

ПЕТРОЛОГИЯ, ГЕОХИМИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ

УДК 550.8.014

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ
 $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—NaF—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ ПРИ 350—800 °С И 1—2 кбар
МЕТОДОМ СИНТЕТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

И.С. Перетяжко, С.З. Смирнов*, А.Р. Котельников**, З.А. Котельникова***

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а, Россия

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

*** Институт экспериментальной минералогии РАН, 132432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

**** Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, 119017, Москва, Старомонетный пер., 35, Россия*

Методом синтетических флюидных включений изучены особенности фазового состояния флюида в системе $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—NaF—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ при 350—800 °С и 1—2 кбар. Увеличение растворимости кварца, высокая взаимная растворимость H_3BO_3 и NaF в водном флюиде при повышенных температурах связана с образованием комплексных соединений, в состав которых входят B, F, Si, Na. При 800 °С и 2 кбар в дисперсном состоянии находятся как жидкообразные, так и газообразные несмешиваемые фазы: вязкая силикатно-водно-солевая жидкость и три водных флюида с разным содержанием B и F. В КР-спектрах водных растворов и вязкой жидкости кроме пика $[\text{B}(\text{OH})_3]_0$ появляются пики комплексов $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$, полиборатов ($[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$, $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$) и/или фторборатов ($[\text{B}_3\text{F}_6\text{O}_3]^{3-}$, $[\text{BF}_2(\text{OH})_2]^-$, $[\text{BF}_3(\text{OH})]^-$, $[\text{BF}_4]^-$). Повышенная вязкость незамерзающей жидкости связывается с полимеризацией комплексов полиборатов и фторзамещенных полиборатов с участием Si и Na. Растворы во флюидных включениях относятся к *P-Q* типу, осложненному метастабильной или стабильной областью расслаивания. Метастабильные флюидные равновесия переходят в стабильные за счет образования новых комплексных соединений при 800 °С и 2 кбар в результате взаимодействия кварца с борофторсодержащим флюидом.

При высоких концентрациях F и B в природных флюидах вероятно образование комплексов, содержащих B, F, Si, щелочные элементы, а также силикатно-водно-солевых дисперсных фаз, которые могут концентрировать многие элементы, в том числе рудные. Их преобразование при охлаждении в стеклоподобные массы или вязкие жидкости (гели, студни) и последующая раскристаллизация в интервале относительно низких температур (300—400 °С) приведет к выделению флюида, обогащенного этими элементами.

H_3BO_3 , NaF, флюидные включения, раствор *P-Q* типа.

EXPERIMENTAL STUDY OF THE SYSTEM $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—NaF—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ AT 350—800°C AND 1—2 kbar
BY THE METHOD OF SYNTHETIC FLUID INCLUSIONS

I.S. Peretyazhko, S.Z. Smirnov, A.R. Kotel'nikov, and Z.A. Kotel'nikova

The phase state of fluid in the system $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—NaF—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ was studied at 350—800 °С and 1—2 kbar by the method of synthetic fluid inclusions. The increase in the solubility of quartz and the high reciprocal solubility of H_3BO_3 and NaF in water fluid at high temperatures are due to the formation of complexes containing B, F, Si, and Na. At 800°C and 2 kbar, both liquid and gas immiscible phases (viscous silicate-water-salt liquid and three water fluids with different contents of B and F) are dispersed within each other. The Raman spectra of aqueous solutions and viscous liquid show not only a peak of $[\text{B}(\text{OH})_3]_0$ but also peaks of complexes $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$, polyborates $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$, and $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$, and/or fluorborates $[\text{B}_3\text{F}_6\text{O}_3]^{3-}$, $[\text{BF}_2(\text{OH})_2]^-$, $[\text{BF}_3(\text{OH})]^-$, and $[\text{BF}_4]^-$. The high viscosity of nonfreezing liquid is due to the polymerization of complexes of polyborates and fluorine-substituted polyborates containing Si and Na. Solutions in fluid inclusions belong to *P-Q* type complicated by a metastable or stable immiscibility region. Metastable fluid equilibria transform into stable ones owing to the formation of new complexes at 800 °С and 2 kbar as a result of the interaction of quartz with B-F-containing fluid.

At high concentrations of F and B in natural fluids, complexes containing B, F, Si, and alkaline metals and silicate-water-salt dispersed phases might be produced and concentrate many elements, including ore-forming ones. Their transformation into vitreous masses or viscous liquids (gels, jellies) during cooling and the subsequent crystallization at low temperatures (300—400 °С) should lead to the release of fluid enriched in these elements.

H_3BO_3 , NaF, fluid inclusions, *P-Q* type solution

ВВЕДЕНИЕ

Процессы кристаллизации магматических, вулканических и гидротермальных пород нередко проходят при участии расплавов и флюидов, обогащенных фтором и бором. Наиболее высокие концентрации этих элементов присутствуют в минералообразующих средах при образовании редкометалльных гранитов, гранитных пегматитов, некоторых вулканогенных кислых и щелочных пород, грейзенов, топазитов, боросиликатных скарнов, метасоматитов. Влияние фтора и бора на свойства силикатных расплавов экспериментально изучено достаточно полно. В гранитном расплаве с высокими концентрациями этих элементов значительно снижаются температуры ликвидуса и солидуса, уменьшается вязкость, повышается растворимость H_2O , меняются поля устойчивости минералов [Когарко, Кригман, 1981; Pichavant, 1981, 1983, 1987; Manning, Pichavant, 1983; Dingwell et al., 1992; Holtz et al., 1993; London, 1999]. Геохимии фтора в связи с проблемой изучения генезиса разных типов пород и месторождений посвящены многочисленные работы, в то время как бор принимается во внимание только при наличии борной минерализации, представленной главным образом турмалином, намного реже — другими борсодержащими минералами. Судя по экспериментальным данным, присутствие турмалина с одной стороны и топаза, флюорита, богатых фтором слюд — с другой, свидетельствует о высоких концентрациях B_2O_3 (1.5—2 мас.%) и F (1—3 мас.%) в исходных кислых силикатных расплавах [London, 1999; Граменицкий и др., 2005]. Стекла расплавных включений из порфирировых вкрапленников кварца в гранитах и риолитах содержат до 5—6 мас.% F [Dolejš, Baker, 2004]. Установлено, что позднемагматический этап формирования миароловых пегматитов с турмалиновой минерализацией проходил при участии борно-кислых флюидов и силикатных расплавов, содержащих до 7 мас.% B_2O_3 и 1.9—2.7 мас.% F [Смирнов и др., 2003; Peretyazhko et al., 2004; Thomas et al., 2006]. В пегматитах Рудных Гор обнаружены включения силикатного расплава, содержащего 3.4—4.1 мас.% B_2O_3 и 2.5—5.8 мас.% F [Thomas, 2003]. В составе гомогенных стекол расплавных включений из редкометалльных гранитов Орловки присутствует 0.89—1.45 мас.% B_2O_3 и 0.43—1.65 мас.% F [Баданина и др., 2003]. Наличие высоких концентраций фтора и бора в природных расплавах предполагает, что сингенетичные им магматические флюиды с учетом коэффициентов распределения между расплавом и флюидом содержат значительное количество этих элементов или их производных в виде комплексных соединений. Существование природных флюидов с содержанием фтора 1—2 мас.% предполагается рядом исследователей [Fabre et al., 2001; Аксюк, 2002]. Борно-кислые растворы с концентрациями до 27 мас.% H_3BO_3 обнаружены во включениях, содержащих дочерние кристаллы сассолина, в минералах миароловых пегматитов многих регионов мира [Перетяжко и др., 2000]. Из вышесказанного следует, что в магматических, вулканических и гидротермальных процессах могут участвовать как расплавы, так и флюиды, значительно обогащенные фтором и бором.

Изучение особенностей поведения флюидов с высокими концентрациями F и B в процессах природного минералообразования требует знания свойств простейших систем с участием этих элементов. Ранее для этой цели исследовались системы $NaF-SiO_2-H_2O$ [Котельникова, Котельников, 2002, 2004, 2007, 2008] и $Na_2O-B_2O_3-SiO_2-H_2O$ [Smirnov et al., 2005]. Водосиликатные системы, содержащие одновременно B и F, при повышенных температурах и давлениях не изучались. В таких системах возможно образование анионов сильных кислот $[BF_4]^-$ и $[SiF_6]^{2-}$ а также комплексных соединений бора и фтора, что может привести к принципиально иным свойствам, отличным от таковых для более простых систем типа $H_3BO_3-SiO_2-H_2O$ и $NaF-SiO_2-H_2O$. В настоящей работе рассмотрены результаты экспериментального изучения фазового состояния флюида в системе $H_3BO_3-NaF-SiO_2-H_2O$ при температурах 350—800 °C и давлениях 1 и 2 кбар методом синтетических флюидных включений. Такие включения являются своеобразными пробоотборниками, в которых консервируются флюидные фазы, присутствующие при *P-T* параметрах опытов.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходные материалы. В качестве матрицы для синтеза флюидных включений (ФВ) использовались кристаллы природного кварца (отбраковка пьезокварца, месторождение на р. Алдан). Из наиболее чистых и прозрачных областей кристаллов выпиливали блоки размером $2 \times 3 \times 10$ мм. Для получения сети трещин подготовленные образцы подвергали термоудару: нагревали до 300—320 °C и немедленно сбрасывали в дистиллированную воду. Далее образцы сушили 8—10 ч при 800 °C и затем прокаливали в течение 1 ч при 1100 °C. Блоки кварца помещали в платиновую ампулу вместе с аморфным кремнеземом и флюидообразующей смесью. Последняя представляла собой раствор с заданной концентрацией компонентов или навески рассчитанных количеств воды, просушенной соли NaF и кристаллической ортоборной кислоты H_3BO_3 .

Аппаратура и условия опытов. Ампулу заваривали, взвешивали и помещали в реактор гидротермальной установки высокого давления или в автоклав. Опыты проводили при температурах 350—800 °C и давлениях 1 и 2 кбар (табл. 1). Большинство опытов выполнено на гидротермальной установке экзо-

Таблица 1. Условия проведения экспериментов по синтезу флюидных включений в кварце

| № опыта | Масса блока кварца, мг | Масса аморф. SiO ₂ , мг | H ₃ BO ₃ , мг | H ₂ O, мкл | NaF, мг | NaF, 0.5M, мкл | NaF, мас.% | H ₃ BO ₃ , мас.% | NaF, мас.% | H ₃ BO ₃ /NaF (мол. отн.) | Масса навески, мг | Масса флюида, мг | Объем ампулы, мкл | Объем навески, мкл | Объем флюида при усл. опыта, мкл |
|---|------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|---------|----------------|------------|--|------------|---|-------------------|------------------|-------------------|--------------------|----------------------------------|
| <i>T</i> = 350 °C; <i>P</i> _{fl} = 1 кбар, 48 сут | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5412 | 288 | 72 | — | — | — | 310 | — | — | 2.11 | — | 360 | 313 | 630 | 136 | 397 |
| 5416 | 179 | 45 | 10 | 76 | — | 143 | 4.31 | 2.27 | 1.29 | 2.27 | 224 | 231 | 500 | 85 | 296 |
| <i>T</i> = 450 °C; <i>P</i> _{fl} = 1 кбар, 46 сут | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5620 | 149 | 50 | 50 | 140 | 10 | — | 25.0 | 3.40 | 5.00 | 3.40 | 199 | 200 | 510 | 75 | 328 |
| 5621 | 142 | 47 | 16 | — | — | 116 | 11.94 | 4.45 | 1.82 | 4.45 | 189 | 134 | 360 | 71 | 220 |
| 5622 | 130 | 43 | 21 | 142 | 9 | — | 12.21 | 1.59 | 5.23 | 1.59 | 173 | 172 | 430 | 65 | 282 |
| <i>T</i> = 700 °C; <i>P</i> _{fl} = 2 кбар, 21 сут | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5653 | 168 | 59 | 18 | — | — | 130 | 11.94 | 4.45 | 1.82 | 4.45 | 227 | 150 | 460 | 86 | 319 |
| 5606 | 120 | 30 | 8.5 | 58 | 3.5 | — | 12.14 | 1.65 | 5.00 | 1.65 | 150 | 70 | 250 | 57 | 149 |
| 5613 | 196 | 65 | 42 | 118 | 9 | — | 24.85 | 3.17 | 5.33 | 3.17 | 261 | 169 | 530 | 98 | 360 |
| 5617 | 122 | 40 | 18 | 46 | 7 | — | 25.35 | 1.75 | 9.86 | 1.75 | 162 | 71 | 250 | 61 | 151 |
| <i>T</i> = 800 °C; <i>P</i> _{fl} = 2 кбар, 14—23 сут | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5410 | 118 | 35 | 3.5 | 26 | — | 115 | 2.43 | 1.03 | 1.60 | 1.03 | 153 | 146 | 530 | 58 | 356 |
| 5409 | 138 | 40 | 6.5 | 49 | — | 90 | 4.50 | 2.33 | 1.31 | 2.33 | 178 | 146 | 540 | 67 | 356 |
| 5407 | 204 | 60 | 13 | 93 | — | 46 | 8.55 | 9.07 | 0.64 | 9.07 | 264 | 153 | 600 | 100 | 373 |
| 5636 | 579 | 193 | 100 | 280 | 20 | — | 25 | 3.40 | 5 | 3.40 | 772 | 400 | 1530 | 291 | 976 |
| 5637 | 422 | 142 | 105 | 273 | 42 | — | 25 | 1.70 | 10 | 1.70 | 564 | 420 | 1530 | 213 | 1024 |
| 5411 | 143 | 45 | 18 | 131 | — | — | 12.08 | — | — | — | 188 | 149 | 560 | 71 | 363 |

Примечание. H₃BO₃/NaF (мол. отн.) — молярное отношения компонентов, *P*_{fl} — давление флюида. Масса навески — это масса кварцевого столбика и аморфного кремнезема. Для расчета объемов плотность навески принималась равной 2.65 г/см³ (плотность кварца), а плотность флюида рассчитывалась, исходя из его массы при данных *P**T*-условиях по свойствам чистой воды.

клавного типа. Точность измерения и регулировки давления ± 50 бар. Температурный режим в них поддерживался с точностью ± 5 °С. Ввод в режим занимал 1.5—2 ч, закалка до 250—300 °С — 5—8 мин. Часть опытов при 350 °С проводили в титановых автоклавах. Давление задавалось по коэффициенту заполнения ампул водой, температура поддерживалась с точностью ± 5 °С, длительность опытов составляла от 14 до 48 сут. В условиях опытов объем флюида превышал в 4—5 раз объем навески кварца.

В процессе опыта трещины частично залечивались с образованием ФВ, отражающих фазовый и химический составы флюидной среды при заданных параметрах. Кроме того, в течение опыта, как правило, происходила перекристаллизация поверхностной части блока кварца, в результате чего на ней появлялись зоны растворения и наросты. Синтетические ФВ располагались как по залеченным трещинам, так и в наростной части или вдоль ее границы с зоной регенерации исходного блока кварца. Включения размером от первых единиц до нескольких десятков микрон имели форму различной степени совершенства (уплощенные, удлинённые, изометричные, в виде полностью или частично развитого негативного кристалла), некоторые — сложную морфологию с ответвлениями и пережимами.

Термометрия включений. Микротермометрические свойства содержимого ФВ определены на криокамере конструкции В.А. Симонова [Симонов, 1993] по изменению ЭДС хромель-копелевой термопары с точностью ± 0.01 мВ, термокриокамере Linkam THMSG-600 и термокамере Linkam-TS1500, откалиброванным по эталонным ФВ и температурам плавления солей $K_2Cr_2O_7$, NaCl. Ошибка измерения составляет ± 0.1 — 0.2 °С для отрицательных температур: ± 1 °С до 400 °С, ± 3 °С до 800 °С.

Рамановская спектроскопия. Спектры комбинационного рассеяния света жидких и кристаллических фаз изучались при комнатной температуре в диапазоне частот 200—1200 cm^{-1} на многоканальном КР-спектрометре X-Y Dylor OMARS69. Использовалось излучение Ar лазера с длиной волны 514 нм и выходной мощностью ~ 1 Вт. Регистрация спектра проводилась с помощью CCD детектора, охлаждаемого по принципу Пельтье. Диаметр области возбуждения ~ 2 мкм при глубине 10—20 мкм.

ОПИСАНИЕ ВКЛЮЧЕНИЙ, ДАННЫЕ ТЕРМОКРИОМЕТРИИ

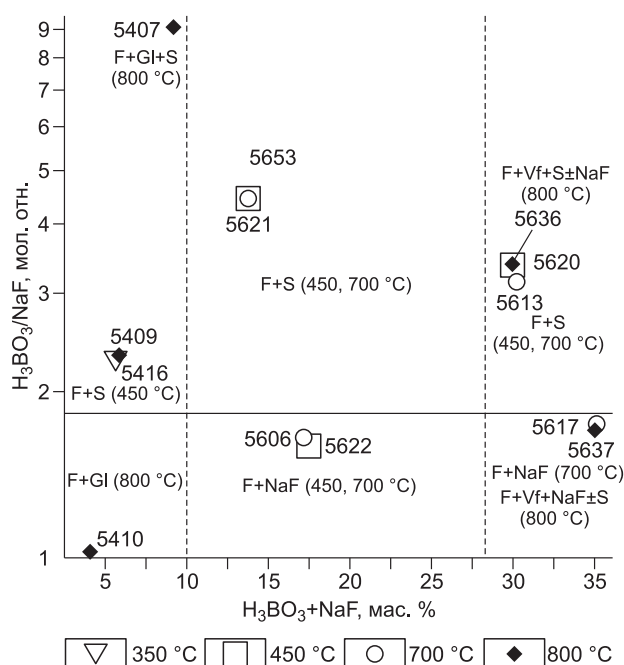
Данные термометрии, фазовый состав и описание включений приведены в табл. 2 и показаны на рис. 1.

Опыты при 350, 450 °С (1 кбар) и 700 °С (2 кбар). Во всех образцах из опытов при 350, 450, 700 °С в залеченных трещинах и наростном слое кварца толщиной 1—2 мм содержатся ФВ размером 5—60 мкм, в единичных случаях до 150—200 мкм (рис. 2, фото 1—3). При комнатной температуре в большинстве ФВ присутствует только жидкая фаза и газовый пузырь. В образцах кварца из опытов 5617 и 5622 (см. табл. 1) с мольным отношением H_3BO_3/NaF в исходных растворах 1.6—1.8 встречаются также ФВ, содержащие жидкость, газ, изотропный кристалл отчетливой или искаженной кубической формы (см. рис. 2, фото 3). Кристалл не растворяется при нагревании, а в некоторых случаях заметно дорастание его граней с ростом температуры до 350—380 °С. Такое поведение кристаллической фазы характерно для водно-солевых систем *P-Q* типа [Равич, 1974; Валяшко, 1990]. Кристалл не имеет линий в диапазоне частот 200—1200 cm^{-1} КР-спектров, что свойственно ионным соединениям. Перечисленные выше особенности кристаллической фазы позволяют считать ее виллиомитом (NaF).

Оттаивание замороженных растворов ФВ начинается в интервале от -17 до -7.6 °С. Наиболее высокую температуру имеют ФВ из опыта 5412 без H_3BO_3 в исходном растворе. Быстрое охлаждение ФВ в кварце из опытов 5621, 5620, 5653, 5613 (см. табл. 1) с мольным отношением H_3BO_3/NaF в ис-

Рис. 1. Фазовый состав флюидных фаз во включениях в зависимости от мольного отношения H_3BO_3/NaF и суммы H_3BO_3, NaF в исходных растворах опытов.

Сплошной линией разделены области существования дочерних кристаллических фаз сассолина и виллиомита (NaF). Штриховыми линиями ограничены области, в которых при 800 °С и 2 кбар образуется стеклоподобная фаза, стекло (Gl) или вязкая жидкость (Vf).



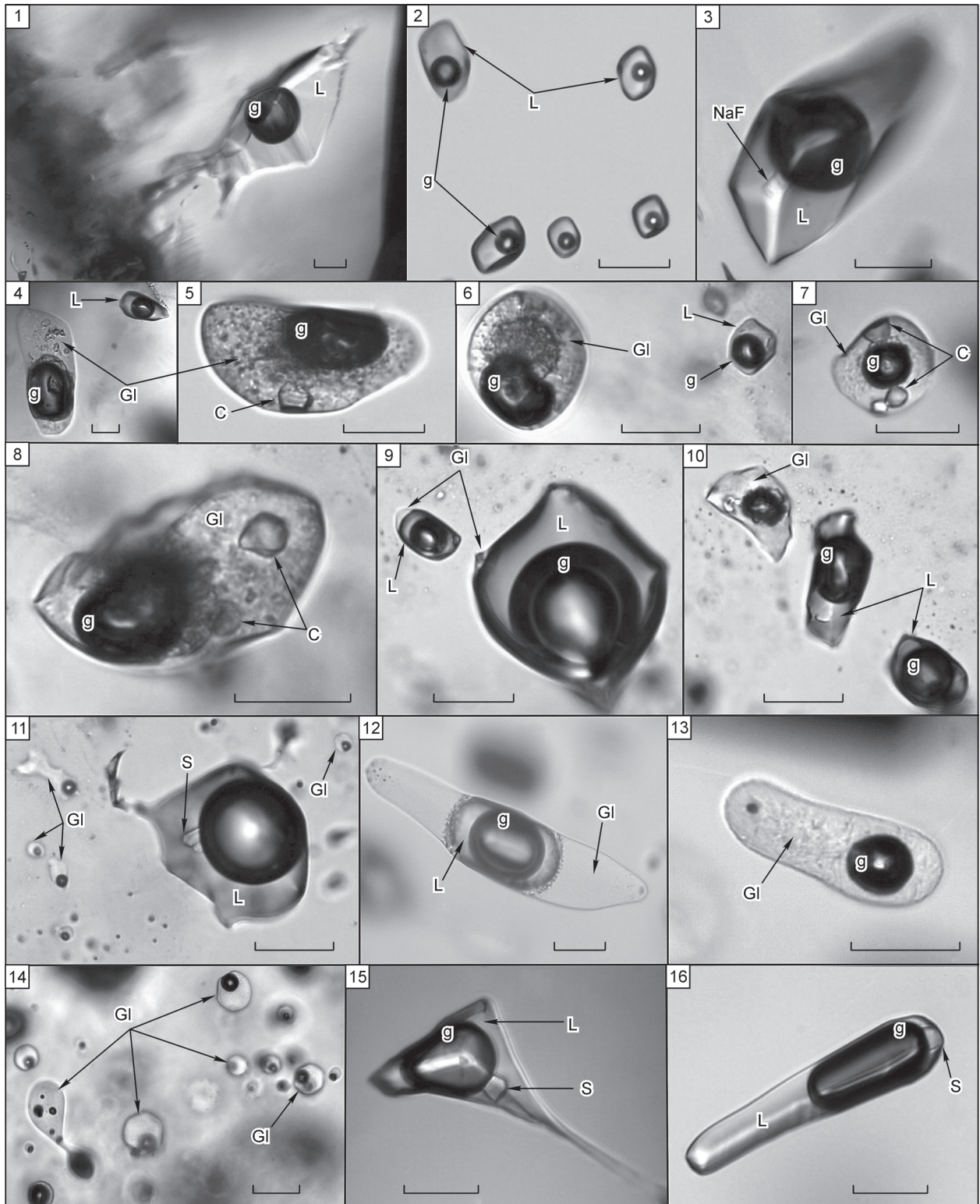


Рис. 2. Флюидные включения разных типов в кварце:

1 — опыт 5416; 2 — 5613; 3 — 5617; 4—8 — 5410; 9,10 — 5409; 11—14 — 5407; 15,16 — 5411. ФВ на фото 9 и 12 образованы в результате гетерогенного захвата флюидных фаз. Длина масштабной линейки 20 мкм.

Усл. обозначения (здесь и далее на рис. 3—6): L — водный раствор, g — газовый или усадочный пузырь, NaF — виллимит, S — сассолин, C — недиагностированные кристаллические фазы, Gl — стекло, Vf — вязкая незамерзающая жидкость.

ходных растворах от 3.17 до 4.45 приводит к появлению на поверхности газового пузыря анизотропных кристаллов с сильным дупреломлением. Оптические свойства и КР-спектры этих кристаллов соответствуют сассолину (H_3BO_3) [Смирнов и др., 2000]. Растворение сассолина проходит в интервале от $-3.5 \dots -2.9$ °C (опыт 5416) до $17-35$ °C (опыты 5621, 5620, 5653, 5613). Судя по свойствам системы $\text{H}_3\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O}$ и этим температурам [Перетяжко и др., 2000], концентрация борной кислоты в растворах ФВ составляет 2.5—6.5 мас.%, что в 2—4 раза меньше, чем в исходных (см. табл. 2). Увеличение суммарного содержания H_3BO_3 и NaF в исходных растворах от 2.1 до 35.2 мас.% приводит к снижению температуры плавления льда от $-2.1 \dots -1.9$ °C до $-8.3 \dots -5.7$ °C. Все ФВ гомогенизируются в жидкую фазу при $314-420$ °C.

В некоторых ФВ из обр. 5617 с минимальными температурами плавления льда ($-8.3 \dots -7.8$ °C) с течением времени менялись термометрические свойства и фазовый состав. Одно из таких ФВ через 14 мес. после проведения опыта содержало жидкость и газ (гомогенизация в жидкую фазу наступала при $356-360$ °C). В процессе медленного протаивания замороженного раствора от -53 до -47 °C появлялась хлопьевидная изотропная фаза. Повышение температуры до -40 °C приводило к увеличению ее объема, а затем к уменьшению и полному растворению в интервале от -22 до -24 °C. Выше 85 °C раствор во включении заметно темнел. Еще через 7 мес. в нем появился кристалл NaF, а температура гомогенизации снизилась на $20-25$ °C до $330-332$ °C. После этого при охлаждении хлопьевидная фаза возникала редко и в более узком интервале отрицательных температур, а на стенках ФВ выпадали мелкие изотропные кристаллы, которые полностью растворялись при T до 48 °C. Раствор во включении темнел при температуре выше 160 °C, а в интервале $220-240$ °C кристалл NaF был почти неразличим (показатели преломления фаз близки). В ходе дальнейшего нагрева кристалл вновь становился видимым. В большинстве других двухфазовых ФВ из этого образца заметных изменений термометрических свойств и фазового состава со временем не происходило. Перечисленные выше наблюдения свидетельствуют, что флюиды в ФВ из опыта 5617 долгое время (многие месяцы, возможно, годы) находятся в метастабильном состоянии.

Опыты при 800 °C, 2 кбар (0.6—1.6 мас.% NaF, 2.4—8.6 мас.% H_3BO_3). Включения, полученные в этих условиях, разнообразны по фазовому составу и свойствам. В опыте 5411 без добавления сассолина. Температура плавления льда ($-1.2 \dots -0.9$ °C) приближается к эвтектической температуре (-0.76 °C) для системы $\text{H}_3\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O}$ [Справочник..., 1961], а растворение сассолина происходит в интервале $43-69$ °C, что соответствует концентрации $9-14$ мас.% H_3BO_3 (т.е. близкой к исходной в опыте, см. табл. 1).

Добавление в систему небольшого количества NaF (0.64—1.6 мас.%) при концентрации $\text{H}_3\text{BO}_3 < 8.55$ мас.% приводит к резким изменениям фазового состава ФВ (см. рис. 1, табл. 2). Здесь кроме двухфазовых ФВ (жидкость + газ) присутствуют трех- и многофазовые ФВ с жидкостью, газовым пузырем, сассолином и стеклом (или стеклоподобной фазой). В течение 2—4 лет после проведения опытов стекло изменялось (мутнело, становилось неоднородным), а в ряде случаев появлялись изотропные и анизотропные кристаллы (см. рис. 2, фото 5, 7, 8). Большинство ФВ образовалось в результате захвата гомогенного флюида. Значительно реже встречаются комбинированные ФВ, в которых захватывались две флюидные фазы. Для таких ФВ характерны разные объемные соотношения газа, жидкости и стекла (см. рис. 2, фото 9, 12). В двухфазовых ФВ лед плавится при температуре от -0.9 до -2.2 °C, а в комбинированных ФВ — при более низких температурах ($-5.8 \dots -2.0$ °C). Сассолин появляется после быстрого охлаждения ФВ или существует в ФВ при комнатных температурах (в опытах 5409 и 5407, где исходная концентрация $\text{H}_3\text{BO}_3 > 4.5$ мас.%). Содержание H_3BO_3 в растворах таких ФВ, рассчитанное на систему $\text{H}_3\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O}$ по температуре растворения сассолина, близка к таковой для начальных условий опытов (см. табл. 1).

Наибольшее количество ФВ со стеклом встречаются в образце кварца из опыта 5407. Натски стекла также присутствуют на поверхности этого образца. Нагрев ФВ (см. рис. 2, фото 12, 13) до $288-300$ °C приводил к потемнению стекла вокруг газового пузыря или жидкости из-за выделения большого количества мелких пузырьков. Выделение пузырьков прекращалось около 376 °C. Гомогенизация флюидного обособления проходила в жидкую фазу при $390-396$ °C. Стекло вновь становилось прозрачным и восстанавливало свой первоначальный объем после снижения температуры до комнатной. Процесс преобразования стекла полностью воспроизводился при повторном нагреве ФВ. Данные наблюдения показали, что соотношение выделившегося и поглощенного флюида из стекла в ходе нагрева и охлаждения ФВ оставалось постоянным. Такое поведение не характерно для алюмосиликатных стекол в обычных расплавных включениях. Дальнейший нагрев от 400 до 570 °C приводил к небольшому сокращению размера пузырька гомогенного флюида. В течение часовой выдержки при 570 °C из стеклоподобной фазы продолжалось выделение редких пузырьков. Большинство из них сливались с более крупным гомогенным обособлением флюида. Повышение температуры до 600 °C привело к вскрытию некоторых крупных ФВ. Разгерметизация включений сопровождалась обильным выделением пузырей из стеклоподобной фазы и ее превращением в непрозрачную пористую массу. Из данных наблюдений следует, что вязкость стекло-

Таблица 2. Результаты термикриометрии, фазовый состав и описание включений

| № опыта | n | $T_{\text{льда}}, ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{раст. ср.}}, ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{гом.}}, ^\circ\text{C}$ | Фазовый состав | Описание включений |
|---------|-----|-----------------------------------|--|-----------------------------------|----------------|---|
| 5412 | 15 | -2.3...-1.9 | — | 317—339 | L+V | Многочисленные ФВ по секущим трещинам |
| 5416 | 7 | -2.1...-1.9 | — | 317 | » | ФВ как в нарощей зоне, так и по секущим трещинам. В единичных мелких ФВ при охлаждении появляется фаза, похожая на сассолин |
| | 4 | -2.1...-1.9 | -3.5...-2.9 | 314—317 | L+V+S? | |
| 5621 | 8 | -3.1...-2.8 | 23 | 375 | L+V+S | ФВ как в нарощем слое, так и по секущим трещинкам. Сассолин образуется при охлаждении в большинстве ФВ |
| | 9 | -2.4...-2.2 | 25—29 | 357—360 | » | |
| 5620 | 3 | -4.9 | — | 373—375 | L+V | Мелкие ФВ в нарощем слое. В некоторых ФВ при охлаждении появляется фаза, похожая на сассолин |
| | 5 | -4.9 | 24 | 320 | L+V+S? | |
| | 14 | -6.7 | 35 | 428 | » | |
| 5622 | 11 | -4.9...-2.6 | — | 371—379 | L+V | ФВ как в нарощем слое, так и по секущим трещинам. Только в одном включении обнаружен изотропный кристалл NaF |
| | 13 | -5.1...-4.7 | — | 354—369 | » | |
| 5653 | 7 | -2.8 | 17 | 369 | L+V+S | Редкие мелкие ФВ по трещинам в краевой зоне. В нескольких ФВ при охлаждении появляется сассолин |
| 5606 | 5 | -5.6...-4.7 | — | 400—420 | L+V | Единичные мелкие ФВ по трещинам |
| 5613 | 18 | -5.0 | — | 246 | » | Многочисленные ФВ по трещинам. При охлаждении в большинстве ФВ на поверхности газового пузыря образуется сыпь мелких кристаллов сассолина |
| | 11 | -5.0...-4.6 | 25—28 | 264 | L+V+S | |
| | 13 | -5.2...-4.7 | 23—25 | Не опр. | » | |
| 5617 | 10 | -7.9...-6.3 | — | 332—349 | L+V | ФВ двух типов в нарощем слое и по трещинам: 1 — двухфазовые (жидкость + газ); 2 — с кристаллом NaF. При охлаждении включений 2-го типа иногда кристаллизуется мелкая сыпь изотропных кристаллов |
| | 2 | -7.7 | — | 350 | » | |
| | 6 | -8.3...-7.8 | — | 348—350 | » | |
| | 7 | -6.4...-5.7 | (47—48) | 330—332 | L+V+NaF+C | |
| 5410 | 6 | -1.9...-1.7 | — | 396 | L+V | По трещинам и в нарощем слое многочисленные ФВ |
| | 2 | -2.2 | — | 403 | » | |
| | 3 | -1.2...-0.9 | — | 398 | » | |
| 5409 | 2 | -5.8 | — | 401 | L+V+Gl | Во многих ФВ встречается стеклоподобная фаза |
| | 11 | -1.4 | 11 | 401—406 | L+V+S? | |
| | 2 | -1.4 | 12 | 397 | » | |
| 5407 | 5 | -1.2 | 39—41 | 395 | L+V+S | Редкие ФВ в краевой зоне. В единичных ФВ есть стеклоподобная фаза. При охлаждении появляется фаза, похожая на сассолин |
| | 2 | -0.9 | 45 | 391 | » | |
| | 1 | -2.0 | 38 | 401 | L+V+S+Gl | |
| | 1 | -2.2 | 45 | 395 | » | |

| | | | | | | |
|------------|----|-------------|-----------|-----------|------------|---|
| 5636 | 8 | -7,9...-4,6 | — | >470Г | L+V | ФВ двух генераций — по трещинам и в нарощем слое. |
| | 3 | -5,9...-3,4 | — | 403—447Г | » | Двухфазовые ФВ по трещинам имеют сложную морфологию, иногда с элементами расшнуровки, в |
| | 11 | -4,8 | 24 | 438—437Г | L+V+S? | единичных случаях содержат сассолин. Среди них также обнаружено одно включение с кристаллом |
| | 3 | -4,4 | 65—70 | 470Г | L+V+S | NaF и несколько мелких ФВ с вязкой незамерзающей жидкостью Vf |
| | 1 | -10,8 | 58 | 424Г | » | |
| | 2 | Не опр. | 62 | 416—419 | » | |
| | 14 | -2,8 | 70 | 428 | » | |
| | 1 | -8,0 | — | >460Г | L+V+NaF | |
| | 1 | -3,2 | 61 | 427К | L+V+S | В нарощем слое многочисленные ФВ вблизи друг от друга: 1 — с дочерним сассолином и томогени- |
| | 3 | -3,2 | 66 | 429К | » | зацией в газ или жидкость, 2 — с кристаллом NaF, 3 — с вязкой жидкостью Vf + (NaF, другой изот- |
| | 1 | Не опр. | 65 | 410 | » | ропной фазой). При охлаждении включений с вязкой жидкостью иногда появляется хлопьевидная |
| | 7 | » | 68—71 | 420—425 | » | изотропная фаза, которая растворяется при нагреве до 117 °С |
| | 2 | -2,7 | 74 | 427 | » | |
| | 2 | -8,2...-7,1 | — | >470Г | L+V+NaF | |
| | 5 | Нет льда | (103—117) | >480 | Vf+V+NaF+C | |
| | 5 | » | — | >480 | Vf+V | |
| 5637 | 3 | -4,9...-4,0 | — | 435—440Г | L+V | В нарощем слое и по трещинам встречаются совместно ФВ разных типов: 1 — двухфазовые (жид- |
| | 6 | -9,4...-6,1 | — | 455—>460Г | L+V+NaF | кость + газ) с томогенизацией в газ, 2 — с кристаллом NaF, иногда с другими изотропными, в ед. слу- |
| (381—412)* | 1 | -7,5 | (78) | >460Г | L+V+NaF+C | чаях — анизотропными кристаллическими фазами и томогенизацией в газ или жидкость; 3 — с вязкой |
| (381—416)* | 2 | -8,4...-6,9 | — | >460Г | L+V+NaF | жидкостью Vf + (NaF, другой изотропной фазой). При снижении температуры от 420 до 343 °С во |
| (401—412)* | 1 | Нет льда | (91) | >460Г | Vf+V+C | включениях типа 2 и 3 часто наблюдается расслоение флюида). |
| (381—407)* | 3 | » | — | >460 | Vf+V | |
| (376—417)* | 4 | » | — | >460 | Vf+V+NaF | |
| | 1 | -3,2...-2,7 | 55 (66) | 424—430К | L+V+S+C | Только в двух ФВ обнаружен сассолин. В одном из них также содержится кристаллическая фаза, |
| | 1 | -3,4 | 47 | Не опр. | L+V+S | которая растворяется при 66 °С |
| 5411 | 10 | -1,2...-0,9 | 43—69 | 387—402 | » | Многочисленные ФВ с сассолином по трещинам |

Примечание. *n* — количество включений. Температуры (°С): $T_{\text{льда}}$ — растворение льда; $T_{\text{раст.кр.}}$ — растворение сассолина, в скобках — других дочерних кристаллических фаз; $T_{\text{гом.}}$ — томогенизация (Г — томогенизация в газ, в остальных случаях — в жидкость, К — с критическими явлениями). Прочерк — нет кристаллических фаз. Не опр. — не определено.

L — водный раствор, Vf — вязкая незамерзающая жидкость, V — газ (усадочный пузырь), Gl — стеклоподобная фаза (стекло), NaF — виллиомит, S — сассолин, C — недиагностированные кристаллические фазы.

* Указан температурный интервал расслоения флюида.

Таблица 3. Состав стеклоподобной фазы (стекла) во включениях и на поверхности образца кварца 5407

| № анализа | D, мкм | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | F | B ₂ O ₃ | H ₂ O | Σ (-O=F ₂) |
|-----------|--------|------------------|--------------------------------|------|------|-------------------|------------------|------|-------------------------------|------------------|------------------------|
| 1 | 3 | 64.13 | 7.46 | — | 1.21 | 6.62 | 0.21 | 1.40 | — | — | 80.44 |
| 2 | 10 | 67.17 | 7.48 | — | 0.97 | 4.41 | 0.24 | 1.54 | — | — | 81.19 |
| 3 | 10 | 67.52 | 7.50 | — | 1.02 | 3.37 | 0.22 | 1.12 | — | — | 80.30 |
| 4 | 3 | 65.41 | 7.23 | — | 0.83 | 4.81 | 0.19 | 0.99 | — | — | 79.18 |
| 5 | 3 | 61.55 | 9.11 | — | 1.04 | 3.57 | 0.46 | 0.32 | — | — | 75.92 |
| 6 | 3 | 66.48 | 8.22 | — | 0.98 | 2.16 | 0.27 | 1.54 | — | — | 79.00 |
| 7 | 10 | 70.98 | 5.35 | 0.53 | 0.62 | 6.88 | 0.13 | 0.62 | 5.06 | 11.51 | 100.92 |

Примечание. 1, 2—4, 5—6 — составы в трех включениях, соответственно; 7 — стекло на поверхности образца; прочерк — нет данных, D — диаметр анализируемой области; B₂O₃, H₂O — вторичная ионная масс-спектрометрия (SIMS), остальные элементы — микрозондовый (EMР) анализ.

EMР анализ проведен на микрозонде Camebax-Micro при ускоряющем напряжении 15 кВ, токе зонда 10 нА, времени набора спектров 20 с. Для минимизации потери Na диаметр электронного пучка (там, где это было возможно) расширялся до 10 мкм. Потеря Na составляла ~20 отн.%. SIMS анализ проведен на ионном микрозонде CAMECA IMS-4F. Использован первичный пучок ионов O²⁻ с энергией ~14.5 кэВ при токе ионов 4—5 нА и диаметре фокусного пятна 20 мкм, область сбора вторичных ионов ограничивалась диафрагмой 25 мкм в диаметре и оптическими настройками.

Расчет анализа 7 на миналы (мас.%): кварц SiO₂ — 28.30, альбит NaAlSi₃O₈ — 23.04, ридмергерит NaBSi₃O₈ — 33.82, мусковит KAl₃Si₃O₁₀(OH)₂ — 0.71, боромусковит KAl₂BSi₃O₁₀F₂ — 2.04, флюорит CaF₂ — 0.86, гиперстен Mg₂Si₂O₆ — 1.32, H₂O — 11.48. Сумма миналов — 101.57 (сумма квадратов невязок по оксидам — 0.063).

подобной фазы при нагреве существенно уменьшалась до ее перехода в жидкообразное состояние, а при вскрытии ФВ из нее выделялось значительное количество флюида.

Результаты электронно-микрозондового (EMР) анализа стекла в ФВ и на поверхности обр. 5407 представлены в табл. 3. В этой фазе концентрируется Si, B, Al, Na, H₂O, F. Стекло во ФВ по сравнению с таковым на поверхности образца кварца обеднено Si, Na и обогащено Al, F, Ca. Методом ионно-микрозондового (SIMS) анализа в стекле на поверхности образца определено 11.51 мас.% H₂O и 5.06 мас.% B₂O₃. Значительный дефицит суммы анализов (20—25 мас.%, табл. 3, ан. 1—6) стекла из ФВ, вероятнее всего, также связан с высокими концентрациями H₂O и B₂O₃. Наличие Al, Ca, K, Mg в составе стекла свидетельствует о способности данной фазы экстрагировать при 800 °С и 2 кбар элементы, присутствующие в шихте даже в следовых количествах (вероятно, за счет растворения микровключений полевых шпатов и слюды в образце природного кварца, используемого для проведения опытов).

Опыты при 800 °С, 2 кбар (5—10 мас.% NaF, 25 мас.% H₃BO₃). Включения из этих опытов содержат наибольшее число кристаллических фаз и отличаются от других разнообразными фазовыми переходами флюида (см. рис. 1, табл. 2).

В обр. 5636 присутствуют двухфазовые ФВ, гомогенизирующиеся в жидкость или газ, трехфазовые (редко — многофазовые) с сассолином или кристаллом NaF, иногда с другими кристаллическими фазами (рис. 3). Выделены две группы ФВ. Содержимое двух- и трехфазных ФВ первой группы (см. рис. 3, фото 2—5) замерзает при охлаждении с образованием агрегата льда. Во ФВ второй группы (фото 6—9) не замечено признаков замерзания даже при температуре жидкого азота, а в процессе нагревания не наблюдалось таяния льда. В трехфазовых ФВ первой и второй групп присутствует виллиомит (см. рис. 2, фото 3—5, 6, 7). Включения по залеченным трещинам, проникающим далеко в глубь образца, и в нарощей внешней зоне существенно отличаются.

В трещинах преобладают двухфазовые ФВ первой группы сложной морфологии, часто с элементарной расшнуровки. Среди них обнаружено одно ФВ с кристаллом NaF и несколько двухфазовых второй группы. Двухфазовые включения первой группы гомогенизируются в газовую фазу. В таких ФВ кайма жидкости становилась невидимой или значительно сокращалась в объеме при 403—470 °С (ФВ не грели выше 480 °С, опасаясь их вскрытия).

В нарощем слое толщиной 2—3 мм, часто вблизи друг от друга, присутствуют двух- и трехфазовые ФВ первой и второй групп с сассолином или с NaF (см. рис. 3, фото 1). Включения с сассолином обычно крупные (30—80 мкм), объемные (фото 2). Температура плавления льда в них изменяется от -4.4 до -2.7 °С, а сассолин растворяется при 58—74 °С. Такие ФВ гомогенизируются в жидкость при 410—428 °С, в редких случаях с критическими явлениями в интервале 427—429 °С. Единичные ФВ гомогенизируются в газ при 403—447 °С. Содержание H₃BO₃ с учетом общей солёности и температуры растворения сассолина составляет 12—15 мас.%, что почти в 2 раза ниже исходной концентрации этого компонента в опыте.

Наименьшие температуры плавления льда характерны для двухфазовых ФВ первой группы по залеченным трещинам (-7.9...-3.4 °С) и трехфазовых ФВ с NaF из нарощего слоя (-8.2...-7.1 °С). Нагрев

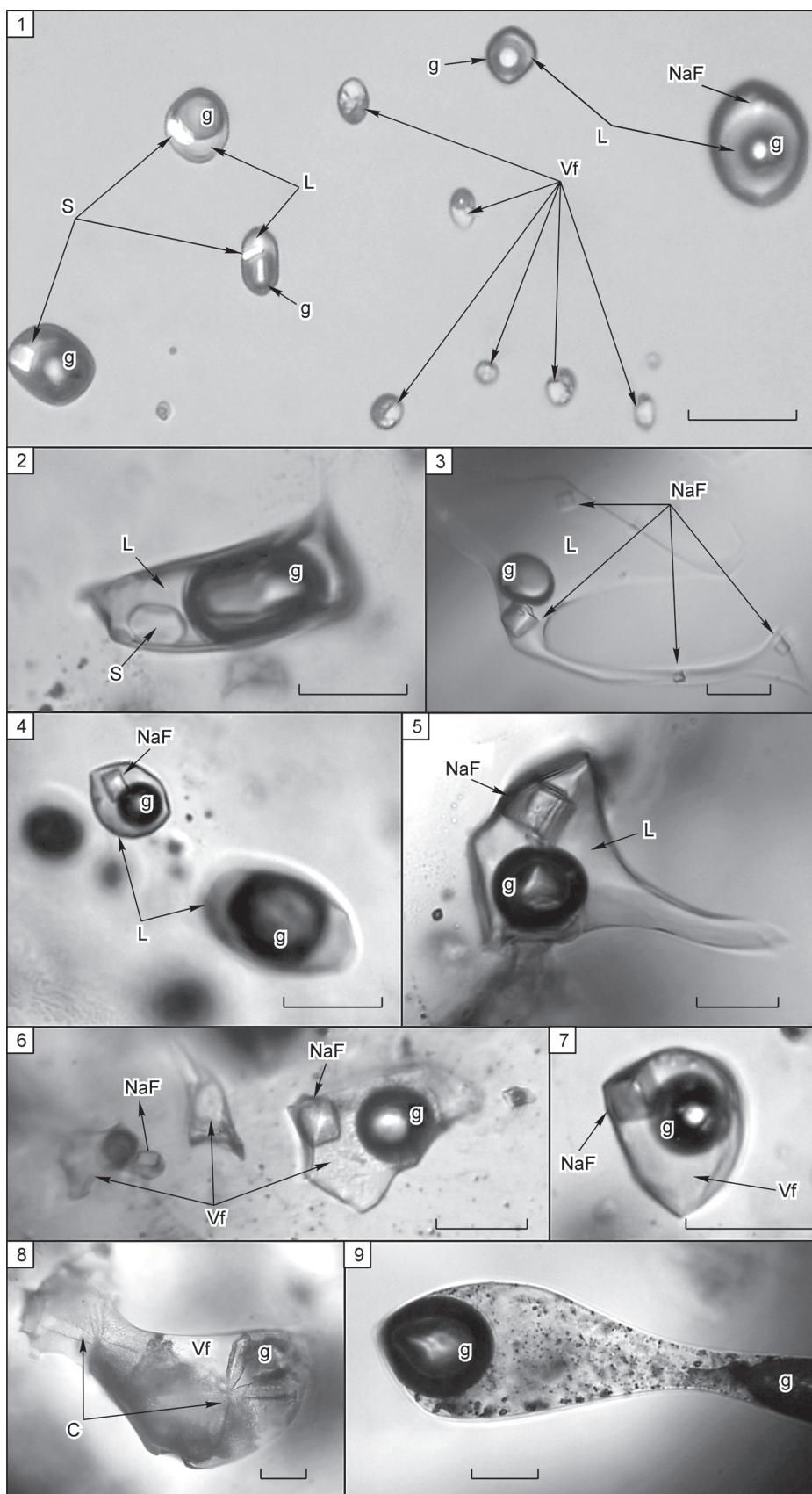


Рис. 3. Флюидные включения в кварце из опыта 5636:

1 — разных типов в одной трещине, 2—5 — с водным раствором, 6—9 — с вязкой незамерзающей жидкостью. Длина масштабной линейки 20 мкм.

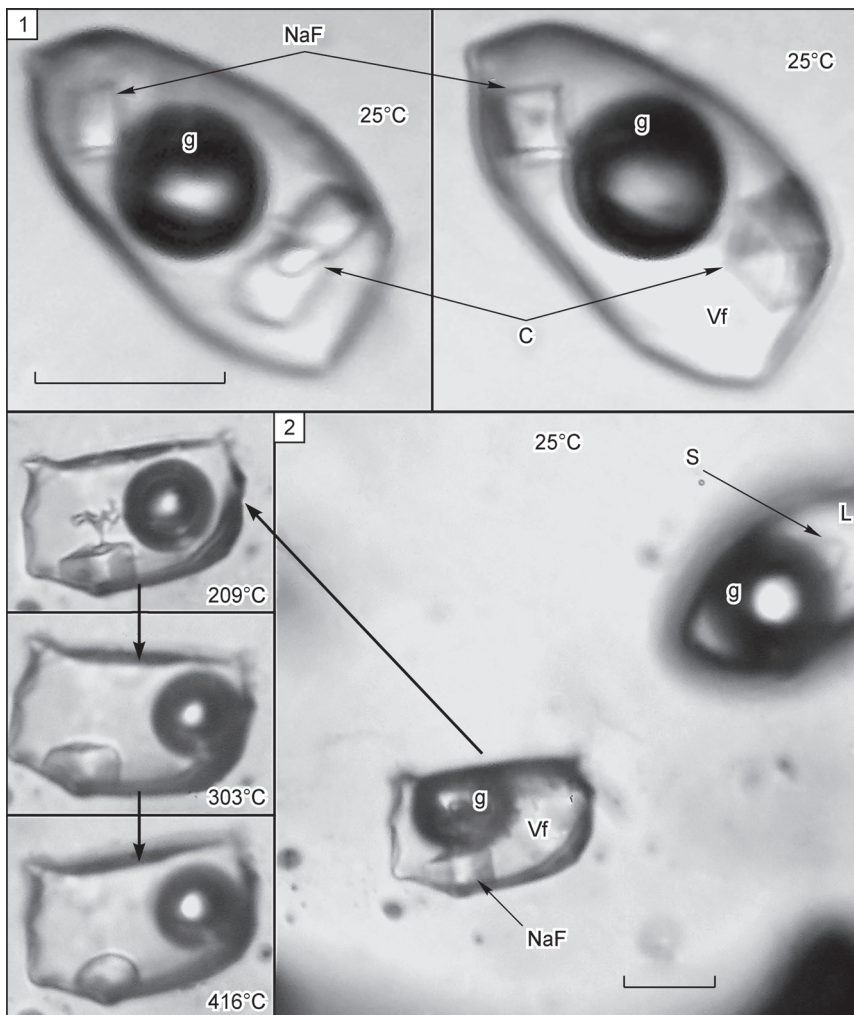


Рис. 4. Флюидные включения с вязкой жидкостью в кварце из опыта 5636:

1 — с кристаллом NaF и недиагностированной кристаллической фазой (врезка слева), после нескольких циклов нагревания—охлаждения фаза приобрела форму шестигранной пирамиды (врезка справа), 2 — на врезках слева показаны изменения ФВ с кристаллом NaF при нагревании от 25 до 416 °С. Длина масштабной линейки 20 мкм.

таких ФВ с кристаллом NaF до 270 °С приводил к заметному увеличению его размеров. Около 300 °С кристалл становился невидимым и затем вновь появлялся при более высокой температуре, но уже заметно больших размеров. Такое поведение кристалла говорит о снижении растворимости NaF во флюиде вблизи критической температуры воды, что согласуется со свойствами системы NaF—H₂O, относящейся к *P-Q* типу [Котельникова, Котельников, 2002; Перетяжко, 2009].

Включения второй группы с вязкой незамерзающей жидкостью выглядят при комнатной температуре по-разному. Одни содержат прозрачную жидкость (см. рис. 3, фото 7), а другие похожи на расплавленные включения со стеклом, имеющим шагреневую поверхность и признаки девитрификации (см. рис. 3, фото 6, 8, 9). В таких ФВ при нагреве выше 150 °С газовый пузырек округлялся и медленно передвигался в жидкости, что говорит о ее высокой вязкости. Кристаллические фазы в ФВ сразу после опытов не имели правильных кристаллографических форм. Несколько циклов нагрева и медленного охлаждения приводили к тому, что они приобретали отчетливые кубические или гексагональные очертания. При быстром снижении температуры контуры граней кристаллов округлялись. В некоторых ФВ такие фазы находились совместно (рис. 4, фото 1). Нагрев выше 300 °С приводил к частичному растворению кристалла NaF одновременно с постепенным сокращением размера пузыря (фото 2). Данные наблюдения показывают, что с повышением температуры кристалл NaF в вязкой незамерзающей жидкости имеет положительный коэффициент растворимости (в отличие от водного флюида). При отрицательных температурах в нескольких ФВ появлялась хлопьевидная кристаллическая фаза. Температура ее растворения не воспроизводилась и менялась от 103 до 117 °С в зависимости от скорости нагрева. В некоторых ФВ около

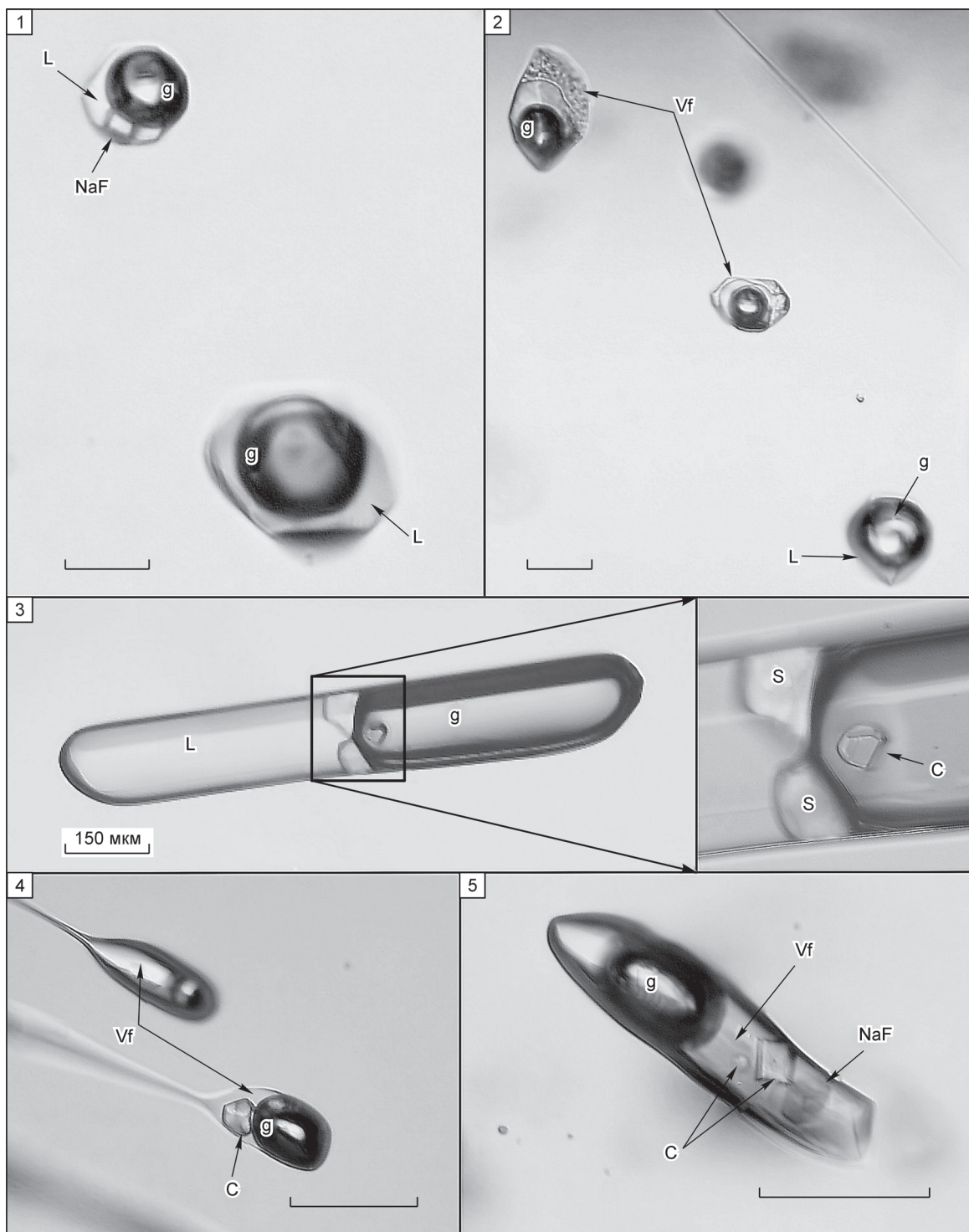


Рис. 5. Флюидные включения в кварце из опыта 5637.

Если не указано особо, длина масштабной линейки 20 мкм. 1—5 — пояснения см. в тексте.

160 °С появлялись мелкие анизотропные кристаллы, которые медленно перемещались в вязкой жидкости и постепенно растворялись при 260—303 °С. Приведенные наблюдения свидетельствуют о метастабильном состоянии вязкой жидкости во включениях при повышенных температурах.

Увеличение концентрации NaF в исходном растворе до 10 мас.% при неизменном количестве H_3BO_3 (25 мас.%) в опыте 5637 по сравнению с опытом 5636 существенно отразилось на фазовом составе и свойствах ФВ (см. табл. 2). В трещинах и нарощем слое кварца были (как и в опыте 5636) включения с

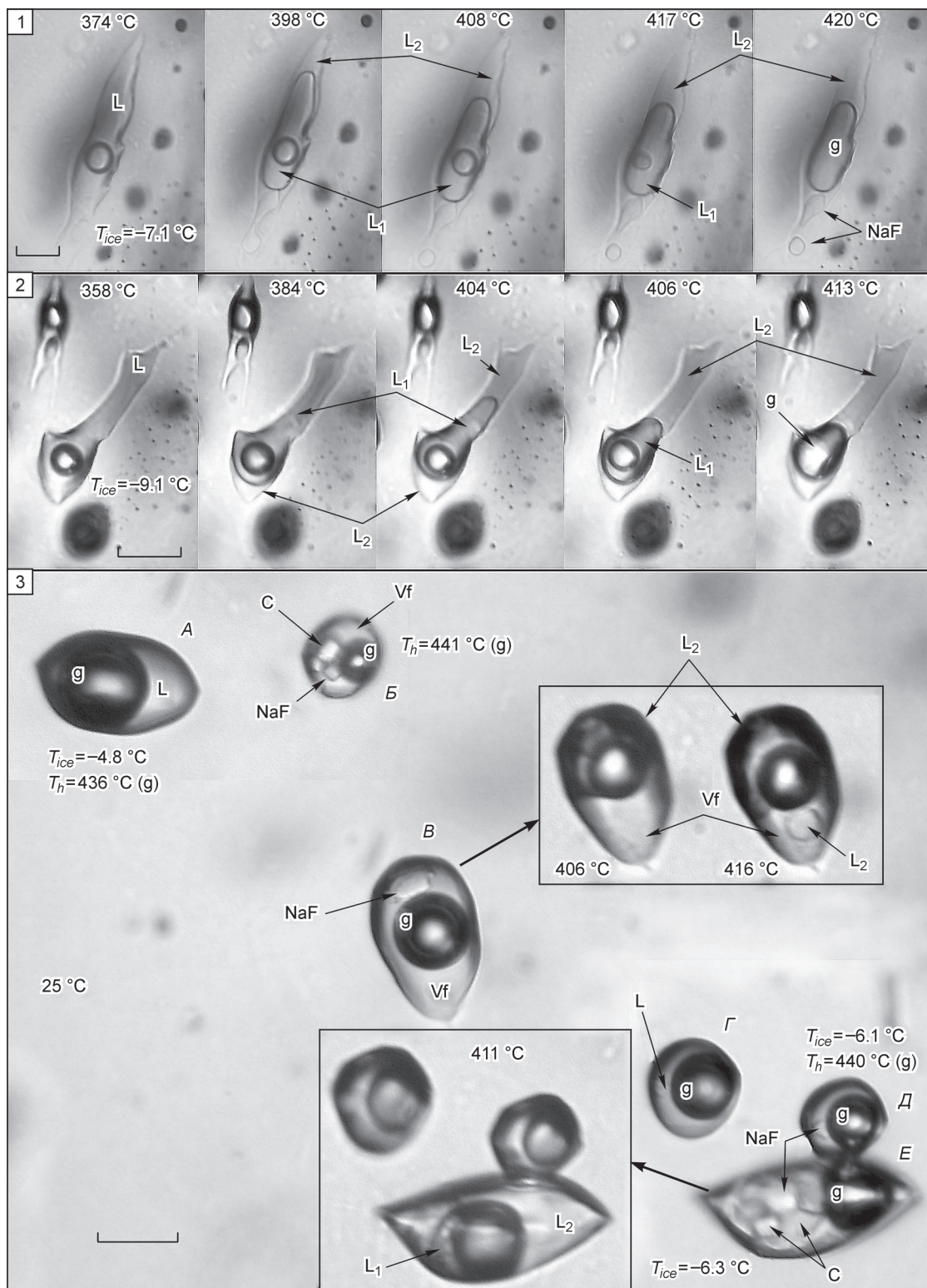


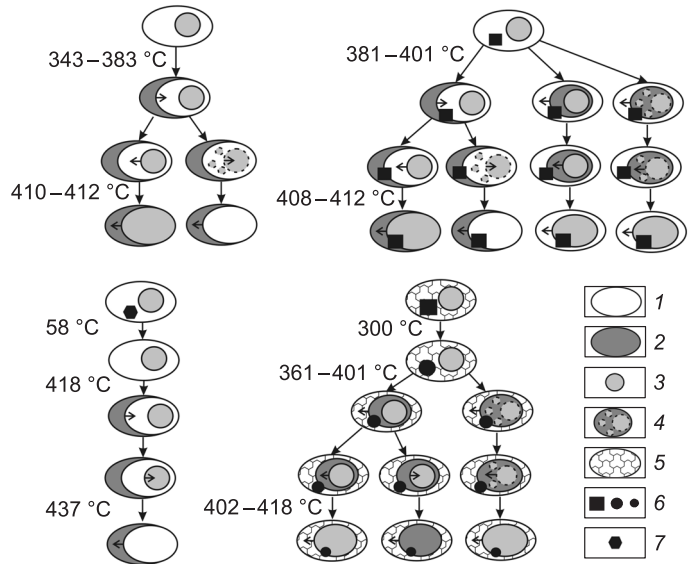
Рис. 6. Расслоение флюидных фаз в нескольких включениях из опыта 5637.

На фото 1 и 2 — вторая жидкая фаза L_2 появляется у стенок ФВ, в процессе нагревания объем ее увеличивается за счет жидкой фазы L_1 и растворяющегося газового пузырька. Фото 3 — несколько включений разных типов в одной трещине: A, Γ, D, E — содержат водный раствор и полностью (A, D) или частично (Γ) гомогенизируются в газовую фазу; B, B — с незамерзающей вязкой жидкостью. Расслоение жидкости (показано на врезках) наблюдается только во включениях с вязкой жидкостью и кристаллом NaF (B) и с водным раствором и несколькими недиагностированными кристаллическими фазами (E). Жидкая фаза L_1 имеет меньшую плотность по сравнению с жидкостями L_2 или Vf и возникает вокруг пузырька.

T_{ice}, T_h — температуры плавления льда и гомогенизации в газовую фазу соответственно. Длина масштабной линейки 20 мкм.

Рис. 7. Разные варианты расслоения флюидных фаз во флюидных включениях из опыта 5637.

1, 2 — водные растворы разной плотности, 3 — газовый или усадочный пузырь, 4 — критические явления, 5 — вязкая незамерзающая жидкость, 6 — кристалл NaF, схематично показано изменение его объема и формы от кубической (квадрат) до округлой (круг) при повышении температуры, 7 — сассолин. Стрелками на изображениях включений показано направление перемещения межфазовой границы флюидных фаз при повышении температуры.



водным раствором (первая группа) и вязкой жидкостью (вторая группа). Включения первой группы при комнатной температуре содержат водный раствор, пузырь и кристаллические фазы (рис. 5, фото 1—3). Среди них встречаются двухфазовые (жидкость + газ), трехфазовые (жидкость + газ + NaF) и редкие многофазовые ФВ, в которых кроме NaF имеются другие кристаллы (изотропные и анизотропные). Сассолин обнаружен только в нескольких ФВ. В одном таком крупном (152×577 мкм) включении также был кристалл (изотропный или со слабым двупреломлением), который растворился при 66°C после растворения сассолина (см. рис. 5, фото 3). Большинство двухфазовых ФВ в залеченных трещинах, проникающих в глубь образца кварца, гомогенизировались в газ. В трехфазовых ФВ с сассолином полная гомогенизация в жидкую фазу (иногда с критическими явлениями) наступала при $410\text{--}430^\circ\text{C}$. В трехфазовых ФВ с NaF или многофазовых ФВ газовый пузырек при нагревании заметно увеличивался в размере. Полной гомогенизации в газовую фазу достигнуть не удалось, поскольку выше 500°C практически все ФВ вскрылись.

Включения второй группы при комнатной температуре содержат газовый пузырь и вязкую незамерзающую жидкость — прозрачную, как стекло (см. рис. 5, фото 4, 5), или с шагреновой поверхностью (фото 2). Среди них встречаются двухфазовые (жидкость + газ), трехфазовые (жидкость+газ+NaF) и многофазовые (жидкость + газ ± NaF + один или два анизотропных кристалла). Газовый пузырек в таких ФВ округлялся при $150\text{--}200^\circ\text{C}$. Дальнейший нагрев до $460\text{--}500^\circ\text{C}$ приводил к заметному увеличению его объема.

Расслоение флюидных фаз во включениях. В нескольких ФВ первой и второй групп из обр. 5637 наблюдалось расслоение жидкой или газовой фазы [Peretyazhko et al., 2005]. Это явление обнаружено в двух- и трехфазовых ФВ (с кристаллом NaF, в одном ФВ — с сассолином). Расслоение начиналось при $376\text{--}381^\circ\text{C}$, в одном включении — от 343°C (см. табл. 2). В большинстве случаев новообразованная более плотная жидкость L_2 появлялась у стенок ФВ первой группы (рис. 6, фото 1, 2). Менее плотная жидкость L_1 возникала вокруг газового пузыря обычно во ФВ из второй группы (фото 3). При $407\text{--}418^\circ\text{C}$ газовый пузырек растворялся в жидкости L_1 , иногда с критическими явлениями, или увеличивался в объеме за счет растворения в нем жидкости L_1 (т.е. наступала частичная гомогенизация в жидкость или газ). Вплоть до этих температур во включениях одновременно находились три несмешиваемых флюида (две жидкости и газ), иногда NaF и другие кристаллические фазы (см. рис. 6). Расслоение флюида часто сопровождалось критическими явлениями — кипением с хаотичным перемещением пузыря и очень быстрым сокращением или увеличением его объема. Разные варианты поведения флюидных фаз во включениях показаны на рис. 7.

РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЖИДКИХ ФАЗ ВКЛЮЧЕНИЙ

Данные КР-спектроскопии жидких фаз ФВ представлены в табл. 4. Во всех изученных ФВ из образцов 5416, 5622, 5613, 5410, 5409, 5407, 5411 в КР-спектрах растворов при комнатной температуре в интервале частот $878\text{--}881\text{ см}^{-1}$ присутствует только пик комплекса ортоборной кислоты $[\text{B}(\text{OH})_3]^0$, растворенной в воде (рис. 8, а, б). Повышение концентрации NaF в исходных растворах значительно снижает интенсивность этого пика. Даже при максимальной мощности лазера ~ 1 Вт (0.3 Вт на образце) и длительных выдержках не удалось обнаружить в КР-спектрах растворов ФВ из этих опытов каких-либо других пиков.

Таблица 4. Данные рамановской спектроскопии (КР-спектры) жидкой фазы включений

| № опыта | Фазовый состав | Частотный диапазон, см ⁻¹ | | | | |
|---|----------------|--|---|---|--|------------------------------------|
| | | 500—600 | 600—700 | 700—760 | 760—800 | 800—900 |
| 5416 | G+L | Не опр. | Не опр. | Не опр. | Не опр. | 878 |
| 5622 | G+L | » | » | » | » | 878 |
| 5613 | G+L | » | » | » | » | 878 |
| 5617 | G+L | » | 613 | 752, 754 | 763 | 878 |
| | G+L+NaF | » | 611 | 757* | 763 | 878 |
| 5410 | G+L+S | » | Не опр. | Не опр. | Не опр. | 880 |
| 5409 | G+L+S | » | » | » | » | 880 |
| 5407 | G+L+S | » | » | » | » | 880 |
| 5636 | G+L+NaF | 568 | 620 | 748 | 769 | 879 |
| 5637 | G+L+S | | 609 | | 763 | 877 |
| Включения группы 1 | G+L+C | 566 | Не опр. | 744* | Не опр. | 881 |
| Включения группы 2 | G+Vf+NaF | 567 | » | 748 | » | 881 |
| 5411 | G+L+S | — | — | — | — | 878 |
| Борсодержащие комплексы в данном диапазоне частот | — | [B ₄ O ₅ (OH) ₄] ²⁻ | [B ₃ O ₃ (OH) ₄] ⁻ , B ₃ F ₆ O ₃ ³⁻ | [B(OH) ₄] ⁻ [BF ₂ (OH) ₂] ⁻ | [B ₅ O ₆ (OH) ₄] ⁻ [BF ₃ (OH)] ⁻ [BF ₄] ⁻ | [B(OH) ₃] ⁰ |

Примечание. Фазовый состав включений указан при комнатной температуре; условные обозначения см. в примечании к табл. 2.

* Линии без однозначной интерпретации.

Наиболее разнообразны КР-спектры водного раствора и вязкой жидкости во ФВ из образцов 5617, 5636, 5637. Здесь, кроме пика 878—881 см⁻¹, в интервале частот 567—769 см⁻¹ присутствуют от одного до четырех дополнительных пиков (см. рис. 8, в—е). Спектры комбинационного рассеяния растворов ФВ и щелочно-боратных растворов в системе NaOH—H₃BO₃—H₂O при pH 6—10 имеют много общего [Maуа, 1976]. Это позволяет предположить, что данные пики связаны с полиборатными ионами. Если эти так, то, по данным [Janda, Heller, 1979], в растворах ФВ содержатся следующие соединения бора: [B₄O₅(OH)₄]²⁻ (568—569 см⁻¹), [B₃O₃(OH)₄]⁻ (611—613 см⁻¹), [B(OH)₄]⁻ (746—748 см⁻¹), [B₅O₆(OH)₄]⁻ (763—769 см⁻¹).

В жидкой фазе ФВ могут также находиться водорастворимые комплексы фтороборных соединений. По данным [Maуа, 1976], следующие комплексы бора и фтора имеют полосы поглощения в исследуемом диапазоне частот: [B₃F₆O₃]³⁻ (610 см⁻¹), [BF₂(OH)₂]⁻ (752—754 см⁻¹), [BF₃(OH)]⁻ (763 см⁻¹). В КР-спектрах ФВ из опытов 5617 и 5636 (см. рис. 8, в, з) волновые числа линий 607—610, 753 и 762 см⁻¹ близки к таковым для фторзамещенных полиборатных (гидроксофторборатных) комплексов, а в ФВ из опыта 5637 они ближе к полиборатным комплексам (см. рис. 8, д, е). Таким образом, растворы ФВ могут содержать как ионы полиборатов, так и гидроксофторборатов.

Не исключено, что замещение F⁻ ↔ OH⁻ приводит к смещению пиков в интервалах частот 560—620 и 730—770 см⁻¹. В растворах включений из обр. 5637 также может быть комплекс [BF₄]⁻. В кристаллических соединениях ему соответствует линия 772 см⁻¹. По аналогии со смещением от 881 до 878 см⁻¹ линии комплекса [B(OH)₃]⁰ в сассолине и борнокислом растворе можно предположить, что волновое число комплекса [BF₄]⁻ будет несколько меньше в водной среде. Если это так, то линия 769 см⁻¹ (см. рис. 8, д) связана с [BF₄]⁻. Аналогичное волновое число для этого комплекса приводится в работе [Goubeau, Vues, 1952]. Однако, по более поздним данным [Edwards et al., 1955], ему соответствует линия 786 см⁻¹. Кроме перечисленных пиков в КР-спектрах растворов ФВ имеются широкие полосы поглощения в области частот 615—625 см⁻¹, которые также могут принадлежать борсодержащим соединениям. Так, в работе [Konijnenijk, Stevels, 1975] линия около 630 см⁻¹ связываются с кольцевыми комплексами [B₃O₆]³⁻.

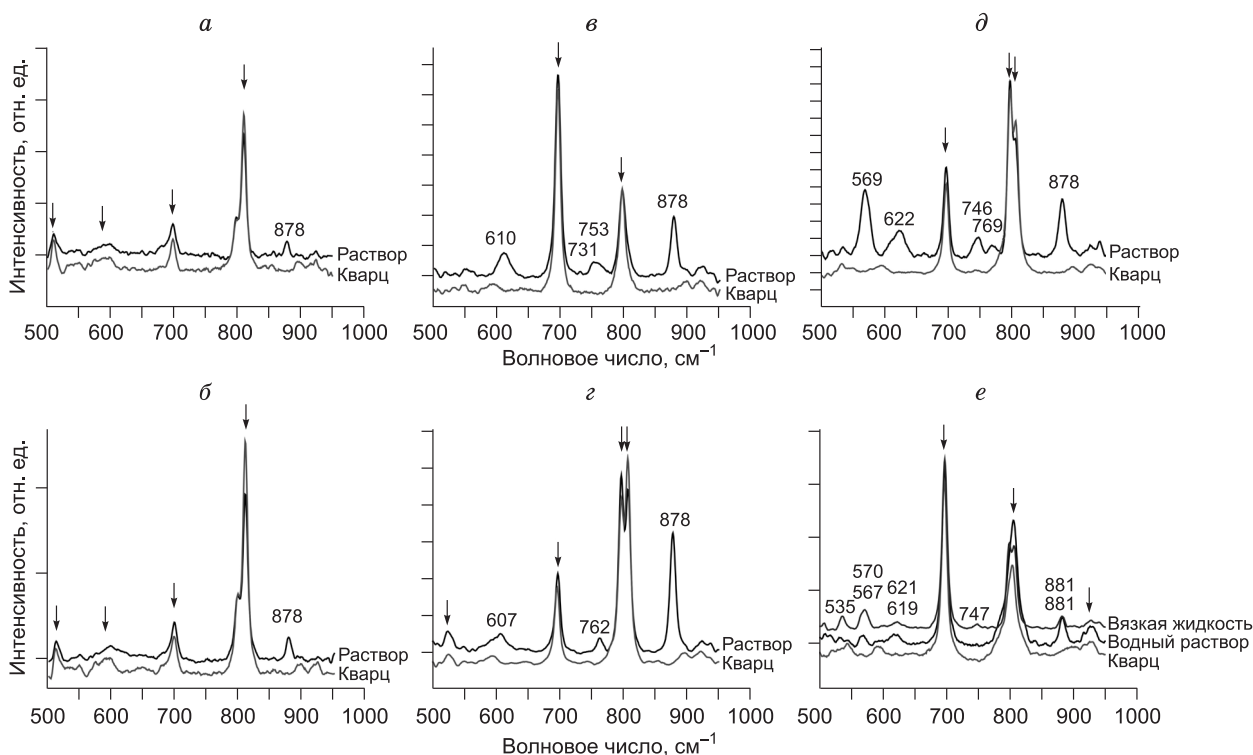


Рис. 8. Спектры комбинационного рассеяния света в растворах флюидных включений.

a — опыт 5416, фазовый состав включения — газ (G) + жидкость (L); *б* — опыт 5622 (G + L); *в* — 5617 (G + L + кристалл NaF); *г* — 5636 (G + L + NaF); *д* — 5637 (G + L + сассолин); *е* — 5637, спектры включений с водным раствором и вязкой незамерзающей жидкостью.

На каждом рисунке для сравнения показан КР-спектр кварца (минерала-хозяина). Стрелками обозначены главные пики кварца, цифры — волновые числа (см^{-1}).

Сделать количественные оценки соотношения разных борофторсодержащих комплексов на основании сравнения интенсивностей пиков в КР-спектрах жидкой фазы ФВ не представляется возможным, поскольку большинство включений имеют размеры, сравнимые с размером области фокусировки лазера ~ 20 мкм.

ОБСУЖДЕНИЕ

Бор и фтор образуют хорошо растворимые в воде соединения [Рысс, 1956]. Для изучения процессов комплексообразования, проходящих в борно-кислых флюидах с участием NaF, планировалось диагностировать соединения бора и фтора методом рамановской спектроскопии в растворах ФВ, захваченных при разных *P-T* условиях. Предполагалось, что КР-спектры жидкой фазы ФВ и термометрические свойства (температуры плавления льда, фазовых переходов, растворения дочерних кристаллов) будут меняться в зависимости от исходных содержаний H_3BO_3 , NaF и особенностей процессов комплексообразования бора и фтора. При 800°C и 2 кбар борофторсодержащие флюиды активно взаимодействовали с кварцем (в опыте 5407 образовалось стекло с 64—71 мас.% SiO_2). В более низкотемпературных условиях во флюид также переходило некоторое количество кремнезема за счет растворения кварца. Поэтому исследуемые флюиды относятся к системе $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—NaF—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$.

Из всего многообразия водных систем выделяются два основных типа, различающихся по наличию или отсутствию критических явлений в насыщенных растворах при повышенных температурах и давлениях [Равич, 1974; Валяшко, 1990]. Первый тип объединяет растворы с соединениями, имеющими положительный коэффициент растворимости, и критическими явлениями, которые возникают только в ненасыщенных растворах. Во втором (или *P-Q*) типе критические явления наступают на критической кривой (в ненасыщенных растворах с небольшой концентрацией соли от критической точки воды до точки *P* и в концентрированных растворах от точки *Q* до критической точки соли), а также в точках *P* и *Q* насыщенных растворов. Растворимость соединений достигает минимальных значений в точке *P* вблизи критической температуры воды, а при *P-T* условиях, близких к значениям в точке *Q*, значительно повышается. Сравнение полных фазовых диаграмм типичных систем первого ($\text{NaCl—H}_2\text{O}$) и второго

(NaF—H₂O) типов применительно к *P-V-T-X* свойствам растворов флюидных включений проведено ранее [Перетяжко, 2009].

Растворимость В₂O₃ в воде непрерывно возрастает с повышением температуры. До содержаний 52.2 мас.% В₂O₃ и температуры 169 °С борный ангидрид, взаимодействуя с водой, образует ортоборную кислоту Н₃ВО₃, а при более высоких концентрациях и температурах — одну из трех модификаций метаборной кислоты НВО₂ [Самсонов и др., 1960; Горбов, 1976]. В растворах, где одновременно присутствуют щелочные металлы и Н₃ВО₃, образуются комплексы полиборатов [Рысс, 1956; Валяшко, Годе, 1960; Валяшко, Власова, 1966]. По данным [Урусова, Валяшко, 1993], растворы метаборатов, тетраборатов, пентаборатов Na и K относятся к первому типу систем, для которых характерно непрерывное возрастание растворимости соли вплоть до температуры ее плавления. На основе этих данных водные растворы борного ангидрида, ортоборной и метаборной кислот, щелочных боратов относятся к системам первого типа.

В системе NaF—H₂O с ростом температуры от точки эвтектики (–3.5 °С, 3.92 мас.% NaF) до 80—94 °С растворимость соли незначительно возрастает, достигая 4.5—4.7 мас.%, а затем убывает до 0.3 мас.% при 370 °С [Справочник..., 1961; Равич, Валяшко, 1965]. По данным изучения ФВ с растворами NaF, в интервале 750—800 °С и давлении 1—2 кбар находятся в равновесии низкоплотный флюид (водяной пар), содержащий <0.1 мас.% NaF, и концентрированная (60—70 мас.% NaF) жидкость [Котельникова, Котельников, 2002]. Фазовая диаграмма системы NaF—H₂O соответствует второму (или *P-Q* типу), осложненному метастабильной областью расслаивания [Котельникова, Котельников, 2008; Перетяжко, 2009]. Система SiO₂—H₂O также относится к *P-Q* типу [Kennedy et al., 1962]. Таким образом, бинарные фазовые диаграммы Н₃ВО₃—H₂O, NaF—H₂O, SiO₂—H₂O принадлежат к разным типам водных систем. В этой связи важно установить, какого типа растворы (флюиды) будут в системе Н₃ВО₃—NaF—SiO₂—H₂O при повышенных температурах и давлениях.

Бор и фтор входят в состав растворимых в воде комплексных соединений — фторборатов и гидроксофторборатов (производных сильной кислоты НВF₄ и ее солей), а также полиборатов. По данным [Рысс и др., 1952], совместная растворимость NaF и Н₃ВО₃ в воде при 25 °С резко возрастает и 1 моль NaF связывает около 2.5 молей Н₃ВО₃ (эвтонический раствор содержит 44.34 мас.% Н₃ВО₃ и 12.63 мас.% NaF). Концентрированные и насыщенные растворы в системе Н₃ВО₃—NaF—H₂O имеют чрезвычайно высокую вязкость (в процессе кипячения образуется масса, застывающая при охлаждении в стекло). Авторы работы [Рысс и др., 1952] связывают высокую вязкость таких растворов с образованием фторзамещенных полиборатов, имеющих длинные цепочечные анионы.

Впервые растворимость кварца в борно-кислых растворах определена для 500 °С и 1 кбар [Pichavant, 1983]. В дальнейшем было установлено, что рост концентрации Н₃ВО₃ от 3 до 24 мас.% в водном флюиде при температуре 400—700 °С и давлении 1400 бар приводит к увеличению растворимости кварца до 3—13 г/л, что позволяет относительно быстро выращивать его кристаллы в борно-кислых флюидах автоклавным методом [Марьина и др., 1999]. Ранее [Рейф и др., 2001] были изучены свойства и КР-спектры растворов нескольких ФВ из кристаллов кварца, полученных в экспериментах [Марьина и др., 1999]. В опыте 5411 (800 °С, 2 кбар) также использовался борно-кислый раствор (12.08 мас.% Н₃ВО₃) без добавления NaF. В обоих случаях ([Рейф и др., 2001] и ФВ из обр. 5411) получено хорошее совпадение исходной в опытах и расчетной концентрации Н₃ВО₃. В растворах этих ФВ температура плавления льда близка к эвтектической для системы Н₃ВО₃—H₂O, а в КР-спектрах обнаружен только пик комплекса [В(ОН)₃]⁰. Следовательно, растворимые соединения В и Si, образующиеся в системе Н₃ВО₃—SiO₂—H₂O при повышенных температурах и давлениях, не оказывают существенного влияния на температуры плавления льда и растворения сассолина.

Вместе с тем одновременное присутствие Н₃ВО₃ и NaF в исходных растворах опытов, выполненных при 350—700 °С и 1—2 кбар, сильно влияет на термометрические свойства ФВ (см. табл. 2). Большинство ФВ содержат только жидкость и газ при комнатной температуре, а сассолин появляется в них только после охлаждения. Судя по температурам его растворения, концентрация Н₃ВО₃ в растворах ФВ существенно ниже исходных в опытах. Сассолин появляется в ФВ, когда на один моль NaF приходится больше 2.3 молей Н₃ВО₃ (см. рис. 1). Это согласуется с данными по взаимной растворимости компонентов в системе Н₃ВО₃—NaF—H₂O при 25 °С [Рысс и др., 1952]. Температура плавления льда во многих ФВ часто значительно ниже температуры эвтектики для систем Н₃ВО₃—H₂O (–0.76 °С) и NaF—H₂O (–3.5 °С). Все это косвенно указывает на существование в растворах ФВ борофторсодержащих соединений. Исходя из состава системы Н₃ВО₃—NaF—SiO₂—H₂O, можно предположить, что В, F, Si, Na образуют водорастворимые соединения или комплексы, появление которых существенно снижает температуры плавления льда и растворения сассолина. По данным рамановской спектроскопии, такие комплексы не имеют полос поглощения в диапазоне частот 200—1200 см^{–1}. Ранее образование не проявленных в КР-спектрах В-Si-Na-содержащих комплексов также предполагалось для щелочно-боратных растворов в системе Na₂O—В₂O₃—SiO₂—H₂O при 520 °С и 1.5 кбар [Smirnov et al., 2005].

Наличие только пика $[\text{B}(\text{OH})_3]^0$ в КР-спектрах растворов ФВ из опытов 5416, 5622 и 5613 предполагает, что захваченные флюиды не содержат борофторсодержащих комплексов. Однако следует учитывать то обстоятельство, что эти комплексы могли быть стабильны при повышенной температуре и неустойчивы после опытов с течением времени. Так, например, в кварце из пегматитов сразу после нагрева до 750 °C при 1 кбар в КР-спектрах жидкой фазы расплавных включений была диагностирована гидратированная форма кислоты $\text{HBF}_2(\text{OH})_2$ [Thomas et al., 2005]. Ее количество быстро убывало за 50 мин накопления КР-спектра. Через сутки полосы поглощения $\text{HBF}_2(\text{OH})_2$ и $[\text{B}(\text{OH})_3]^0$ исчезали, но появлялся пик 776 см^{-1} комплекса MBF_4 . По прошествии нескольких дней после опыта в КР-спектрах растворов включений остался только пик $[\text{B}(\text{OH})_3]^0$. Эти данные демонстрируют неустойчивость растворов фтороборных соединений при комнатных условиях. В нашем случае КР-спектры растворов ФВ получены более чем через год после проведения опытов и поэтому нельзя исключать, что часть бора и фтора была связана с комплексами, которые со временем разрушились.

КР-спектры растворов жидкой фазы ФВ усложняются в опытах с наиболее концентрированными исходными растворами NaF и H_3BO_3 , выполненных при 700 °C (5617), 800 °C (5636, 5637) и 2 кбар. Здесь кроме пика $[\text{B}(\text{OH})_3]^0$ появляются пики полиборатных или гидроксофторборатных комплексов (см. табл. 4, рис. 8, *в—е*). Судя по термокриометрическим данным и фазовому составу ФВ, свойства флюидной среды при их образовании существенно различались. Большинство двух- и трехфазовых ФВ с кристаллом NaF содержат водный раствор, который замерзает при охлаждении. Совместно с ними находятся ФВ, заполненные незамерзающей вязкой жидкостью, иногда с NaF и другими кристаллическими фазами (см. рис. 2—5). Повышенная растворимость кварца в растворах борной кислоты при высоких температурах и давлениях [Pichavant, 1983; Марьина и др., 1999] предполагает, что в состав жидкой фазы ФВ входит также кремнезем. Исходя из этого и экспериментальных данных [Рысс и др., 1952], повышение вязкости жидкой фазы ФВ может быть связано с образованием полиборатов или фторзамещенных полиборатов при участии кремнезема, возможно, и натрия.

В кварце из опытов 5410, 5409, 5407, выполненных при 800 °C и 2 кбар, совместно с ФВ (двух- и трехфазовыми с сассолином) присутствуют комбинированные включения с раствором и стеклоподобной фазой (см. рис. 2, фото 9, 12), а в опыте 5407, помимо этого, стекло обнаружено на поверхности образца. В КР-спектре данной фазы нет линий полиборатов, гидроксофторборатов или ортоборной кислоты. Очевидно, стеклоподобная фаза образовалась за счет взаимодействия борофторсодержащего флюида с кварцем. Состав стекла на поверхности обр. 5407 можно представить с минимальными невязками по массе оксидов как сумму нормативных миналов кварца, альбита, ридмержерита (NaBSi_3O_8), флюорита, мусковита, боромусковита ($\text{KA}_{1.2}\text{BSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$), гиперстена и воды (см. табл. 3, ан. 7). Расчеты показали, что около 95 % массы стекла состоит из кварца, воды и смеси полевых шпатов (альбита, ридмержерита или твердого раствора $\text{NaAl}_{0.4}\text{B}_{0.6}\text{Si}_3\text{O}_8$) в соотношении $\text{Fsp}/\text{Qz} \approx 67/33$. Этот состав отклоняется от эвтектики для системы $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ ($\text{Ab}/\text{Qz} = 62/38$ при 750 °C, 2 кбар и концентрации воды в расплаве 7.3 мас.% по [Tuttle, Bowen, 1958]). В отличие от эвтектического состава стекло содержит намного больше воды (11.5 мас.%), значительное количество бора (5.06 мас.%) и примесь F (0.62 мас.%). После проведения опыта в атмосферных условиях стекло на поверхности образца кварца могло потерять часть воды. В этом случае полученные концентрации H_2O занижены. Косвенно это подтверждается значительным дефицитом суммы анализов (20—25 мас.%) стеклоподобной фазы ФВ (см. табл. 3, ан. 1—6). Важно подчеркнуть, что содержание H_2O в стекле и стеклоподобной фазе намного выше растворимости воды в гранитном расплаве при параметрах опыта. По данным [Holtz et al., 2001], при 800 °C и 2 кбар в гаплогранитном расплаве может быть растворено до 6.5 мас.% H_2O . Высокие концентрации бора и фтора в этих P - T условиях увеличивают растворимость воды в таком расплаве, но ее количество не превышает 6.86 и 8.22 мас.% при добавлении 4.35 мас.% B_2O_3 и 4.55 мас.% F соответственно [Holtz et al., 1993]. Содержание фтора в стекле и стеклоподобной фазе (0.32—1.54 мас.%) существенно ниже концентрации насыщения этим элементом гранитного расплава при P - T условиях проведения опыта. Так, по данным [Граменицкий и др., 2005], при 800 °C и 1 кбар в расплавах кварц-нормативного состава растворимость фтора достигает 5 мас.%.

Судя по свойствам системы $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$, при 800 °C и 2 кбар должен существовать алюмосиликатный расплав [Tuttle, Bowen, 1958]. В этой связи стеклоподобную фазу в ФВ и стекло на поверхности образца кварца можно считать продуктом закаливания алюмоборосиликатного расплава — выплавкой, образующейся в результате взаимодействия борофторсодержащего флюида, кварца и небольших количеств кристаллических фаз полевых шпатов и слюды, присутствующих изначально в природном образце кварца. Однако этому предположению противоречат очень высокие концентрации воды в стекле, а также крайне необычное свойство стеклоподобной фазы в ФВ выделять флюид при нагревании и поглощать при охлаждении. Алюмосиликатные расплавы, получаемые в результате плавления содержащего обычных расплавных включений, не могут растворять флюид с понижением температуры, так как растворимость воды в таких расплавах уменьшается.

Похожее по внешнему виду стекло (или стеклоподобная фаза) обнаружено также во включениях и продуктах опытов, выполненных при 500, 800 °С и 2 кбар в системе NaF—SiO₂—H₂O [Котельникова, Котельников, 2002, 2004, 2008]. После вскрытия таких ФВ стеклоподобная фаза быстро разлагалась на воздухе или оставалась полужидкой субстанцией. Фаза содержит (мас.%): 80—84 SiO₂, 5—7 Na₂O, до 1 F и по составу близка натроопалу, а стекло на поверхности образца кварца имеет (мас.%): 75 SiO₂, 1 F, 5 Na₂O, 6 Al₂O₃ и ~1 мас.% суммы K₂O и CaO [Котельникова, Котельников, 2007]. Среди продуктов опытов в системе Na₂O—B₂O₃—SiO₂—H₂O при 520 °С и 1.5 кбар обнаружена вязкая жидкоподобная фаза, которая после охлаждения трансформировалась в прозрачное стекло, содержащее (мас.%): 52.8—61.8 SiO₂, 14.2—16.8 Na₂O, 8.7—15.7 B₂O₃, ~15 H₂O [Smirnov et al., 2005]. Образование стеклообразной субстанции, или так называемой фазы «тяжелого флюида» также наблюдалось в опытах по синтезу кварца в щелочных растворах NaOH, KOH, CsOH, Na₂CO₃ [Ганеев, Румянцев, 1971; Кравчук, Валяшко, 1979; Коротаяев, Кравчук, 1985; Румянцев, 1999].

В опытах 5636, 5637 многочисленные ФВ содержат при комнатной температуре незамерзающую жидкость. Характерно, что данная фаза при относительно низких температурах (300—400 °С) является вязкой жидкостью. Следует отметить, что стеклоподобная фаза или вязкая жидкость не образуются в опытах с участием кварца и борно-кислых растворов без добавок фтора и других компонентов при температурах до 800 °С и давлениях 1—2 кбар ([Pichavant, 1983; Марьина и др., 1999], опыт 5411). Также нигде не описаны эти фазы в системе NaCl—SiO₂—H₂O при любых температурах и давлениях. Таким образом, по нашим экспериментальным данным и проведенным ранее исследованиям [Котельникова, Котельников, 2008; Smirnov et al., 2005] можно заключить, что стеклоподобная фаза или вязкая жидкость появляются в результате взаимодействия кварца и водного или борно-кислого флюида с высокими концентрациями фтора и щелочей (NaOH, KOH, CsOH) или одних только щелочей.

Бор в значительном количестве содержится в стекле (опыт 5407, см. табл. 3, ан. 7). Судя по пересчетам состава этой фазы на нормативные миналы, почти весь бор входит в твердый раствор альбита и ридмерджерита. По данным рамановской спектроскопии, во ФВ с вязкой незамерзающей жидкостью (опыты 5636, 5637) фтор и бор образуют комплексные соединения полиборатов и/или фторзамещенных полиборатов (гидроксофторборатов) и фторборатов. Высокие концентрации бора и фтора в шихте, появление растворимых комплексных соединений этих элементов, по-видимому, способствуют образованию при снижении температуры не стекла, а вязкой жидкости. Полученные результаты дают основания предполагать, что в природных условиях при высоких концентрациях фтора, бора в магматическом расплаве или в сосуществующем с расплавом флюиде возможно появление подобных фаз (стеклоподобных или вязких жидкостей). Раскристаллизация таких фаз может проходить с выделением значительного количества свободного флюида при относительно низких температурах (300—400 °С).

Возможны разные варианты объяснения физической природы флюидных фаз повышенной вязкости и причин их появления. Эти фазы могут быть так называемым «тяжелым флюидом» (силикатно-водно-солевым расплавом-раствором), образованным при высоких температурах и давлениях в результате взаимодействия кварца и флюида, содержащего значительные концентрации F, B, Na. В зависимости от состава системы и *T-P* условий «тяжелый флюид» в процессе охлаждения образует стеклоподобную фазу (стекло или вязкую жидкость). В условиях опытов полимеризованные соединения Si, Na, B, F могли быть в виде дисперсных или коллоидных сред, которые при снижении температуры уплотнялись до консистенции стекла, геля или студня. После охлаждения с течением времени гели (студни) самопроизвольно разлагаются (сокращается их объем и происходит отделение разбавленных истинных растворов). По данным многих исследователей, фаза «тяжелого флюида» в гидротермальных системах обладает способностью к концентрированию примесных элементов. Высокая экстрагирующая способность стеклоподобной фазы в отношении элементов-примесей, обнаруженная в опыте 5407, не противоречит предположению о ее дисперсном состоянии при 800 °С и 2 кбар.

Некоторые ФВ в образцах 5410, 5409, 5407 образовались в результате гетерогенного захвата стеклоподобной фазы и флюида (см. рис. 2, фото 9, 12). В образцах кварца из опытов 5636 и 5637 включения с флюидами разного состава и вязкой жидкостью встречаются часто вблизи друг от друга на расстоянии нескольких десятков микрометров (см. рис. 3, фото 1,3; рис. 5, фото 1, 2; рис. 6, фото 3). Все это позволяет предположить, что в системе H₃BO₃—NaF—SiO₂—H₂O при 800 °С и 2 кбар флюидные фазы были диспергированы друг в друге. К подобному выводу пришли авторы работы [Котельникова, Котельников, 2007], интерпретируя результаты изучения ФВ из высокотемпературной гетерогенной области в системе *P-Q* типа NaF—SiO₂—H₂O. Несмесимые жидкие фазы разной вязкости могут формировать гетерофазовые дисперсные смеси, вплоть до эмульсий. Например, существенно борный (борно-кислый) раствор содержит капли натриево-фторидного раствора (рис. 9, а). Из такой смеси вероятно образование ФВ гомогенного или гетерогенного захвата. При наличии силикатно-водно-солевой и двух водных жидкостей (см. рис. 9, б) может произойти захват трех типов гомогенных и нескольких типов комбинированных включений. При более высокой степени гетерогенности флюидной среды возможны случаи, когда капли

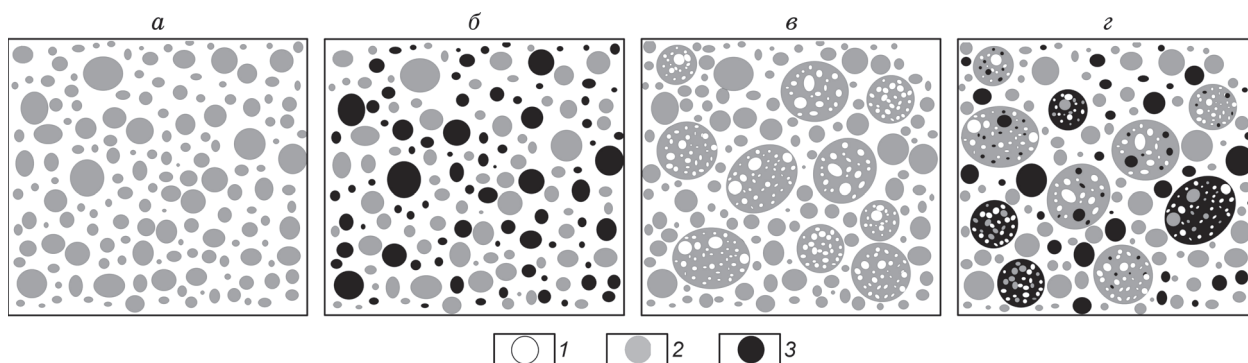


Рис. 9. Предполагаемое разделение несмешиваемых жидких фаз в системе $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-NaF-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ при $800\text{ }^\circ\text{C}$ и 2 кбар (опыты 5636, 5637).

Размер наиболее мелких флюидных обособлений достигает 5–10 мкм. 1, 2 — водные флюиды: существенно борный (1), существенно фторный (2), 3 — вязкая незамерзающая жидкость. а–г — пояснения см. в тексте.

одной жидкости, диспергированные в другой, являются, в свою очередь, дисперсной средой для более мелких капель других несмешиваемых фаз (см. рис. 9, в, г). По нашему мнению, диспергирование флюидных фаз и их накопление в разных частях ампулы во время проведения опыта способствовало захвату включений, сильно отличающихся по фазовому составу и свойствам. Таким образом, несмешиваемые флюидные фазы в опытах 5410, 5409, 5407, 5636, 5637 могли быть как истинными растворами, так и дисперсными средами. Судя по размеру ФВ и расстоянию между ними, размер наиболее мелких обособлений несмешиваемых флюидных фаз в дисперсном состоянии не превышал 5–10 мкм.

В нескольких группах ФВ из обр. 5637 обнаружено расслаивание флюида на две жидкости и пар при температурах $343\text{--}418\text{ }^\circ\text{C}$ вблизи критической точки воды (см. рис. 6, 7). Такие ФВ содержат часть гетерогенной флюидной среды $P\text{-}Q$ типа, для которой характерны явления расслаивания флюида (т.е. состав раствора соответствует условиям, когда при охлаждении возникают стабильные флюидные равновесия двух жидкостей и пара). Похожее расслаивание флюида от 206 до $407\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается в некоторых ФВ, образованных при тех же $T\text{-}P$ условиях в системе $P\text{-}Q$ типа $\text{NaF-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [Котельникова, Котельников, 2008]. Данные наблюдения показывают, что часть флюидов в системе $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-NaF-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ при концентрации NaF более 5 мас.% также проявляет свойства систем $P\text{-}Q$ типа, осложненных в окрестностях критической точки P стабильной областью расслаивания. Теоретическое обоснование перехода метастабильного в стабильное расслаивание для водно-солевых систем $P\text{-}Q$ типа при увеличении числа растворимых компонентов дано в работе [Валяшко, 1990]. Расслаивание наблюдалось только в нескольких ФВ и проявлялось по-разному в широком интервале температур даже в пределах одной группы ФВ (см. рис. 6, фото 3). Это подтверждает вывод о гетерогенном (или дисперсном) состоянии флюидной среды, в том числе и в отношении новообразованных растворимых соединений, появившихся в системе $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-NaF-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ при $800\text{ }^\circ\text{C}$ и 2 кбар. Есть также все основания считать, что метастабильная область расслаивания, характерная для большинства систем $P\text{-}Q$ типа, становится стабильной в присутствии только некоторых растворимых соединений, образованных в результате взаимодействия кварца с флюидом, содержащим NaF (или H_3BO_3 и NaF) и захваченным включениями в разных соотношениях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данные изучения флюидных включений позволяют сделать ряд выводов и предположений.

В системе $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-NaF-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ в условиях экспериментов ($350\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$, 1–2 кбар) существует гомогенный флюид. При комнатной температуре в образцах кварца из опытов с исходными растворами, имеющими мольное отношение $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{NaF}$ больше 2.3, во ФВ кристаллизуется сассолин, а меньше 1.8 — виллиомит. Увеличение растворимости кварца, высокая взаимная растворимость H_3BO_3 и NaF в водном флюиде при повышении температуры, вероятно, связаны с образованием комплексных соединений, в состав которых входят В, F, Si, Na. Новообразованные водорастворимые комплексы не имеют полос поглощения в диапазоне частот $200\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ КР-спектров при нормальных условиях.

Во ФВ из опытов с наиболее концентрированными исходными растворами NaF и H_3BO_3 , выполненных при $700, 800\text{ }^\circ\text{C}$ и 2 кбар, в КР-спектрах водных растворов и вязкой незамерзающей жидкости кроме пика ортоборной кислоты $[\text{B}(\text{OH})_3]^0$ появляются пики комплексов $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$, полиборатов ($[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$, $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$) и/или фторборатов ($[\text{B}_3\text{F}_6\text{O}_3]^{3-}$, $[\text{BF}_2(\text{OH})_2]^-$, $[\text{BF}_3(\text{OH})]^-$,

[BF₄]⁻). Процессы установления равновесия между жидкими, газовыми и твердыми фазами в таких ФВ после проведения опытов проходят крайне медленно (многие месяцы, возможно, годы).

При 800 °С и 2 кбар широко проявлены явления жидкостной несмесимости. В опытах с исходными содержаниями 2.4—8.6 мас.% Н₃ВО₃ и 0.6—1.6 мас.% NaF в растворах сосуществуют водный флюид и плотная водно-силикатная жидкость, которая после охлаждения трансформируется в стекло или стеклоподобную фазу. Увеличение концентрации бора (до 25 мас.% Н₃ВО₃) и фтора (до 5—10 мас.% NaF) приводит к образованию несмесимых фаз — вязкой незамерзающей жидкости и трех водных флюидов разного состава и плотности. Один из флюидов по свойствам соответствует низкоплотному газовому или паровому раствору (ФВ гомогенизируются в газ), два других имеют относительно высокую плотность (ФВ гомогенизируются в жидкость) и насыщены при комнатной температуре борной кислотой (ФВ с сассолином) или фторидом натрия (ФВ с кристаллом NaF). Предполагается, что в условиях опыта (800 °С, 2 кбар) несмесимые флюидные фазы находились в дисперсном состоянии.

Водно-силикатная жидкость (стекло или стеклоподобная фаза после охлаждения) и вязкая незамерзающая жидкость с консистенцией геля или студня образовались при высокотемпературном взаимодействии водного флюида с кварцем. Показано, что первая жидкость обладает повышенной экстрагирующей способностью в отношении элементов-примесей, присутствующих в исходной шихте даже в следовых количествах. По всей видимости, высокая вязкость водно-силикатной жидкости является следствием полимеризации кремнекислых растворимых соединений, в то время как повышенная вязкость незамерзающей жидкости связана с полимеризацией комплексов полиборатов и/или фторзамещенных полиборатов при участии Si и Na.

Наличие гомогенного флюида в интервале 350—700 °С и 1—2 кбар, появление несмесимых фаз при 800 °С, рост кристалла NaF в водном растворе при повышении температуры, расслаивание флюида в некоторых ФВ на две жидкости и пар вблизи критической точки воды дают основание считать, что изученные растворы в системе Н₃ВО₃—NaF—SiO₂—H₂O относятся к *P-Q* типу, осложненному метастабильной или стабильной областью расслаивания. Метастабильные флюидные равновесия переходят в стабильные за счет образования новых комплексных соединений в результате взаимодействия кварца с борофторсодержащим флюидом при 800 °С и 2 кбар, тем не менее, в системе присутствует также борнокислый раствор, представленный включениями с дочерним сассолином и относящийся к системам 1-го типа. Таким образом, при 800 °С и 2 кбар в системе Н₃ВО₃-NaF-SiO₂-H₂O сосуществуют флюидные фазы 1-го и 2-го (*P-Q*) типов.

Экспериментальные данные позволяют предположить, что в природных флюидах с высокими содержаниями бора и фтора, относящихся к системе *P-Q* типа, вероятны проявления жидкостной несмесимости. В высокотемпературной гетерогенной области такой системы происходит разделение флюида на существенно борную (1-го типа) и фторную (*P-Q*-типа) концентрированные жидкости, а вблизи критической точки воды возможно стабильное сосуществование двух жидкостей и газа (пара). В концентрированных борофторсодержащих флюидах при температурах выше 800 °С появляются силикатно-водно-солевые жидкие дисперсные фазы. По всей видимости, такие фазы способны экстрагировать и концентрировать многие элементы, в том числе рудные. Преобразование дисперсных фаз при охлаждении в стеклоподобные массы или вязкие жидкости (гели, студни), их последующая раскристаллизация в интервале относительно низких температур (300—400 °С) приведет к выделению свободного флюида (истинного раствора), обогащенного этими элементами. Борофторсодержащие водорастворимые комплексы и силикатно-водно-солевые дисперсные фазы могли принимать участие в процессах образования разных типов пород, например, гранитных пегматитов, редкометалльных гранитов, онгонитов, кислых вулканитов, грейзенов, топазитов, боросиликатных скарнов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 07-05-00389, 08-05-00471, 09-05-01153).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аксюк А.М.** Экспериментально обоснованные геофториметры и режим фтора в гранитных флюидах // Петрология, 2002, т. 10, № 6, с. 630—644.
- Баданина Е.В., Томас Р., Сырицо Л.Ф., Векслер И.В., Трамболл Р.Б.** Высокая концентрация бора в расплаве, формирующем Li-F граниты // Докл. РАН, 2003, т. 390, № 1, с. 96—99.
- Валяшко В.М.** Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем. М., Наука, 1990, 270 с.
- Валяшко М.Г., Годе Г.К.** О связи формы выделения боратов из растворов с величиной их рН // Журнал неорганической химии, 1960, т. 5, вып. 6, с. 1316—1328.
- Валяшко М.Г., Власова Е.В.** К вопросу о состоянии бора в водных растворах (по данным инфракрасной спектроскопии) // Геохимия, 1966, № 7, с. 818—831.
- Ганев И.Г., Румянцев В.Н.** О природе расслоения в системе H₂O—SiO₂—NaOH при повышенных давлениях и температурах // Неорганические материалы, 1971, т. 7, № 12, с. 2191—2194.
- Горбов А.Ф.** Геохимия бора. М., Недра, 1976, 207 с.

Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Девятова В.Н. Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами (экспериментальное исследование). М., «ГЕОС», 2005, 188 с.

Когарко Л.Н., Кригман Л.Д. Фтор в силикатных расплавах и магмах. М., Наука, 1981, 126 с.

Коротаев М.Ю., Кравчук К.Г. Гетерофазность гидротермальных растворов в условиях эндогенного минералообразования. Черногоровка, 1985, 62 с. (Препринт / ИЭМ РАН).

Котельникова З.А., Котельников А.Р. Синтетические NaF-содержащие флюидные включения // Геохимия, 2002, № 6, с. 657—663.

Котельникова З.А., Котельников А.Р. NaF-содержащие флюидные включения в кварце, синтезированные при 450—500 °С и $P = 500—2000$ бар // Геохимия, 2004, № 8, с. 908—912.

Котельникова З.А., Котельников А.Р. Экспериментальное изучение несмесимости в NaF-содержащих флюидах методом синтетических флюидных включений в кварце // Проблемы геохимии эндогенных процессов и окружающей среды (Материалы конференции). Иркутск, 2007, т. 3, с. 161—165.

Котельникова З.А., Котельников А.Р. NaF-содержащие флюиды: экспериментальное изучение при 500—800 °С и $P = 2000$ бар методом синтетических флюидных включений в кварце // Геохимия, 2008, № 1, с. 54—68.

Кравчук К.Г., Валяшко В.М. Равновесная диаграмма системы $\text{Na}_2\text{O}—\text{SiO}_2—\text{H}_2\text{O}$ // Методы экспериментального исследования гидротермальных равновесий / Ред. А.А. Годовикова. Новосибирск, Наука, 1979, с. 105—117.

Марьина Е.А., Балицкий В.С., Балицкая Л.В., Урусов В.С., Россман Дж.Р. Растворимость и рост кристаллов кварца в водно-боратных растворах // Докл. РАН, 1999, т. 369, № 3, с. 375—377.

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., 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.

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

Равич М.И., Валяшко В.М. Растворимость фторида натрия при повышенных температурах // Журнал неорганической химии, 1965, т. 10, вып. 1, с. 204—208.

Рейф Ф.Г., Прокофьев В.Ю., Балицкий В.С., Ишков Ю.М., Перетяжко И.С., Загорский В.Е., Смирнов С.З. Сопоставление термометрических и эмиссионно-спектроскопических оценок концентраций бора в искусственных и природных флюидных включениях // Труды X Международной конференции по термобарогеохимии (10—14 сентября 2001 г., Александров). Александров, ВНИИСИМС, с. 3—17.

Румянцев В.Н. Строение кристаллообразующей среды и гидротермальный рост кварца в водных растворах NaOH // IV Международная конференция «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура и применение», Александров, ВНИИСИМС, 1999, т. 1, с. 16—38.

Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М., Госхимиздат, 1956, 718 с.

Рысс И.Г., Слуцкая М.М., Витухновская Б.С. Равновесие в системе фтористый натрий—борная кислота—вода при 25 °С // Журнал прикладной химии, 1952, т. 25, вып. 2, с. 148—153.

Самсонов Г.В., Марковский Л.Я., Жигач А.Ф., Валяшко М.Г. Бор, его соединения и сплавы. Киев, Изд-во АН ССР, 1960, 590 с.

Симонов В.А. Петрогенезис офиолитов / Ред. Ю.А. Долгов. Новосибирск, Наука, 1993, 247 с.

Смирнов С.З., Перетяжко И.С., Прокофьев В.Ю., Загорский В.Е., Шебанин А.П. Первая находка сассолина (H_3BO_3) во флюидных включениях в минералах // Геология и геофизика, 2000, т. 41 (2), с. 194—206.

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

Справочник по растворимости солевых систем / Под ред. В.В. Вязова, А.Д. Пельша. Л., Госхимиздат, 1961, 1668 с.

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

Dingwell D.B., Knoche R., Webb S.L., Pichavant M. The effect of B_2O_3 on the viscosity of haplogranitic melts // Amer. Miner., 1992, v. 77, p. 457—461.

Dolejš D., Baker D.R. Thermodynamic analysis of the system $\text{Na}_2\text{O}—\text{K}_2\text{O}—\text{CaO}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2—\text{H}_2\text{O}—\text{F}_2\text{O}_{-1}$: stability of fluorine-bearing minerals in felsic igneous suites // Contr. Miner. Petrol., 2004, v. 146, p. 762—778.

- Edwards J.O., Morrison G.C., Ross V.F., Schultz J.W.** The structure of the aqueous borate ion // J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 266—268.
- Fabre C., Boiron M.C., Marignac Ch., Aïssa M.** Li-F-rich magmatic fluids exsolved from rare metal granites: the example of the Beauvoir granite (French Massif Central); a microthermometric and LIBS study // XVI ECROFI European Current Research On Fluid Inclusions, Porto 2001, № 7, p. 145—147.
- Goubeau J., Bues W.** Bindekräfte im Bortrifluorid und Tetrafluoroborat-Ion // Z. Anorg. Allgem. Chem., 1952, v. 268, p. 221—228.
- Holtz F., Behrens H., Dingwell D.B.** The effects of F, B₂O₃ and P₂O₅ on the solubility of water in haplogranitic melts compared to silicate melts // Contr. Miner. Petrol., 1993, v. 113, p. 492—501.
- Holtz F., Johannes W., Tamic N., Behrens H.** Maximum and minimum water contents of granitic melts generated in the crust: an evaluation and implications // Lithos, 2001, v. 56, p. 1—14.
- Janda R., Heller G.** Ramanspektroskopische Untersuchungen an festen und in Wasser gelösten Polyboraten // Zeitschrift für Naturforschung, 1979, 34b, p. 585—590.
- Kennedy G.C., Wasserburg G.J., Heard H.C., Wenton R.C.** The upper three-phase region in the system SiO₂—H₂O // Amer. J. Sci., 1962, v. 260, p. 501—521.
- Konijnenijk W.L., Stevels J.M.** The structures of borate glasses studied by Raman scattering // J. Non-Crystalline Solids, 1975, v. 18, p. 307—331.
- London D.** Stability of tourmaline in peraluminous granite systems: the boron cycle from anatexis to hydrothermal aureoles // Eur. J. Miner., 1999, v. 11, № 2, p. 253—262.
- Manning D.A.C., Pichavant M.** The role of F and B in the generation of granitic melts // Migmatites, melting and metamorphism. Shiva Geology Series, 1983, p. 94—109.
- Maya L.** Identification of polyborate and fluoropolyborate ions in solutions by Raman spectroscopy // Chem., 1976, v. 15, p. 2179—2184.
- Peretyazhko I.S., Zagorsky V.Ye., Smirnov S.Z., Mikhailov M.Y.** Conditions of pocket formation in the Oktyabrskaya tourmaline-rich gem pegmatite (the Malkhan field, Central Transbaikalia, Russia) // Chem. Geol., 2004, v. 210, p. 91—111.
- Peretyazhko I.S., Kotelnikova Z.A., Smirnov S.Z.** Synthetic inclusions in the system NaF—H₃BO₃—H₂O—SiO₂ // ECROFI XVIII, Siena, 6—9 July 2005. CD-ROM.
- Pichavant M.** An experimental study of the effect of boron on a water saturated haplogranite at 1 kbar vapour pressure // Contr. Miner. Petrol., 1981, v. 76, p. 430—439.
- Pichavant M.** Melt-fluid interaction deduced from studies of silicate—B₂O₃—H₂O systems at 1 kbar // Bull. Miner., 1983, v. 106, p. 201—211.
- Pichavant M.** Effects of B and H₂O on liquidus phase relations in the haplogranite system at 1 kbar // Amer. Miner., 1987, v. 72, p. 1056—1070.
- Smirnov S.Z., Thomas V.G., Demin S.P., Drebuschak V.A.** Experimental study of boron solubility and speciation in the Na₂O—B₂O₃—SiO₂—H₂O system // Chem. Geol., 2005, v. 223, p. 16—34.
- Thomas R., Förster H.J., Heinrich W.** The behaviour of boron in a peraluminous granite—pegmatite system and associated hydrothermal solutions: a melt and fluid inclusion study // Contr. Miner. Petrol., 2003, v. 144, p. 457—472.
- Thomas R., Förster H.J., Rickers K., Webster J.D.** Formation of extremely F-rich hydrous melt fractions and hydrothermal fluids during differentiation of highly evolved tin-granite magmas: a melt/fluid-inclusion study // Contr. Miner. Petrol., 2005, v. 148, p. 582—601.
- Thomas R., Webster J.D., Förster H.-J., Rhede D., Seifert W., Rickers K., Heinrich W.** The transition from peraluminous to peralkaline granitic melts: evidence from melt inclusions and accessory minerals // Lithos, 2006, v. 91, p. 137—149.
- Tuttle O.F., Bowen N.L.** Origin of granite in the light of experimental studies in the system NaAlSi₃O₈—KAlSi₃O₈—SiO₂—H₂O // Geol. Soc. Amer. Mem., 1958, v. 74, p. 1—156.

*Рекомендована к печати 14 августа 2009 г.
В.С. Шацким*

*Поступила в редакцию 22 декабря 2008 г.,
после доработки — 23 июня 2009 г.*