; Соколова и др., 2011]. Развитие процессов расслоения как в магматической, так и в гидротермальной области *P-T* параметров объясняет резкую разницу между металлоносностью разных жильных и метасоматических комплексов, связанных с одними и теми же интрузивами и отличающихся по положению относительно них и времени образования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процесс образования миароловых пегматитов является природной моделью эволюции гранитных магм, обогащенных летучими и флюсующими компонентами. Флюидный режим водно-гранитных систем простого состава, не обогащенных флюсующими компонентами, определяется либо дегазацией магмы, либо привнесом летучих потоками трансмагматических флюидов. Эти процессы приводят к обособлению H_2O-CO_2 флюида с низкими концентрациями растворенных силикатов. При кристаллизации таких магм минералообразование магматического этапа резко разграничено в *P-T* пространстве и, возможно, во времени от кристаллизации из водных или смешанных углекислотно-водных над- и субкритических растворов.

Усложнение состава гранитных магм за счет увеличения концентраций фтора, бора и щелочных металлов приводит к усложнению флюидного режима явлениями постепенной трансформации магматических расплавов в водные растворы и расслоением. Постепенная трансформация может приводить к появлению в качестве промежуточных или конечных продуктов водно-силикатных жидкостей — силикатных и кремнистых гелей. Вероятность возникновения таких сред при кристаллизации очагов водонасыщенной кислой магмы повышается при увеличении валового содержания щелочных металлов [Smirnov et al., 2005, 2012]. Высокие концентрации фтора или щелочных карбонатов способствуют развитию явлений расслаивания магматического расплава с образованием водно-солевых жидкостей. В области параметров, близких к критической точке воды, в таких системах становится возможным расслаивание и гидротермальных водных растворов, с образованием высококонцентрированных и разбавленных водных жидкостей в присутствии кристаллов и пара. Таким образом, становление очагов водонасыщенной гранитной и пегматитовой магмы, обогащенной фтором, бором и щелочными металлами, предполагает формирование гетерогенной минералообразующей системы, в которой средой кристаллизации на высокотемпературных этапах является магматический расплав, а при снижении температуры в этом качестве одновременно могут выступать водный флюид, водно-силикатная и водно-солевая жидкость. Процесс гидротермальной кристаллизации также может происходить в гетерогенной среде, которая состоит из водных растворов различной концентрации и пара или водно-углекислотного газа.

Различные виды флюидного режима при становлении очагов гранитных магм, насыщенных летучими компонентами, будут определять разнообразие постмагматических образований, сопровождающих гранитные массивы. Для очагов простого состава главными факторами, влияющими на характер постмагматических изменений, будут снижение температуры, давления и сопровождающие их изменения кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств магматогенных водных растворов. К факторам, определяющим характер и распределение постмагматической минерализации редкометалльно-гранитных и пегматитовых очагов, обогащенных фтором и бором, дополнительно будут относиться составы и агрегатное состояние фаз в гетерогенных минералообразующих средах.

Автор благодарен коллегам из Томска, Иркутска, Москвы, Санкт-Петербурга (Россия), Хобарта (Австралия) и Потсдама (Германия), без которых данное обобщение не могло бы быть сделано. Особую благодарность автор выражает рецензентам: д.х.н. Л.И. Исаенко (ИГМ СО РАН, Новосибирск) и д.г.-м.н.

И.С. Перетяжко (ИГХ СО РАН, Иркутск), чьи замечания и предложения позволили существенно улучшить рукопись статьи.

Работа выполнена в соответствии с планом НИР ИГМ СО РАН, Программ повышения конкурентоспособности Томского и Новосибирского государственных университетов, интеграционного проекта № 123 Президиума СО РАН, а также РФФИ (грант 05-13-00471).

ЛИТЕРАТУРА

Абрамов С.С. Образование высокофтористых магм путем фильтрации флюида через кислые магмы: петрологические и геохимические свидетельства метамагматизма // *Петрология*, 2004, т. 12, № 1, с. 22—45.

Анфилогов В.Н., Абрамов В.А., Коваленко В.И., Федорова В.Я. Фазовые отношения в агпаитовой области системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при давлении 1000 кг/см² // *Докл. АН СССР*, 1972, т. 204, № 4, с. 944—947.

Анфилогов В.Н., Глюк Д.С., Труфанова Л.Г. Фазовые отношения при взаимодействии гранита с фторидом натрия при давлении паров H_2O 1000 кг/см² // *Геохимия*, 1973, № 1, с. 44—47.

Бакуменко И.Т., Коноваленко С.И. Особенности формирования миароловых пегматитов и их положение среди гранитных пегматитов / Под ред. Н.В. Соболева, И.Т. Бакуменко // *Термобарогеохимические исследования процессов минералообразования*. Новосибирск, Наука, 1988, с. 123—135.

Бакуменко И.Т., Косухин О.Н., Павлишин В.И., Чупин В.П. О магматическом этапе формирования камерных пегматитов Воьлини // *Докл. АН СССР*, 1979, т. 248, № 5, с. 1194—1197.

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

Валяшко В.М., Валяшко М.Г. О возможности обособления водной фазы от силикатного расплава в свете анализа равновесий в системах из компонентов разной летучести / Ред. А.И. Тугаринов // *Очерки современной геохимии и аналитической химии*. М., Наука, 1972, с. 142—151.

Владимиров А.Г., Чупин В.П., Крук Н.Н., Аверкин Ю.А. Динамика кристаллизации многофазных лейкогранитных массивов и проблема остаточных очагов литий-фтористых магм // *ДАН*, 1993, т. 328, № 1, с. 81—83.

Ганеев И.Г., Румянцев В.Н. О природе расслоения в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaOH}$ при повышенных давлениях и температурах // *Неорганические материалы*, 1971, т. 7, № 12, с. 2191—2194.

Глюк Д.С., Труфанова Л.Г. Плавление в системе гранит— H_2O с добавками HF, HCl, фторидов, хлоридов и гидроокислов лития, натрия и калия при давлении 1000 кг/см² // *Геохимия*, 1977, № 7, с. 1003—1011.

Загорский В.Е. Минералогия миарол в пегматитах Малханского месторождения турмалина в Забайкалье: полевые шпаты жилы Соседка // *Геология и геофизика*, 2012, т. 53 (6), с. 683—697.

Загорский В.Е. Пегматитовое тело Соседка Малханского месторождения цветного турмалина в Забайкалье: состав, внутреннее строение, петрогенезис // *Петрология*, 2015, т. 23, № 1, с. 75—100.

Загорский В.Е., Перетяжко И.С. Типы и средний состав миароловых пегматитов Малханского хребта // *Геология и геофизика*, 1992 (1), с. 87—97.

Загорский В.Е., Перетяжко И.С. Малханская гранитно-пегматитовая система // *ДАН*, 2006, т. 406, № 4, с. 511—515.

Загорский В.Е., Макагон В.М., Шмакин Б.М., Макрыгина В.А., Кузнецова Л.Г. Редкометалльные пегматиты. Гранитные пегматиты, т. 2. Новосибирск, Наука, 1997, 285 с.

Загорский В.Е., Перетяжко И.С., Шмакин Б.М. Миароловые пегматиты. Гранитные пегматиты, т. 3. Новосибирск, Наука, 1999, 448 с.

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 постколлизийных сдвигово-раздвиговых деформаций континентальной литосферы // *Геология и геофизика*, 2014, т. 55 (2), с. 303—322.

Кадик А.А., Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И. Вода в магматических расплавах. М., Наука, 1971, 265 с.

Коваленко Н.И. Экспериментальное исследование образования редкометалльных литий-фтористых гранитов. М., Наука, 1979, 151 с.

Коваленко В.И., Царева Г.М., Наумов В.Б., Хервиг Р., Ньюман С. Магма пегматитов минералообразующих сред // *Петрология*, 1996, т. 4, № 3, с. 295—309.

Когарко Л.Н., Кригман Л.Д. Фтор в силикатных расплавах и магмах. М., Наука, 1981, 125 с.

Косухин О.Н., Бакуменко И.Т., Чупин В.П. Магматический этап формирования гранитных пегматитов, Новосибирск, Наука, 1984, 136 с.

Котельникова З.А., Котельников А.Р. Расслоение жидкости в присутствии пара в синтетических флюидных включениях, синтезированных из растворов Na_2CO_3 // ДАН, 2009, т. 429, № 5, с. 652—654.

Котельникова З.А., Котельников А.Р. Экспериментальное изучение гетерогенных флюидных равновесий в системах силикат—соль—вода // Геология рудных месторождений, 2010, т. 52, № 2, с. 171—185.

Котельникова З.А., Котельников А.Р. Необычные фазовые превращения в синтетических NaF-содержащих флюидных включениях в кварце // ДАН, 2011а, т. 439, № 1, с. 99—101.

Котельникова З.А., Котельников А.Р. Фазовое состояние NaF-содержащего флюида при 700 °С и $P = 1, 2$ и 3 кбар по данным изучения синтетических флюидных включений в кварце // Геология и геофизика, 2011б, т. 52 (11), с. 1665—1676.

Наумов В.Б., Коваленко В.И., Иваницкий О.М. Концентрация летучих компонентов (H_2O , Cl, S, CO_2) в магматических расплавах по данным изучения включений в минералах // ДАН, 1996, т. 347, № 3, с. 391—393.

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. Условия образования минерализованных полостей (миарол) в гранитных пегматитах и гранитах // Петрология, 2010, т. 18, № 2, с. 195—222.

Перетяжко И.С., Прокофьев В.Ю., Загорский В.Е., Смирнов С.З. Борные кислоты в процессах пегматитового и гидротермального минералообразования: петрологические следствия открытия сассолина (H_3BO_3) во флюидных включениях // Петрология, 2000, т. 8, № 3, с. 241—266.

Перетяжко И.С., Смирнов С.З., Котельников А.Р., Котельникова З.А. Экспериментальное изучение системы H_3BO_3 —NaF— SiO_2 — H_2O при 350—800 °С и 1—2 кбар методом синтетических флюидных включений // Геология и геофизика, 2010, т. 51 (4), с. 450—472.

Равич М.И. Водно-солевые системы при повышенных температурах. М., Наука, 1974, 151 с.

Равич М.И., Валяшко В.М. Растворимость фторида натрия при повышенных температурах // Журнал неорганической химии, 1965, т. 10, № 1, с. 204—208.

Рейф Ф.Г. Рудообразующий потенциал гранитов и условия его реализации. М., Наука, 1990, 181 с.

Рябчиков И.Д. Термодинамика флюидной фазы гранитоидных магм. М., Наука, 1975, 232 с.

Смирнов С.З., Перетяжко И.С., Загорский В.Е., Михайлов М.Ю. Включения необычных позднемагматических расплавов в кварце пегматитовой жилы Октябрьская (Малханское поле, Центральное Забайкалье) // ДАН, 2003, т. 392, № 2, с. 239—243.

Смирнов С.З., Томас В.Г., Соколова Е.Н., Куприянов И.Н. Экспериментальное исследование герметичности включений водосодержащих силикатных расплавов при внешнем давлении D_2O при 650 °С и 3 кбар // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (5), с. 690—703.

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) // ДАН, 2014, т. 456, № 1, с. 95—100.

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.

Таттл О.Ф. Остаточные растворы, образуемые кристаллизующейся водно-гранитной жидкостью // Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд. М., Изд-во АН СССР, 1961, т. 1, с. 647—653.

Томас В.Г., Смирнов С.З., Козьменко О.А., Дребушак 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.

Урусова М.А., Валяшко В.М. Фазовые равновесия в гидротермальных системах, содержащих бораты натрия и калия // Журнал неорганической химии, 1993, т. 38, № 4, с. 714—716.

Ферсман А.Е. Пегматиты. М., Изд-во АН СССР, 1960, 742 с.

Audetat A., Pettke T. The magmatic-hydrothermal evolution of two barren granites: A melt and fluid inclusion study of the Rito del Medio and Canada Pinabete plutons in northern New Mexico (USA) // *Geochem. Cosmochem. Acta*, 2003, v. 67, № 1, p. 97—121.

Baker D.R., Alletti M. Fluid saturation and volatile partitioning between melts and hydrous fluids in crustal magmatic systems: The contribution of experimental measurements and solubility models // *Earth-Science Rev.*, 2012, v. 114, № 3—4, p. 298—324.

Blank J.G., Stolper E.M., Carroll M.R. Solubilities of carbon dioxide and water in rhyolitic melt at 850 °С and 750 bars // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1993, v. 119, № 1—2, p. 27—36.

- Bowen N.L.** Evolution of igneous rocks. Princeton: Princeton University Press, 1928, 334 p.
- Dingwell D.B., Pichavant M., Holtz F.** Experimental studies of boron in granitic melts / Eds. E.S. Grew, L.M. Annowitz // Boron: mineralogy, petrology and geochemistry, Washington, DC, Mineralogical Society of America, 1996, v. 33, p. 331—385.
- Eggler D.H., Rosenhauer M.** Carbon dioxide in silicate melts. II. Solubilities of CO₂ and H₂O in CaMgSi₂O₆ (diopside) liquids and vapors at pressures to 40 kb // Amer. J. Sci., 1978, v. 278, p. 64—94.
- Fogel R.A., Rutherford M.J.** The solubility of carbon dioxide in rhyolitic melts — a quantitative FTIR study // Amer. Miner., 1990, v. 75, № 11—12, p. 1311—1326.
- Hack A.C., Hermann J., Mavrogenes J.A.** Mineral solubility and hydrous melting relations in the deep earth: Analysis of some binary A—H₂O system pressure-temperature-composition topologies // Amer. J. Sci., 2007, v. 307, № 5, p. 833—855.
- Holtz F., Behrens H., Dingwell D.B., Johannes W.** H₂O solubility in haplogranitic melts: Compositional, pressure and temperature dependence // Amer. Miner., 1995, v. 80, p. 94—108.
- Jahns R.H.** The genesis of pegmatites. I. Occurrence and origin of giant crystals // Amer. Miner., 1953, v. 38, p. 563—598.
- Jahns R.H., Burnham C.W.** Experimental studies of pegmatite genesis. I. A model for derivation and crystallization of granitic pegmatites // Econ. Geol., 1969, v. 64, p. 843—864.
- Kennedy G.C., Wasserburg G.J., Heard H.C., Newton R.C.** The upper three-phase region in the system SiO₂—H₂O // Amer. J. Sci., 1962, v. 260, p. 501—521.
- Koster van Groos A.F., Wyllie P.J.** Melting relationships in the system NaAlSi₃O₈—NaF—H₂O to 4 kilobars pressure // J. Geol., 1968, v. 76, № 1, p. 50—70.
- Lambotte G., Chartrand P.** Thermodynamic optimization of the (Na₂O—SiO₂—NaF—SiF₄) reciprocal system using the modified quasichemical model in the quadruplet approximation // J. Chem. Thermodyn., 2011, v. 43, № 11, p. 1678—1699.
- London D.** Granitic pegmatites: an assessment of current concepts and directions for the future // Lithos, 2005, v. 80, p. 281—303.
- London D.** The origin of primary textures in granitic pegmatites // Canad. Miner., 2009, v. 47, № 4, p. 697—724.
- Manning D.A.C.** The effect of fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz—Ab—Or with excess water at 1 kb // Contr. Miner. Petrol., 1981, v. 76, p. 206—215.
- Mustart D.A.** Phase relations in the peralkaline portion of the system Na₂O—Al₂O₃—SiO₂—H₂O. PhD. Stanford, California, USA, Stanford University, 1972, 187 p.
- Niggli P.** Die leichtflüchtigen Bestandteile im Magma // Preisschr. Jablonow. Ges., 1920, 47, p. 165—230.
- Pailat O., Elphick S.C., Brown W.L.** The solubility of water in NaAlSi₃O₈ melts: a re-examination of Ab—H₂O phase relationships and critical behaviour at high pressures // Contr. Miner. Petrol., 1992, v. 112, p. 490—500.
- Papale P.** Modeling of the solubility of a two-component H₂O + CO₂ fluid in silicate liquids // Amer. Miner., 1999, v. 84, № 4, p. 477—492.
- Peretyazhko I.S., Zagorsky V.Y., Smirnov S.Z., Mikhailov M.Y.** Conditions of pocket formation in the Oktyabrskaya tourmaline-rich gem pegmatite (the Malkhan field, Central Transbaikalia, Russia) // Chem. Geol., 2004, v. 210, № 1—4, p. 91—111.
- Sazontova N.A., Konovalenko S.I., Smirnov S.Z.** Magmatic crystallization of the two-feldspar-quartz complex of Leskhozovskaya pegmatite (South-Eastern Pamir): Melt and fluid inclusion study // Acta Mineralogica-Petrographica. Abstract series, 2003, v. 2, p. 169—170.
- Shen A.H., Keppler H.** Direct observation of complete miscibility in the albite—H₂O system // Nature, 1997, v. 385, p. 710—712.
- Smirnov S.Z., Thomas V.G., Demin S.P., Drebushchak V.A.** Experimental study of boron solubility and speciation in the Na₂O—B₂O₃—SiO₂—H₂O system // Chem. Geol., 2005, v. 223, № 1—3, p. 16—34.
- Smirnov S.Z., Thomas V.G., Kamenetsky V.S., Kozmenko O.A., Large R.R.** Hydrosilicate liquids in the system Na₂O—SiO₂—H₂O 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.
- Sowerby J.R., Keppler H.** The effect of fluorine, boron and excess sodium on the critical curve in the albite—H₂O system // Contr. Miner. Petrol., 2002, v. 143, № 1, p. 32—37.
- Stalder R., Ulmer P., Thompson A.B., Gunter D.** Experimental approach to constrain second critical endpoint in fluid/silicate systems: Near solidus fluids and melts in the system albite—H₂O // Amer. Miner., 2000, v. 85, p. 68—77.

- Tamic N., Behrens H., Holtz F.** The solubility of H₂O and CO₂ in rhyolitic melts in equilibrium with a mixed CO₂—H₂O fluid phase // *Chem. Geol.*, 2001, v. 174, p. 333—347.
- Thomas R.** Determination of water contents of granite melt inclusions by confocal laser Raman microprobe spectroscopy // *Amer. Miner.*, 2000, v. 85, p. 868—872.
- Thomas R., Klemm W.** Microthermometric study of silicate melt inclusions in Variscan granites from SE Germany: Volatile contents and entrapment conditions // *J. Petrol.*, 1997, v. 38, № 12, p. 1753—1765.
- Thomas R., Davidson P.** Evidence of a water-rich silica gel state during the formation of a simple pegmatite // *Miner. Mag.*, 2012, v. 76, № 7, p. 2785—2801.
- Thomas R., Webster J.D., Heinrich W.** Melt inclusions in pegmatite quartz: complete miscibility between silicate melts and hydrous fluid at low pressure // *Contr. Miner. Petrol.*, 2000, v. 139, p. 394—401.
- Thomas R., Forster H.J., Heinrich W.** The behaviour of boron in a peraluminous granite-pegmatite system and associated hydrothermal solutions: a melt and fluid-inclusion study // *Contrib. Miner. Petrol.*, 2003, v. 144, № 4, p. 457—472.
- Thomas R., Kamenetsky V.S., Davidson P.** Laser Raman spectroscopic measurements of water in unexposed glass inclusions // *Amer. Miner.*, 2006, v. 91, p. 467—470.
- Thomas R., Davidson P., Schmidt C.** Extreme alkali bicarbonate- and carbonate-rich fluid inclusions in granite pegmatite from the Precambrian Ronne granite, Bornholm Island, Denmark // *Contr. Miner. Petrol.*, 2011, v. 161, p. 315—329.
- Thomas R., Davidson P., Beurlen H.** The competing models for the origin and internal structure of granitic pegmatites in the light of melt and fluid inclusion research // *Miner. Petrol.*, 2012, v. 106, p. 57—73.
- Valyashko V.M.** Heterogeneous fluids in supercritical binary and ternary water-salt systems // *Fluid Phase Equilibria*, 2010, v. 290, p. 80—87.
- Veksler I.V.** Liquid immiscibility and its role at the magmatic-hydrothermal transition: a summary of experimental studies // *Chem. Geol.*, 2004, v. 210, p. 7—31.
- Veksler I.V., Thomas R., Schmidt C.** Experimental evidence of three coexisting immiscible fluids in synthetic granite pegmatite // *Amer. Miner.*, 2002, v. 87, p. 775—779.
- Vogt J.H.L.** The physical chemistry of magmatic differentiation of igneous rocks. 1930, 242 p.
- Wyllie P.J., Tuttle O.F.** Experimental investigation of silicate systems containing two volatile components. Part I. Geometrical considerations // *Amer. J. Sci.*, 1960, v. 258, p. 498—517.
- Wyllie P.J., Tuttle O.F.** Experimental investigation of silicate systems containing two volatile components. Part II Effects of NH₃ and HF, in addition to H₂O on melting temperatures of albite and granite // *Amer. J. Sci.*, 1961, v. 259, p. 128—143.
- Wyllie P.J., Tuttle O.F.** Experimental investigation of silicate systems containing two volatile components. Part II Effects of SO₃, P₂O₅, HCl and Li₂O, in addition to H₂O on melting temperatures of albite and granite // *Amer. J. Sci.*, 1964, v. 262, p. 930—939.
- Zajacz Z., Halter W.E., Pettke T., Guillong M.** Determination of fluid/melt partition coefficients by LA-ICPMS analysis of co-existing fluid and silicate melt inclusions: Controls on element partitioning // *Geochem. Cosmochem. Acta*, 2008, v. 72, p. 2169—2197.

*Рекомендована к печати 3 апреля 2015 г.
Н.В. Соболевым*

*Поступила в редакцию
16 февраля 2015 г.*