

УДК 550.89:553.062

## ФЛЮИДЫ В РАВНОВЕСИИ С СИЛИКАТНЫМ ВЕЩЕСТВОМ И ПРОБЛЕМЫ РУДОГЕНЕЗА

Котельников А.Р.<sup>1</sup>, Сук Н.И.<sup>1</sup>, Котельникова З.А.<sup>1,2</sup>, Коржинская В.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт экспериментальной минералогии им. Д.С.Коржинского РАН, Черногловка, Московская область, <sup>2</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва (kotelnik@iem.ac.ru, kotelnik@igem.ac.ru)

## FLUIDS IN EQUILIBRIUM WITH SILICATE SUBSTANCE AND PROBLEMS OF ORE GENESIS

Kotelnikov A.R.<sup>1</sup>, Suk N.I.<sup>1</sup>, Kotelnikova Z.A.<sup>1,2</sup>, Korzhinskaya V.S.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district, <sup>2</sup>Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, RAS, Moscow (kotelnik@iem.ac.ru, kotelnik@igem.ac.ru)

**Abstract.** The interaction of silicate substances with salt solutions at 650-850°C and 1 kbar has been experimentally shown. Changing the pH and chemical composition of the solution is interpreted from the perspective of heterogenization of water-salt systems according to the type: (1) homogeneous fluid → steam + liquid and (2) homogeneous fluid → liquid 1 + liquid 2. Due to hydrolysis by a reaction of the type:  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NaOH} \downarrow + \text{HCl} \uparrow$  alkaline and acid components are formed. At the same time, an interphase distribution of acidic and alkaline hydrolysis products occurs, while alkaline components enrich the denser phase, while acidic components go into a less dense phase. This results in alkaline silicate melts enriched in water and salt components. Alkaline silicate melts formed during fluid heterogenization can extract ore elements (Ta, Nb) from host rocks and transport them to the apical parts of lithium fluoride granite bodies. Our proposed model of the post-magmatic process with the participation of a heterogenizing fluid allows us to understand the formation of ore differences of granite rocks – apogranites.

*Keywords:* fluid, equilibrium, fluid-magmatic systems, fluid inclusions, ore genesis

Роль флюидов в эндогенных процессах исключительно высока, это: (1) перенос тепла и вещества в процессах петрогенеза; (2) участие в минеральных реакциях; (3) концентрирование рудного вещества; (4) флюидно-магматическое взаимодействие.

Флюид – надкритический водный раствор, в котором отсутствует ближний порядок в расположении молекул (как в газе), в то же время плотность его высокая (как у жидкости). Кроме того, флюид практически несжимаем (как жидкость). Флюид – это особое надкритическое состояние вещества. Поле стабильности флюида чрезвычайно высоко: по температуре от первых градусов К – до  $10^8$ °К (учитывая звездное вещество); по давлению от 0.0001 –  $10^3$  кбар.

Мы можем классифицировать флюиды по их взаимодействию с силикатными (или алюмосиликатными) фазами. По этому признаку выделяются три группы: (1) нейтральные (такие газы как азот, гелий и другие нейтральные газы); (2) низко активные (вода, уголекислота, их смеси и некоторые водно-солевые системы); (3) активные флюиды (водные растворы солей I и II типа).

Рассмотрим, как флюиды взаимодействуют с твердыми веществами.

(1) Нейтральные флюиды (смеси газов, их водные растворы) – для них химическое взаимодействие практически отсутствует;

(2) низко активные флюиды (системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ ) – для этих флюидных систем характерны реакции гидратации–дегидратации, карбонатизации–декарбонатизации:  $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2$ ;  $\text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$ .

(3) активные флюиды (системы I и II типа), пример:  $\text{H}_2\text{O}-\text{KF}$ ;  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaF}$ . Для них обычны реакции флюидно-минеральных взаимодействий с инконгруэнтным растворением силикатов и алюмосиликатов.

При определенных условиях системы низко активных флюидов могут проявлять свойства активных, подробнее это будет рассмотрено в дальнейшем.

Система  $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{NaCl}$  обычно рассматривается в качестве модельной флюидной системы, так как она содержит наиболее распространенные компоненты флюида и обладает самыми важными свойствами таких систем.

Рассмотрим вначале однокомпонентные системы: 1) вода; 2) уголекислый газ, и бинарные: 3) вода – уголекислота, и 4) вода – хлорид натрия. Свойства этих систем подробно изучены в экспериментальных и теоретических работах отечественных и зарубежных исследователей.

Более сложными являются бинарные системы II-го типа. Различие в свойствах систем I и II-го типов определяется положением линий трехфазного равновесия (Г+Ж+К) и критической кривой в координатах Т-Р. Система I-го типа: кривая трехфазного равновесия (Г+Ж+К) не пересекает критическую кривую системы. Система II-го типа: кривая трехфазного равновесия пересекает критическую кривую системы. Нижнюю точку пересечения принято называть точкой Р, верхнюю – точкой Q. Отсюда возникло название растворов как растворы PQ- типа. Таким образом, системы II-го типа характеризуются наличием критических явлений в насыщенных растворах, кроме того они имеют отрицательный температурный коэффициент растворимости при невысоких давлениях в области до точки Р. Положение кривой растворимости в растворах PQ-типа сильно зависит от давления, что не характерно для растворов I-го типа. Как правило, растворы II-го типа характеризуются наличием области жидкостной несмесимости типа Ж<sub>1</sub>+Ж<sub>2</sub> выше точки Р. Тройные системы с участием бинарных систем PQ-типа имеют весьма сложные фазовые соотношения.

Методы изучения фазовых отношений флюидов следующие: (1) PVT – исследований; (2) пробоотбора; (3) синтетических флюидных включений. Метод PVT широко использовался для изучения свойств воды, углекислоты и ряда бинарных систем, метод пробоотбора хорош для исследования составов фаз, в то же время, оба эти метода ограничены по РТ-параметрам (предельные температуры 550°C и давления до 5 кбар). Метод синтетических флюидных включений (в кварце) позволяет изучать фазовые равновесия методом непосредственного визуального наблюдения, кроме того, при определенных условиях возможно определение составов сосуществующих фаз. Данный метод также перспективен в том отношении, что флюид (аналогично природным системам) всегда находится в присутствии силикатного вещества (кварца) и полученные фазовые соотношения могут быть непосредственно применены к минеральным равновесиям. Знание свойств флюидно-солевых систем, определенных экспериментальным методом, позволяет количественно изучать эволюцию геологических процессов. По свойствам флюидов в системе H<sub>2</sub>O – CO<sub>2</sub> – NaCl мы можем: 1) изучая флюидные включения методом крио- и термометрии оценивать соленость флюида, его плотность, различными методами оценивать составы газовой и солевой компоненты; 2) на основе анализа парагенезисов можно определять ТР-параметры процессов петро- и минералогенеза; рассчитывать составы газовой фазы в равновесии с минералами; 3) на основе полученных данных изучать эволюцию ТРХ-параметров петрогенеза.

При взаимодействии активных флюидов (в частности водных растворов фторидов щелочных металлов) с силикатным веществом образуются фазы «тяжелых флюидов», насыщенных силикатным веществом. Таким образом, мы в простейшем случае переходим от бинарных систем вода – соль к тройным вода – соль – силикатная фаза. Зачастую в таких системах появляется флюидная несмесимость, и активируются реакции гидролиза с разделением щелочных и кислотных компонентов между несмесимыми фазами флюида.

Экспериментально показано взаимодействие силикатного вещества с растворами солей при 650-850°C и давлении 1 кбар. Изменение рН, химического состава раствора трактуется с позиции гетерогенизации водно-солевых систем по типу: (1) гомогенный флюид → пар + жидкость и (2) гомогенный флюид → жидкость 1 + жидкость 2. За счет гидролиза по реакции типа: NaCl + H<sub>2</sub>O ↔ NaOH↓ + HCl↑ образуются щелочные и кислотные компоненты. Одновременно происходит межфазовое распределение кислотных и щелочных продуктов гидролиза. При этом щелочные компоненты обогащают более плотную фазу, в то время как кислотные уходят в менее плотную фазу, например, в паровую в равновесии флюид → пар + жидкость. За счет подщелачивания плотная фаза реагирует с силикатным веществом, вызывая его плавление по механизму «метасоматоза как магматического замещения» по Д.С. Коржинскому. При этом возникают щелочные силикатные расплавы, обогащенные водой и солевыми компонентами. В природных условиях подобный механизм реализуется при внедрении и дифференциации гранитов с отделением сателлитов Li-F гранитных тел. Образующиеся при гетерогенизации флюидов щелочные силикатные расплавы могут экстрагировать рудные элементы (Ta, Nb) из вмещающих пород и транспортировать их в апикальные части тел литий-фтористых гранитов. При кристаллизации данные расплавы образуют парагенезисы полевой шпат – кварц – рудный минерал (тантало-ниобат). Предложенная нами модель постмагматического процесса с участием гетерогенизирующегося флюида позволяет понять образование рудных разностей гранитных пород – апогранитов.

В целом, гетерогенизация флюидно-силикатных (магматических) систем при снижении давления (в ходе эволюции геологических систем) может быть важнейшим фактором в концентрировании рудного вещества и процессах рудогенеза.

*Работа выполнена при поддержке программы АААА-А18-118020590151-3 и гранта РФФИ:15-05-03393.*