

Софийски университет „Св. Климент Охридски“

Геолого-географски факултет

Катедра „Минералогия, петрология и полезни изкопаеми“

# Магмено-флуидно взаимодействие

Учебно пособие

Изготвил доц. Росен Недялков

2015

## Използвани съкращения

Ab – албит

Als = AS – алуминиев силикат

Amph = Hb – амфибол

Ap – апатит

a<sub>x</sub> – активност на компонента x

Bi – биотит

Chl – хлорит

Cord – кордиерит

Const. – константа

CPx – Клинопироксен

Fo – форстерит

Gt = Gr – гранат

HM – хематит – магнетитов буфер

Ilm – илменит

KFs – калиев фелдшпат

Ky – кианит

L – топилка

Ms – мусковит

Mt – магнетит

Ne – нефелин

NNO – никел – никелов оксид

Ol – оливин

Or – ортоклаз

OPx – ортопироксен

Phlg – флогопит

P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> – водно налягане

P<sub>S</sub> – литостатично налягане

Pl – плагиоклаз

Px – пироксен

Q – кварц

QMF – кварц, магнетит – фаялитов

Serp – серпентин

Sill – силиманит

Sp – шпинел

Tc – талк

Tn = Tnt – титанит

Top – топаз

TTG – тоналит-гръндемит-гранодиорит

## **Съдържание и последователност на лекциите към магистърския курс по „магмено-флуидни системи“**

**Лекция 1.** Представяне на същността на курса, на начина на провеждането му и въвеждане на основните понятия.

**Лекция 2.** Представяне на въпроса за присъствието на флуидните компоненти в мантията и в земната кора.

**Лекция 3.** Разглеждане на въпросите, свързани с мантийното топене и ролята на флуидите в него. Акцент върху процесите с водеща роля на флуидите.

**Лекция 4.** Разглеждане на ролята на флуидите при различните типове корово топене и при формирането на коровите топилки.

**Лекция 5.** Обзор на влиянието на летливите компоненти върху физическите свойства на магмите (вискозитет, плътност, дифузия) с акцент върху някои практически аспекти на тези свойства.

**Лекция 6.** Представяне на влиянието на окси-редукционните условия в магмите за определянето на формата на присъствието на летливите компоненти в тях. Акцент върху поведението на сярата. В края на лекцията се прави кратък обзор на основните положения от въздействието на флуидните компоненти върху процесите на магматичната еволюция.

**Лекции 7 и 8.** Представяне на ролята на флуидите при процесите на кристализация от силикатни топилки и при кристализационната диференциация. Разглеждане на някои специфични примери.

**Лекция 9.** Представяне на влиянието на летливите компоненти върху процесите на магматичната еволюция в изцяло течено състояние, при асимилацията и при смесването на магмите.

**Лекция 10.** Обобщение на въпросите, свързани с влиянието на флуидите върху процесите на магматичната еволюция, и преминаване към въпросите по освобождаването на флуидите от магмата и условията, при които това се случва.

**Лекция 11.** Въведение в основните постановки, свързани с рудогенериращата роля на магмите при магматичните и магматогенно-хидротермалните рудни находища. Представяне на значението на коефициентите на разпределение на рудните елементи за описване на поведението им.

**Лекции 12 и 13.** Представяне на проблема за флуидонасищането на магмите и формирането на ортомагматичната хидротермална рудоносна система.

**Лекции 14 и 15.** Разглеждане на значението на коефициентите на разпределение на рудните елементи между различните съществуващи фази и изменението на тези коефициенти в зависимост от конкретните условия от развитието на магматизма.

Така представените съдържания на лекциите до голяма степен отговарят на съдържанието на лекционния курс, дадено в учебната програма на курса по „Магмено-флуидни системи“. Различията и допълненията са свързани с еволюцията на познанието в това направление, постигнати след въвеждането на курса в учебния план на магистратурата по „Геохимия“.

## Съдържание

I. Увод .....	3
II. Основни понятия .....	6
III. Данни и хипотези за наличието на флуиди в мантията на Земята .....	11
IV. Форми на присъствие на флуидните компоненти в мантията (горната мантия) и земната кора .....	14
V. Роля на флуидите при генерирането на магмите.....	20
A. <i>Типове мантийно топене</i> .....	20
B. <i>Топене при корови условия. Топене при водонаситени и водонедонаситени условия.</i> .....	29
VI. Влияние на летливите компоненти върху физическите свойства на магмата .....	39
A. <i>Вискозитет</i> .....	40
B. <i>Плътност</i> .....	44
B. <i>Дифузия</i> .....	46
VII. Окси-редукционни условия и определяне на формата на присъствие (специация) на флуидните компоненти в магмата .....	49
VIII. Влияние на флуидите върху процесите на еволюция на магмите .....	55
A. <i>Роля на флуидите при кристализацията и кристализационната диференциация на магмите</i> .....	55
• <i>Конкретни проблеми при гранитоидните системи</i> .....	69
B. <i>Роля на флуидите при процеси на еволюция при изцяло течно състояние на магмите</i> ...	73
B. <i>Роля на флуидите за асимилацията и контаминацията</i> .....	79
Г. <i>Роля на флуидите при смесването на магмите</i> .....	79
IX. Дегазация (отсмесване) на флуидите от магмата .....	83
X. Рудоносност на магмите .....	87
A. <i>Флуидонасищане на магмите</i> .....	99
XI. Значение на Коефициентите на разпределение за охарактеризиране на рудогенериращата способност на магмата .....	111
A. <i>Коефициенти на разпределение: сулфидна фаза – силикатна фаза</i> .....	111
B. <i>Коефициенти на разпределение: воден флуид – силикатна топилка</i> .....	114
XIII. Заключение.....	122
XIV. Литература.....	123

## I. Увод

Това учебно пособие е насочено главно към подпомагане на студентите магистри от магистърската програма по геохимия в подготовката им за изпита по „Магмено-флуидни системи“. То би могло да бъде полезно и за допълване на познанията по магматична петрология и за допълнителни познания в направление на някои въпроси, свързани с рудообразователните процеси, наблюдавани при магматизма. В една последваща допълнена версия на учебника по „Магмено-флуидно взаимодействие“ той би могъл да бъде полезен и на специалисти, работещи в областта на магматичната петрология и на полезните изкопаеми.

Проблемът за флуидите в магмите, магмено-флуидното взаимодействие, е изследван все по-интензивно през последното столетие (миналия и настоящия век). Аспектите на това взаимодействие са толкова разнообразни и информацията е толкова значима и противоречива, че не е по силите на един човек да направи изчерпателно и всеобхватно обобщение по повдигнатия за разглеждане въпрос. В този труд ще се опитам да поставя и да разгледам частично само някои от важните според мен аспекти на магмено-флуидното взаимодействие. Имам ясното съзнание, че това, което предлагам не е единственият възможен подход за разглеждане на поставения проблем и че представената информация не е изчерпателна и има немалко преднамерено или неволно неразгледани изследвания.

За това, че в магмата има разтворени или включени различни флуиди, най-убедително доказателство дават вулканските ерупции с огромното количество газове, които биват изхвърлени в атмосферата. Друго неоспоримо доказателство за наличието на вода и други флуиди в магмата е наличието на водосъдържащи минерали (амфибол, биотит) и минерали, образувани с участието на други флуиди (апатит, ендеогенни анхидрит и карбонатни минерали), получени при кристализацията на магмата. Друг интересен факт за това, че флуидите и магмата биха могли да си взаимодействат още при нейното зараждане в дълбоките части на земята (горната мантия), е установяването на метасоматична промяна по мантийни скали, което говори за наличието на флуиди и в тези по-дълбоки части на Земята.

От досега провежданите изследвания върху газовите еманации на вулканите, както и от изследванията на вулканското стъкло, стъкловатите и газово-течните включения в минералите, е установено, че в най-големи количества в магмите присъстват водата ( $H_2O$ ) и въглеродният диоксид ( $CO_2$ ). Установено е също така че в магмите присъстват и много други летливи компоненти като  $CO$ ,  $SO_2$ ,  $SH_2$ ,  $H_2$ ,  $HCl$ ,  $Cl$ ,  $F$ ,  $H_2SO_4$ ,  $P_2O_5$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$  и много други. Тъй като досега говорехме за летливи компоненти, необходимо е от геохимична гледна точка да кажем кои елементи се отнасят към летливите. Според геохимичното си поведение като летливи компоненти са отделени  $H$ ,  $N$ ,  $He$ ,  $Ne$ ,  $Ar$ ,  $Kr$  и  $Xe$  (White 2013). Същият автор отнася  $C$ ,  $F$ ,  $S$ ,  $Cl$ ,  $As$ ,  $Se$ ,  $Br$ ,  $Sb$ ,  $Tl$ ,  $Te$  и  $I$  към полуетливите компоненти. Кислородът е отнесен към главните елементи. Тези полуетливи елементи, заедно с водорода и кислорода, изграждат голяма част от летливите компоненти, свързани с магматичната дейност. Други лесно подвижни елементи, които често се свързват с летливите компоненти ( $B$ ,  $P$ ,  $Hg$ ,  $Re$ ,  $Ga$  и  $Ge$ ) не са отнесени към никоя геохимична група

и тяхното поведение не е напълно изяснено. Като летливи компоненти, те са представени главно като съединения предимно с кислорода, водорода и сярата. В геохимичната класификация на Голдшмит част от тях се отнасят към литофилните или сидерофилните елементи, а някои – към халкофилните (Hg, Re и Tl).

Примерите за колосалните газове еманации, свързани с еруптивната дейност на вулканите, са многобройни и тук ще изложим само няколко за илюстриране на това какви са количествата, свързани с отделна ерупция или приблизителни оценки за вулканизма като цяло. По оценки на Gerlach et al. (1996) при изригването на Пинатубо през 1991 година в атмосферата са били изхвърлени 17 Mt SO<sub>2</sub>, 96 Mt H<sub>2</sub>O, 42 Mt CO<sub>2</sub> и 3 Mt Cl. По данни от обобщение на Kerrik (2001) за годишните вулканските емисии на CO<sub>2</sub> се вижда, че те варират значително при различните вулкани (*Таблица 1*). Тези различия могат да се отдават както на различната интензивност на активността на вулкана в момента, така и на характеристиките на магмата и на начина на нейното генериране.

За да се добие представа за влиянието на тектонската обстановка и значението на механизма на генерирането на магмите, представям в табличен вид (*Таблица 2*) данни от изследването на Symons et al. (1994).

От тези данни се вижда, че най-високи съдържания на CO<sub>2</sub> в газовите еманации има при вулканизмът, привързан към горещите точки, а най-високите значения за водните пари, свързани с вулканските газове еманации, се дължат на вулканите, привързани към конвергентните граници на плочите.

*Таблица 1. Емисия на CO<sub>2</sub> на неизригващи (пасивни) наземни вулкани (по Kerrik, 2001)*

<i>Вулкан</i>	<i>Емисия 10<sup>10</sup> мол/год</i>
<i>Етна</i>	58
<i>Попокатепетъл</i>	34
<i>Килауеа</i>	7,2 – 7,3
<i>Олдойнио Ленгай</i>	6,0
<i>Августин</i>	5,0
<i>Маунт Сент Хелънс</i>	4,0
<i>Стромболи</i>	2,5 - 5
<i>Масайя</i>	2,3 – 2,6
<i>Уайт Айланд</i>	2,1
<i>Галерас</i>	1,7
<i>Еребус</i>	1,5
<i>Мерapi</i>	1,4
<i>Редут</i>	1,5
<i>Солфатара</i>	1,5
<i>Гримсвотън</i>	0,3
<i>Мамут Майутин</i>	0,2
<i>Вулкано</i>	0,2

По данни от обобщение, направено от Le Cloarec & Marty (1991), оценката за годишните вулкански емисии на газове от подводни вулкани (дадени в мол/год) са съответно за H<sub>2</sub>O (10\*10<sup>12</sup>), C (2\*10<sup>12</sup>), S (2,5\*10<sup>12</sup>), Cl (7,6\*10<sup>10</sup>), N (10<sup>9</sup> – 10<sup>10</sup>) и He (1\*10<sup>3</sup>).

Таблица 2. Примери за състава на вулканстите газове (стойностите са дадени в обемни %) (по данни на Symons et al., 1994)

Вулкан Тектонска обстановка Температура	Килауеа Гореца точка 1170°C	Ерта Але Дивергентни границы 1130°C	Момотомбо Конвергентни границы 820°C
H <sub>2</sub> O	37,1	77,2	97,1
CO <sub>2</sub>	48,9	11,3	1,44
SO <sub>2</sub>	11,8	8,34	0,50
H <sub>2</sub>	0,49	1,39	0,70
CO	1,51	0,44	0,01
H <sub>2</sub> S	0,04	0,68	0,23
HCl	0,08	0,42	2,89
HF	-	-	0,26

Взаимодействие на флуидите с магмата/топилката се осъществяват във всички етапи на нейното съществуване. Флуидите много често играят съществена роля при зараждането на топилките, независимо от това каква е магмата по състав и къде се заражда. Флуидите играят съществена роля при магматичната еволюция. Различните процеси на магматично еволюция, първична (различния характер на топене) или вторична (процеси на магматична еволюция засягащи родоначалните (първичните) магми – кристализационна диференциация, ликвация, асимилация, смесване на магми), също се влияят от взаимодействието си с флуидите. Кристализационният процес също е сериозно повлиян от флуидното въздействие върху магмите. Магмено-флуидното взаимодействие оказва влияние върху това каква ще е минералната парагенеза, каква ще е последователността в кристализацията на минералите при кристализацията на алумо-силикатните топилки. Разтворените в магмата/топилката флуиди влияят значително върху физическите им характеристики (температура, вискозитет, плътност, дифузия). Различните по състав топилки показват различна разтворимост на флуидни компоненти при различни термобарични условия. Пресищането на магмата на един или друг флуиден компонент има различни белези и играе съществена роля при отделянето на флуидните компоненти от магмата. Най-често това се осъществява непосредствено преди застиването на магмата и превръщането ѝ в магмена скала.

## II. Основни понятия

В тази глава ще бъдат дадени само някои от основните понятия, които ще бъдат ползвани по-нататък в книгата, без да се влиза в дълбочина по отношение на тяхното обосноваване или извеждане.

**Система** – може да бъде група от атоми, минерали или скали, които се избират за разглеждане. Границите на системата се установяват произволно. Те се избират така че, например минералите, флуидите и топилките в нея да се намират в равновесие. Измененията, които се осъществяват в една система, могат да стават чрез взаимодействието с околната среда или без наличието на такова взаимодействие. В зависимост от това системите биват: изолирана (система, която не обменя енергия и вещество с околната среда); закрыта (системата обменя енергия, но не и вещество с околната среда); отворена (система, която е в състояние да обменя и енергия, и вещество с околната среда).

**Фаза** – ясно засебена част от системата, която се характеризира с определени физически и химически свойства.

**Компонент** – една система може да се разглежда като съставена от различен брой компоненти в зависимост от термодинамическата задача, която се решава. Например за разглеждането на оливиновия твърд разтвор в зависимост от особеностите на поставената задача системата може да се разглежда като еднокомпонентна –  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2 \text{SiO}_4$ , двукомпонентна –  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , трикомпонентна –  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{SiO}_4$  или четирикомпонентна –  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ .

**Флуидно налягане** – това е налягането, което упражняват разтворените в магмата флуиди като те са в равновесие с нея. Това налягане е мерило за съдържанието на флуидите в магмата. При отворените системи флуидното налягане е по-малко или равно на литостатичното налягане  $P_s \geq P_n$ . Ако една магма с определено количество разтворен в нея флуид се издига към земната повърхност, постепенно се понижава литостатичното налягане. В момента, когато флуидното налягане се изравни с понижаващото се литостатично налягане, магмата започва да се освобождава от излишния флуид, който при по-ниско налягане вече не може да бъде разтворен в магмата, за да остане флуидното налягане по-малко или равно на литостатичното. При условно казано затворена магматична система (запушено вулканско гърло или относително плитко разположено магматично огнище изолирано от окръжаващата го вместила среда чрез втвърдената външна обвивка на самото магматично тяло) е възможно да се стигне до флуидно налягане, което да превишава литостатичното ( $P_s \leq P_n$ ). Достига се до флуидно свръхналягане, което при конкретни условия води до силна експлозивна вулканска ерупция (при ниско литостатично налягане) или до експлозивно разтрошаване на изолиращата скална обвивка (както е при порфирните системи).

**Парциално налягане** – При магма с разтворени в нея смес от газове (различни надкритични флуиди), това е налягането, което би имал един от газовете, при положение, че е само той в този фиксиран обем на системата. Парциалното налягане на даден газ е

мярка за термодинамичната активност на конкретните газови молекули. Газовете се разтварят, дифундират и реагират в зависимост от тяхното парциално налягане, а не спрямо тяхната концентрация в сместа.

$$V_x/V_{\text{tot}} = P_x/P_{\text{tot}} = n_x/n_{\text{tot}}$$

Където  $V_x$  е парциалния обем на отделния газ (x);  $V_{\text{tot}}$  е общият обем на газовата смес;  $P_x$  е парциалното налягане на отделния газ (x);  $P_{\text{tot}}$  – общото налягане на газовата смес (комплексен флуид);  $n_x$  е количеството вещество от отделния газ (x);  $n_{\text{tot}}$  – общото количество на газовата смес.

В съответствие със закона на Далтон сумата от парциалните налягания на всички разтворени газове от тази смес дава общото флуидно налягане.

$$P = P_{X1} + P_{X2} + P_{X3}$$

Общото флуидно налягане е равно на сумата от парциалните налягания на трите (в случая  $x_1, x_2, x_3$  газа).

При смес от идеални газове отношението между парциалното налягане към общото налягане е равно на молекулната пропорция на конкретния газ.

$$X_i = P_i/P = n_i/n$$

**Молекулни пропорции** – При смес от вещества молекулната пропорция (фракция) се определя като количеството (изразено в молове) на една от съставките на сместа, съотнесена към общото количество на сместа.

$$X_i = n_i/n_{\text{tot}}$$

**Фугитивност** на даден летлив компонент – термодинамическа функция, използвана при разчетите на свойствата на реалните газове с използването на термодинамическото съотношение за идеалните газове при повишени налягания. Фугитивността се обозначава с  $f$  и е аналогична на понятието за активността за разтворите. Тя се явява функция на налягането  $P$ , температурата  $T$  и концентрацията на всеки един компонент от сместа. Отношението  $f/P$  се нарича коефициент на фугитивността и за идеален газ той е равен на единица. Коефициентът на фугитивността характеризира степента на отклонение на реалния газ от идеалния. Фугитивността се използва при повишени налягания на газа. Колкото е по-високо налягането, толкова е по-малък коефициентът на фугитивност на газа.

**Буфер, буферна реакция** – реакция, при която фугитивността на даден летлив компонент (O, S и др.) остава постоянна. Цифровото изражение на фугитивността се изменя с изменението на температурата, но състоянието на системата спрямо този летлив компонент остава постоянно.

**Активност** на компонент – мярка за „ефективната концентрация“ на даден компонент в смес. Активността е безмерна характеристика. Активността на чисто вещество е равна на единица и зависи от  $T$ ,  $P$  и от състава на сместа. За газовете тя е ефективното парциално налягане и често е определяно като фугитивност. Различията

между активността и другите параметри на състоянието възникват, защото молекулите в неидеалните газове или разтвори взаимодействат по между си, като по този начин активността на един йон е съществено повлияна от окръжаващата среда.

**Химически потенциал** на даден компонент – химическият потенциал на даден компонент е от значение когато се променя в различните части на дадена система, и чрез това изменение можем да определим тенденциите на преразпределението на веществото в тази система. Компонентите винаги се преместват от местата с висок химически потенциал към тези с нисък химически потенциал, като по този начин системата като цяло се приближава към състоянието си на възможно най-ниското за нея енергетично състояние. Химическият потенциал не зависи от реалното число на молекулите от веществото и е определена величина при различни стойности на  $T$  и  $P$ .

**Магмено-флуидна система** – комплекс от взаимодействащи си топилка (алумо-силикатна, карбонатна, сулфидна или друга) и комплексен флуид, развиващи се в определена геоложка среда и тектонска обстановка, при различни термо-барични условия.

**Разтворимост на флуидните компоненти** в магмата. Разтворимостта на летливите компоненти е в пряка зависимост от  $T$ ,  $P$  и от състава на силикатната топилка/магма. Когато тези параметри са фиксирани, разтворимостта на флуидите има фиксирани максимални граници, които не могат да бъдат превишени. При определени  $T$ ,  $P$  и състав на силикатната топилка/магма, разтворените в нея флуидни компоненти могат да са по-малко или равни на пределно допустимите количества, които могат да бъдат разтворени.

За постигането на целите на курса е необходимо да бъдат въведени и някои основни общи понятия, които се ползват в литературата, посветена на тази тематика. Във връзка с това е необходимо да се отбележи, че при изучаването на проблемите, свързани с магмено-флуидните системи, са се обособили две школи: 1) руска и 2) “западна” в която могат да се обединят постиженията на американските, японските и западноевропейските изследователи. Руската школа, която въвежда понятието за магмено-флуидните системи, изхожда предимно от общо геоложките факти, а така също и от някои експериментални изследвания, и развива основните теоретични постановки, които да дават обяснения на наблюдаваните явления. Теоретичните постановки имат по-общ и по-глобален, но по-хипотетичен характер. Западната школа изхожда предимно от задълбочено аналитично охарактеризиране на геоложки обекти служейки си с възможностите на най-нова апаратура и залага и на експериментални изследвания, за да може да предложи конкретни модели на някои обекти, където има прояви на магмено-флуидно взаимодействие. В крайна сметка двете школи се възползват взаимно от достиженията на другата, за да могат да предприемат следващите си стъпки, като запазват специфичните си терминологични и базисни теоретични особености.

**Трансмагматичен флуид**: понятие, въведено то Д. С. Коржински, което изразява – хипотетичен разтвор, съставен от най-лесно подвижните компоненти ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $HCl$  и др.). Тези компоненти изграждат възходящи потоци, които, от своя страна, предизвикват образуването на “гранитна” топилка при магматичното заместване на скали от земната кора (Петрографическият словарь). Трансмагматичните разтвори вероятно

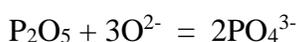
възникват при глобалната гравитационна диференциация на дълбоките зони на Земята. Смята се, че тези разтвори са и в основата на метаморфизма и на метасоматозата.

**Магматично заместване:** заместване на скалите от магма под въздействието на трансмагматични разтвори. Трансмагматичните разтвори предизвикват избирателно топене на скалите с изменение на техния валов химичен състав (привнасят се и се изнасят компоненти). Процесът е сходен с този на метасоматозата, но крайният продукт е топилка а не метасоматична скала.

**Киселинно-основно взаимодействие:** в качеството на показател на основността на магмата може да се използва концентрацията (или активността) на кислородния анион  $[O^{2-}]$ . При една суха (безводна) топилка оксидите на магмата могат частично да се йонизират и освобождават кислородния анион.



По този начин се повишава активността на кислорода в магмата. Киселите оксиди  $SiO_2$  и  $P_2O_5$  пък са в състояние да притеглят и включат кислородните аниони.



Повишаването на активността на кислорода се разглежда като повишаване на основността на топилката, защото то води до повишаване на активността на всички основни оксиди  $FeO$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$  и понижаване на активността на киселинните оксиди.

При дисоциация на оксид на метал и кислород, от метала се отнемат толкова електрони, колкото е неговата валентност. Това става толкова по-лесно, колкото е по-малка енергията на връзката му с електрона – енергия на йонизация. Обикновено енергията на йонизацията расте с валентността на метала.

**Мантийна струя:** силно подгрятото мантийно вещество, по-леко и по-флуидно от обкръжаващата го среда, което се издига нагоре към земната повърхност.

Независимо как ще наречем тази движеща се нагоре флуидна маса – мантийна струя, трансмагматичен разтвор или с друго име, нейното доказване е много трудно и се базира на оскъден фактически материал. В повечето случаи това са хипотези, използвани, за да се даде по-логично обяснение на общата еволюция на веществото на Земята.

За мантийните струи се смята, че могат да възникнат на различни нива в Земята. Например това може да е на границата ядро – мантия, където има рязка промяна в хода (скоростите) на сеизмичните вълни. Според друго виждане те могат да възникнат на границата долна – горна мантия. Независимо коя е границата на възникването им, лансира се хипотезата, че възникването на мантийните струи се дължи на възможното потъване на студени плътни блокове от субдуциралата океанска литосфера, която потъва в мантията до момента, в който тя установява гравитационното си равновесие с обкръжаващата я среда (среда с еднакви плътностни характеристики). Акумулиралата се там, по-еволюирала

океанска литосфера, когато се загрее, започва да се топи и дава началото на мантийна струя.

Друга водеща сега хипотеза е свързана с вижданията за излъчваната от ядрото топлина, която загрева D-слоя на Земята, който се намира непосредствено над границата ядро – мантия и там се зараждат мантийните струи, които са по-леки, по-топли и по-флуидни от окръжаващото вещество на мантията, поради което започват да се издигат към земната повърхност. Не е съвсем ясна ролята на флуидите в тази хипотеза, като най-вероятно е тяхното участие под формата на атомен или йонен водород –  $H^+$ .

### III. Данни и хипотези за наличието на флуиди в мантията на Земята

При разработването на хипотезата за трансмагматичните флуиди руските изследователи изхождат от положението, че тези флуиди се зараждат на дълбочина по-малка от 300 км в обсега на горната мантия. Изходна позиция за такова предположение са теоретичните постановки и изчисления, че независимо дали има образуване на магми на по-голяма дълбочина (над 300 км), вследствие на много високото налягане (около 10 GPa = 100 kb) топилките стават много плътни, с плътност, еквивалентна на тази на скалите, и не са в състояние да изплуват към повърхността.

Ако се изходи от теоретичната постановка, че всички води на Земята (океани, морета, езера, ледове, реки, облаци) са произлезли от самата Земя в процеса на общата ѝ диференциация и това е станало главно от първите 200 км, то в първичната (недиференцирана) мантия общото количество на флуидите е трябвало да бъде около 0,8 – 1%. Сегашната информация за мантийните скали сочи присъствие на водни флуиди в тях до към 0,2%. Наличието на амфиболи и флогопит (жилки) сред ксенолити от мантията, изнесени от някои базични вулкани, говорят за движение на флуиди в тези нива на мантията.

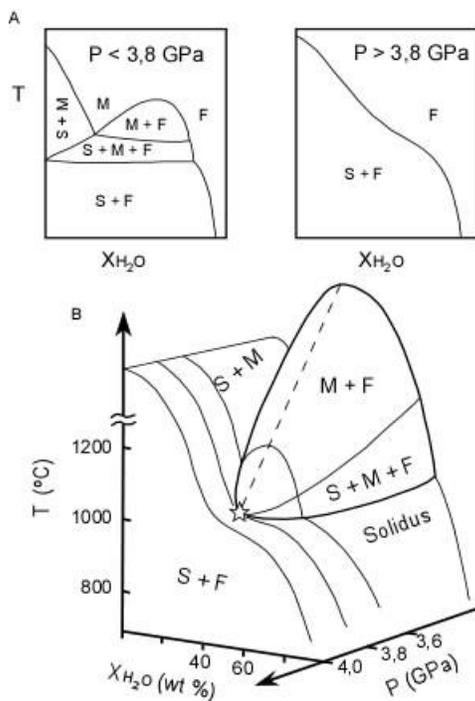
Друга важна постановка е, че при голяма дълбочина (високи налягания) обособяването на самостоятелни лесно подвижни флуиди е малко вероятно, тъй като те ще бъдат силно разтворими в топилката или усвоявани от минералите. Друга причина е, че при такива налягания поровите пространства са затворени и преминаването на флуиди е практически невъзможно.

Наличието на 1 – 2% топилка при високи налягания ще разтваря флуидите, получени при дезинтеграцията на нестабилни при тези условия минерали. При високите налягания топилката има висока разтворителна способност и ще разтваря и концентрира цялата съвкупност от флуиди. При налягания от 2,5 – 3,3 GPa (75 – 120 км) според експерименталните изследвания на Mysen et al. (1975); Sekin & Wyllie (1983) магмите, получени от субстрат със съдържание на флуид 1%, могат да концентрират флуиди до 25 тегл.% . Според изследванията на Kushiro (1986) на дълбочина 200 – 300 км магмата има значително по-нисък вискозитет, отколкото базалтовата лава на Земната повърхност. На базата на тези изследвания се предполага, че в такива магми на дълбочина 80 – 100 км биха могли да се обособят първите малки мехурчета самостоятелна флуидна фаза, които ще бъдат още по-подвижни от самата магма. Така ще се получи флуиден поток, движещ се през самата магма, което оправдава извеждането на понятието *трансмагматичен флуид* от руските изследователи. Тези така обособени флуиди, в участъци където има възходящи потоци от слабо-вискозна мантийна магма, ще изпреварват самата топилка и ще предизвикват промяна (метасоматоза) на отгоре-лежащите скали, през които ще премине възходящата магма. От своя страна флуидите носят топлина и много компоненти от магмата, което подготвя скалите за топене.

Според изследванията и изчисленията на Рябчиков (1985) флуидите могат да носят до 50% оксиди (на алкалиите, Al, Si, Fe, Ca), заимствани от магмата. Изследванията му показват, че CO<sub>2</sub> има по-слаба разтворителна способност. Поради значителния си товар от елементи и оксиди, тези флуиди са в състояние да променят съществено валовия състав на

средите (скали, магми), с които взаимодействат. На относително по-малки дълбочини тези флуиди са в състояние да предизвикат топене дори на деплетирана (обеднена) мантия. По данни на Bodnar (2005) флуидите в дълбочина в земната кора могат да разтварят 30-40 т. % твърдо вещество (TDS – total dissolved solid) и температурата им обикновено е с около 100°C по-висока от тази на околната среда.

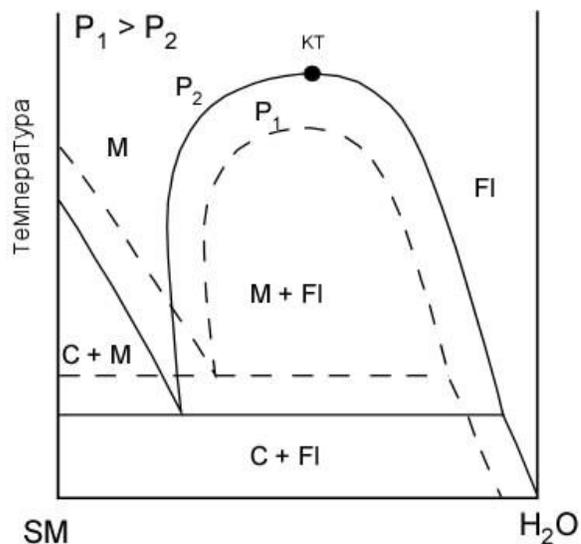
Най-новите изследвания (Bureau & Keppeler, 1999; Mibe et al., 2007; Mysen, 2015) показват, че сеосъществува пълна взаимна разтворимост между водата и силикатната топилка при високи налягания, характерни за горната мантия. Експерименталните изследвания на Mibe et al. (2007) върху системата перидотит – H<sub>2</sub>O показват наличието на втора критична точка (фиг. 1) при налягания над  $3,8 \pm 0,2$  GPa и температури над  $1000 \pm 100^\circ\text{C}$ , над която точка не могат да бъдат разграничени силикатната топилка от флуида.



Фигура 1. Схематични фазови диаграми на системата перидотит – вода (по Mibe et al., 2007).

А) Изобарна фазова диаграма при налягания, по-ниски от тези на критичната точка. Буквени означения: S – твърда силикатна фаза; F – воден флуид; M – силикатна топилка. Б) изобарна фазова диаграма за налягания над тези на критичната точка. В) P-T- $X_{H_2O}$  диаграма, на която е указана втората критична точка (звезда) при налягане  $3,8 \pm 0,2$  GPa и температури  $1000 \pm 100^\circ\text{C}$ . С пунктир е дадена критичната линия, която маркира най-високите температури на тази част от системата с налягания под 3,8 GPa при която силикатна топилка и воден флуид ясно се разграничават. Над втората критична точка вече няма такъв участък.

Mysen (2015) обръща внимание на това, че положението на втората критична точка зависи както от температурата и налягането, така и от състава на силикатните фази (Фигура 2). За силикатни фази (твърди фази и топилка) с гранитен състав, втората критична точка се разполага при наляганя около 1 GPa и температура около 1200°C.



Фигура 2. Опростена схематична фазова диаграма на системата силикатна фаза – вода, на която са наложени две изобарни сечения (по Mysen, 2015). Буквени означения: SM – силикатни фази; С – твърди фази (кристали); FI – флуид; М – топилка; P – налягане; КТ – критична точка. От диаграмата се вижда, че при по-високи наляганя критичната граница е при по-ниска температура.

В рамките на издигащата се магма, флуидите могат да увеличат своя обем, като това става по три причини: 1) съществуващата вече обособила се флуидна фаза увеличава обема си поради понижаването на налягането; 2) с намаляването на налягането се отделят нови флуиди от топилката; 3) отделя се нов флуид от приконтактната зона поради кристализирането на безводни минерали в тези участъци на магматичната колона. От направените изчисления се установява, че при изкачване на магмата с 20 км обемът на флуидите в нея се увеличава с 10%.

От направените модели за конвекцията на веществото в мантията се определя скорост на движението от около 10 см/год. Това е приблизително равно на скоростта на движение на литосферните плочи на земната повърхност и на скоростта на субдукцията.

Поради високите наляганя в мантията, обособилите се самостоятелни флуиди са способни да предизвикват метасоматични изменения само в близост до магматичната колона, до няколко метра пред фронта на магматичната колона. С намаляването на налягането и отварянето на поровото пространство разтворите стават все по-автономни. В съответствие с изследванията на Епельбаум и др. (1982), обособените флуиди могат напълно да напускат магматичната система при дълбочини, по-малки от 10 км.

#### **IV. Форми на присъствие на флуидните компоненти в мантията (горната мантия) и земната кора.**

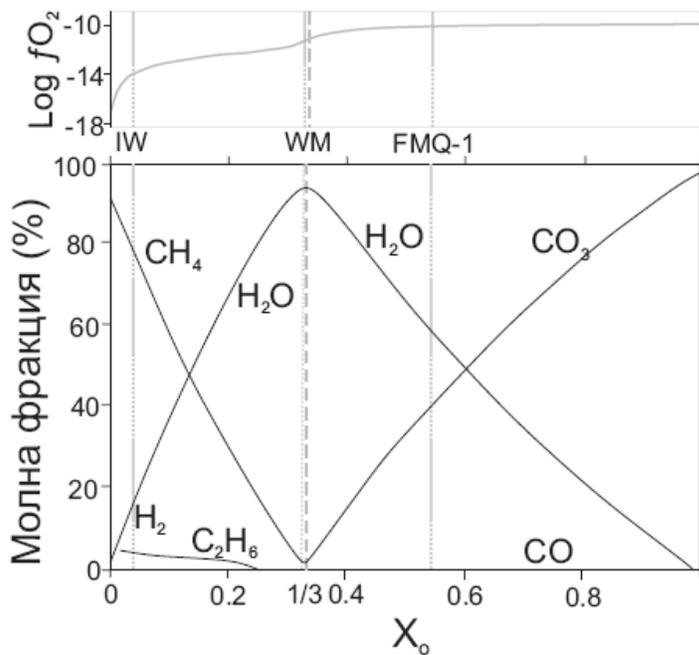
Както бе отбелязано, водата ( $H_2O$ ) и въглеродният диоксид ( $CO_2$ ) са флуидите с най-значимо присъствие в земята. Непренебрежими са и количествата на S, Cl, F, P, съединенията, които участват във флуидната фаза. Формите на присъствие на един или друг летлив елемент са различни и зависят от много фактори, а количествата им също се различават в зависимост от тектонските обстановки и дълбочините на които се намират. Оценките за формите на присъствие на летливите компоненти и количествата им са различни според различните изследователи, които базират изводите си въз основа на конкретни данни, получени от конкретни изследвания на различен набор от обекти. В зависимост от дълбочината, в земната кора и мантията (конкретното литостатично налягане), флуидните компоненти могат да имат различна форма (състав) и място на присъствие. Различните флуиди могат да присъстват в поровото пространство между минералите (при по-малки дълбочини), да са включени в състава на минералите или да бъдат разтворени в топилките.

Например оценките за съдържанията на  $H_2O$  в мантията се оценяват от 100 – 500 до 1000 – 2000 ppm, а съотношението  $CO_2/(CO_2 + H_2O)$  се оценява между 0,8 и 0,9. От изследванията на Bell & Rossman (1992) се установяват съдържания на  $H_2O$  от 25 ppm в шпинелови лерцолити и от 175 ppm в гранатови лерцолити. O'Neill & Palme (1998) пък определят количеството на  $H_2O$  в обеднена мантия (250 ppm) и в примитивна мантия (1160 ppm). За  $CO_2$  съответните стойности в обеднена мантия са определени на 230 ppm, а за примитивна мантия – 550 ppm (Zhang & Zindler 1993; Jambon, 1994). Според Wyllie & Ryabchikov (2000) водата е най-значимо представения летлив компонент в мантията. От данните, показващи такива ниски съдържания на летливите компоненти, може да се предположи, че те най-вероятно са складирани изцяло в някакви минерални фази. При издигането на мантията или при декомпресия, летливите компоненти се освобождават най-вероятно при дисоциация или при излизане от състава на минерали, които нормално са безводни.

Присъствието на тези компоненти в мантията най-често е под формата на карбонатни минерали и минерали с хидроксилна група. Формата на присъствието на флуидните компоненти зависи изключително много от окислителния потенциал на средата. При относително окислителни условия  $H_2O$  и  $CO_2$  са преобладаващите форми на присъствие на тези компоненти. При редукираща обстановка стабилни се оказват ( $H_2O + CH_4$ ) и ( $CH_4$  и  $H_2$ ) (Рябчиков, 1988). Данните са по флуидни включения в мантийни минерали. Окислителният потенциал на средата е често обвързан с дълбочината. Колкото е по-дълбочинна една обстановка, толкова тя е по-редукираща. В съответствие с обобщение, направено от Vonin (2004), при дълбочини по-малки от 50 км въглеродът се явява под формата на карбонатни минерали, флуиди, богати на  $CO_2$  и графит. При дълбочини от 50 до 100 км стабилни са фазите доломит и графит, а флуидната фаза обикновено е обеднена на  $CO_2$ . При дълбочини от 100 до 300 км стабилните минерални фази, съдържащи въглерод, са магнезитът и диамантът. При дълбочини над 300 км стабилни фази са отново

магнетит и диамант, а флуидите са типични редукционни  $\text{CH}_4$  заедно с  $\text{H}_2$ . Тези два флуида не влизат в състава на нито една минерална фаза.

Със системата  $\text{C} - \text{O} - \text{H}$  е свързано присъствието на флуидите  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ . За това кой от флуидите ще се окаже стабилен, основно значение има окислителният потенциал на средата. При корови условия, разтворени в магмата и присъстващи като свободни флуиди, стабилни са предимно  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  (Wyllie & Ryabchikov, 2000). Тези два флуида са преобладаващите при фугитивност на кислорода между магнетит-хематитовия буфер (MH) и магнетит-вюститовия буфер (MW) (Ryabchikov et al., 1981; Matveev et al. 1997; Zhang & Duan, 2009). Тази фугитивност на кислорода отговаря на дълбочини, за които налягането е по-малко от 40 kb, предимно от 1 атм до около 30 kb (Daniels, L., Gurney, J. 1991). MW буфер отговаря на дълбочинни условия, характерни за долната част на литосферната мантия и за част от астеносферата. При MW буфер  $\text{CO}_2$  се заменя от  $\text{CH}_4$  като значението на водата ( $\text{H}_2\text{O}$ ) започва постепенно да намалява в посока към още по-редукционни условия. При фугитивност на кислорода равна на желязо-вюститовия буфер (IW) водата бива заместена от  $\text{CH}_4$  и от  $\text{H}_2$  (Фигура 3.; по Matveev et al. 1997; Zhang & Duan, 2009).



Фигура 3. Състав и съотношения на флуидите от системата  $\text{C} - \text{O} - \text{H}$  в зависимост от фугитивността на кислорода. Позицията на линиите е получена от експериментални изследвания на Matveev et al. (1997), осъществени при температура 1273°K и налягане 2,4 GPa, и чрез термодинамичен модел на системата, изчислен за температурния интервал 673 – 2573°K и наляганя от 1 до 10000 MPa (по Zhang & Duan, 2009). Моделът е валиден за условията, съществуващи на дълбочини от 80 до 220 км.

При обобщаване на многобройни изследвания и въз основа на свои експериментални изследвания, Борисов и др. (1991) разглеждат изменението на валентността на елементи като Co, Ce, Mn, Fe, Cu, Sn, Ti, Cr, Eu и предлагат една заимствана от Johnston (1965) обобщена реакция от типа:



Те обръщат внимание на това, че окислително-възстановителните реакции са екзотермични, и по-конкретно на това, че повишаване на температурата на топилката предизвиква увеличаване на дялът на по-редукционната йонна форма на даден елемент, а понижаването на температурата има обратният ефект. Те показват, че в зависимост от окислителния потенциал се изменя валентността на елементите с променлива валентност, а в следствие от това се променя и ходът на кристализацията на магмата поради различния афинитет на отличаващите се по валентност йони на даден елемент към кристалните решетки на различни минерали. Това се изразява в драстична промяна на коефициентът на разпределение на елемента ( $Kd_i^{M-T}$ ) между топилката и различните минерали. Като пример може да се даде изменението на коефициента на разпределение на ванадия между минералите (магнетит, ортопироксен, клинопироксен) и топилката ( $Kd_v^{M-T}$ ) в зависимост от окислителния потенциал. При редукционни условия, той е значително над 1, а при окислителни условия, той е значително под единица.

При мантийни условия водата може да присъства като надкритичен флуид, самостоятелно или смесена с CO<sub>2</sub>. Тя може да присъства и под формата на OH<sup>-</sup> група в минерали като флогопита и амфибола (паргасита), и също в минерали, наречени „плътни хидратирани магнезиални силикати“ (DHMS). Освен това се установява и брусит – Mg(OH)<sub>2</sub>. DHMS и други минерали с плътна опаковка се появяват в преходната зона между горната и долната мантия. Водата в тях е под формата на OH<sup>-</sup> група, като тя присъства и в други минерали, съставляващи горната мантия, които номинално са безводни. Такива са: оливин, пироксени, плагиоклаз, рингвудит (γ- оливин), шпинел, гранат, вадслеит (β-оливин). В тези минерали OH<sup>-</sup> йонът замества O от силициево кислородните тетраедри (SiO<sub>4</sub>). Клинопироксенът може да съдържа до 1300 ppm H<sub>2</sub>O, ортопироксенът – до 650 ppm, оливинът – до 140 ppm, гранатът – до 200 ppm, вадслеитът – до 3 %, а рингвудитът – до 0,7 %. Ако се допусне, че в горната мантия, до началото на преходната зона (410 км дълбочина), скалите имат равномерно разпределена вода със съдържание от 100 ppm, то тази вода на земната повърхност би изградила постоянен слой с дебелина от 100 метра (Bonin, 2004).

При разработването на хипотезата за трансмагматичните флуиди руските изследователи изхождат от положението, че тези флуиди се зараждат на дълбочина по-малка от 300 км, в обсега на горната мантия. Изходна позиция за такова предположение са теоретичните постановки и изчисления, че независимо дали има образуване на магми на по-голяма дълбочина, при дълбочини над 300 км, вследствие на много високото налягане (около 10 GPa = 100 kb) топилките стават много плътни, с плътност, еквивалентна на тази на скалите, и не са в състояние да изплуват към повърхността.

Според изследванията и изчисленията на Рябчиков (1985), флуидите могат да носят до 50% оксиди (на алкалите, Al, Si, Fe, Ca), заимствани от магмата. Изследванията му показват, че  $\text{CO}_2$  има по-слаба разтворителна способност. Поради значителния си товар от елементи и оксиди тези флуиди са в състояние да променят съществено валовия състав на средите (скали, магми), с които взаимодействат. На относително по-малки дълбочини тези флуиди са в състояние да предизвикат топене дори на деплетирана (обеднена) мантия.

В рамките на издигащата се магма флуидите могат да увеличат своя обем, като това става по три причини: 1) съществуващата вече обособила се флуидна фаза увеличава обема си, поради понижаването на налягането; 2) с намаляването на налягането се отделят нови флуиди от топилката; 3) отделя се нов флуид от приконтактната зона поради кристализирането на безводни минерали в тези участъци на магматичната колона. От направените изчисления се установява, че при изкачване на магмата с 20 км обемът на флуидите в нея се увеличава с 10%.

От направените модели за конвекцията на веществото в мантията, се определя скорост на движението от около 10 см/год. Приблизително, такава е скоростта на движение на литосферните плочи на земната повърхност, както и скоростта на субдукцията.

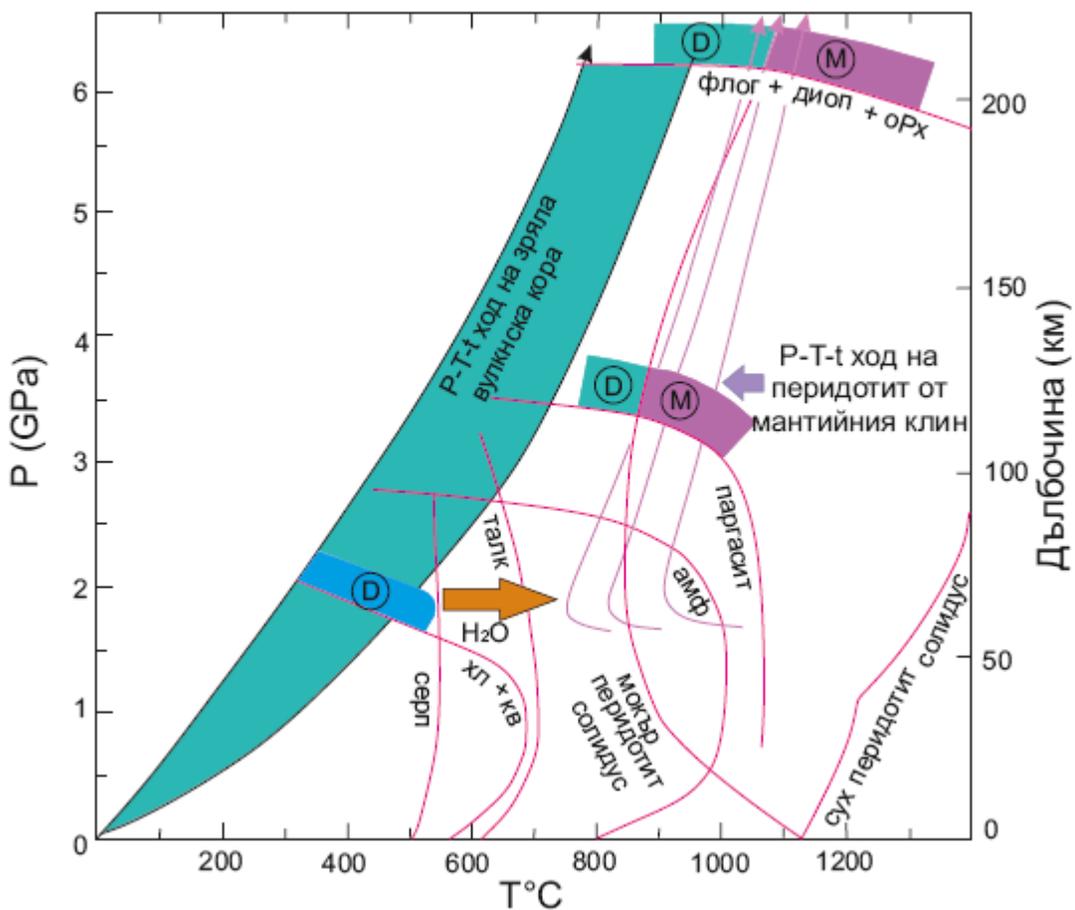
Поради високите налягания в мантията обособилите се самостоятелни флуиди са способни да предизвикват метасоматични изменения само в близост до магматичната колона, до няколко метра пред фронта на магматичната колона. С намаляването на налягането и отварянето на поровото пространство разтворите стават все по-автономни. В съответствие с изследванията на Епельбаум и др. (1982), обособените флуиди могат напълно да напускат магматичната система, при дълбочини по-малки от 10 км.

Както е известно, топене на мантийни скали, както и на скали от океанската земна кора, се осъществява в зоните на субдукция, когато океанска литосфера се подпхва под океанска или континентална литосфера. Важен елемент при осъществяването на този механизъм на топене е дехидратацията на подпхващата се океанска земна кора, и то главно на най-горните ѝ слоеве. Тези слоеве са: 1) обводненият седиментен слой, който частично участва в подпхването; 2) пилоулавовият слой, и 3) слой "дайка в дайка", които са взаимодействали с океанската вода. При това взаимодействие и метаморфизма на океанското дъно, скалите са се трансформирали, така че се образуват голямо количество водосъдържащи минерали (зеолити, серпентин, хлорит, актинолит, епидот и др.). При субдукцията и навлизането на океанската кора в мантията, постепенно се увеличават налягането и температурата, при което се стига до дехидратация на океанската кора от зоната на субдукция. При новите условия, водосъдържащите минерали се оказват неустойчиви и биват замествани от безводни.

Другите летливи компоненти ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ , Cl, F и  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), макар и в малки количества, присъстват в мантията в състава на различни минерали. Cl и F присъстват в състава на слюдите и амфибола. В слюдата съответно съдържанията им са 0,08% и 0,5%, а в амфибола – съответно 0,02% и 1%. Тези два елемента присъстват и в състава на флуор-апатита, като флуорът е между 0,5 и 2%, а хлорът достига до 0,8%. Във флуор-апатита съдържанието на  $\text{P}_2\text{O}_5$  е около 40%. Сярата в мантията е главно под формата на сулфидни минерали.

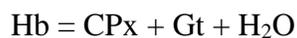
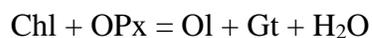
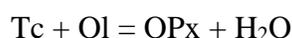
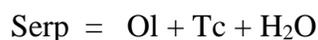
От химизма на известните водосъдържащи, широко разпределени в земната кора минерали се знае, че амфиболите съдържат 2% вода, слюдите (биотит, флогопит, мусковит) – 4%, хлоритите – до 13%, серпентинът - до 13%, талкът – 4%, епидотът – до 1,5%. Известно е, че когато тези минерали биват поставени при неспецифични за тях условия, те се освобождават от водата, която носят, и се превръщат в минерали с по-ниско съдържание на вода, или в безводни минерали. Освободената вода, било то в мантията или земната кора, спомага за процеса на топене на скалите, като понижава точката им на топене.

Най-новите достижения, относно минералогията на горната мантия и значението за наличието на вода в номинално безводните минерали, дават малко по-различен поглед върху топенето при различните тектонски обстановки, и фактът, че независимо от тектонската обстановка, незасегнатата от допълнителни процеси горна мантия съдържа 200-300 ppm вода. Този факт повишава ролята на водата при топенето дори при тектонски обстановки като горещите точки и срединно-океанските хребети (Green et al., 2014). Изменя се и виждането за остатъчните скали (рестит), образувани след частичното топене.



Фигура 4. Диаграмата с линиите на устойчивост на серпентина, талка, амфибола и флогопита.

След формирането си в зоните на срединно океанските хребети, океанската кора в условия на повишен термичен градиент, взаимодействия със солената морска вода, при което различни компоненти от скалите (минерали и вулканско стъкло) се променят и се образуват вторични минерали от типа на хлорити, актинолит, талк, серпентин, епидот, карбонати и др. Върху пилоу лавите от океанската кора, първоначално се отлагат фини дълбоководни отложения, а по-късно все по-груби теригенни отложения. Така, при конвергентните граници на литосферните плочи, преобразуваната океанска кора (и литосфера като цяло), започва да се подпъхва под друга литосферна плоча. С напредването на процеса на субдукция постепенно расте налягането и температурата на субдуциращата плоча. Това води до постепенно последователно дестабилизиране и дехидратиране на водосъдържащите минерали, участващи в субдуциращата плоча. На *Фигура 4* са дадени линиите на стабилностите на основните минерали, носители на флуиди и главно на вода, в зависимост от налягането и температурата. Такова дехидратиране може да се илюстрира с поредица реакции:

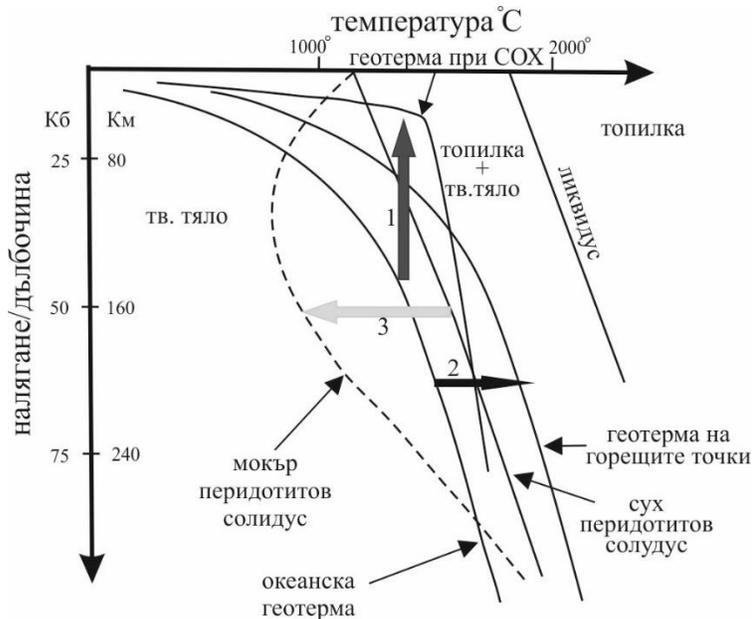


## V. Роля на флуидите при генерирането на магмите

Добре известно е, че веществото в Земята е предимно в твърдо състояние и, че магмите са резултат от топене на твърдо вещество (скали), разтапяно по различен начин, чрез различни механизми на топене и в различни участъци от нейния обем, но предимно в нейната горна мантия и в определени участъци от земната кора (предимно в орогенните области).

### A. Типове мантийно топене

Изведени са три основни начина (механизма) на топене на скали в горната мантия или земната кора, като всеки един от тях може да се разнообразява под въздействието на различни допълнителни фактори или чрез тяхното комбиниране. Тези три основни механизма на топене са: 1) чрез адиабатична декомпресия; 2) чрез повишаване на температурата; и 3) чрез понижаване на температурата (точката) на топене. Тези три начина на топене в мантията са добре илюстрирани на *Фигура 5*.



*Фигура 5.* Трите начина на генериране на мантийно произлезли базични топилки (по В. Mehier, 1995). Трите вектора, които показват това са съответно: 1) адиабатичното издигане на мантийните скали, като при декомпресията се пресича сухият солидус на перidotитите, типично за срединно океанските хребети; 2) подгриване на перidotитите от мантията (характерно за горещите точки); 3) понижаване на температурата на перidotитовия солидус под въздействието на флуиди, както е случаят за зоните на субдукция.

На фигурата схематично са нанесени ликвидусната и солидусната линия за перидотитите – основната група скали в мантията. При по-ниски температури от тези на солидусната линия (наляво от линията) скалата е в твърдо състояние. При температури, малко по-високи от тези на солидусната линия, се появяват първите капки алумо-силикатна топилка. Ликвидусната линия показва тези температури и спрегнати с тях налягания, при които се появяват първите кристали, когато се понижава температурата. При температури, по-високи от тези на ликвидусната линия (надясно от линията), перидотитът е в изцяло разтопено състояние и е под формата на топилка. Между линиите на солидуса и ликвидуса, мантийното вещество (перидотитът) е частично разтопено. Съществуват едновременно топилка и твърдо вещество (минерали). При изобарни условия (постоянно литостатично налягане), колкото температурата е по-висока от тази на солидуса при това налягане, толкова е по-висок процентът на топилката в „перидотитовата система“. Друга важна особеност е, че температурите на солидуса и на ликвидуса нарастват едновременно с нарастването на литостатичното налягане.

На фигурата, също така са дадени позициите на геотермата на океанското дъно, геотермата при горещите точки и тази при срединно-океанските хребети, а също така и позицията на солидусната линия при водонаситени условия (пунктирна крива линия). Най-широко разпространените термо-барични условия за съществуването на скалите в мантията се дават от геотермата на океанското дъно. Другите две геотерми отразяват частни случаи, при които има генериране на базични топилки и излизането им на океанското дъно.

Както се вижда от *Фигура 5*, където са нанесени ликвидусната и солидусната линии за перидотитите в зависимост от температурата и налягането, възможни са три начина, при които перидотитите от мантията могат да преминат в разтопено (частично разтопено) състояние при съответната температура и налягане. Тези три начина са показани от три вектора. Два от векторите изхождат от океанската геотерма, като се предполага, че голямата част от скалите от мантията, които ще се топят, ще бъдат първоначално със съответната температура и налягане, определени от обобщената океанска геотерма. Третия вектор тръгва от солидусната линия и показва нейното изменение под въздействието на флуидите.

**Първият начин** е показан от вектор 1 и отразява адиабатичната декомпресия, която води до топене на скалите (перидотитите) от мантията. Това е механизъм на топене, който се осъществява при срединно-океанските хребети. Както се вижда от фигурата, при нормалните условия на мантията (определени от океанската геотерма, която се разполага наляво от солидусната линия) веществото на горната мантия е в твърдо състояние. Температурният градиент на Земята води до повишаването на температурата с увеличаването на дълбочината и там съществуват температури, при които скалите биха се топили, ако бяха на земната повърхност. С увеличаването на налягането обаче се повишава и точката на топене, така че независимо от тяхната висока температура те се оказват наляво от солидусната линия за перидотитите. Скалите от мантията обаче са включени в установените конвективни движения в мантията. Съответно в районите на срединно-океанските хребети има издигане на мантийно вещество към земната повърхност. При издигането се осъществява понижаване на налягането при относително запазване на

температурата на мантийното вещество. При такова издигане, подобно на линеен мантиен диапир, се получава декомпресия при запазването на температурата на мантийното вещество (адиабатичен процес, показан от вектор 1). При движението на мантийното вещество, показано от вектор 1, се стига до пресичането на солидусната линия и съответно започва частичното топене на мантийните скали. Такова издигане на мантийно вещество се осъществява под Срединните Океански Хребети (СОХ). Скоростта на издигането на мантийното вещество съответства на скоростта на осъществяването на конвекционните движения в мантията, съответно и на скоростта на движение на литосферните плочи и на тази на осъществяването на субдукцията. От досегашните изследвания тази скорост се оценява на 2 – 10 см/год.

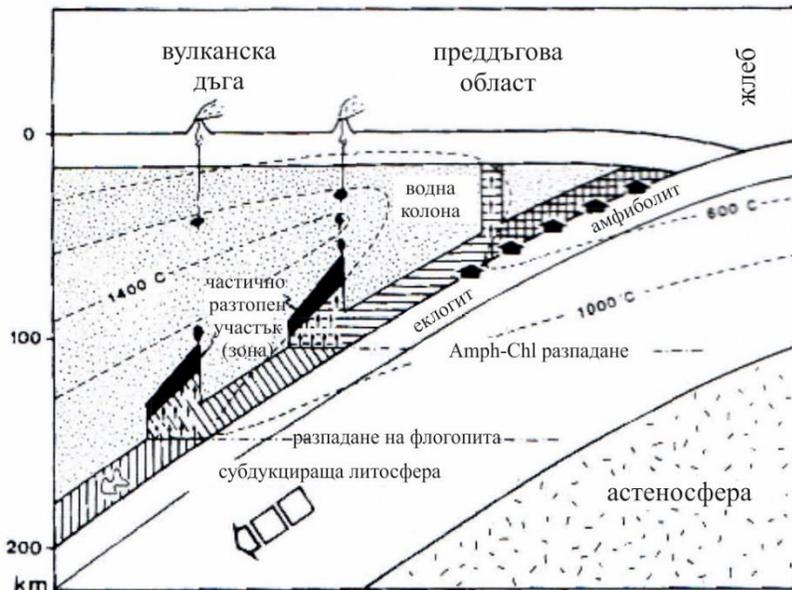
**Вторият механизъм** е свързан с локалното повишаване на температурата в мантията, което може да се осъществява свързано с радиоактивния разпад, с трансформацията на кинетичната енергия в термична при падането на метеорити на Земята, с въздействието, което имат мантийните термични струи от по-дълбоки части на земята. Предполага се, че началото на струите започва от определени участъци на границите ядро – мантия или горна – долна мантия. В по-горните части на горната мантия, в участъците, които изпитват въздействието на мантийните термични струи, се стига до повишаването на температурата на мантийните скали (перидотитите), при което тя става по-висока от солидусната температура, и скалите започват да се топят. На фигурата механизъмът е показан от вектор 2. Такъв най-често е механизъмът на топене при Горещите точки.

**Третият механизъм** на топене е свързан с понижаването на температурата на топене на скалите и на фигурата е показан с вектор 3. Такова понижаване на температурата на солидусната линия най-често се дължи на въздействието на флуидите, които понижават точката на топене на съответните скали. Това е водещият механизъм на топене, който се осъществява в зоните на субдукция. При навлизането си в мантията, подпхващата се относително студена океанска литосфера повишава своята температура и налягане, при което започва нейното дехидратиране. освободените флуиди се издигат нагоре и навлизат в мантийния клин, в който са съхранени мантийните температури. Флуидите понижават точката на топене на скалите и при съответните мантийни температури започва топене на мантийното вещество. Това е механизъмът на топене, който ще ни интересува най-много в рамките на този курс. Това е обстановката, при която взаимодействието между магма и флуиди се проявява най-ясно.

Този трети процес на мантийно топене, под благотворното въздействие на завишени количества флуиди (най-вече на вода), е разглеждан от много изследвания, които разкриват различни страни или отделни детайли на процеса. Тук ще се спрем само на два допълващи се подхода, които дават представа за най-общите положения, свързани с топенето на мантийни скали при тектонска обстановка, свързана със субдукция. Изследванията на Tatsumi (1989; 1991) показват най-общо произхода на флуидите при зоните на субдукция, тяхното придвижване и участието им в образуването на топилките в скалите от мантийния клин.

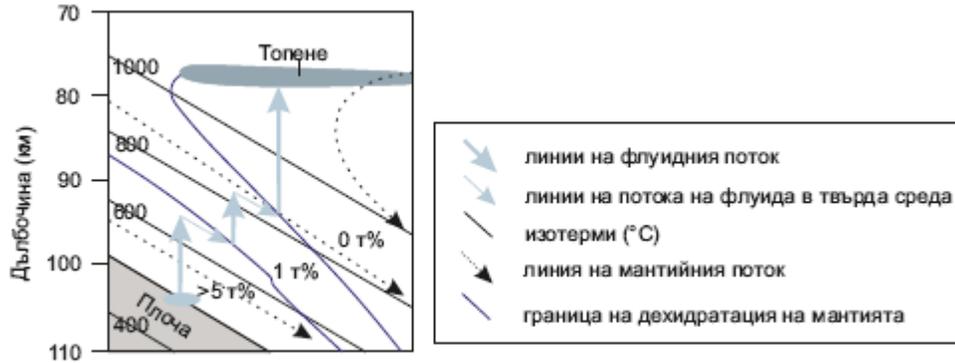
Освободените флуиди, от дехидратацията на водосъдържащите минерали в субдуциращата океанска литосферна плоча преминават в по-горните части на самата

субдуцираща плоча или в скалите от мантийния клин, разположен над зоната на субдукция (Фигура 6).



Фигура 6. Вероятен модел за генерирането на базалтови магми при зоните на субдукция (по Tatsumi, 1989). По-рано освободената вода от подпхващата се плоча (дехидратирането на утайките и на по-рано дестабилизираните минерали, означено с къси черни стрелки) не води до формирането на топилки поради ниските температури в тези части на мантийния клин. При дестабилизирането на хлорита (Chl) и амфибола (Amph), а така също и на флогопита (съответно на дълбочини от 100 и 140 км) освободената вода, проникваща в перидотитите на мантийния клин, достига до участъци с температура над 1000°C, където започва частично топене на мантийните скали.

Перидотитите от мантийния клин в непосредствена близост (на контакта) със „студената“ субдуцираща литосферна плоча също са относително студени и навлизащите в тях флуиди (главно вода) водят до образуването на водосъдържащи минерали от типа на хлорити, серпентин, амфиболи и талк. Така хидратираните перидотити са увлечени към по-дълбоки нива на земята заедно с движещата се надолу субдуцираща литосферна плоча (Tatsumi, 1989). Така увлечените хидратирани мантийни перидотити отново достигат дълбочини, където се дестабилизируют и отново минералите се дехидратират. Този процес може да се повтори неколкостотин пъти. Освободените флуиди могат няколко пъти да преминат през образуване на водосъдържащи минерали и през последващо тяхно дехидратиране по пътя на промяната на налягането и температурата в рамките на мантийния клин (Фигура 7: по Manning, 2004)



Фигура 7. Детайл от фигура, онагледяваща числовото моделиране, осъществено от Manning (2004) и показващо пътя на движението на освободената при субдукцията вода. В тъмносиво е показана подпхващата се литосферна плоча. Пунктирните черни вектори показват посоката на движение на мантийното вещество от мантийния клин. Дадени са изотермите и съответните градуси в мантийния клин с отдалечаването от горната граница на подпхващата се плоча. Сивите пълтни вектори показват движението на освободените от плочата флуиди. Сивите пунктирни вектори показват движението на новообразуваните в мантийния клин хидроксилни минерали до момента на тяхното дестабилизиране и ново обособяване на свободни флуиди. Сивите вектори показват пътя на флуидите до достигането на участъка, където температурата е достатъчно висока и се осъществява флуид-индуцираното топене на мантийни скали.

Концентрацията на силикатните компоненти, извлечени от флуидите от матрикса на мантийните скали, нараства във флуидите поради постепенното нарастване на температурата. Разтворените съвместими компоненти относително бързо са изоставени от разтворите в близост до подпхващата се плоча. Това води до метасоматично изменение на мантийните скали в близост до зоната на субдукция. Несъвместимите компоненти са транспортирани на по-големи разстояния и достигат до зоната на генериране на топилките в мантийния клин, където се предават на новообразуваните топилки и обогатяват последните на тези елементи.

Процесът на освобождаването на флуиди от подпхващата се океанска литосфера е относително дълъг и продължава дотогава, докато чрез поредицата трансформации на минералите, съдържащи вода, се преминава към все по-слабо водосъдържащи минерали, докато накрая последните напълно изчезнат.

Част от изследователите смятат, че при наляганията, съществуващи в мантийния клин, не може да съществува свободна вода, затова тя води до бързото възникване на водосъдържащи минерали (серпентин, хлорит, талк, амфибол). Това е метасоматоза на мантийните скали, която се осъществява в близост до субдуциращата океанска литосфера. Поради това, че флуидите са богати на Ca, Si и Al, метасоматизираните скали се обогатяват на тези елементи. Независимо от това, някои флуиди са в състояние да изминат значителни разстояния и да достигнат дори до земната повърхност. Предполага се, че в близост до

зоната на подпъхването освободената вода съставлява над 5%. В определен интервал при субдукцията има постоянен приток на новоосвободени свежи флуиди. При този зигзагообразен път на флуидите най-общо е насочен в посока към намаляването на налягането и увеличаването на температурата (от 500°C на дълбочина от 100 км до 1150°C на дълбочина от 80 км – градиент от 32,5°C на километър (Iwamori, H., 1998)). Такава еволюция има важно значение и за химическите характеристики на флуида. Движението може да се осъществява както в поровото пространство, така и по определени канали. При движението си през поровото пространство (по-бавно), където флуидът е в непрекъснато взаимодействие с матрикса на мантийните скали – той съответно е в химическо равновесие с тях. В отваряните при сеизмичната активност канали движението е значително по-бързо и отношението флуид – скала е по-голямо, така че характеристиките на флуида се запазват в по-голяма степен близки до първоначалните. Проведените изчисления (Turner, 2002; Yokoуama et al., 2003) на базата на U – Th – Ra равновесия показват скорости на флуидите при движение в поровата среда до 2,5 м/година, а по-обособените канали до 100 м/година. Това са протопукнатини, които показват наличието на крехка деформация, дори в мантийни условия, при високи температури и налягания.

Важен фактор, определящ състава на флуидите, е разтворимостта на минералите при съответните налягания и температури. Образува се плътен, богат на разтворено вещество флуид с междинни характеристики между тези на топилките и тези на водата.

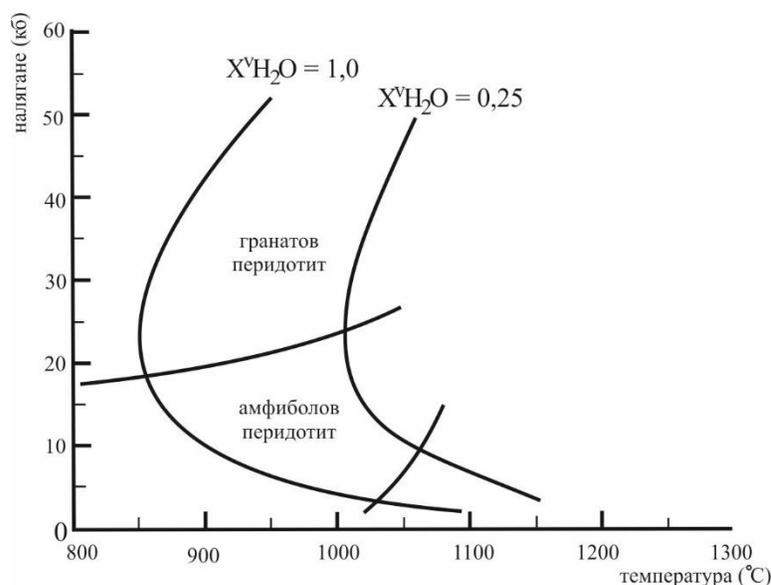
Поради тенденцията си да дисоциира водата се явява най-мощният разтворител в сравнение с другите летливи компоненти. При тези налягания плътността на водата би следвало да е от порядъка на 1,2 – 1,4 гр./см<sup>3</sup>, но поради високите температури в мантийния клин се смята, че нейната плътност е от порядъка на 1,0 – 1,1 гр./см<sup>3</sup>. С нарастването на налягането дисоциацията на водата се засилва. При наляганията свързани със субдукцията в дълбочина, чистата вода има 0,01 до 0,1% H<sup>+</sup>, което означава, че неутралната среда ще има рН, равно на 3 – 4 (Manning, D., 2004).

С нарастването на налягането се засилва дисоциацията на другите съединения и на самата вода, така че се образуват предимно истински разтвори. Увеличаването на хлора във флуидите води до увеличаването на разтворимостта на металите чрез образуването на метал-хлоридни комплекси. Разтворимостта на калцита и анхидрита драматично нараства с увеличаването на натриевия хлорит във водния флуид при високи налягания.

Така формираните и еволюиращи повтарящи се метасоматични събития се придвижват все по-навътре в мантийния клин, към все по-високи температури, при относително съхранени високи налягания, където образуването на водосъдържащите минерали вече не е възможно, а наличието на флуидите, които понижават температурата на топенето на скалите спомага за топенето на перидотитите (Tatsumi, 1989; 1991). Там новообразуваните топилки са богати на флуиди. Магмите, формирани в зоните на субдукция, съдържат често над 2% вода, а не рядко и над 4%. Според изследванията на Tatsumi (1991) образуването на магмите в зоните на субдукция преминава през 3 стадия: 1) първоначално зараждане на топилката под формата на малки капчици, които заемат междузърнестото пространство; 2) прогресивно нарастване на степента на топене и засебяване на топилката с образуването на частично разтопен мантиен диапир в рамките на

мантийния клин, като чрез този механизъм при различаващи се условия могат да се обособят различни типове магми; 3) диференциация и смесване на различните топилки при придвижването им към земната повърхност. В зоните на субдукция могат да се образуват 4 типа различни магми: а) толеитова оливиново-базалтова магма; б) високо-алуминиево базалтова магма; в) алкална оливиново-базалтова магма; г) високо-магнезиална андезитова магма. Изследванията на стъкловатите включения в минерали от лавовите скали показват, че магмите са съдържали около 3% вода. За високо-алуминиевите базалти съдържанието на вода е предимно около 1,5%.

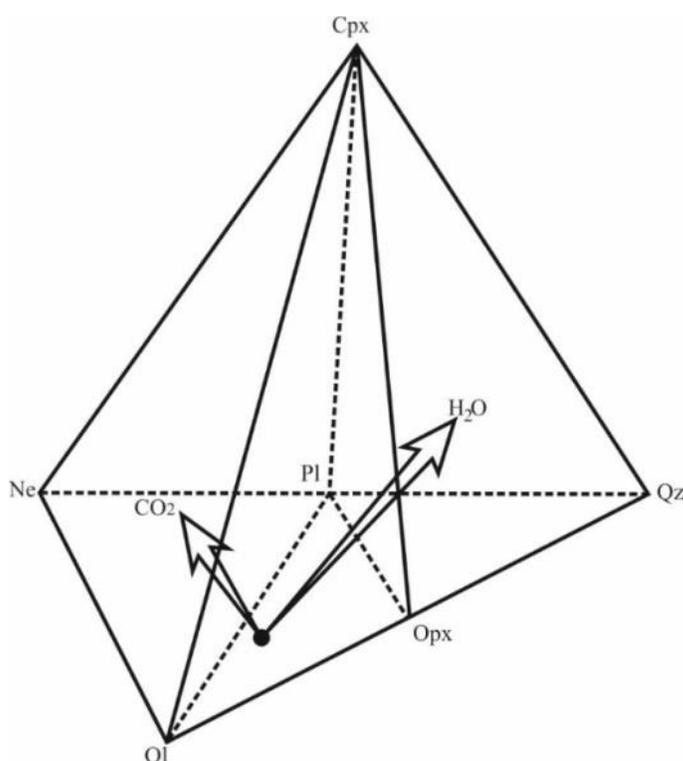
За това какви топилки ще се получат при топене в мантията, значение имат както съставът на скалите, подложени на топене, така и флуидите, които въздействат при този процес. Най-разпространените флуиди в горната мантия са  $H_2O$  и  $CO_2$ , които най-често се зараждат при дестабилизацията на водосъдържащи минерали като амфибол и флогопит както и карбонатни минерали, които са стабилни при определени мантийни условия. Изследванията на Mysen & Boettcher (1975), проведени върху перидотити от първична или обеднена мантия, показват, че позицията на солидусните криви зависи значително от състава на флуида (съотношението между  $H_2O$  и  $CO_2$ ; *Фигура 8*). На фигурата се вижда, че при предимно воден флуид солидусната температура при около 20-25 kb. може да се понижи до към  $850^\circ C$  и е с около  $200^\circ C$  по-ниска в сравнение с тази, където преобладава въглеродният диоксид. В същото време и двете солидусни криви имат по-ниски температури в сравнение със солидуса при сухи условия.



*Фигура 8.* P-T диаграма с показване на флуидонаситените солидуси за перидотити в зависимост от различния състав на флуидната фаза (при чиста вода и при смесен флуид, съставен от  $H_2O$  и  $CO_2$ , където водата съставлява 25% от флуида) (по Mysen & Boettcher, 1975).

Експериментът установява също така, че солидусната температура е по-ниска за топенето на изходни мантийни скали, с по-високи стойности на отношението  $Fe/(Fe+Mg)$  и

по-ниски на отношението Ca/Al, които са характерни за примитивна или метасоматизирана мантия. Важен резултат е също, че когато флуидът е по-богат на CO<sub>2</sub> (повече от 50% CO<sub>2</sub>), се образуват алкални (недонаситени на силиций) топилки. Калиево-алкалните кимберлитови топилки се получават на дълбочини от 100 – 175 км при участието на флуиди, където CO<sub>2</sub> съставлява 50 – 75% от флуидните компоненти. Тези особености на образуването на различни базалтови топилки, получени при топенето на мантийни перидотити под въздействието на различни флуиди, могат да се илюстрират с тетраедъра на нормативните минерали Ne – Ol – Orx – Crx – Q (Фигура 9), използван за охарактеризирането на базалтовата система, както и с Таблица 3 чрез анализите на скали получени при мантийно топене при въздействие на флуиди с различен състав (Bonin, 2004 по материали от изследванията на Myssen & Boettcher, 1975 а и b; Myssen & Boettcher, 1976).



Фигура 9. Q-Crx-Ol-Ne на базалтовата система с векторите, показващи посоката на изменение на базалтовата топилка под въздействието на водата (H<sub>2</sub>O) и на въглеродния диоксид (CO<sub>2</sub>) (по Myssen & Boettcher, 1975).

Таблица 3. Химичен състав на топилки получени при равновесно, частично топене на мантийни скали в присъствие на флуиди (H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub>)

	1	2	3	4	5	6	7
SiO <sub>2</sub>	63,10	58,00	57,90	45,60	43,50	58,90	46,40
TiO <sub>2</sub>	0,5	0,40	0,70	1,00	0,50	0,40	1,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,10	16,10	17,90	18,90	10,50	24,00	14,70
FeO*	0,6	5,20	5,40	6,00	13,00	0,70	5,70
MnO	Следи	0,10	0,20	0,20	0,30	0,30	0,20
MgO	0,8	4,70	4,50	5,90	10,70	0,30	18,50
CaO	9,60	12,00	9,80	18,50	13,80	11,80	12,80
Na <sub>2</sub> O	2,90	3,80	3,50	3,80	7,60	3,70	1,30
K <sub>2</sub> O	0,20	0,50	0,10	0,10	0,40	0,10	0,10
Total	99,80	100,00	100,00	100,00	100,30	100,20	100,20
Mg/(Mg+Fe)	0,70	0,62	0,60	0,64	0,59	0,43	0,85
P(GPa)	1,5	1,5	1,0	1,0	1,5	1,5	1,5
T(°C)	1050	1150	1100	1100	1150	1010	1150
X H <sub>2</sub> O	1,00	0,75	0,60	0,50	0,20	1,00	1,00
Източник	Шпинелов перидотит					Гранатов вебстерит	

Информация към Таблица 3:

Източникът са естествени образци от Хаваите.

FeO\* – сумата на железата, представени като двувалентен железен оксид (FeO).

X H<sub>2</sub>O – отношение на моларните количества на H<sub>2</sub>O/(H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub>) на засебената газова фаза.

Получените при експериментите топилки са близки по състав до естествените магми. Различията са в по-ниските съдържания на K<sub>2</sub>O при андезитите и значително по-ниските съдържания на TiO<sub>2</sub> в сравнение с природните еквивалентни магми (скали).

1, 2, 3 и 6 – андезити; 4 – оливинов нефелинит; 5 – мелилитов нефелинит; 7 – базанит.

Ефектът на CO<sub>2</sub> върху магмата при относително ниски налягания е ограничен поради слабата му разтворимост в силикатните топилки. Ефектът е осезаем при налягания над 26 килобара. При налягания от порядъка на 2,6 – 3 GPa (80 – 100 км дълбочина) и температури над 1000°C разтвореният въглероден диоксид понижава температурата на топене и кристализация на базичните магми с около 100 – 150°C и понижава вискозитета на магмата. При такива температури и налягания въглеродният диоксид насочва магматичната еволюция в направление на получаване на алкални магми (Wyllie, 1978; Hirose, 1997). При налягания от порядъка на 1 – 1,1 GPa въглеродният диоксид има твърде ограничена разтворимост в силикатните топилки и влиянието му е съвсем ограничено. При такива налягания, които отговарят на дълбочини, характерни за границата кора – най-горна мантия, K<sub>2</sub>O и Na<sub>2</sub>O са разтворими във водния флуид, включен в силикатните топилки. При флуиди, богати на вода и K<sub>2</sub>O, еволюцията на магмата е в направление на получаване на кварц-нормативни базалтови магми, а флуидите богати на Na<sub>2</sub>O, насочват

еволюцията на топилките в направление на получаване на алкални, нефелин-нормативни базалтови магми (Liu et al., 2006).

***Б. Топене при корови условия. Топене при водонаситени и водонедонаситени условия.***

Влиянието на флуидите за частично топене при корови условия е относително добре изучено и се базира основно на факта, че флуидите понижават точката на топенето на скалите. Такова влияние има основно водата, като нейното относително количество в корови условия е най-голямо. Водата и другите флуиди в корови условия могат да произлизат: 1) от дехидратацията на седиментни скали при тяхното корово уплътняване; 2) от възходящата базична магма; 3) от дехидратацията на метаморфните скали при прогресивен, регионален метаморфизъм; 4) от нарушаване на водния баланс и хидростатичното равновесие при тектонски навлачни движения. Обогащването на флуиди на даден участък от земната кора при съхраняване на температурата, определена от термичния градиент, може да доведе до начало на топене на този участък от кората, поради това че флуидите са понижали точката на топене на скалите и тя се е оказала по-ниска от солидусната температура на скалите от този участък на кората. Топенето е евтектично и се топят най-лесно топимите съставки на скалите със състав най-често близък до гранитния. По този начин се образуват корови топилки. Съставът на коровите топилки зависи от състава на протолита и от състава и количеството на самите флуиди. По този начин могат да възникнат различни по състав и водно съдържание корови топилки, с различна температура. В повечето случаи обаче топилката е близка по състав до гранитната, частично или напълно водонаситена.

В следствие на коровото топене най-често се образуват кварц-фелдшпатови (плагиоклаз и калиев фелдшпат) скали. Това идва до покаже, че кварц-фелдшпатовите скали, които са широко разпространени в земната кора, са най-подходящите кандидати за корово топене. Тройната система Q – Ab – Or е естествената силикатна система, която дава най-ниските температури на солидуса, и поради тази причина тези топилки се получават най-лесно и са най-разпространени.

Тази система се влияе съществено от наличните в кората флуиди H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>. Тези флуиди се установяват както в поровото и междузърнестото пространство на скалите, така и във водосъдържащите и карбонатните минерали. Могат да се разгледат четири типа обстановки:

- Първи тип. Характеризира се с отсъствие на вода. Минералната асоциация е безводна и не присъстват водни пари. Най-общо при такива сухи условия не се достига до топене, въпреки високите температури. Това са обстановки, характерни за гранулитовия фациес на метаморфизма.
- Втори тип. Характеризира се с ниски съдържания на вода и практическо отсъствие на пари. В минералната асоциация обаче присъстват водосъдържащи минерали с хидроксилна група. Тази обстановка е характерна за умеренобаричния, високотемпературен метаморфизъм – преходът между амфиболитовия и гранулитовия фациес. При тази обстановка се стига до анатектично топене

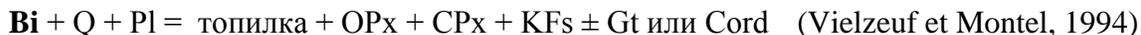
благоприятствано от дестабилизирането на водосъдържащите минерали. Освободените флуиди количествено са пропорционални на съдържанието на водосъдържащите минерали, които са дестабилизирани. Температурите на дестабилизиране са различни за различните минерали (мусковит, биотит, амфибол) и различните асоциации от минерали.

- Трети тип. Характеризира се с ниски съдържания на вода и на пари. Минералната асоциация и със или без водосъдържащи минерали. Водата не е достатъчно за да се достигнат водонаситени условия. Водата циркулира (просмуква се) по система от пукнатини, като тя произхожда или от по-дълбока зона на дехидратиране на метаморфни скали или от външен за метаморфизма източник, като например подстилаща интрузия. При тази обстановка получената топилка ще е пропорционална на просмукващите се флуиди.
- Четвърти тип. Характеризира се с излишък на вода. Минералите и парите осигуряват получаването на водонаситени топилки, дори при пълно топене на протолита. Такъв тип топене отсъства в естествените обстановки.

Топенето под въздействието на външни за обстановката флуиди обикновено се осъществява при по-ниски температури в сравнение с „безводното“ топене, стимулирано от дестабилизирането на водосъдържащите минерали от минералната асоциация на скалата.

Дехидратационното топене на скали с мусковит се осъществява се в температурния интервал 650 – 750°C (в зависимост от налягането), на скали с биотит – около 740 – 850°C, на скали с амфибол – над 850°C (Whitney, J. 1988). Дехидратационното топене на скали с мусковит и биотит води до образуването на хипералуминиеви топилки ( $ASI > 1$ ) и гранулитов рестит с минерална парагенеза в зависимост от условията на протичане на реакцията и от протолита.

В зависимост от дестабилизиращия водосъдържащ минерал и минералната парагенеза, в която участва, процесът на дехидратационно топене може да се изрази чрез различни реакции, които показват и реститовите минерални парагенези, равновесни с новополучената корова топилка:



**Hb** + Q ± Gt = OPx + CPx ± Pl + топилка под 10 kb

**Hb** + Pl + Q = Gt + CPx + топилка над 10 kb

**Hb** + Pl = CPx + OPx + Cc – Pl + Plm + Tn ± Sp + топилка

**Ms** + **Bi** + Pl + Q = AS (Sill / Ky) + L

**Ms** + **Bi** + Pl = Bi + AS + KFs + L

**Bi** + AS + Pl + Q = Gt + KFs + L при 10 kb и T до 875°C (Vielzeuf and Holloway, 1988)

Топене на амфиболит (Hb =49%; Pl = 46%; Plm = 5%) при T = 800 – 950°C и P = 4 – 14 kb, без добавена H<sub>2</sub>O.

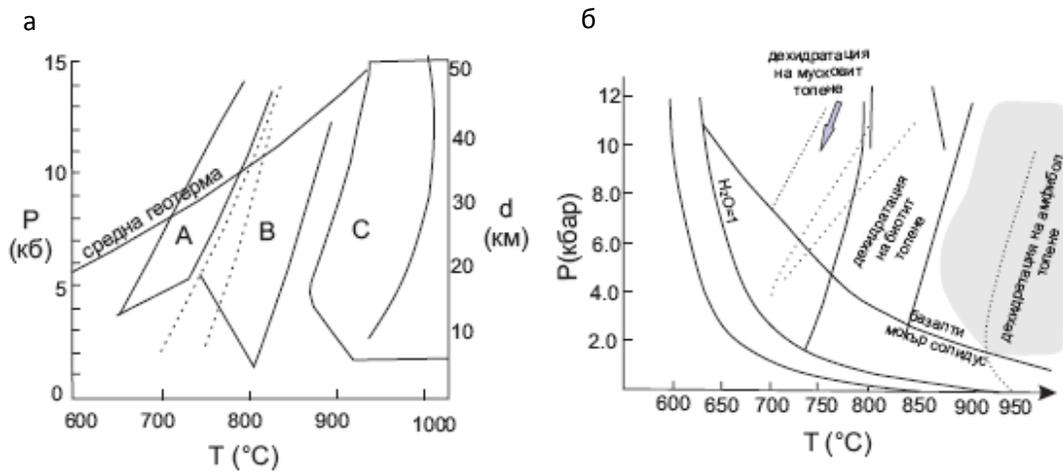
**Hb** + Pl = CPx + L при P < 10 kb

**Hb** + Pl = Gt + OPx + L при P = 10 kb

**Hb** + Pl = Et ± Gt ± CPx + L при P > 10 kb (Lopez & Castro, 2001)

Всичките тези реакции на топене чрез дехидратация представляват инконгруентно топене, при което получените топилки са водонедонаситени и се образуват нови безводни остатъчни (реститови) фази или, в по-редки случаи, фази с по-ниско съдържание на вода. Обикновено, когато в топенето участва мусковит, то се осъществява при температури около 650 – 700°C, а когато водещата водосъдържаща фаза е биотит, топенето е предимно в температурния интервал 750 – 850°C. При това топене се образуват пералуминиеви гранитни топилки ( $ASI = Al_2O_3 / (CaO + Na_2O + K_2O) > 1$ ), но най-често над 1,1 (използват се молните количества). Дехидратационното топене, при което участва амфибол, се осъществява в температурния интервал 850 – 1000°C. Новообразуваните топилки са метаалуминиеви с близък до тоналитовия състав.

Дехидратационното топене в орогенните области може да се осъществява при компресионни и декомпресионни условия. Това се илюстрира от *Фигура 10* от изследване Whitney (1988).



Фигура 10. а) P-T диаграма с полетата на образуването на гранитните топилки при дехидратационно топене на корови скали с А – мусковит, В – биотит, С – амфибол (по Whitney, 1988); б) P-T диаграма, компилираща полетата на дехидратационно топене на корови скали, както и кривите на вода-асистираното ( $a_{H_2O} = 1$ ) и безводното ( $a_{H_2O} = 0,1$ ) гранитно топене (по Weinberg & Hasalova, 2015).

Дехидратационното топене, при което има дестабилизиране (дехидратиране, разрушаване) на водосъдържащите минерали (мусковит, биотит, амфибол), може да се нарече безводно топене.

В кората могат да се топят и скали, изградени от минерали, сред които няма водосъдържащи. Това става най-често под въздействието на воден флуид, който понижава температурата на топене на скалите в кората. Такова топене може да бъде определено като вода-асистирано или още като получено под въздействието на външни водни потоци или още като топене в присъствие на вода. Топенето в присъствие на вода може да бъде както конгруентно, така и инконгруентно (получената топилка е със състав, отличаващ се от този на тялото, което се топи). Смята се, че коровото топене в дълбоките части на кората, е относително ограничено поради мнението за слабото присъствие на свободна вода. Присъствието на вода е рядко, тъй като порестостта на скалите е малка в дълбочина, където има достатъчно високи температури и предимно пластична реакция на скалите. Изброяват се три основни аргумента за да се обоснове слабото значение на топенето в присъствие на вода в кората: 1) установяват се само малки количества свободна вода в средната и в долната кора; 2) водонаситените топилки са неспособни да се изкачват нагоре в земната кора, защото при всяка декомпресия има загуба на вода, което води до втвърдяване на топилката. Гранитоидите би следвало да бъдат предимно автохтонни; 3) условията на водонаситен солидус, създават нещо като капан за коровите флуиди, които са захванати при процесите на корово топене. Това предизвиква намаляване на обема, което води до възникването на баричен градиент (Clemens и Droop, 1998), което пък води до още по-силно привличане на флуидите в този участък (Weinberg & Hasalova, 2015 и цитираната там литература). Тези аргументи създават усещането, че вода асистираното топене няма важно значение и има силно ограничен характер при генерирането на кисели корови

топилки. Въпреки това генерирането на кисели топилки под въздействието на потоци вода е обект на множество изследвания при изхождане от различни протолити и различни термо-барични условия. По-надолу е дадена една обобщителна таблица, заимствана от Weinberg & Nasalova (2015), в която са дадени различни реакции на вода асистирано корово топене (Таблица 4).

Таблица 4. Реакции на топене в присъствие на вода (по Weinberg & Nasalova, 2015)

<u>N</u>	<u>Реакция на топене</u>	<u>P-T условия</u>	<u>Скала</u>	<u>Източник/литература</u>
<b>Реакции без перитектичен минерал</b>				
1	$Q+Pl(Ab)+KFs(Or)+H_2O = \text{топилка}$			Johannes (1985); Ebadi & Johannes (1991); Stevens & Clemens (1993); Sawyer (1998); Vernon et al. (2003)
2	$Bi+Sill+KFs+Q+H_2O = \text{топилка}$	650-750°C/4-5 kb	KFMASH система, пелити	Yardley & Backer (1991a)
3	$KFs+Sill+Bi+Gr+Q+H_2O = \text{топилка}$	650-750°C/4-5 kb	KFMASH система, пелити	Yardley & Backer (1991a)
4	$KFs\pm Sill+Bi+Q+H_2O = \text{топилка}$	700°C/4-5 kb	метапелити	Jung et al. (2000)
5	$Bi+Q+KFs+H_2O = \text{топилка}$	700-720°C/10 kb	KMASH, ортогнайси	Peterson & Newton (1989), Sawyer (2010)
6	$Hb/Bi+Q+KFs/Pl+H_2O = \text{топилка}$	689-690°C/6 kb	TTG	Watkins et al. (2007)
7	$Hb+KFs+Q+Or+Pl+H_2O = \text{топилка}$		тоналит	Yardley & Titley (1962)
8	$Q+KFs\ Als+H_2O = \text{топилка}$			Johannes & Holtz (1996)
9	$Ms+Pl+Q+H_2O = \text{топилка}$	700-800 °C/5-8 kb	метаграувак, метаседиментна скала	Fornelli et al. (2002)
		700-900 °C/>6 kb	Ms шист	Patiño Duce & Harris (1998)
10	$Ms+Pl+KFs+Q+H_2O = \text{топилка}$		метапелит	Thompson (1990), Huang & Willie(1973)
11	$Ms+Sil+Pl+Q\pm Gt\pm Bi+H_2O = \text{топилка}$		MnKFMASH, метапелит	Johnson et al. (2003a)
12a	$KFs+Pl+Bi+Crd+Q+H_2O = \text{топилка}$	<700 °C/3 kb	метапелит	Johnson et al. (2003b)
12b	$KFs+Pl\pm Bi\pm Crd\pm Gt+Q+H_2O = \text{топилка}$	725°C/3 kb	метапелит	
13	$Ms+Bi+KFs+Pl+Q+H_2O = \text{топилка}$		метапелит	Store & Karotke (1972) Vielzeuf & Schmidt (2001)
14	$KFs+Q+Pl+Bt+Crd+H_2O = \text{топилка}$	650-680°C/3 kb	семипелит/пелит	Pattison & Harte (1988)
<b>Реакции с перитектичен амфибол</b>				
15	$Bt+Pl_1+Q+Ep+H_2O = Hb+Pl_2+ \text{топилка}$	670-780 °C/8-10 kb	TTG	Mogk (1992)
		670°C/7 kb	метагранитоид	Berger et al. (2008)
16	$Bt+Pl_1+Q+H_2O = Hb+Pl_2+ Ttn+\text{топилка}$	675-750 °C/6-8 kb	фелдшпатов гнайс	Lappin&Hollister(1980); Kenah & Hollister (1983)

		700 °C/6-8 kb	Са-алк гранитоид	Reichart & Weinberg (2012b)
17a	$Bt+Pl+Q+H_2O = Hb+$ топилка	750-800 °C/9-11 kb 750-850 °C/9-12 kb 675-750 °C/4-6 kb 700 °C/5-10 kb >760 °C/10 kb	тоналит диоритов гнайс дацит СКFMASH, тоналитов гнайс гнайс Hb+Bt гнайс	Busch et al. (1974) Slagstad et al. (2005) Conrad et al. (1988) Escuder-Viruet (1999) McLellan (1988) Cherneva & Geogieva (2007)
	$Bt+Pl+Q+H_2O = Hb+KFs+$ топилка	675-750 °C/6-8 kb 675-750 °C/6-8 kb	Са-алк гранитоид Са-алк гранитоид	Reichardt et al. (2010); Reichardt & Weinberg (2012b) Reichardt et al. (2010); Reichardt & Weinberg (2012b)
18a	$Bt+Pl+Q+KFs\pm Ap\pm Ttn\pm Ep+H_2O = Hb+Gt\pm Ap\pm Ttn+$ топилка	<800 °C/10 kb	Bt+Pl+Q ивичест гнайс	Gardien et al. (2000)
18b	$Bt+Pl+Q+KFs\pm Ap\pm Ttn\pm Ep+H_2O = Hb+CPx\pm Gt\pm Ap\pm Ttn+$ топилка	900 °C/20 kb	Bt+Pl+Q ивичест гнайс	Gardien et al. (2000)
19	$Pl+Q+Bt+H_2O = Hb+Pl\pm Ttn+$ топилка		ортогнайс	Sowyer (2010)
20	$Hb_1+Pl+Q+H_2O = Hb_2+$ топилка	700-730 °C/4.7-5.5 kb	метагнайс	Lee & Cho (2013)
21a	$Hb_1+Pl_1+Bt+Q+H_2O = Hb+Pl_2+Q+$ топилка	675-750 °C/6-8 kb	метагнайс	Lappin & Hollister (1980); Kenah & Hollister (1983)
21b	$Hb+Q+H_2O = Hb+$ топилка	675-750 °C/6-8 kb	амфиболит	Lappin & Hollister (1980)
<b>Реакции с перитектичен гранат и/или кордиерит</b>				
22	$Sil+Bt+Q+H_2O = Crd+Gt+$ топилка	675-750 °C/4-5.5 kb	KFMASH система, пелит	Yardley & Barber (1991a)
23	$Bt+Pl+Q+Als+H_2O = Gt+$ топилка			Stevens & Clemens (1993)
24	$Q+Pl+Bt\pm Sil+H_2O = Gt/Crd\pm KFs+Plm+$ топилка	650-950 °C/7-8 kb	Bt+Gt гнайс експеримент	Otammendi & Patiño Duce (2001)
25	$Bt\pm Crd+Pl+Sil+Q+H_2O = Gt\pm KFs+$ топилка	700 °C/4-5 kb	метапелит	Jung et al. (2000)
26	$Hb+Pl+Q+H_2O = Gt+CPx+Ttn+$ топилка	800-850 °C/8-10 kb	амфиболит	Storkey et al. (2005)
27	$Bt+Als+Pl+H_2O = Gt\pm Crd\pm KFs+$ топилка		метапелит	Clemens (1984)
28	$Bt+Pl+Q+H_2O = Gt+Ms+$ топилка	700 °C/10 kb	Ms шист експеримент	Patiño Duce & Harris (1998)
29	$Bt+Sil+Q+H_2O = Crd+$ топилка	650-750 °C/4-5.5 kb	KFMASH система, пелит	Yardley & Barber (1991)
30	$Bt+Q+Pl+H_2O = Gt+Crd+$ топилка	700-750 °C/5 kb	метаседиментни	Wardt et al. (2008); Kister et al. (2009); Brown (2013)
31	$Bt+Pl+KFs+Q+H_2O = Gt+$ топилка	690-730 °C/4-6 kb	метагнайска скала	Jung et al. (2009)
32	$Bt+Q+Sil+Pl+H_2O = Crd/Sp+$ топилка		метапелит	Butler et al. (1997)

33	$KFs+Als+Bt+Q+H_2O = Crd+$ топилка	650-750 °C/4-5.5 kb 670-730 °C/3.5-4 kb	KFMASH система, пелит  метапелит, метапсамит	Yardley & Barber (1991)  Ellis & Obata (1992)
<b>Реакции с други перитектични минерали</b>				
34	$Bt+Q+H_2O = En+$ топилка	780-790 °C/10 kb	KMASH експеримент	Petersen & Newton (1989)
35	$Ms+Q+Pl+H_2O = Als+$ топилка	750 °C/10-12 kb  625 °C/2 kb	метаседименти  метапелит  метапелит	Kalsbeek et al. (2001)  Clemens (1984)  Icenhower&London (1995)
36	$Ms+Pl+Q+H_2O = Sil+Bt+$ топилка	<800 °C/4-7 kb	Метаседиментни скали	Thompson & Tracy (1979)  Milord et al. (2001)
37a	$Hb+Q+H_2O = CPx+OPx±Gt+$ топилка	680-700 °C/6 kb	TTG	Watkins et al. (2007)
37b	$Bt+Q+Pl+H_2O = OPx±Gt±KFs+$ топилка	680-700 °C/6 kb	TTG	
38	$Bt+Q+Pl+H_2O = OPx±KFs+$ топилка		метаседименти	Clemens (1984)
39	$Pl+Q+Bt+H_2O = Ttn+$ топилка		ортогнайс	Sawyer (2010)
40	$Q+Pl+KFs+H_2O = Pl+$ топилка	630-670 °C/2-4 kb	метаграувак	Genier et al. (2008)

Както се вижда от таблицата, реакциите са разделени на четири групи, като първата група включва реакции на топене, при които няма остатъчни фази. Във втората група реакции, при флуидно асистираното топене се образува перитектичен амфибол и остатъчните след топенето минерали са парагенези за метаморфни скали от амфиболитов фациес на метаморфизма. При последните две групи от реакции образуваните перитектични минерали изграждат парагенези, характерни за гранулитите.

Един от механизмите за генериране на кисели топилки в земната кора допуска това да става под въздействието на внедряване на базична магма. За първи път този механизъм е разгледан от Huppert & Sparks (1988 а и b). В първата публикация (Huppert & Sparks 1988 а) те допускат коровото образуването на киселите или хибридните топилки да се улеснява (подпомага) от флуиди (вода), които да се образуват от разрушаването на водосъдържащите минерали в коровите скали или да се отделят от изстиващата базична магма. Въздействието на базичната магма, може да е или чрез внедряване в земната кора или подстила и подгрива отдолу земната кора (спира се на границата горна мантия – долна кора; граница на Мохоровичич). В литературата тези събития са известни съответно като “intraplating” и “underplating” (Annen и Sparks, 2002; Annen et al., 2006). При подгриването

на долната кора и постепенното изстиване и изкристализирането на базичната магма тя освобождава флуиди, които се изкачват нагоре към земната повърхност, поради факта, че са по-леки от вместващата ги среда. В нередки случаи се стига до топене на вместващата среда и до смесване на магми.

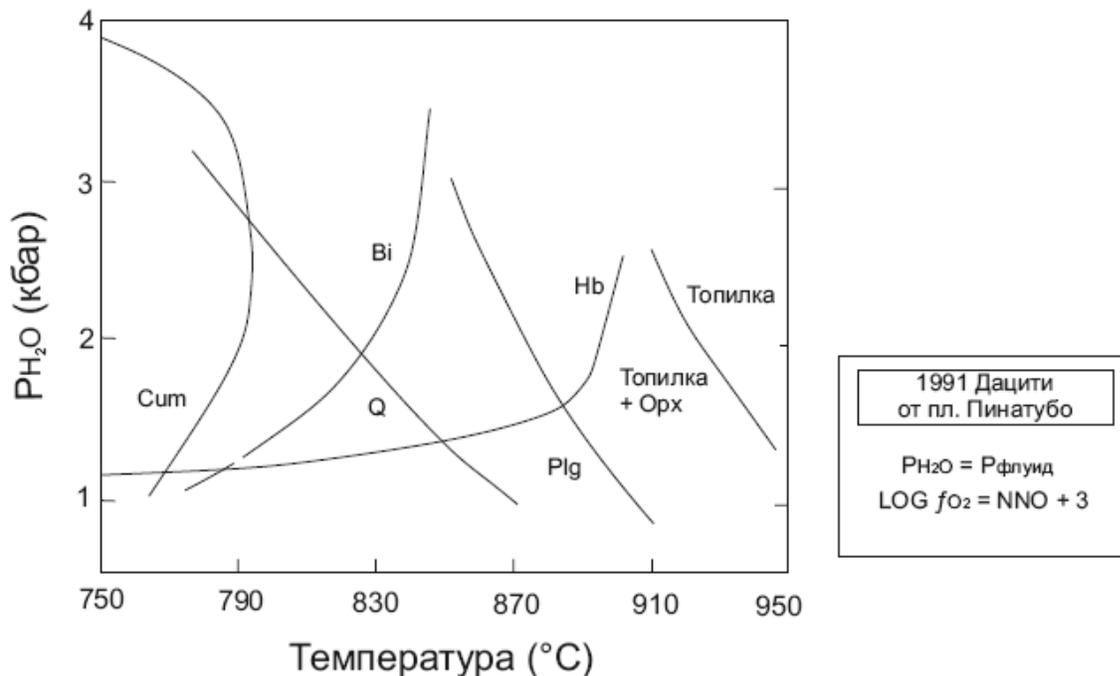
Друг източник на вода са протичащите декомпресионни реакции на дехидратация, които могат да протичат в по-дълбоки части на земната кора и освободената вода да се издига към земната повърхност. Този механизъм ще е особено ефективен при тектонски навлачни преустройства на земната кора (Фигура 11).



Фигура 11. Схематичен разрез през Хималаите (по France-Lanord and Le Fort, 1988) показващ дехидратация и частично флуид асистирано топене с образуване на левкогранити (с реинтерпретация на Winter, 2001).

Предвид това, че преобладаващата част от гранитоидните плутони са внедрени в земната кора на различни нива на дълбочинност, става явно, че преобладаващата част от получените по различни пътища гранитоидни топилки са водонедонаситени. Независимо как са получени тези топилки всички, те са образувани в присъствие на определено количество вода макар и малко.

Не трябва да се забравя, че повишаването на водното съдържание в средата, в която се намират водосъдържащите минерали (скали или топилки), води обикновено до разширяването на полето на стабилност на съответния водосъдържащ минерал (Фигура 12).



Фигура 12. PT диаграма за стабилността на минералите при дацити от Пинатубо получени при водонаситени условия и окислителна обстановка ( $NNO+3$ ) на кристализация (по Johnson et al. 1994). В противовес на останалите минерали, при увеличаване на водното налягане амфиболът и биотитът стават все по-високотемпературни.

При някои инконгруентни реакции на дехидратационно топене се стига до образуването на перитектични новообразувани фази. При някои реакции на топене в присъствие на вода амфиболът остава стабилен минерал (Weinberg & Hasalova, 2015 и цитираната там литература). При по-високи водни съдържания в скалната среда, водосъдържащите минерали остават стабилни до по-високи температури и налягания. При топилки, когато те са с по-високи водни съдържания, водосъдържащите минерали започват своята кристализация при по-високи температури (Фигура 12).

При даден протолит и при определена температура, въпросът за това каква реакция на топене ще протече и какво количество топилка ще се получи зависи предимно от наличието и количеството на водната фаза. Реакцията определя и геохимията на новополучената гранитоидна топилка, като може да се получи доста широк набор от различаващи се топилки (Weinberg & Hasalova, 2015).

При сравняването на реакциите и резултатите от дехидратационното топене и топенето в присъствие на вода, Weinberg & Hasalova (2015) отделят следните главни пунктове: 1) присъствие, тип и състави на перитектичните минерали; 2) температурите, при които се осъществяват различните реакции на топене; 3) наклонът на солидусните криви; 4) началното водно съдържание на топилките. От гледна точка на различията в химизма между топилките получени чрез различен начин на топене, най-съществени са тези свързани с пропорциите на Ab, An и Or. (Pichavant et al., 1992; Patiño Douce, 1996).

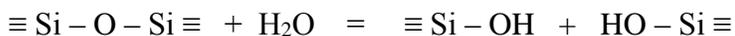
При висока активност на водата ( $a_{H_2O}$ ) топилките стават по-богати на An и на Ab, и по-бедни на Or и на Q. При постоянни P и T, но нарастващо водно съдържание или активност на водата, съдържанията на MgO и FeO в гранитоидните топилки също нарастват (Holtz and Johannes, 1991; Patiño Douce, 1996). Образно може да се каже, че те стават относително по-мафични. Водата също така води до нарастването на разтворимостта на Al в топилката, откъдето и нарастването на тяхната алуминиевост (нарастване на ASI). Оказва се, че топилките, получени чрез топене с присъствие на вода, имат по-високи стойности на ASI в сравнение с топилките, получени чрез дехидратационно топене на мусковит и биотит, защото част от алуминия отива за образуването на перитектичния силиманит (Acosta-Vigil et al., 2003).

Веднъж когато имаме образувана магма, магмено-флуидното взаимодействие дава своя отпечатък върху цялостното развитие на магмата чак до нейното затвърдяване. Флуидите оказват влияние върху физичните свойства на магмите (вискозитет, плътност, дифузионна способност на елементите). Разтворените флуиди, от своя страна, оказват влияние върху процесите на еволюция на магмите, върху способността ѝ да асимилира други скали, върху характера и условията на кристализацията, върху минералния състав на скалите, върху характера и особеностите на отсмесването на топилките, върху смесването на магмите, върху характера на ерупциите, върху способността на магмата да образува ортомагматична хидротермална система.

## VI. Влияние на летливите компоненти върху физическите свойства на магмата

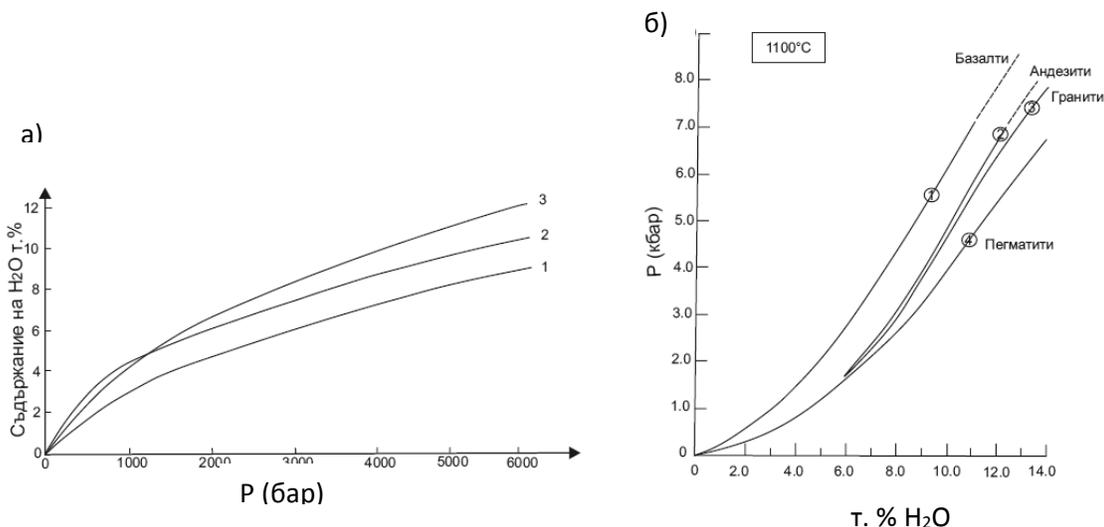
Физическите свойства на магмите имат важно значение за поведението (динамиката) на магмата в мантията в земната кора и на земната повърхност, а така също и за особеностите на протичането на различни магматични процеси на еволюция, на кристализация и др. Най-важните физически характеристики са температурата, плътността, вискозитетът. Важна за общото поведение на магмата е и дифузията на компонентите в нея.

Разтворимостта на водата в магмата зависи от химизма на топилката, от нейната температура и от налягането. Водата е флуидът, който се разтваря в най-големи количества в магмата. Поради тази причина, тя е най-добре изучена, що се отнася до нейното взаимодействие с алумосиликатните топилки. Установено е, че именно тя най-силно влияе върху физическите им качества. Отдавна е известно, че водата се разтваря най-много в киселите топилки. Разтворимостта на водата в магмата нараства с понижаването на температурата и с нарастването на налягането. Разтварянето на водата в магмата става, като тя разкъсва мостиковите връзки между силициево-кислородните тетраедри. Кислородът, който свързва два силициево-кислородни тетраедъра под въздействието на водата, бива заместен от две ОН групи по схемата на уравнението дадено по-долу.



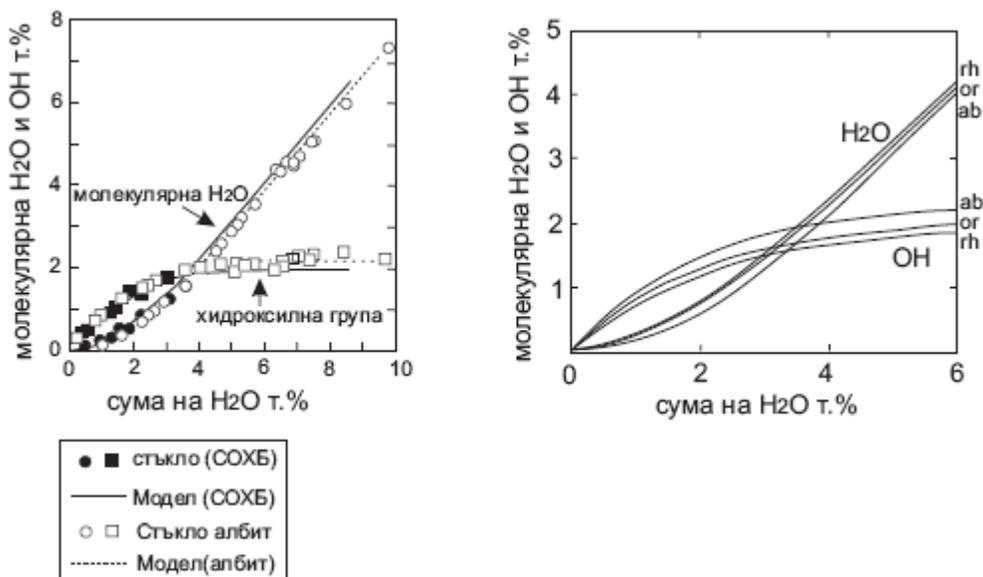
По този начин се постига деполимеризация на силициево-кислородните полимерни вериги (сиботаксични групи). Вода в магмата се разтваря и под формата на молекулна вода. Персиков (1984) разглежда като химическо, разтварянето на водата под формата на ОН групи и като физическо, когато водата се разтваря като  $\text{H}_2\text{O}$  молекули.

От направените досега изследвания се знае, че най-много вода се разтваря в гранитната топилка, по-малко – в андезитовата и най-малко – в базалтовата. Експерименталните изследвания обаче показват, че при ниски налягания (до 1,5 kb.) андезитовата топилка разтваря повече вода, отколкото гранитната (Фигура 13а).



*Фигура 13.* Диаграми на зависимостта на разтворимостта на водата в различни по химизъм магми в зависимост от литостатичното налягане: а) на фигурата са дадени кривите на разтворимост на водата в 1) базалтова топилка, 2) андезитова топилка и 3) риолитова топилка (по Каменов, 2003); б) на фигурата са дадени кривите на разтворимост на водата в базалтова, андезитова, гранитова и пегматитова топилки (по Pichavant, 2011). Малките различия в позициите на получаваните криви на разтворимостта на водата зависят от условията на провежданите експерименти и от конкретните състави на топилките.

Данните от експерименталните изследвания (Silver & Stolper, 1989; Silver et al., 1990) показват, че с нарастването на разтворената от магмата вода делът на разтворената под формата на ОН групи вода намалява. Постепенно се увеличава делът на разтворената свободна вода под формата на  $H_2O$  молекула, приета от магмата (*Фигура 14*).



*Фигура 14.* Диаграми, показващи разтворимостта на водата под формата на ОН група или на молекулна вода в зависимост от общото количество разтворена в магмата вода. а) по данни на Holloway & Blank (1994); б) по данни на Silver & Stolper (1989) и Silver et al. (1990), представени в Johannes & Holtz (1996).

## ***A. Вискозитет***

Динамичният вискозитет е мярка за измерване на вътрешното триене при движението на флуидите (в частност магмата), което възниква в следствие на сблъскването на молекулите при това движение (Clemens & Petford, 1999). Вискозитетът се измерва в

паскали за секунда (Pa.s) или в поази (Po), като връзката помежду им е  $1 \text{ Pa.s} = 10 \text{ Po}$ . Установена е следната зависимост.

$$\tau = \eta \epsilon,$$

където  $\tau$  е напрежение на срязване,  $\eta$  – динамичен вискозитет и  $\epsilon$  – степен (shear rate) на срязване. Повечето топилки имат поведението на нютонови флуиди, които текат още щом спрямо тях се приложи някакво напрежение. Магмите, особено по-киселите и частично изкристализираните, имат поведението на бингамови вещества, при които е необходимо да се преодолее определено вътрешно съпротивление, преди веществото да започне да тече.

Вискозитетът на водата в течно състояние и като пара се различава 2,5 пъти. При покачването на температурата вискозитетът се понижава. При критическата температура вискозитетът на водата и на парата са еднакви (Лебедев и Хитаров, 1979).

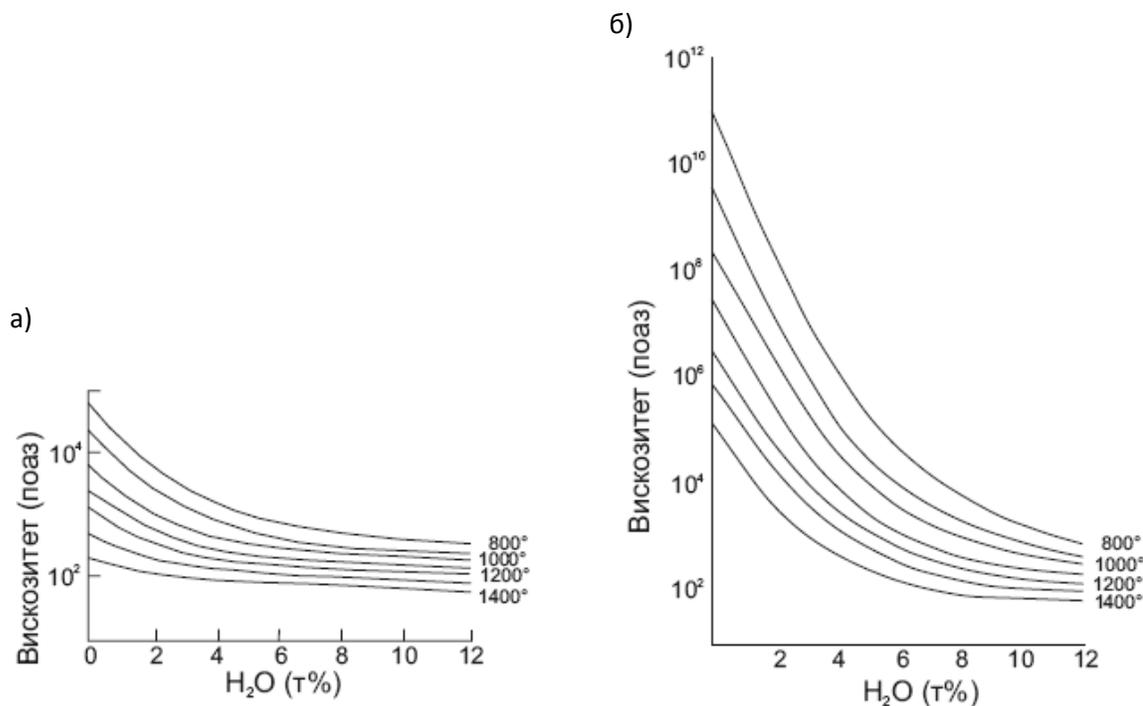
Вискозитетът на алумо-силикатните топилки зависи от техния химизъм (трудно летливите компоненти), от разтворените в топилката летливи компоненти, от температурата и от налягането. Известно е че вискозитетът се понижава с нарастването на температурата, което се вижда и от уравнението:

$$\eta = \eta_0 \exp(E/RT),$$

където  $\eta_0$  е константа,  $E$  – енергията на активиране,  $R$  – универсалната газова константа,  $T$  – температурата (в °K).

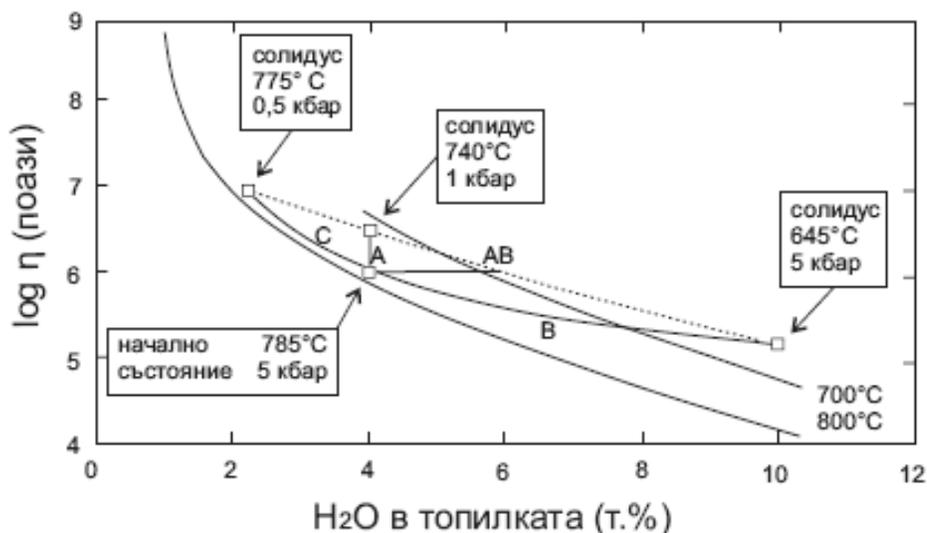
Налягането има по-слабо въздействие върху изменението на вискозитета. С повишаването на налягането се понижава вискозитетът на сухите магми. Този ефект е значително по-силен при водосъдържащите магми. С повишаването на налягането се стига до координационно преустройство на Al, както и на Mg, което има отражение върху вискозитета.

С увеличаването на количеството разтворена вода в магмата вискозитетът на последната намалява. Както се вижда от експерименталните изследвания на Murase (1962) (*Фигура 15*), това понижение на вискозитета зависи както от химизма на топилката, така и от температурата.



Фигура 15. Зависимост на вискозитета на топилката от съдържанието на разтворената вода в нея при различни температури: а) базалтова топилка; б) риолитова топилка (по данни на Murase, 1962 в Cas & Wright, 1988).

От двете графики се вижда, че при сухи топилки вискозитетите на киселите и базичните топилки силно се различават, като киселите са значително по-вискозни. Колкото е по-високо съдържанието на разтворената в топилките вода, толкова разликата във вискозитетите на двете топилки става по-малка. От графиките е видно също така, че понижаването на вискозитета с нарастването на разтворената вода е по-интензивно до към 3% вода, след което вискозитетът се понижава по-плавно или почти не се влияе от съдържанието на водата в топилката. Тази особеност се обяснява с това че първоначално включването на водата в магмата се осъществява чрез нейното химическо разтваряне под формата на ОН групи, което води до разкъсването на мостиковите връзки между силиций-кислородните тетраедри (деполимеризация), след което този механизъм на разтваряне постепенно се изчерпва и започва да преобладава разтварянето на молекулната вода (физическо разтваряне на водата). Физически разтворената вода има по-скромно въздействие върху вискозитета на алумо-силикатните топилки. От графиките се вижда, че киселите магми, по-богати на  $\text{SiO}_2$ , по-силно се влияят от разтварянето на водата в тях. От изследванията на Johannes & Holtz (1996) става ясно, че ефектът на понижаването на температурата върху нарастването на вискозитета е по-слаб в сравнение с ефекта на нарастването на водното съдържание на топилката при постоянно налягане (Фигура 16).



Фигура 16. Изменение на вискозитета на хаплогранитова топилка при нейното издигане и изстиване в земната кора. Допуска се, че водата е единствения летлив компонент в системата. Първоначалната топилка е образувана при температура 785°C, налягане 5 kb и съдържание на вода 4 т. %. Вектор А указва изменението осъществявано при запазване на водното съдържание на топилката. Вектор В показва измененията, които стават при постоянно налягане и нарастващо водно съдържание. Вектор АВ показва изменението при достигането на солидуса при налягане 2 kb и температура 685°C (вискозитетът остава постоянен). Вектор С показва пътят на адиабатично издигане при декомпресионно топене (като се предполага, че има само топилка) (по Johannes & Holtz, 1996).

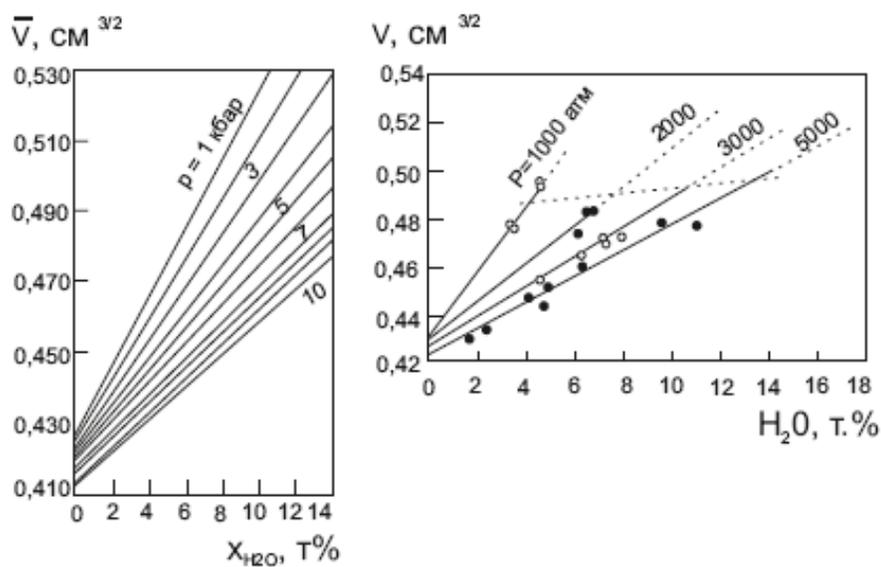
Както видяхме, в магмата има разтворени различни летливи компоненти. Не всички летливи компоненти обаче еднакво въздействат върху вискозитета на топилките. Някои летливи компоненти почти не влияят, а други водят до относително понижаване или повишаване на вискозитета. Изследванията за влиянието на другите летливи компоненти върху вискозитета на магмата са малко и резултатите не са еднозначни. Разтворимостта и поведението на летливи компоненти, като CO<sub>2</sub>, Cl, F, S, P, H, силно зависят от разтворената в магмата вода, а експериментите с пълно отстраняване на водата като разтворен флуид в топилката са трудно постижими. Според Бърнъм (1982) флуидите H<sub>2</sub>S, HCl и HF имат механизъм на разтваряне в алумо-силикатните топилки, сходен с този на H<sub>2</sub>O. Те са кисели и реагират с O<sup>2-</sup>, като при тази хидролиза топилката запазва своята електро-неутралност. В същото време летливите компоненти CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> не могат да взаимодействат с мостиковия O<sup>2-</sup> и затова се разтварят в топилката основно в молекулярна форма. Логично би било при реакции с мостиковия кислород да се стига до деполимеризация на топилката и оттам до понижаване на вискозитета на топилката. От някои от проведените досега изследвания се знае, че Cl и F, разтворени в по-големи количества в алкалните топилки, също водят до понижаване на вискозитета. Според

обобщението, направено от Lange (1994), нарастването на съдържанието на F в топилките води до понижаването на техния вискозитет. Изследването на White & Montana (1990) показва, че при налягания от 20 kb и температура 1500°C разтвореният в различни съдържания CO<sub>2</sub> в санидиновата топилка не води до изменения на нейния вискозитет. При същата температура обаче, при налягане от 25 kb, нарастването на разтворения CO<sub>2</sub> в топилката води до понижаване на вискозитета ѝ.

Интересно е разглеждането на изменението на вискозитета в момента на везикулацията на флуидите в магмата. Везикулация се нарича засебяването на отделните флуиди под формата на малки мехурчета във възходящата магма при съответното намаляване на налягането. Отделянето на флуидите от магмата позволява нейната полимеризация, с което би следвало нейният вискозитет да се повиши драстично. Но докато газовите мехурчета са в тялото на магмата, поради това, че те са с много по-нисък вискозитет от топилката, това също влияе за понижаване на нейния вискозитет и магмите като цяло продължават да са по-слабо вискозни.

### ***Б. Плътност***

Плътността ( $\rho = \text{g/cm}^3$ ) на топилката е обратно-пропорционална на относителния обем ( $\tilde{V} = \text{cm}^3/\text{g}$ ). Преди да разгледаме влиянието на флуидите върху плътността на топилките, е необходимо да отбележим, че плътността им зависи от химическия им състав, от температурата и в по-малка степен от налягането (Lange, 1994). Летливите компоненти понижават плътността на магмата, защото в повечето случаи имат по-ниско относително тегло в сравнение с това на магмата. От направените изследвания за влиянието на разтворената вода върху относителния обем (плътността) на топилката (Burnham & Davis, 1971; Лебедев и Хитаров, 1979) (*Фигура 17*) е явно, че относителния обем нараства с нарастването на разтворената вода в топилката. При едновременно повишаване и на налягането, относителният обем също нараства, но в по-малка степен. Колкото повече вода разтваря топилката, толкова по-малка е плътността им.

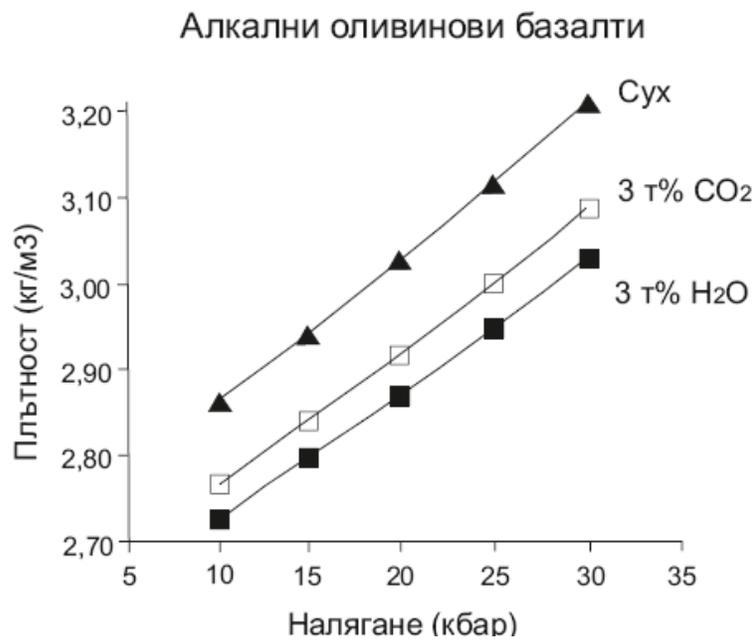


Фигура 17. а) Зависимост на относителния обем на албитова топилка от количеството разтворена в нея вода при 950°C и различни налягания (по Burnham & Davis, 1971). б) Зависимост на относителния обем на гранитна топилка от разтворената в нея вода при температура 1200°C и при различни налягания (по данни на Лебедев и Хитаров, 1979).

Таблица 5. Данни, показващи зависимостта на плътността и относителния обем на гранитната топилка (по Лебедев и Хитаров, 1979).

H <sub>2</sub> O	1.71	1.66	4.15	6.03	6.23	11.72
ρ	2.318	2.312	2.226	2.164	2.163	2.098
$\bar{V}$	0.431	0.432	0.449	0.462	0.462	0.476

Влиянието на разтворения въглероден диоксид върху плътността на топилките е слабо изследвано. Изключение правят изследванията по алкални и кимберлитови топилки при големи налягания. От направеното изследване за алкални оливинови базалти (Clague & Frey, 1982) от графиката плътност – налягане (Фигура 18) се вижда, че сухите (без флуиди) алкални базалти увеличават своята плътност с повишаването на налягането. Разтвореният CO<sub>2</sub> в алкалния базалт понижава неговата плътност, но не така значително, както еквивалентното количество разтворена вода. От графиката се вижда също така, че флуид-съдържащите базалти увеличават своята плътност със същите темпове, както и сухите алкални базалти, успоредно с увеличаването на налягането.



*Фигура 18.* Зависимост на плътността на топилка от оливинов базалт от налягането при суха топилка и при топилка с разтворени в нея въглероден диоксид (3 т. %) или вода (3 т. %). Данните са получени при експеримент, проведен при 1400°C.

Обобщението на изследванията за влиянието на разтворения флуор в топилките, направено от Lange (1994), показва, че плътността на топилките намалява значително с нарастването на разтворения флуор в топилките.

### ***В. Дифузия***

Дифузията най-общо може да се определи като случайно трансляционно придвижване на даден елемент, йон или молекула в някаква вмесваща ги среда (Watson, 1994). В случая ние се интересуваме от дифузията в алумо-силикатната вмесваща среда. Въпросът за дифузията на компонентите в топилките отдавна предизвиква интереса на петролозите дори и само поради факта, че привидно при еднакви термо-барични условия, дори в едно магматично тяло, на определени места кристализацията се осъществява по-бързо и се образуват по-едрозърнести скали или порфирни скали. Дифузията най-често е предизвикана от възникването на някакъв концентрационен градиент във вмесващата среда.

Дифузията на компонентите в магмата зависи от състава ѝ, от температурата и от окислителната обстановка. Дифузията на компонентите в алумо-силикатните топилки се влияе от концентрацията на някои компоненти в топилката и от разтворените в нея

флуиди, особено водата. За дифузията на компонентите влияние оказва и оксидиредукционната обстановка в топилката. По своята подвижност главните петрогенни оксиди се делят на две групи: 1) значително по-подвижни – К, Na, Ca, Mg; 2) слабо подвижни – Si, Al. Първата група са значително по-подвижни (на два порядъка по-подвижни от елементите във втората група), защото изграждат йони от типа MeO.

Дифузията първоначално е била изследвана в аморфно стъкло (обсидиан) при различни температури, тъй като то е разглеждано като преохладена топилка и резултатите са пренасяни към алумо-силикатните топилки. Дифузията на H е 1000 пъти по-висока от тази на водата в стъклото, която също е висока. При 1400°C дифузията на H е на порядък по-висока от тази на Ca, Fe, P, S, Al, Si. При такива високи температури H се премества под формата на протон, а не като OH група. Дифузията на водата при 1000°C е от порядъка на  $10^{-7} - 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ , 10 до 100 пъти по-малка от тази на Na и сходна с тази на Al и Si, но при 1400°C е значително по-висока от тази на Al и Si при еквивалентни други условия.

C увеличаването на съдържанието на H<sub>2</sub>O в топилката нараства скоростта на дифузията ѝ в топилката (до  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ). С нарастването на температурата от 1000 до 1200°C нараства дифузията на водата с 15%. При повишаване на налягането от 3 до 4 kb, коефициентът на дифузия нараства 2 пъти, а при нарастване от 4 до 5 kb той нараства още 3 пъти. Изменението на дифузията не е в пряка връзка с разкъсването на Si – O връзката.

В направеното обобщение (по Watson, 1994 и цитираната там литература) дифузията на CO<sub>2</sub> в топилката значително нараства с нарастването на разтворената вода в топилката. Формата на присъствие на сярата (S) зависи изключително от окислителния потенциал на средата. Сярата е преобладаващо сулфидна при редуцираща обстановка и е под формата на SO<sub>2</sub> при по-окислителни условия (над NNO буфер). Дифузията на сярата намалява с нарастването на съдържанието на силициев диоксид в топилката. С нарастването на разтворената вода в топилките нараства и скоростта на дифузия на сярата. Това нарастване е по-значително при киселите топилки. При андезитова топилка (при 1300°C и редуцираща обстановка) с нарастването на съдържанието на вода от 0 до 5,5 тегловни %, дифузията на сярата нараства с повече от един порядък. При направения анализ на данните от различни експерименти Watson (1994) стига до извода, че влиянието на окислителния потенциал върху дифузията на S е относително слабо и че дифузията ѝ е малко по-висока при по-окислителна обстановка.

Разтворената в топилката вода влияе значително и върху дифузията на повечето катиони. Дифузията на катионите на Si, P, Cs, Ca, Zr, F в гранитна топилка при различни температури е с два до три порядъка по-висока при топилки с 6 т. % вода в сравнение с дифузията им в сухата топилка (Watson, 1994). Това нарастване на дифузията с нарастване на водното съдържание в топилката е относително по-слабо за хлора и е най-слабо за Na. Натрият обаче по принцип има най-висока дифузионна способност в сравнение с всички досега изброени компоненти, дори по-висока от тази на H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> и Cl.

Дифузията на кислорода е по-ниска, отколкото тази на H и на H<sub>2</sub>O при температури 1200 – 1400°C. При по-нататъшно повишаване на температурата обаче дифузията на O значително се увеличава.

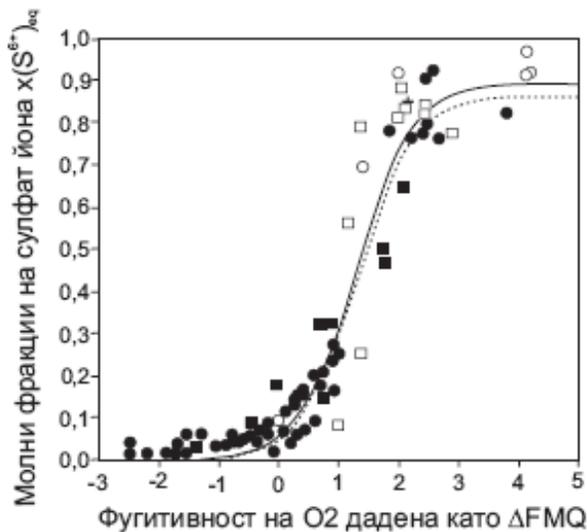
Дифузията на компонентите е изследвана главно за охарактеризирането на особеностите на кристализационния процес. Много вероятно е нейната роля за топенето на скалите и образуването на силикатните топилки да е от първостепенно значение. Най-вероятно именно изменението (увеличаването) на скоростта на дифузията под въздействието на флуидите (главно на водата) е в основата на понижаването на температурата на топене и на изменението на позицията на евтектиката както по отношение на температурата, така и по отношение на състава на евтектичната точка. Това е логично тъй като кристализацията и топенето са две страни на един и същ процес на взаимодействието на кристалните фази с топилката.

## **VII. Окси-редукционни условия и определяне на формата на присъствие (специация) на флуидните компоненти в магмата**

Отдавна е известно, че в зависимост от окислителния потенциал на средата се изменя ходът на кристализацията на базалтовите магми. При окислителни условия протича така нареченият Боуенов тренд на кристализация, характерен за калциево-алкалните магми, образувани в синсубдукционни обстановки, при който успоредно с кристализацията на фемичните минерали и плагиоклазите, протича и кристализация на магнетит. При редукционни условия протича т.нар. Фенеров тренд на кристализация на базалтовите магми, характерен за срединно-океанско хребетни обстановки. При него активността на кислорода е ниска и не протича кристализация на магнетит. По такъв начин остатъчните топилки се обогатяват относително на желязо.

Факторите за определянето на окислителната обстановка в горната мантия и земната кора са комплексни и определянето на причините за окислителния потенциал на средата е нееднозначно. Един от факторите, извеждан като причина за повишаването на окислителния потенциал, е дисоциацията на водата от  $\text{H}_2\text{O}$  на  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{H}_2$ . Този механизъм за първи път е предложен от Osborn (1959) за обясняване на по-високия окислителен потенциал на по-богатите на вода калциево-алкални магми, свързани със зоните на субдукция. По-късно това обяснение е припознато от Presnal (1966) като основна причина за окисляването на част от двувалентното желязо в тривалентно. За да се избегнат всякакви допълнителни причини, като корова контаминация, които биха се свързали с тектонската обстановка, Kelley & Cottrell (2009) провеждат изследване върху примитивни базалти ( $\text{MgO} > 6 \text{ т. \%}$ ) от различни тектонски обстановки (срединно океански хребетни базалти, базалти от заддъгови обстановки и базалти от островнодъгови обстановки), в което установяват пряка зависимост между съдържанието на  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ , като с нарастването на съдържанието на водата нараства и значението на тривалентното желязо независимо от това в каква тектонска обстановка са образувани магмите и скалите.

В зависимост от това какъв е окислителният потенциал на средата се променя и формата на присъствие на даден елемент в силикатните топилки, като дори може да се промени степента на насищане на топилката спрямо този елемент. В това отношение като че ли най-добре е изучена промяната, която се осъществява със сярата при изменението на окислителния потенциал на средата (топилката). При фугитивност на кислорода под FMQ буфер (редукционна обстановка) стабилната форма на присъствие на сярата в топилката е  $\text{H}_2\text{S}$ , където сярата е от втора отрицателна валентност ( $\text{S}^{2-}$ ). При фугитивност на кислорода  $\Delta\text{FMQ}+2$  стабилната форма на присъствие на сярата е  $\text{SO}_2$  (Carroll & Rutherford, 1988; Jugo et al. 2005b; *Фигура 19*).

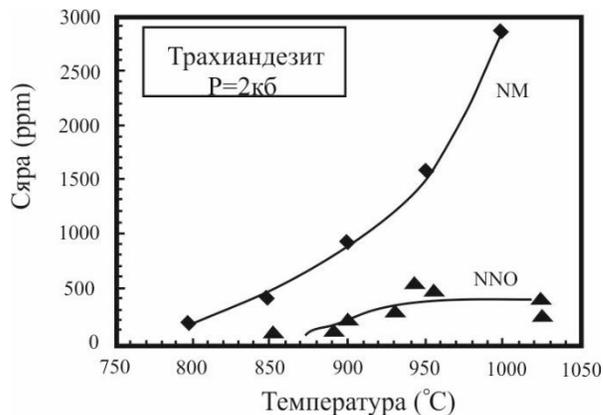


Фигура 19. Изменение на молната фракция на  $S^{6+}$  в зависимост от окислителния потенциал на средата, представен като отклонение от FMQ буфер (Jugo et al. 2005b).

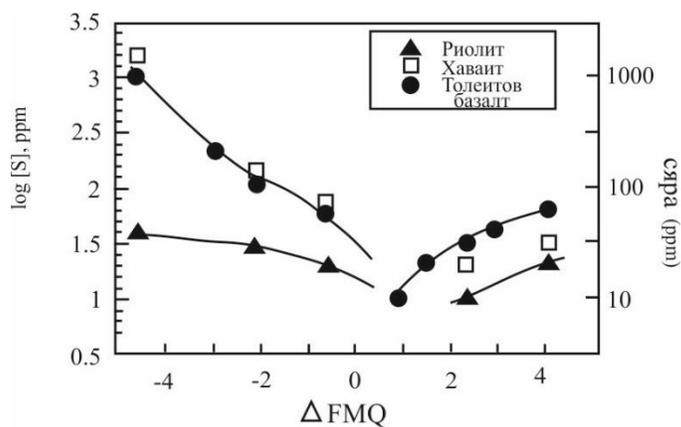
При относително по-редукционни условия и относително по-базични магми разтворената сяра корелира право пропорционално на съдържанието на FeO. При относително по-кисели топилки и относително по-окислителна обстановка съдържанието на сярата корелира със съдържанието на CaO (Carroll & Webster, 1994). Преситените на сяра топилки при редукционни условия съдържат сулфидни фази, като пиротин, пирит, халкопирит и др. Преситените на сяра топилки при окислителни условия ( $\Delta NNO+1$ ) съдържат магматичен анхидрит (Carroll & Rutherford, 1985, 1987; Carroll & Webster, 1994).

Сярата показва различна разтворимост в зависимост от състава и фугитивността на кислорода в топилката (Carroll & Rutherford, 1987; Carroll & Webster, 1994). Базичните топилки имат по-висока разтворимост на сярата, като сярата е предимно под формата на сулфидна сяра и достига до около 0,3 т. %. При трахиандезитовите топилки разтворимостта на сярата е по-висока при по-висок окислителен потенциал на средата и при МН буфер съдържанието на сярата също може да достигне до към 0,3 т. % (Фигура 20; по данни на Carroll & Rutherford, 1987 и Luhr, 1990). При киселите топилки разтворимостта на сярата е значително по-слаба, като обикновено тя не надвишава 70 ppm. Въпреки че данните са противоречиви в зависимост от фугитивността на кислорода, при базичните топилки се разтваря повече сяра (сулфидна сяра) при фугитивност по-ниска от NNO (Фигура 21). В съответствие с изследванията на Katsura & Nagashima (1974), при сяра-недонаситените толеитови базалти разтворимостта на сярата става все по-висока при все по-редукционни условия. Според резултатите от изследванията на Wallace & Carmichael (1992) съдържанията на разтворена сяра в базалтова топилка стават все по-високи право пропорционално на нарастването на фугитивността на сярата, а наситеността на топилката нараства с нарастването на фугитивността на кислорода от  $\Delta NNO-3$  до NNO.

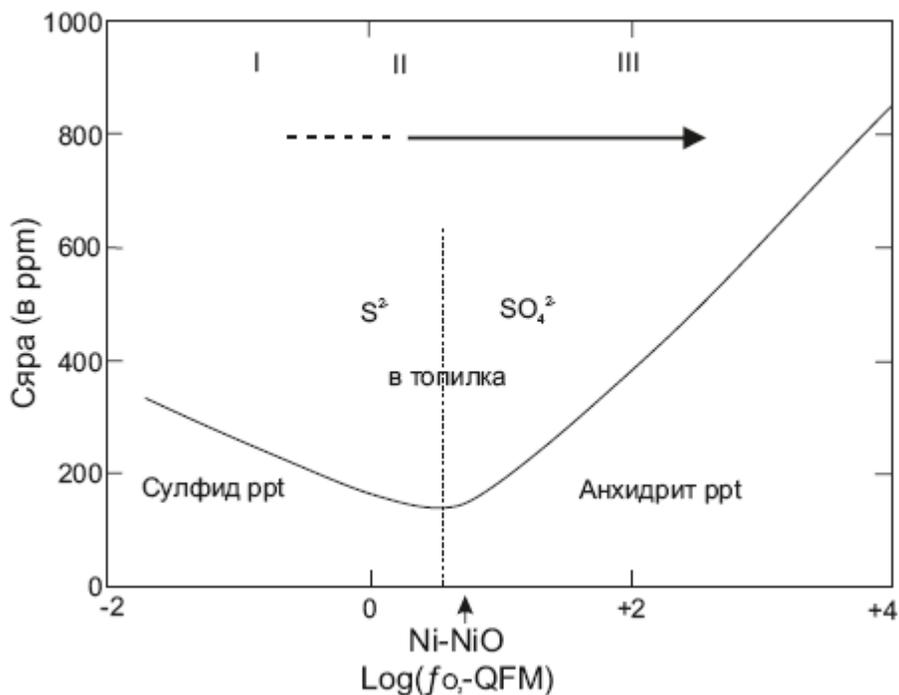
При киселите дацитови магми по-висока е разтворимостта на сулфатната сяра при фугитивност на кислорода над NNO (Фигура 22; по Hattori, 1993). При повечето изследвания най-ниска е разтворимостта на сярата при фугитивност на кислорода, равна на NNO буфер (Katsura & Nagashima, 1974; Hattori, 1993).



Фигура 20. Зависимост на разтворимостта на сярата в трахиандезитова топилка от температурата и от окислителния потенциал на средата (по данни на Carroll & Rutherford, 1987 и Luhr, 1990 в Carroll M., & Webster, J. 1994).

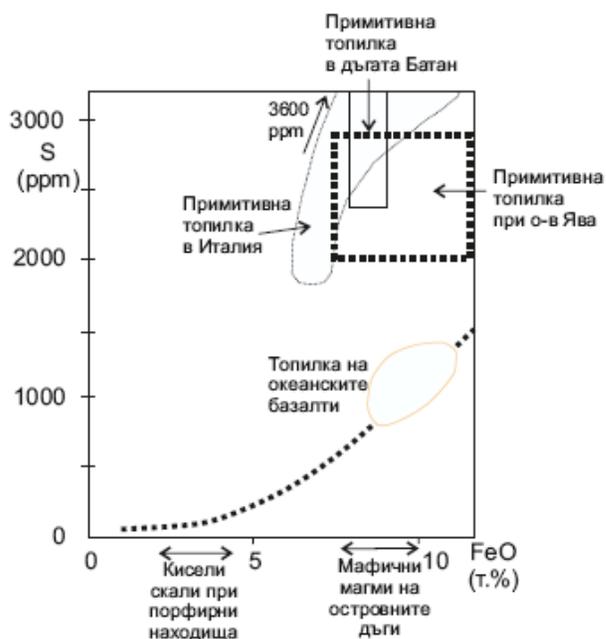


Фигура 21. Разтворимост на сярата (при 1250°C) в различни топилки (риолит, хаваит и толейтов базалт) в зависимост от фугитивността на кислорода ( $fO_2$ ) (по Katsura & Nagashima, 1974).



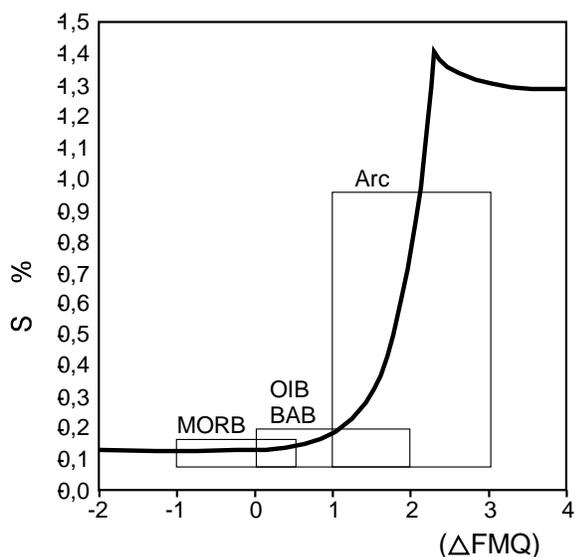
Фигура 22. Разтворимост на сярата в дацитова топилка при 900°C в зависимост от фугитивността на кислорода (дадена като отклонение от стойността на QMF буфер – стойност 0). Указани са полетата на стабилност на сулфидните фази и на анхидрита (по Hattori, 1993).

От експерименталните и емпиричните изследвания се установява, че първостепенна роля за разтворимостта на сярата в магмата има съдържанието на двувалентно желязо в магмата (Фигура 23). Вижда се, че базичните магми, които имат по-високо съдържание на FeO, разтварят S от порядъка на 800 – 1200 ppm. Също така се установява, че бедните на FeO кисели магми са в състояние да разтварят малко сяра, като тя нормално е около 50 – 70 ppm. От същата диаграма се вижда че някои базалтови магми с островнодъгов характер разтварят до 3600 ppm сяра. Въпросът за това, които от базалтовите магми, и от кои обстановки носят повече разтворена сяра, вълнува изследователите, и са давани оценки с различаващи се резултати.



Фигура 23. Съдържание на сяра в различни магми в зависимост от техните съдържания на FeO и от тектонската обстановка (по Naughton, et al., 1974 с изменения и допълнения).

От едно направено скоро обобщение на Wallace & Edmonds (2011), се вижда, че островнодъговите базични магми са както с най-висок окислителен потенциал, така и с най-високи съдържания на сяра (Фигура 24).



Фигура 24. Изменение на съдържанието на сярата в зависимост от фугитивността на кислорода в базична магма, получена от експериментални изследвания и от измервания на магми от различни тектонски обстановки (по Wallace & Edmonds, 2011). MORB – срединно-океански хребетни базалти; BAB – заддъгови базалти; OIB – океански островни базалти; Arc – островнодъгови базалти.

От фигурата се вижда, че MORB са образувани в най-редукционни условия и най-слабо се обогатяват на сяра. Най-оислени, най-богати на вода и на сяра са базалтите от островнодъговите обстановки. Друга особеност, която се установява, е че най-ниските стойности за разтворената сяра в базалтите от всички тектонски обстановки е практически еднаква.

### **VIII. Влияние на флуидите върху процесите на еволюция на магмите**

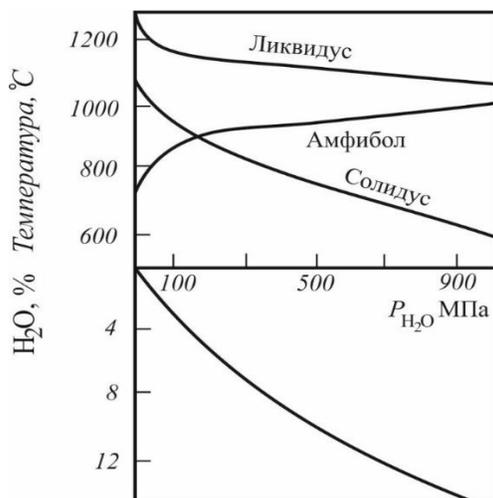
Освен при процесите на топене разглеждани от Каменов (2003) като първични процеси на магматичната еволюция, веднъж образуваната топилка може да претърпи допълнително процеси, които да доведат до изменението ѝ, както и до втвърдяването ѝ във форма на разнообразни магматични (вулкански и интрузивни) скали. Вече видяхме, че при различни обстановки (мантийни и корови) и топене на различни изходни скали могат да се получат разнообразни първични топилки. Вторичните процеси на еволюция, които засягат и разнообразяват съставите на магмите, са кристализационната диференциация, процесите на еволюция при изцяло течно състояние на магмите, асимилацията и смесването на магмите.

Няма единно мнение на изследователите до каква степен и как влияят флуидите при различните магматични процеси. Разгледани са обаче многобройни примери, при които се доказва или обосновано се предполага първостепенната роля, която са играли различните флуиди, разтворени в магмите.

#### ***А. Роля на флуидите при кристализацията и кристализационната диференциация на магмите.***

Общоизвестна е ролята на флуидите за понижаването на температурите на кристализация (топене) на минералите и скалите. При наличие на комплексни флуиди обаче е трудно да се определи какво е влиянието на всеки един компонент от такъв флуид.

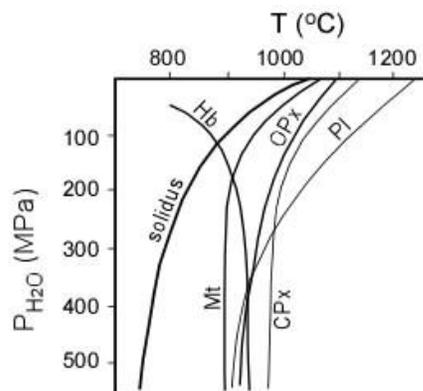
Известно е, че с нарастването на химическия потенциал на водата, както и на повечето други флуиди в магмата, се понижава температурата на нейната кристализация. Нерядко това е придружено от драстична промяна на минералните съотношения в евтектиката. При направените експериментални изследвания с базична топилка (Маракушев, 1988), изложени на графиката (*Фигура 25*), се вижда, че с нарастването на съдържанието на водата се понижават ликвидусната и солидусната температура на базалтовата магма. Едновременно с това се повишава температурата на кристализация на амфибола, увеличава се полето на неговата устойчивост.



Фигура 25. Линии, определящи изменението на ликвидуса и солидуса на базалта, линия на кристализацията на амфибола в зависимост от водното налягане и линия на разтворимостта на водата в базалтовата топилка (по Маракушев, 1988).

Обикновено при базалтовите топилки първо започват да кристализират оливина пироксените и след това амфиболът. Както се вижда от графиката (Фигура 23), ако базалтовата топилка има съдържание на вода, по-малко от 4 процента, то амфибол въобще няма да се образува, защото температурата на кристализацията на амфибола при такива условия е по-ниска от температурата на солидуса.

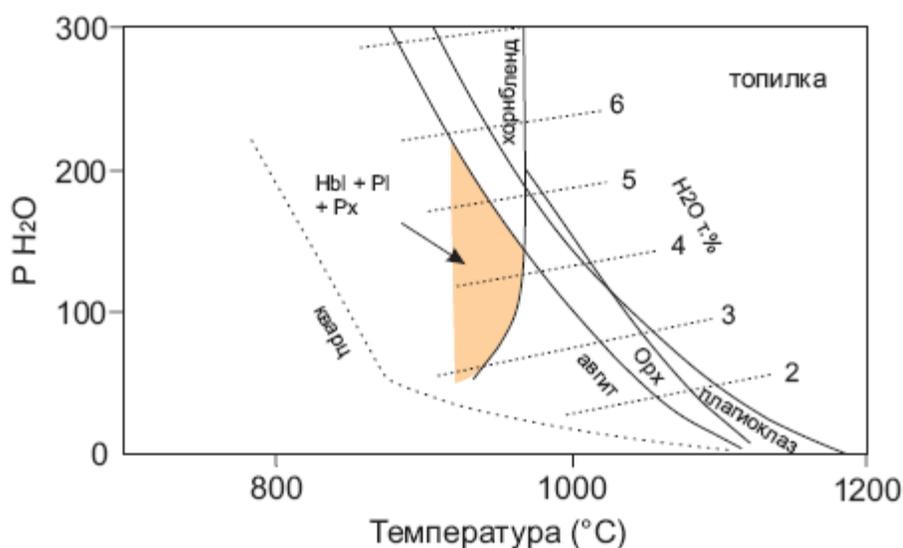
Позицията и конфигурацията на линиите на кристализация (топене) на отделните минерали в зависимост от водното налягане силно се изменя, когато се разглеждат конкретни реални системи с комплексен химизъм. Това се илюстрира добре от фигура 26, която показва резултатите от експериментално изследване на Максимов (1983), насочено към определяне на промяната на температурата на появата и кристализацията на фенокристалите в андезит в зависимост от водното налягане. От диаграмата се вижда, че при суха андезитова топилка пръв кристализира плагиоклазът, следван от СРх, ОРх и магнетитът.



Фигура 26. РТ диаграма, показваща изменението на температурата на кристализацията на фенокристалите в андезит в зависимост от водното налягане (по Максимов, 1983).

От графиката се вижда също така, че при изстиването и кристализацията на андезитовата топилка, амфибол ще се появи, едва когато водното налягане стане по-високо от 130 МРа. Над това водно налягане линията на кристализацията на амфибола става по-високотемпературна от солидусната линия на андезита в зависимост от водното налягане. С нарастването на водното налягане постепенно се променя редът на кристализация на минералите от андезитовата топилка. При водно налягане от 300 МРа пръв ще кристализира СРх. Веднага след него ще кристализира плагиоклазът, следван от ОРх, амфиболът и магнетитът. При водни налягания над 400 МРа пръв кристализира клинопироксенът, следван от амфиболът, ОРх, плагиоклазът и накрая магнетитът.

Подобни изследвания са осъществени от Moore & Carmichael (1998), за да се обяснят минералогическите особености на андезитите и андезитобазалтите от западно Мексико и по-специално за ранното кристализиране на амфиболовите фенокристали (Фигура 27).

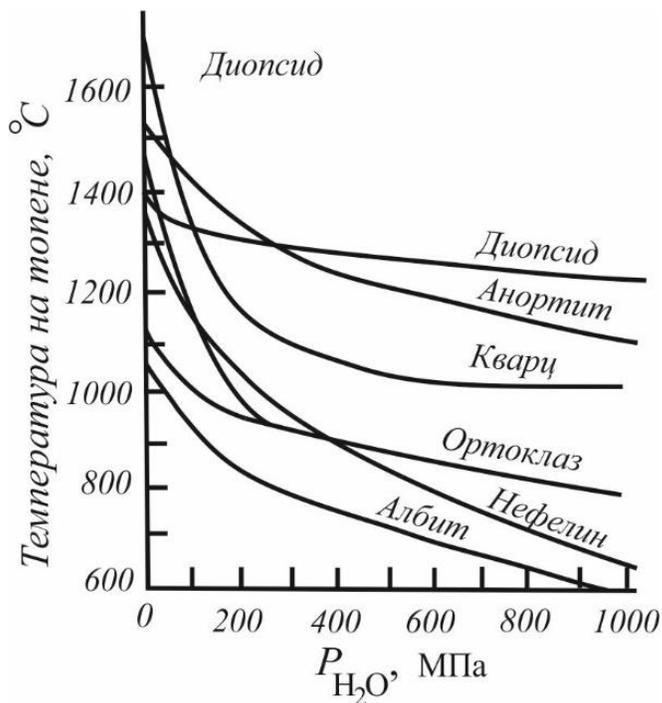


Фигура 27. РТ фазова диаграма за андезитите от западно Мексико (по Moore & Carmichael, 1998 с изменения). Субгоризонталните пунктирни линии са изоплетите на водните съдържания, както е указано. Сивото поле е участъкът на стабилност на указаната минерална асоциация, характерна за вулканите от Колима.

Както се вижда от графиката, при водни съдържания над 4,5 т. % и водно налягане над 150 МРа от андезитовата топилка, амфиболът ще кристализира преди авгита. При водни съдържания над 5 т. %, амфиболът ще е първият появил се минерал от топилката, преди плагиоклаза и дори преди ортопироксена, ако последният въобще се образува. Според техните експериментални изследвания, при андезитобазалтовите топилки, при водни съдържания над 6 т. %, амфиболът ще кристализира дори преди оливина. Когато

амфиболът се появява преди плагиоклаза, той ще отнема част от калция и алуминия от топилката и тогава плагиоклазът ще е относително по-ниско калциев (относително по-кисел, по-натриев). В зависимост от съотношенията между съдържанията на главните оксиди амфиболът може да остане единственият феричен минерал.

При друго експериментално изследване са измервани температурите на кристализация на минералите при различни водни съдържания. От графиката (фиг. 28) се вижда, че кристализацията на различните минерали по различен начин се повлиява от водното налягане на топилката. Най-интензивно се повлияват температурите на кристализация на кварца, нефелина, албита и анортита. Значително по-слабо реагират ортоклазът и особено диопсидът.



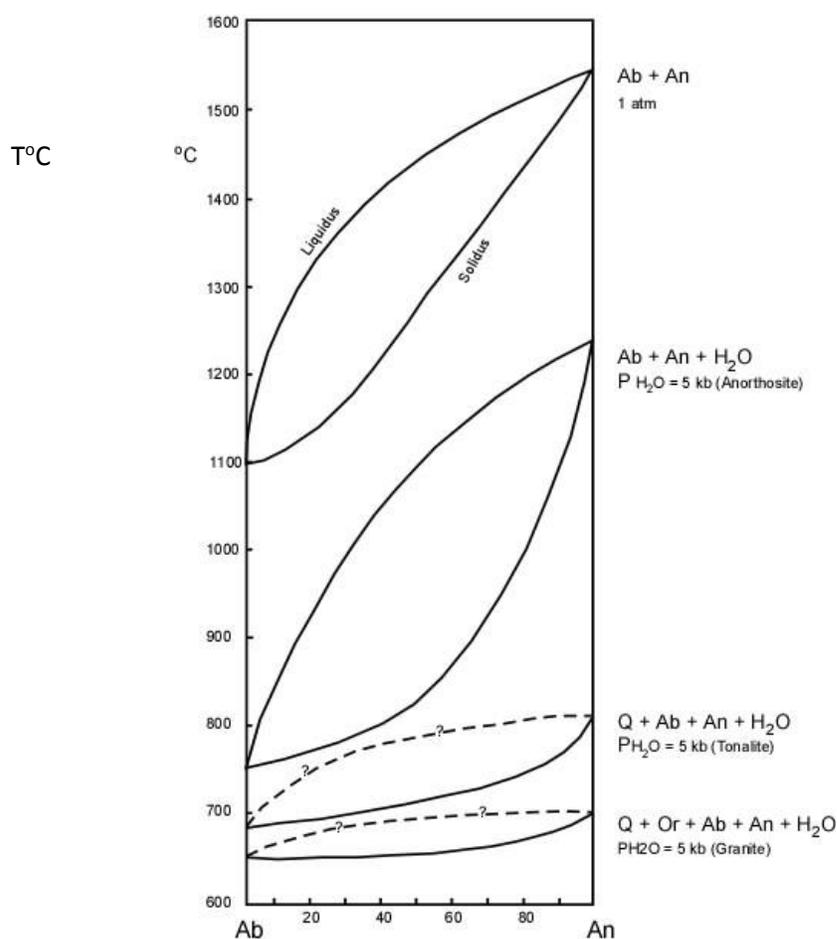
Фигура 28. Изменение на температурата на топене на минералите в зависимост от водното налягане (по Маракушев, 1988). При тази графика са събрани кривите на топене на минералите, като те са получени при експерименти, където всеки един от тях е изследван по отделно.

При това нарастване на парциалното налягане на  $H_2O$  и понижаване на температурата на топене на минералите, топилките ще се обогатяват на тези елементи, чиито температури на топене са най-силно понижени.

Флуидно-силикатните системи съществено ще се отличават от сухите магматични системи. В графиката  $dT/dP_{H_2O} - P_{H_2O}$  се вижда, че нефелинът има най-високо значение на  $dT/dP_{H_2O}$ . Той ще измести останалите компоненти при топенето, като може да се стигне до почти мономинерален продукт, топилка от която ще се получи нефелинова скала – уртит.

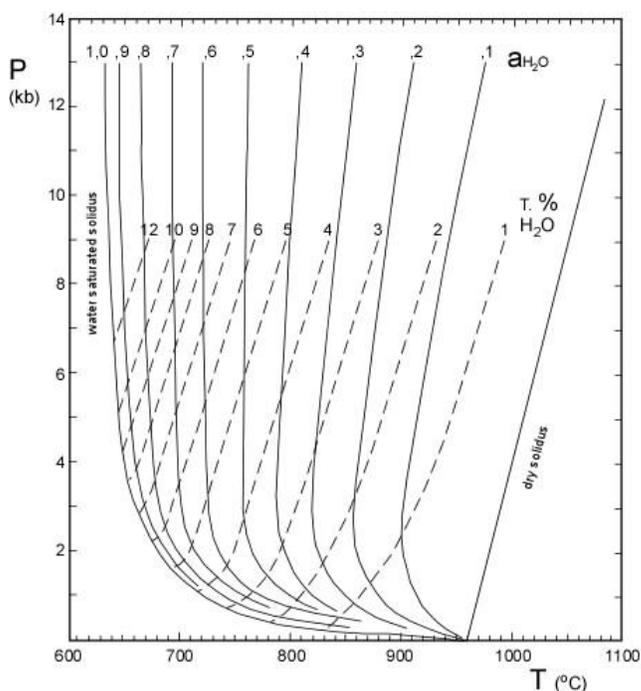
Ефектът на понижаването на температурата на топене и кристализация е още по впечатляващ, когато водата (водното налягане) въздейства върху по комплексна система (смес от минерали). Широко известна е бинарната диаграма на фелдшпатите (Ab – An). Проведеното компилативно изследване от Johannes (1984) показва как се изменят съставът на плагиоклаза и температурата му на топене (кристализация) при различен състав на системата (Фигура 29). Показана е класическата бинарна система Ab – An при сухи условия, когато температурата на топене на албита е 1118°C, а тази на Ан е 1553°C.

От диаграмата се вижда как се изменя позицията на ликвидусната и на солидусната крива при водно налягане от 5 kb с поетапното включване на кварц и ортоклаз в системата. Вижда се как температурата на топенето (кристализацията) на плагиоклазите става все по-ниска и как разликата в температурата на топене на двата крайни члена от плагиоклазовата система Ab и An става все по-малка.



Фигура 29. Диаграма T - X<sub>An</sub>, на която са показани съставите на плагиоклазите от различни системи при сухи условия (най-високотемпературните солидус и ликвидус на класическата система Ab-An) и при водни налягания от 5 kb, както и системите Ab+An+H<sub>2</sub>O (анортозит), Q+Ab+An+H<sub>2</sub>O (тоналит) и Q+Or+Ab+An+H<sub>2</sub>O (гранит) (по Johannes, 1984). Показано е и изменението на позицията на ликвидусните и солидусните криви за плагиоклазите при различните системи, при водно налягане от 5 kb.

В природни условия в повечето случаи магмите са водонедонаситени. За да могат тези особености да бъдат по-добре изучени, изследователите отново са подхождали към експерименталните изследвания. За да се постигнат тези водонедонаситени условия, експериментаторите са избрали два основни подхода. Единият е чрез провеждане на експериментите при отсъствие на свободна вода в системата (условия при отсъствие на вода). Другият подход е чрез понижаване на активността на водата ( $a_{H_2O}$ ) посредством добавяне на друг флуиден компонент към системата. При първия подход към системата се въвеждат различни количества вода, която напълно се разтваря в топилката. При втория подход освен вода в системата се въвеждат и други разтворени във водата флуидни компоненти, като  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2$ , които я разреждат. Най-често това е  $CO_2$ , който не се разтваря или почти не се разтваря в силикатните топилки при температури под  $1000^\circ C$  и налягания по-малки от 15 kb. В тези случаи въглеродният диоксид може да се разглежда като инертен в гранитните системи и поради тази причина най-често се използва за понижаване на активността ѝ във флуидната фаза без това да се отразява съществено на фазовите взаимоотношения при топенето на гранитите (Johannes & Holtz, 1996). Създаването на флуидна смес ( $H_2O + CO_2$ ) води и до изменение на молекулната фракция на водата в системата ( $X_{H_2O} = H_2O / (H_2O + CO_2)$ ). Резултатите от изследванията са представени на P-T диаграма (Фигура 30).



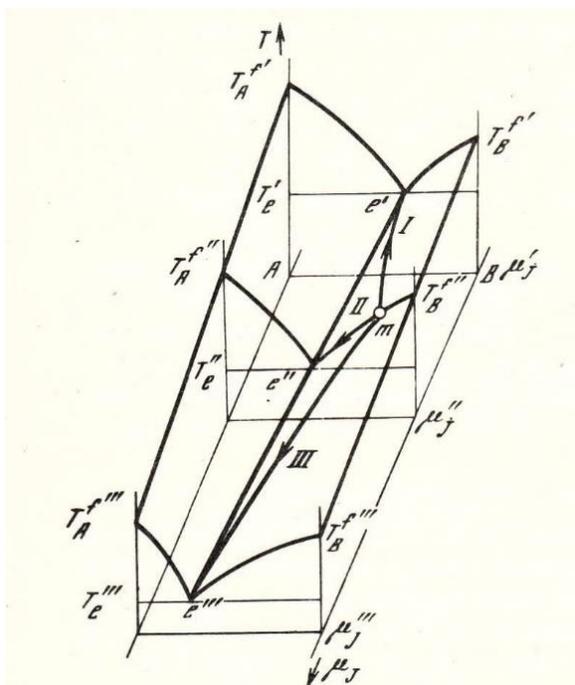
Фигура 30. P-T диаграма на системата Q-Ab-Or-(H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>), на която са показани солидусните криви (плътни линии) при различни активности на водата ( $a_{H_2O}$ ) и ликвидусните криви (пунктирни линии) на системата при различни съдържания на вода (по Johannes & Holtz, 1996).

От диаграмата се вижда, че при постоянно налягане, колкото е по-висока температурата, толкова по-малко вода е необходима, за да се стигне до топене на левкогранитова топилка. Например при фиксирано налягане, равно на 5 килобара, при увеличаване на температурата от 650 до 800°C, минимално необходимата вода, за да се стигне до топене, ще се понижи от 9,9 на 3,7 т. %. При по-нататъшно повишаване на температурата с още 150°C необходимата вода ще се понижи до 1 т. %. При това налягане и при температури под 800°C, за да се стигне до пълно топене са необходими минимум 4 т. % вода. От диаграмата се вижда още, че при ниски съдържания на вода до 4 – 5 т. % повишаването на съдържанието на водата с един процент води до по-значими понижавания на температурата на ликвидуса. По-нататък увеличаването на съдържанието на водата със същата стъпка води до все по-малки изменения на температурата на ликвидуса. Приблизително същият е характерът на промяната на температурата на солидуса на левкогранитната система с увеличаването на активността на водата. При налягане на системата над 2 kb и ниски активности на водата (между 0,1 и 0,5), стъпката към намаляването на температурата на солидуса е относително голяма. При по-високи активности на водата температурната стъпка постепенно намалява. При наляганя, по-малки от 2 kb, измененията на температурата на солидуса с увеличаването на активността на вода стават малки и стават все по-малки с намаляването на налягането.

При този тип P-T диаграми конфигурацията на солидусните и на ликвидусните линии ще са сходни при различните състави, но точната им позиция зависи от точния, конкретен химизъм на системата. За изучаването на системите, когато се наблюдава изменение, еволюция на химизма им, за предпочитане е използването на бинарните или тройните системи, при които ясно може да се покаже изменението в съотношенията на двата или трите компонента едновременно с един от двата интензивни параметъра (налягане или температура). При бинарните системи най-често константно остана налягането.

Кузнецов и Епельбаум (1986) също изучават експериментално Q – Ab – Or система. Както и при другите експериментални изследвания, целта им е експерименталните резултати да могат да се съотнасят към реалните магматични системи. Те напомнят че Q – Ab – Or система отговаря за левкогранитната система. За да определим, че изследваната от нас система отговаря на левкогранитната, тя трябва да отговаря на следните две условия: 1) при изчисляването на нормативния минерален състав на скалата, сумата от Q+Ab+Or да е по-голяма от 90 %; и 2) нормативният анортит да е по-малко от 6%. Ако химизмът на скалите, които изследваме, отговаря на тези условия, тогава използването на резултатите от експерименталната система е правомерно и оправдано, а приближенията са по-малко.

Вече многократно обърнахме внимание на факта, че флуидите понижават температурата на евтектиката и изместват евтектичните съотношения. Как можем да използваме това? При разглеждането на една бинарна евтектична система при три различни активности на флуиден компонент (например вода), възможни са три основни типа на хода на кристализацията.



Фигура 31. Схематична  $T - \mu_j - X$  диаграма на гранитната система, на която са указани трите възможни пътя на кристализация (вектори I, II и III) в зависимост от условията, при които изстива магмата и които предопределят поведението на разтворената в нея вода (по Кузнецов и Эпельбаум, 1985).

I-вият тип се развива при постоянна температура и кристализация, която се осъществява при дегазация на топилката (напукани покриващи скали, които пропускат флуидите; вектор I).

II-рият тип се получава, когато дегазацията е затруднена или не се осъществява. Имаме постоянство на флуидния фактор, но постепенно понижаване на температурата (вектор II).

III-тият тип наблюдаваме, когато в остатъчната топилка се натрупват летливи компоненти, при постепенно затвърдяване на магмата. Това от своя страна води до постепенно понижаване на температурата на кристализация на остатъчната топилка (вектор III).

Ако преминем отново към реални обекти, ще видим, че волфрам-молибденовите и редкометалните находища на света са свързани с левкократни гранити, а с аляските са свързани пегматитите с кварц и флуорит, с незначителни съдържания на Mo и W минерализации. Бiotитовите гранити са безрудни.

Аляскитът е розов гранит, при който K-Na фелдшпат е повече от 90 % от фелдшпатите, а кварцът е между 20 и 60 % от обема на скалата. Бiotитът е малко.



понижаване на фугитивността на флуида, и такава – с повишаване на фугитивността на флуида. Първият определя посоката на еволюцията на гранитите от интрузива от фаза на фаза. Вторият показва вътрешнофазовата еволюция.

Наличието на албитов тренд е типично за рудоносните гранити. Там този тренд се осъществява на фона на повишаването на химическия потенциал на киселинните компоненти. Паралелно с това експерименталните данни показват по високия коефициент на разпределение на W и Mo между флуида и топилката. Повишава се екстракцията на двата елемента от топилката.

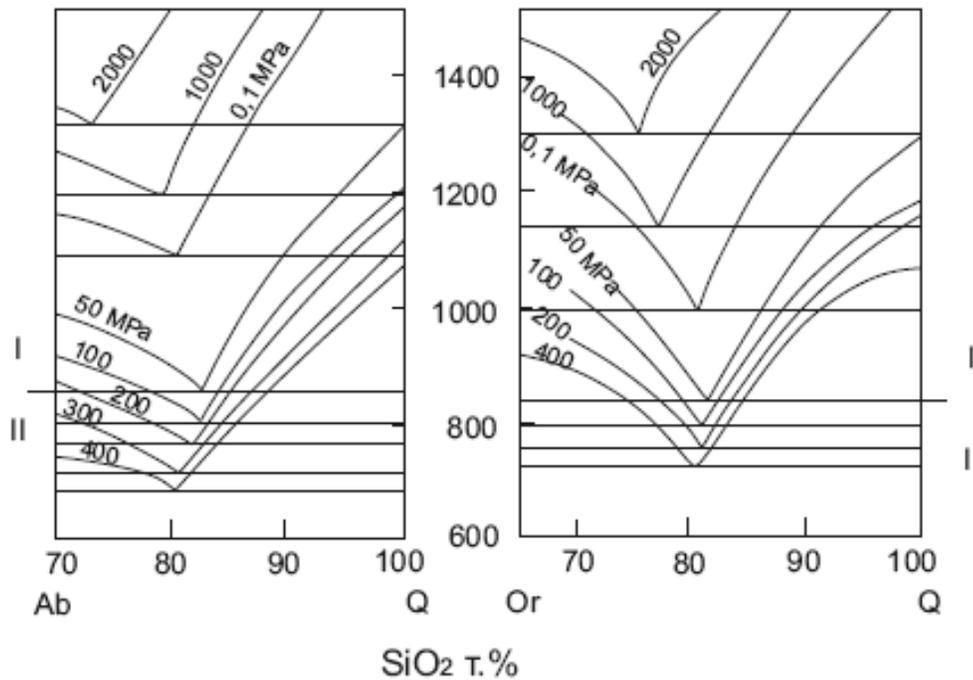
При  $P_{H_2O} = 100 \text{ MPa} = 1 \text{ kb}$  молната пропорция на  $H_2O$  в кисела топилка достига 0,15, а температурата на кристализация се понижава от 950 до 700°C. Добавянето на F засилва този ефект. Добавянето на Cl и други магмофобни флуиди намаляват ефекта на водата. При  $P = 1 \text{ kb}$ ,  $CO_2$  практически не се разтваря в магмата и не ѝ влияе. При по-големи налягания (дълбочини) той също се разтваря в магмата.

Когато флуидните компоненти не влизат в състава на кристализиращи минерали, тогава те силно влияят на евтектичните състави на магмата. За това влияние Коржински въвежда принципа на киселинно-основното взаимодействие. Добавянето на кисели компоненти към магмата разширява, а това на алкални компоненти стеснява областта на кристализацията на минералите с по-малко основни свойства. Евтектичните асоциации съответно обедняват или се обогатяват на тези минерали. Ако флуидите са с промеждутъчни качества, то се стига главно до понижаване на температурата на евтектиката. Киселинно-основните качества на водата са промеждутъчни между свойствата на кварца и тези на фелдшпатите и тя почти не влияе на положението на кварц-фелдшпатовата евтектика, а само понижава температурата ѝ. Ще са необходими нереално високи парциални налягания на водата във флуидите  $P_{H_2O} = 5 \text{ kb}$  за да има тя подкиселяващо въздействие върху гранитната евтектика, при това положение тя ще се премества към фелдшпатите, като по този начин ще се разширява полето на устойчивост на кварца. Този ефект обаче лесно се достига с добавянето на малки количества F (1-2 %). Разширява се полето на устойчивост на кварца, но самата евтектика обеднява на този минерал. Добавянето на алкални метали във флуидите действа в противоположната посока – разширява се полето на кристализацията на фелдшпатите, особено на албита. При това положение остатъчните евтектични топилки се обогатяват на кварц и калиев фелдшпат и прехождат от нормални към калиево-алкални.

В гранитите кварцът е един от последните кристализиращи минерали, но при подкиселяването на магмите се разширява неговото поле на стабилност. Това дава възможност кварцът да кристализира по-рано, както е при аплитите. На температурата на кристализация влияе и литостатичното налягане  $P_s$ . Обикновено повишаването на литостатичното налягане води до повишаването на температурата на кристализация на минералите. По този начин топилките ще обедняват на тези компоненти участващи в изграждането на минералите, чиито температури на кристализация най-силно са повлияни при нарастването на налягането.

Киселите магматични скали имат евтектика, близка до тази на кварц – фелдшпатовата система. При тях тъмноцветните минерали играят второстепенна роля.

Знае се, че евтектичните съотношения определят последователността на кристализацията на минералите от магмата. И в двете експериментални системи, Ab – Q и Or – Q, могат да се отделят две части.



Фигура 33. Ab – Q и Or – Q бинарни диаграми показващи изменението на солидусните температури и позицията на евтектиките в зависимост от литостатичното (от 0,1 до 2000 МПа) и водното налягане (от 50 до 400 МПа) приложено към съответната система (по Маракушев 1988).

Част I – където кварц-фелдшпатовата евтектика е разгледана в зависимост от изменението на литостатичното налягане ( $P_s = 0,1 - 2000$  МПа), отговарящо по-скоро за развитието на системата при вулканските магматични системи.

Част II – където се разглежда изменението на кварц-фелдшпатовата евтектика в зависимост от изменението на водното налягане ( $P_{H_2O} = 50 - 400$  МПа), отговарящо по-скоро за условията на еволюция при плутоничните системи.

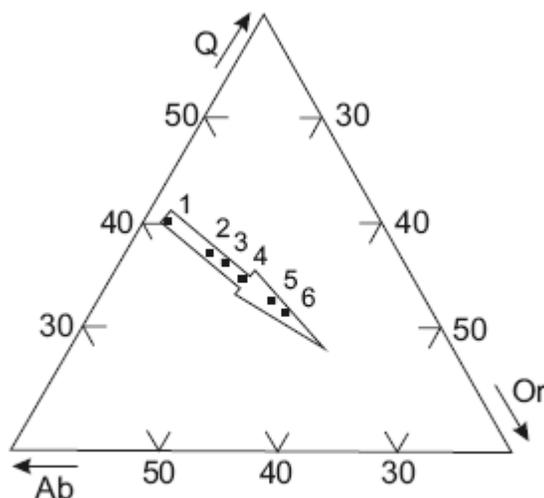
От диаграмите се вижда, че при нарастването на литостатичното налягане ( $P_s$ ) се повишава солидусът на системата, а с нарастването на водното налягане ( $P_{H_2O}$ ), солидусът се понижава. Макар и не много, се измества положението на евтектичната точка, като се разширява полето на стабилност на кварца.

Ако разгледаме една кисела вулканска система, в някои случаи тя се характеризира с относително проводима разломна връзка със земната повърхност. Това осигурява относително лесната миграция на летливите компоненти от магменото огнище към земната повърхност. При това редуционните летливи компоненти ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  и др.) мигрират по-лесно от окислителните ( $H_2O$ ,  $CO_2$  и др.), които държат топлината в разтопено



С увеличаването на водното налягане ( $P_{H_2O}$ ), евтектиката се измества към фелдшпатите и относително повече към Ab. По този начин се увеличава полето на стабилност на кварца. Водата играе ролята на киселинен компонент. Значително се намалява полето на стабилност на албита, но евтектиката е по-богата на албит.

В същата тази система влиянието на Cl е изучавано от von Platen, (1965). Той показва, че HCl, HF и  $NH_3$  съществено влияят на евтектичните съотношения в гранитната система.



Фигура 35. Част от Q – Ab – Or триъгълната диаграма за левкогранитовата система, на която векторът показва изместването на евтектиката в зависимост от увеличаването на съдържанието на HCl във водния флуид в топилката (по von Platen, 1965).

С увеличаването на разтворената във водата солна киселина, евтектиката се премества към ортоклазовия връх.

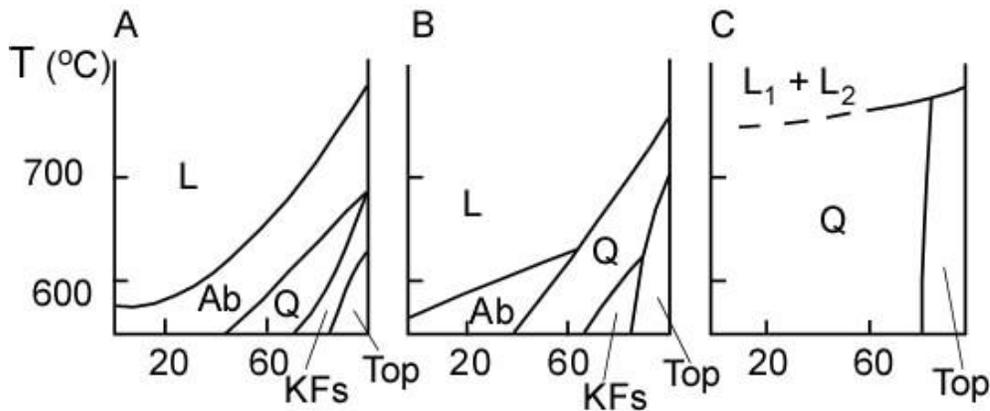
В системата Q – Or – Bi, с нарастването на съдържанието на HCl във водния флуид се разширява полето на устойчивост на биотита. Кузнецов и Епельбаум (1986) считат, че това се дължи на факта, че Cl влиза в състава на биотита, (т.е. на принципа на влиянието на напълно подвижните компоненти при “чистите” фазови системи).

Изследванията на Wyllie & Tuttle (1960; 1961; 1964) установяват, че ако прибавим към водния флуид в магмата и HF,  $SO_3$ ,  $P_2O_5$  и HCl при  $P = 2,75$  kb и общата им концентрация надвишава 4%, пръв кристализира кварцът, а след него албитът. Този факт те обясняват с разширяването на полето на стабилност на кварца.

Според изследванията на Анфилогов и Глюк (1975; 1977) и Коваленко и Коваленко (1976; 1981) при добавянето на F към водния флуид, освен снижаването на евтектичната температура, значително се разширява полето на стабилност на кварца за сметка на

фелдшпатите. При високи концентрации на F се появяват и флуор-съдържащи фази (топаз, слюди).

В системата онгонит (особен риолит богат на F) – вода, с повишаването на съдържанието на флуора се изменя редът на кристализацията (Коваленко и Коваленко, 1981).



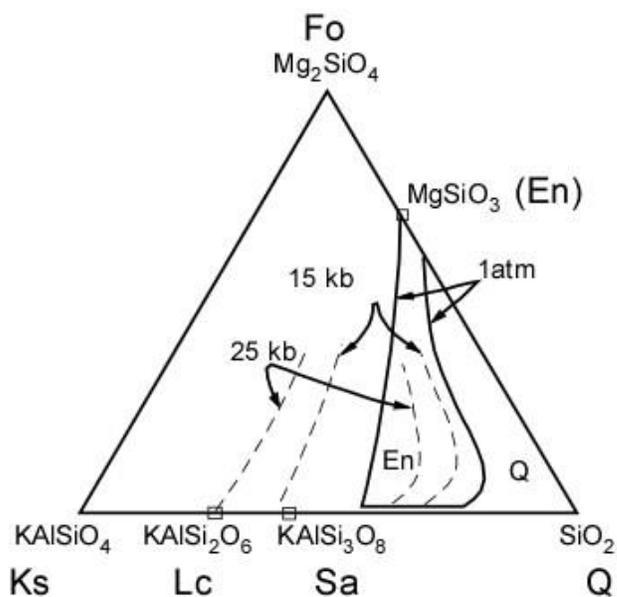
Съдържание на минералите в обемни %

Фигура 36. а) Фазова диаграма на системата онгонит – H<sub>2</sub>O и фазови диаграми на системата онгонит – H<sub>2</sub>O+ HF при различно съдържание на HF: б) при 1% разтвор на HF; в) при 4% разтвор на HF (по Коваленко и Коваленко, 1976).

Изследванията на Manning (1981) и Pichavant & Manning (1984) върху влиянието на флуора върху гранитната система Q – Ab – Or показват, че с увеличаването на неговото съдържание в топилката, евтектиката се премества към върха на албита и температурата и се понижава до 550°C.

Аналогично на предходното твърдение, присъствието на алкални компоненти във флуидите съществено променя евтектичните съотношения и температури, но в обратна посока. Според изследванията на Челищев (1967а и б) върху системата Or – Q присъствието на NaOH във водния флуид измества евтектиката към върха на кварца, като по този начин се разширява полето на стабилност на ортоклаза. Ако се прибави K<sub>2</sub>O ефектът е същият.

Относно влиянието на CO<sub>2</sub> върху магматичните системи има относително по-малко изследвания, тъй като повечето данни сочат че той по-слабо им влияе. Според изследванията на Weinland R. (1981), посветени на базичната система Fo – Or – Q и осъществени при високи налягания между 15 и 25 kb, въглеродният диоксид разширява съществено полето на кристализацията на кварца за сметка на ортоклаза.



Фигура 37. Позиции на ликвидусните фазови съотношения в системата  $\text{KAlSiO}_4 - \text{SiO}_2 - \text{Mg}_2\text{SiO}_4$  в зависимост от налягането на  $\text{CO}_2$  ( $P_{\text{CO}_2}$ ) (по Wenlandt, 1981).

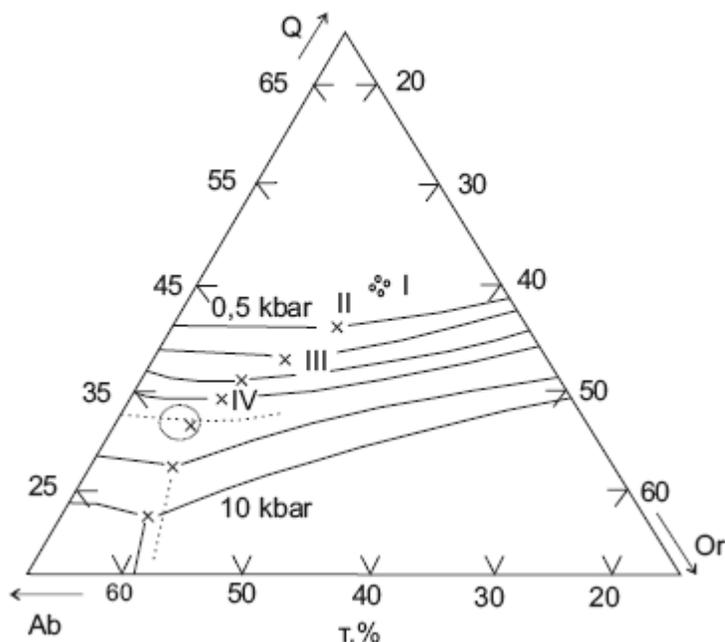
Всичките тези експериментални изследвания биха били теоретични и безполезни, ако не можеха да се приложат макар, и с известно приближение, върху реални магматични системи. В следващите страници ще разгледаме някои примери за прилагането на експерименталните системи при разгадаването на процесите при някои реални магматични системи (case studies).

- **Конкретни проблеми при гранитоидните системи**

Нека да разгледаме образуването на орбикулярните гранити от Кентския масив. Това са екзотични гранити със странна текстура, която се характеризира с наличието на кълбовидни образувания (3 – 8 см в диаметър), изградени на пръв поглед от същите минерали, каквито са и в останалата част на граните. Сферичните обособления се доближават, но не се сливат. Образуват се около центрове на силно охлаждане. За обясняване на тяхното образуване първоначално е предпологан механизма на несмесимост на магмите (ликвация). Формирането, кристализацията на орбикулите става от центъра, в който има голям кристал от калиев фелдшпат, към периферията, матрицата. Има голяма скорост на кристализация, което се доказва с растежа на скелетни фелдшпати (К-На фелдшпат). В матрицата калиевият фелдшпат и албитът кристализират отделно. Възникването на такива метастабилни орбикулярни участъци Негрей и др. (1989) обясняват с понижаването на налягането, което води до разширяването на полето на стабилност на калиевия фелдшпат. Но това, от своя страна, ще доведе до понижаване на температурата на кристализация на магмата. Зотов (1989) предлага друг допълнителен

механизъм за образуването на скалите от Кентския масив. Понижаването на налягането ще предизвика интензивна дегазация на голям обем от магмата и ще се отдели голяма част от летливия компонент. Това ще предизвика повишаване на температурата ѝ на кристализация. Ако магмата е била при температура близка до ликвидусната, при загубата на флуиди, тя ще се окаже изведнъж преохладена, което ще предизвика бързата кристализация и образуването на скелетните фелдшпати.

Митрейкина О.Б. (1978) провежда изследване върху ефузивни липарити (риолити) в Армения, където в един геоложки разрез се разкрива поредица от потоци. Потоците имат дебелина от 20 до 35 метра. В тях се установяват пет типа структури, които последователно се сменят от периферията към центъра на потоците: 1) сферолитова; 2) полисферолитова (колониална); 3) симплектитова; 4) сегрегационна; 5) зърнеста. Във всяка една от структурите има съчетаване на К-На фелдшпат с кристобалит (само в петата структура е кварц). Различията в структурите са главно по отношение на кристалинността, размерите на индивидите, взаимоотношенията и количествените съотношения между фазите. По своята морфология всяка структура има евтектичен облик. Нормативното пресмятане на съотношенията показва, че имаме закономерно изменение на съотношенията Q – Ab – Or от външните към вътрешните части на потоците.

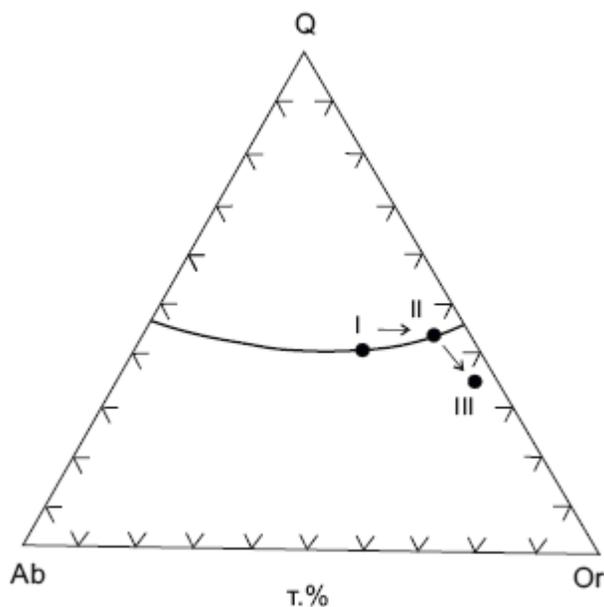


Фигура 38. Централна част от Q – Ab – Or триъгълната диаграма за левкогранитовата система с разположените на нея фигуративни точки на нормативните състави на отделни зони от липаритов поток (по Митрейкина, 1978).

Нанасяйки нормативните стойности на скалите с различна структура на диаграмата Q – Ab – Or, се получава постепенно нарастване на водното налягане, като за най-

вътрешните части на потоците то е най-високо, равно на 4 kb. Съвършено ясно е, че този резултат не отразява реално положението на скалата в литосферата, тъй като всички потоци са образувани на земната повърхност при атмосферно налягане. Ясно е, че тук влияние за изместването на евтектиката имат такива магмофилни летливи компоненти, като HCl, и особено HF, които относително по-трудно се освобождават от топилката и силно влияят на евтектичните съотношения (преместват евтектиката към албитовия връх – разширяват полето на стабилността на кварца и понижават температурата на кристализацията на скалата.

Друг интересен пример е свързан с изследването на Фромберг (1980) върху ултракалиеви риолити от Руден Алтай. Разглеждат се субвулкански тела със секущи контакти. Разглежданите скали нямат ефузивни или пирокластични аналози. Скалите са били порфирни или афирни, стъкловати, със следи от течене, практически незасегнати от вторични постмагматични процеси. Фенокристалите са представени от кварц и “албитизиран” фелдшпат, по-рядко от ортоклаз, без следа от албитизация. Сега основната маса е фелзитова (вулканското стъкло е разкристализирало и заместено от кварц и калиев фелдшпат), микро- или псевдосферолитова, микропойкилитова. Съставът на основната маса е ултракалиев. Фромберг отбелязва признаци на ликвационно отсмесване на топилки. Проследяват се три последователни импулса на магматичната дейност. Нормативните състави на трите фази са нанесени на диаграмата Q – Ab – Or.



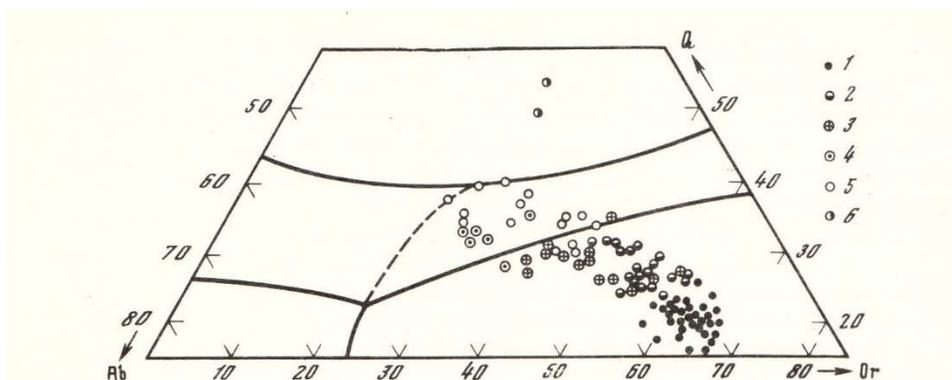
Фигура 39. Q – Ab – Or триъгълната диаграма за левкогранитовата система с фигуративните точки от нормативните състави на ултракалиеви липарити от Руден Алтай, от изследването на Фромберг (1980).

Фази I и II са разположени на котектичната линия, а фаза III съществено се отклонява от котектиката. Това поведение на съставите може да се обясни с взаимодействието

топилка – кристална фаза при активно въздействие на алкални флуиди. Системата се стреми да съхрани котектичните си характеристики, като въздействието на флуидите води до постепенно понижаване на албитовия компонент в калиевите фелдшпати (I към II фаза). Въздействието на флуидите е буферирано от калиевият фелдшпат. Когато обаче калиевият фелдшпат стане практически чист (без Ab компонент), продължаващото въздействие на алкалните флуиди води до изместването на евтектиката към върха на калиевия фелдшпат, като с това се разширява полето на устойчивост на кварца.

Третият пример е свързан с формирането на пегматитите, разглеждано в изследването на Родионов и др. (1980), като са изследвани пегматити с графическа структура. Още от времето на Фогт (1930) и Ферсман (1940) се смята, че графическата структура се получава при евтектична кристализация на кисели магми във водонаситени условия (потвърдено от по-късните експериментални изследвания).

От многогодишните изследвания на пегматитите се знае, че слудоносните пегматити се образуват при най-високи налягания (6 – 8 kb) и минимална температура (500 – 600°C). “Кристалоносните” пегматити се образуват при минимални налягания (1 – 3 kb) и максимални температури (700 – 1100°C). Естествено е че всички пегматити са образувани при високи водни съдържания и флуидна активност. Нанасянето на различните пегматити на диаграмата Q – Ab – Or показва, че се отклоняват значително от котектичните линии в направление на ортоклазовия връх.



Фигура 40. Положение на нормативните точки от нормативните състави на различни типове пегматити на Q – Ab – Or триъгълната диаграма за левкогранитовата система. Типове пегматити: 1 – слудоносни; 2 – редкометални; 3 – редкоземни; 4 – флуорит-редкоземни; 5 – кристалоносни; 6 – редкоземни с цирконосиликати (по Родионов и др., 1980).

Киселите топилки са обичайно по-богати на летлив компонент. Това се доказва с факта, че те често имат интрателурични водосъдържащи фенокристали (във вулканските скали), което свидетелства за високо водно налягане в огнището, където е започнала кристализацията им. С киселите магми е свързано образуването на богати на вода вулкански стъкла.

## ***Б. Роля на флуидите при процеси на еволюция при изцяло течно състояние на магмите***

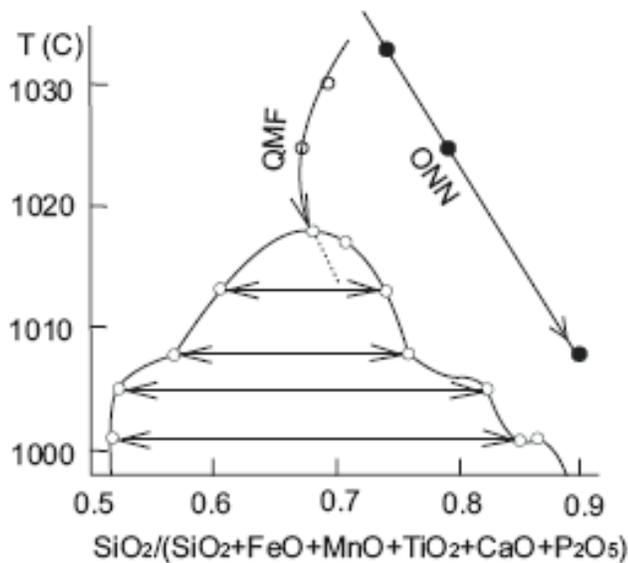
Един от най-ярките примери за отсмесване на топилки е свързан с отсмесването на сулфидна топилка при базичните магми. Процесът е свързан главно със степента на разтворимост на сярата в базичните магми. Разтворимостта на сярата в тях зависи главно от състава на топилката (предимно от FeO; *Фигура 23*), температурата (Т) и фугитивността на сярата и кислорода ( $fS_2$  и  $fO_2$ ). Влиянието на тези параметри е теоретично и експериментално изучено от Naughton et al. (1974). По това време са имали известни трудности (аналитични и теоретични) да оценят достатъчно ясно и еднозначно ролята на фугитивностите на сярата и кислорода, но съвсем еднозначно са оценили нарастването на разтворимостта на сярата с нарастването на съдържанието на FeO и с повишаването на температурата на топилката. Една мантийна по произход базична магма, която е близка до наситена на сяра, при изкачването си към земната повърхност ще губи топлина и ще се понижава налягането, упражнявано върху топилката. При такъв ход, базичните магми ще достигат своята наситеност на сяра и ще се отделят фини капчици сулфидна топилка. Ако магматичната камера е междинна и в нея се осъществява движение на силикатната топилка, сулфидната топилка няма шанс да се обособи и акумулира. При по-голяма, по-дълбочинна и спокойна магматична камера, сулфидната топилка, която е с по-висока плътност, има шанс да се обособи и акумулира в определени слоеве. Кристализационният процес ще има нееднозначно влияние върху насищането на базичната магма на сяра. Ако кристализацията се осъществява с отделяне на клинопироксен и плагиоклаз, когато и двата минерала са по бедни на двувалентно желязо, отколкото е съдържанието на този елемент в топилката, тогава остатъчната топилка ще се обогатява на FeO и ще расте нейната разтворимост на сяра. Насищането на сяра ще е по-трудно постижимо. Обаче ако при кристализационния процес се отделят минерали, като хромит, магнетит, илменит, то остатъчната топилка ще обеднява на FeO и тя лесно ще стане преситена на сяра, което пък ще доведе до засебяването на сулфидните капчици в нея (MacLean, 1969; Naughton et al., 1974). Отделянето на магнетита и хромита се осъществява при по-високо окислителна обстановка (по-висока фугитивност на кислорода), при което се увеличава делът на тривалентното желязо (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), за сметка на двувалентното (FeO).

Отсмесването на сулфидната топилка е възможно и при редуccionни условия (фугитивност на кислорода под NNO буфер, когато е стабилна сулфидната сяра – S<sup>-2</sup>; *Фигури 19 и 22*) и наличие на топилка, която е преситена на сяра. Пресищането на силикатните топилки и обособяването на сулфидната топилка зависи от състава на силикатната топилка, от температурата и налягането (Mavrogenes, & O'Neill, 1999; Jugo et al. 2005). При островно-дъговите базични топилки съдържанията на сяра могат да достигат до над 0,2 – 0,3%, което се илюстрира от *Фигура 23*.

Значението на фугитивността на кислорода и за течността несмесимост при силикатните топилки е относително по-добре илюстрирано от изследването на Philpots & Doyle, (1983). Течностна несмесимост може да бъде предизвикана от началото на кристализация на топилката, когато кристализиращ минерал може да предизвика разрушаването на равновесието между компоненти в магмата, в резултат на което се

отсмесват две течни фази. При кристализация на базична топилка с образуване на феробазалти, когато съдържанието на Mg пада под 3 – 4%, се проявява течностна несмесимост (ликвация). Получава се т.н. Скеергардски (Фенеров) тренд на развитие.

При базалти с нормална алкалност (каквито са например траповите формации), при които имаме ниско флуидно налягане, е възможно да се стигне до течностна несмесимост едва след като е изкристализирала около 70% от топилката, при това при оксидо-редукционна обстановка, отговаряща на магнетит-вюститовия (MW) или магнетит-кварц-фаялитовия (QMF) буфери.



*Фигура 41.* Диаграма температура – състав за развитието на базалтовата система в зависимост от окислителния потенциал на кислорода. 1 – черните точки показват развитието на системата при окислителните условия на никел-бунзенитовия буфер – (NNO); 2 – белите точки проследяват развитието на системата при силно редукционни условия на кварц-магнетит-фаялитовия буфер (QMF) или при магнетит-вюститовия буфер MW, характеризиращо се с отсмесване на две топилки (по Philpotts & Doyle, 1983).

С напредването на кристализацията и изстиването на топилката се стига до поле, където се отделят две топилки. Съставът на топилките е представен от кривата линия като съответните състави на двете топилки са съединени със стрелки. При окислителна обстановка отговаряща на никел-бунзенитовия буфер (Ni – NiO) има само една топилка, която продължава процеса на своята кристализация и диференциация.

В първия случай имаме диференциация, която е свързана с ликвация и образуването на вариолитова структура (вариолитите са с по-кисел състав от основната маса). Във

втория случай при фугитивност на кислорода  $fO_2$ , отговаряща на Ni–NiO буфер, се наблюдава кристализация на магнетит, който влияе върху хода на диференциацията, характеризираща се с фракциониране на магнетит и понижаване на съдържанието на желязото с напредването на диференциацията.

При редукционна обстановка кристализацията на базалтовата магма и фракционирането на компонентите следват хода:  $OI - Px + Pl$  (съпроводено от интензивно натрупване на Fe в топилката с увеличаването на  $SiO_2$ ) –  $Pl + Px + Mt$  (магнетитът кристализира едва в края на еволюционния и кристализационния процес).

Образуването на пегматитите е един от процесите, където флуидите играят първостепенна роля дори само с факта, че пегматитовият последък е богат на флуиди и има ниски вискозитет и температура на кристализация. Някои особености, свързани със зоналния строеж на пегматитите, Маракушев (1988) обяснява с явлението на течностна несмесимост, което се осъществява при гранитоидните топилки и по-рядко при сиенитовите, нефелин-сиенитовите и др. топилки.

Пегматитовите топилки, макар и остатъчни, се намират над ликвидусната температура, вследствие на това, че имаме силно понижаване на температурата на кристализация, заради натрупването на летливи компоненти ( $H_2O$ , HF и др.). Тази особеност стимулира проявяването на течностна несмесимост, при което се отделят пегматитови топилки, които оформят сферични тела в магмената камера (камерни пегматити). Образува се флуидно-кварцово-фелдшпатовата топилка, от която кристализират идиоморфни кристали от флуорист биотит, кварц, фелдшпати. Под въздействието на флуидите топилката се разцепва на две топилки (фракции) – флуидно-кварцова и флуидно-фелдшпатовата, което дава възможност да се получи специфичният зонален строеж на пегматитите с образуването на кварцово ядро, обиколено от фелдшпатовата зона (обвивка). Най-отвън се разполага кварц-фелдшпатовата зона и така наречената зона на писмените гранити. В центъра на тези пегматити се образуват камери, запълнени с остатъчен флуид (често надкритичен). Тези флуиди си взаимодействат с по-ранообразуваните кварцова и фелдшпатовата зони, както и със скалата, излужват ги и водят до образуването на пиезо кварц, топаз, берил, флуорит и други ценни минерали. Кристализират в изохорни условия (при постоянен обем).

При друг режим се образуват жилните пегматити. При тях, като правило, не се образуват остатъчни камери, запълнени с флуидно-солеви разтвор.

Жилните пегматити кристализират при изобарни условия на открита система, което позволява филтрирането през нея на хидротермални разтвори (трансмагматични разтвори).

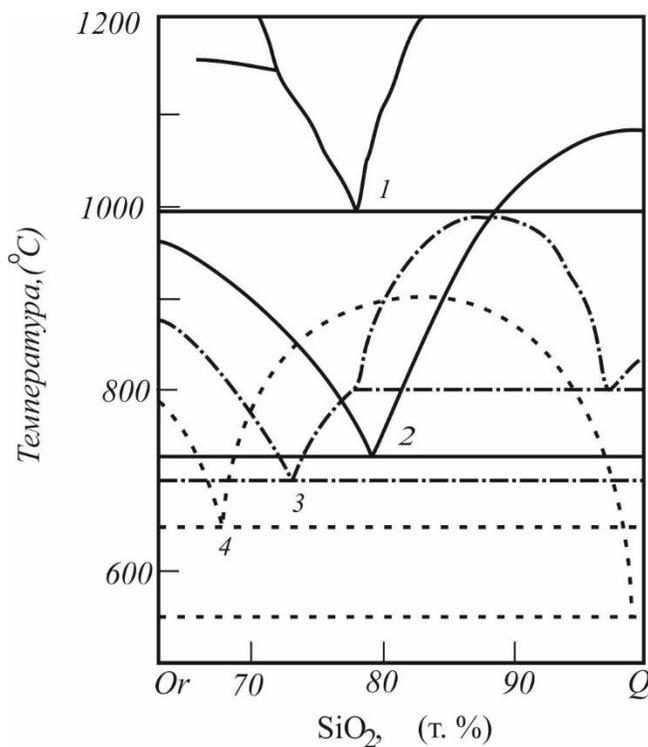
Флуидно-магматичното взаимодействие води до фракционирането на компоненти между магмата и флуида и оттам към изменение на съставите им.

Предизвикването на течностната несмесимост като следствие от въздействието на флуидите има определени петроложки последствия. С течностна несмесимост се обяснява образуването на хондритовата структура при метеоритите и на вариолитовата при някои скали с кълбеста (сферична) текстура, както и ритмично разслоения строеж при някои

разслоени интрузии. Такива ритмично разслоени интрузивни комплекси има сред сиенитовите, нефелин-сиенитовите интрузии, а така също и при някои пироксенит (дунит)-анортозитови, пироксенит-дунитови, габро-перидотитови комплекси.

Ултракиселите риолитови топилки при присъствие на F и други минерализатори се разпадат на две топилки – съществено кварцова и съществено фелдшпатова, даващи ритмично разслоени текстури и ритмично разслоени интрузивни фации (гранит порфири и гранити). Често с тях са свързани минерализации и находища на W, Mo, Sn, Ta, Nb, при това главно в съществено кварцовата част ( $\text{SiO}_2$  до 90%), по богата на F с много акцесорни минерали (циркон, апатит, монацит, рутил, флуорит, ортит, барит, магнетит, хематит).

Тези особености в еволюцията на киселите топилки много добре се илюстрират на фазовата диаграма Or – Q (Фигура 42).

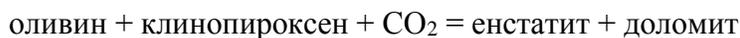


Фигура 42. Схематична бинарна диаграма Or – Q, показваща състоянието на системата, преобладаващо от 1 – евтектика при вулкански условия на ниско налягане; 2 – евтектика при плутонични условия с  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 100 \text{ MPa}$ ; 3 – евтектика при условията на формирането на пегматитите при високо-солевитите силикатно водни разтвори; 4 – при пегматитови условия, когато се отцепва (отделя, засебява) кварцовото ядро.

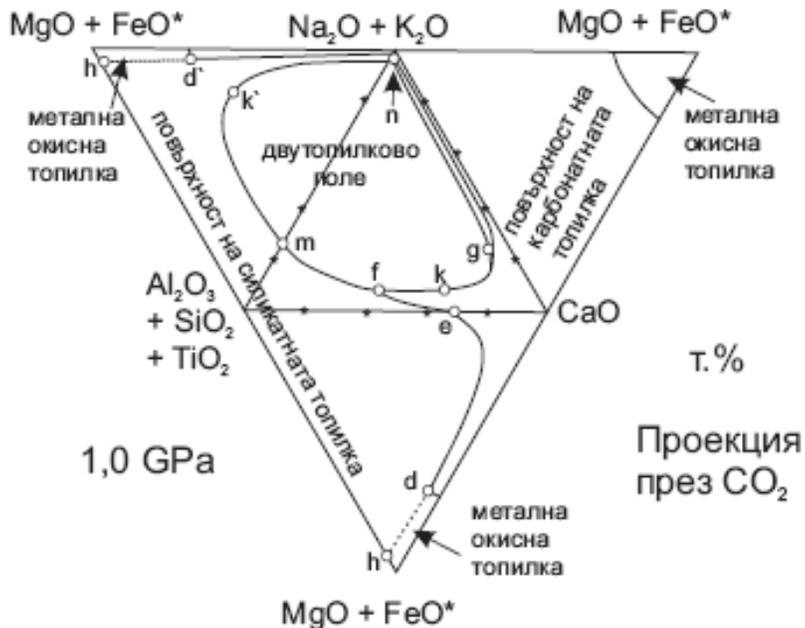
Общият принцип на влиянието на различните компоненти на евтектичните състави на магмите е формулиран от Д. С. Коржински и гласи, че киселите компоненти на флуидите разширяват областта на кристализацията на минералите с относително киселинни

свойства, а алкалните компоненти – тази на основните минерали. Добавянето на В и F (кисели компоненти) разширяват областта на кристализация на кварца (по-кисел от фелдшпатите). Флуидите, от своя страна, спомагат за силното понижаване на температурата на кристализация и за осъществяването на течностната несмесимост при топилките. Те също така изместват положението на евтектиката към силно флуидно-мономинералните топилки.

За формирането на карбонатитова топилка са изведени две конкуриращи се хипотези. Едната разглежда формирането на карбонатитовата магма чрез директно топене на метасоматично карбонатизирана мантия. Другата обосновава формирането на карбонатитовата магма чрез отсмесването ѝ от алкална силикатна магма. И двете хипотези се основават на активната роля на CO<sub>2</sub> за формирането на карбонатитовата топилка. За първата хипотеза активната роля на CO<sub>2</sub> е свързана с метасоматичната промяна на мантийните скали, като за образуването на карбонатните минерали се предлага субсолидусна реакция от типа:



По-късно така променената метасоматизирана карбонатизирана мантия се топи като се образуват две несмесими магми. Втората хипотеза, подкрепена и от експериментални изследвания предвижда образуването на карбонатитовата магма чрез отсмесването на карбонатитовата топилка от алкалните магми. Този механизъм протича при условие, че имаме флуидно наситена на CO<sub>2</sub> топилка, богата на флуор и фосфор (Lee & Wyllie, 1996, 1998; Jones et al., 2013; Guzmics et al., 2012). Отсмесването на двете топилки се илюстрира добре от триъгълната диаграма за псевдокватернерната (псевдотетраедричната) система CaO – (MgO+FeO\*) – (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O) – (SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub>) – CO<sub>2</sub> (Фигура 43).



Фигура 43. Триъгълна диаграма на системата  $\text{CaO} - (\text{MgO}+\text{FeO}^*) - (\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}) - (\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2) - \text{CO}_2$  при налягане 1,0 GPa, с проекция, осъществена от върха  $\text{CO}_2$ . На диаграмата добре се отграничават полетата на силикатната и карбонатитовата топилки, а така и разположеното между тях поле на отсмесването на двете топилки. При върха  $\text{MgO}+\text{FeO}^*$  се обособява и малък участък на засебяване на оксидна метална топилка.

Поради това че проекцията е осъществена от върха на  $\text{CO}_2$ , на тази диаграма не може да се демонстрира ролята на  $\text{CO}_2$  за отсмесването. Въпросът е специално разгледан в публикацията на Brooker (1998), където е доказана първостепенната роля на  $\text{CO}_2$ . Доказано е, че при нарастването на съдържанието на  $\text{CO}_2$  и при фракционирането на минерали, различни от калцит и доломит, се постига значително нарастване на полето на несмесимост между двете топилки.

Флуидно-магматичното взаимодействие обхваща доста широк кръг от магмени процеси, които водят до изменението на състава на магмите. Понякога това е свързано с процеса на така наречената еманационна диференциация (флуидна трансмагматична диференциация). Тя се осъществява при високо флуидно налягане. Най-слабо се проявява там, където флуидите лесно мигрират и напускат магменото огнище (спредингвите области). Там обикновено няма водни минерали и отношението  $\text{K}/\text{Na}$  е ниско. Величината  $\text{K}/\text{Na}$  е универсален индикатор за флуидно-магменото взаимодействие. Тя се увеличава при по-интензивно флуидно въздействие. Топилката се обогатява на  $\text{K}$ , а флуидите на хлориди и флуориди на натрия.  $\text{Cl}$  и  $\text{F}$  стимулират извличането на  $\text{Na}$  от топилката. Магмата се явява като концентратор на  $\text{K}$  и го отнема от преминаващия през нея флуид.

## ***В. Роля на флуидите за асимилацията и контаминацията***

Асимилацията е процес на усвояване на веществото на околните скали или на ксенолитите от самата магма. Този процес изисква значителна енергия и поради тази причина се смята, че не е особено ефективен, нито широко разпространен. Въпреки това, при много интрузии са видни попаднали в нея скални ксенолити, които са в различна степен усвоени от магмата. В повечето случаи са разглеждани различни механизми за усвояването на корови ксенолити, в които участват водосъдържащи минерали (мусковит, биотит, амфибол), усвоявани от базична високотемпературна магма. Механизмът на усвояването на веществото минава през топенето на тези ксенолити. За осъществяването на топене при по-малък разход на енергия са „привличани на помощ“ процеси на дехидратационно топене с дестабилизирането на водосъдържащите минерали. Тези процеси вече разгледахме при топенето в корова обстановка. При този тип процеси появяването и участието на флуидите е свързано с дестабилизирането на водосъдържащите минерали (Beard et al., 2005; Garcia-Moreno, et al., 2007). Често тези модели включват няколко стъпки (различни процеси) в усвояването на веществото на вместващата скала или ксенолита. Другият механизъм е свързан с отделянето на флуиди от базичната магма, които улесняват топенето на коровите скали и тяхното усвояване от базичната магма. Този процес е класически при осъществяването на подгръването на скалите при спирането на мантийните магми на границата кора – мантия („underplating“ на границата на Мохоровичич; по Beard et al., 2005; Huber et al. 2011).

## ***Г. Роля на флуидите при смесването на магмите***

Смесването на магмите е процес, при който две различни по състав и по физически параметри (температура, вискозитет, плътност) магми взаимно се проникват и се разтварят една в друга. При осъществяването на този процес от изключителна важност са вискозитета на двете магми и дифузията на компонентите. Те в значителна степен зависят от температурата и от разтворените в магмите флуиди. Тук е важно да се знае, че скоростта на термичната дифузия е приблизително два пъти по-голяма от химическата дифузия на компонентите. По този начин двете магми ще са достигнали до изравняване на температурите, преди да се осъществи хомогенизацията на веществото. По този начин се оказва, че хомогенизацията ще зависи от това какви ще са физическите характеристики на двете магми (вискозитет и плътност) след термичното уравнивяване. Затова на какво ниво ще се получи термичното уравнивяване зависи от това какви са началните температури на двете магми и какви са количествените съотношения между двете смесващи се магми. Възможни са три случая: 1) базичната магма остава по-слабо вискозна от киселата; 2) базичната магма става по-вискозна от киселата поради напредналата в нея кристализация; и 3) базичната магма се оказва практически втвърдена и е под формата на ксенолити сред киселата магма. За да имаме смесване на двете магми, е важно и двете магми да са в течно състояние. Когато базичната магма е малко количество и сред

значително по-нискотемпературната, количествено преобладаваща кисела магма, обикновено се стига само до физическо смесване (минглинг). За смесването на двете топилки основни фактори са температурните, плътностните и химическите различия между тях. Те са в основата на създаването на градиенти, които са движещата сила към хомогенизацията на такава двуполусна, отворена система.

При кристалинност на приемната магма (домакин) над 40%, инжектираната базична, по-топла магма оформя нещо като дайкова инжекция. Ако при термичната дифузия се стигне до възникване на конвективни потоци, може да се стигне до хомогенизиране на двете магми. Ако вследствие на термичната дифузия базичната магма напредне в своята кристализация, то може да се стигне само до оформяне на магматични включения (Andrews & Manga, 2014). При запазването на течното състояние на двете магми и възникването на конвективни потоци, или просто на движения възникнали при физическата и химическата дифузия на веществото между двете различаващи се по-своите характеристики магми, тези динамични процеси водят до образуването на хибридни магми (скали). Както видяхме по-рано, различните компоненти имат различни скорости на дифузия. Едни от компонентите, които по-лесно дифундират, са флуидните (особено водата) и алкалните компоненти. За първостепенната роля на водата при тези процеси може да се съди от някои особености на смесването на магми, наблюдавано в Петроханския плутон южно от курорта Вършец. Смесването там е между преобладаващата вместираща гранодиоритова магма и габродиоритова инжектирана магма. Там се наблюдават хибридни скали с много дългопризматичен амфибол (около 15-20 обемни %). Друга петрографска особеност е наличието на левкогранитна топилка (левкогранитна скала) около мафичните магматични включения (*Фигура 44а и 44в*). Левкогранитната топилка явно е образувана за сметка на гранодиоритовата топилка. Мобилизирани са най-лесно топимите и подвижни компоненти. Трета особеност е образуването на пегматоидна топилка, богата на флуиди, около мафичните магматични включения (*Фигура 44б* и в – Тачева и др. 2010). Въпросът, който не е решен, е – откъде произхождат тези флуиди? Дали произхождат от базичната топилка и са освободени от нея при нейното флуидно пресищане с напредването на кристализацията ѝ, или са мобилизирани от гранодиоритовата магма. Въпросът за освобождаването на флуидни мехури от базичната магма и преминаването им през киселата е разглеждан от Wiesmaier et al. (2015) като един от механизмите за по-ефективното хомогенизиране на топилките при смесването. В конкретния разглеждан случай за смесване на магми в Петроханския плутон, образуването на левкогранитната и пегматоидната топилки с по-кисел и по-алкален характер, вероятно са свързани с мобилизирането на флуидите от гранодиоритовата магма. Тези флуиди мобилизирали най-лесно подвижните компоненти в гранодиоритовата магма (тези компоненти, които са най-близо да гранитната евтектика) и ги концентрират около по-базичните и по-горещи магматични включения, където веществото остава по-продължително време във флуидно състояние.



*Фигура 44.* Снимки, показващи смесване на магми, осъществило се в рамките на Петроханския плутон, южно от гр. Вършец:

а) Елипсовидно (сиво) габро-диоритово магматично включение инжектирано в гранодиоритовата магма в Петроханския плутон. Между тях се образува левкокатна гранитна магма чрез термичното и флуидно мобилизиране на най-лесно топимите компоненти (тези при левкогранитната евтектика).

б) При разпадането на „дайковидната инжекция“ от по-базична магма на елипсовидни магматични включения между тях се образуват участъци с по-едрозорност пегматоиден облик. Това най-вероятно се дължи на мобилизирането на най-лесно подвижните, летливите компоненти, които, от своя страна, понижават температурата на кристализацията на магмата и улесняват дифузията на компоненти в тези участъци.

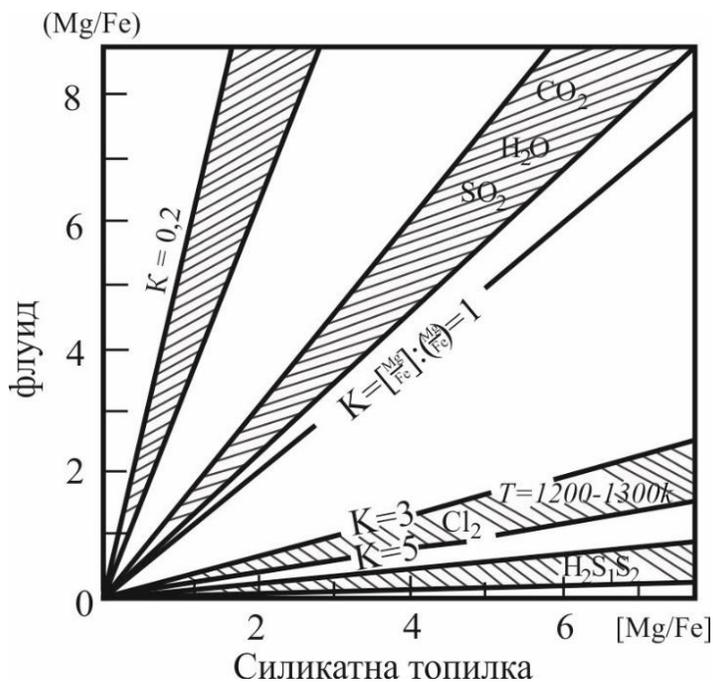
в) Групи от магматични включения, образували се след инжектирането на по-базична магма в прото-пукнатини с неправилна и разклоняваща се форма, образувани в изстиващата в напреднал етап на втвърдяване гранодиоритова магма. По-топлата габро-диоритова магма води до частично разтопяване и мобилизиране на най-лесно топимата и най-лесно подвижна част от гранодиоритовата, почти втвърдена магма, и до образуване на напълно разтопена гранитна магма.

## XI. Дегазация (отсмесване) на флуидите от магмата.

При вулканизма с изкачването на магмата към Земята повърхност намалява налягането и започва отделянето на флуидите от магмата. Ако това стане по-бурно може да се стигне до силно експлозивна вулканска ерупция.

Отделянето на флуидите от магмата става диференцирано. Те имат различно родство със силикатната топилка. Ясно изразено е това при сравняването на отделянето на  $H_2$ , което става много по-лесно, отколкото отделянето на  $H_2O$ . От тази особеност зависи степента на окисление на елементите, която е значително по-висока при вулканските скали в сравнение с плутонитите.

Провеждани са също експерименти за установяването кои флуиди екстрахират Fe и Mg от магмата.



Фигура 45. Диаграма, показваща разпределението на Fe и Mg между магмата и флуида, в зависимост от променящия се състав на флуидите (по Маракушев, 1988).

Флуидите, които извличат Mg от магмата, са  $F_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  и  $SO_2$ . Тези, които извличат Fe (или пречат за неговото натрупване), са  $Cl_2$ ,  $H_2S$ ,  $S_2$ . Флуиди, богати на компоненти като F, ще благоприятстват натрупването на Fe в магмата (феробазалти, исландити). Обратен ефект ще имат флуидите с Cl. Те ще благоприятстват развитието на калциево-алкалните магми. В това отношение много важна роля играе окислителният потенциал. Магми с висок окислителен потенциал (Eh) и богати на вода ще следват развитието, характерно за

калциево-алкалните магми. Хлоридите благоприятстват изнасянето на алкалните компоненти от магмата и водят до обогатяването на магмата на  $\text{SiO}_2$ . F има високо родство с  $\text{SiO}_2$  и обикновено води до обогатяването на топилките на алкалии и до повишаване значението на отношението алкали – Si. Развива се алкален уклон на магматизма.

При киселите топилки тези компоненти, които лесно се разтварят в магмата ( $\text{H}_2\text{O}$ , HF,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и други), силно понижават температурата им на кристализация.

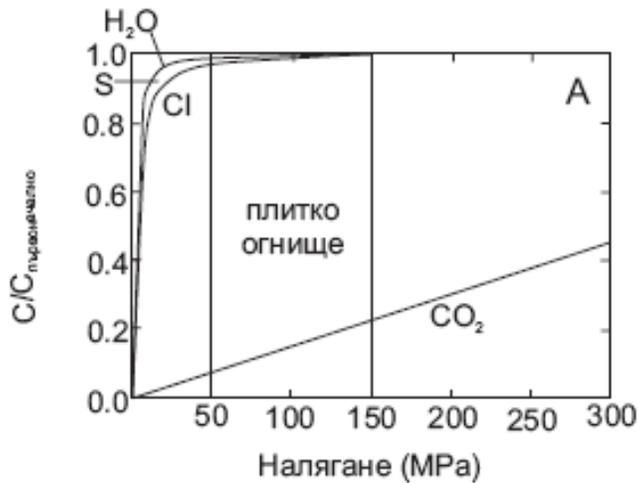
Трудно разтворимите в кисели магми флуидни компоненти ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  и др.) имат индиферентно поведение, но при повишаването на налягането те повишават температурата на кристализация на магмата. Добавянето на  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_3$  към  $\text{H}_2\text{O}$  в магмата води до повишаването на температурата на кристализация на киселата магма. Добавянето на  $\text{P}_2\text{O}_5$ , HF или  $\text{Li}_2\text{O}$  към водата в магмата води до още по-значително понижаване на температурата ѝ на кристализация.

За киселите магми летливите компоненти изграждат един ред на влияние върху кристализацията, който има следния вид  $\text{CO}_2$ , HCl,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , HF,  $\text{K}_2\text{O}$ , KF, LiF, NaF,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (Маракушев, 1988). От така подредените компоненти  $\text{NH}_3$  има индиферентно поведение. Компонентите, надясно от него, понижават температурата на кристализация. Тези, които са наляво от него, я повишават. Компонентите, които са най-отдясно на този ред, се концентрират в киселите топилки. Тези, които са най-отляво на реда, се концентрират най-силно в газовата фаза. Те имат най-несъвместимо поведение спрямо топилката и първи я напускат.

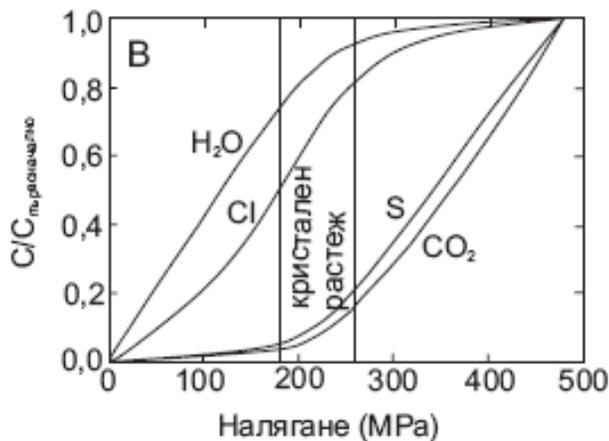
С понижаването на флуидното налягане при изкачването на магмата към земната повърхност се изменят стойностите на отношенията на магмофилните компоненти към магмофобните –  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{F}_2/\text{Cl}_2$ . Нараства Eh в магмите. Намалява относителният дял на компонентите, които създават редукиционна обстановка в нея ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и други). Това е важно както за хода на кристализацията (реда на кристализацията на минералите, а оттам и какъв ще е ходът на еволюцията – Фенеров или Боуенов), така и за реализирането на рудния потенциал на магмите.

Освобождаването на флуидите от магмата се осъществява по различен начин и в зависимост от различните по състав топилки. Това се илюстрира добре от графиките (Фигура 46) в обобщението направено от Wallace & Edmonds (2011).

### Слабо водонаситени базалтова магма (Килауея)



### Водонаситена риолитова магма



Фигура 46. Фракция на освободените от разтворените в магмата флуиди в зависимост от изменението в налягането. А) освобождаване на флуидите от базалтова магма от вулкана Килауея, в която първоначално има разтворени 0,5 т.%  $H_2O$ , 7000 ppm  $CO_2$ , 1000 ppm  $S$ , и 100 ppm  $Cl$ . Б) освобождаване на летливите компоненти от една богата на флуиди риолитова магма с първоначално разтворени в нея 5,5 т. %  $H_2O$ , 1000 ppm  $CO_2$ , 1000 ppm  $S$  и 100 ppm  $Cl$ .

От фигурите се вижда, че  $CO_2$  най-рано напуска магмата, при това още при относително високо литостатично налягане. Въглеродният диоксид има най-несъвместимо поведение в сравнение с останалите флуидни компоненти. Важно е да се отбележи различното поведение на сярата при базалтовите и риолитовите магми. При базалтовите магми сярата късно напуска топилката (непосредствено преди излизането ѝ на земната повърхност). Това вероятно се дължи на способността на базалтовата магма да разтваря

повече сяра поради по-високите си съдържания на желязо и поради по-ниската фугитивност на кислорода, което на диаграмата не е отчетено. За разлика от базалтовата, риолитовата магма значително по-рано започва да освобождава разтворената в нея сяра. Това се дължи на факта, че риолитовата магма е способна да разтваря значително по-малко сяра (поради ниските си съдържания на желязо), а също така и на факта, че риолитовите магми често имат по-висок окислителен потенциал (по-високите съдържания на разтворена в тях вода). Прави впечатление също така, че киселите топилки започват да се освобождават и от  $H_2O$  и  $Cl$  по-рано в сравнение с базалтовите. Това най-вероятно е свързано с това, че те разтварят значително по-големи количества вода и при издигането си към земната повърхност (понижаване на налягането) магмата се пресища на вода, което води до нейното освобождаване. Както ще видим по-нататък, различните рудни елементи изграждат комплекси с различни флуидни компоненти, което ще се отрази и на рудоносността на отделяните от магмата предимно водни флуиди.

Това, че флуидите се освобождават в различно време и при различни условия от магмата (по-несъвместимите – по-рано, по-съвместимите – по-късно), се използва от вулканолозите при предсказването на вулканските ерупции. За целта се следят както фумаролите, така и газовете в почвения слой (опробвани от дълбочина 0,7 – 1 м), а заедно с това и газовете, разтворени в повърхностните води. Тъй като и вулканите, и изригващите магми са различни и разнообразни по характер, нееднозначни са и резултатите. Често се наблюдава предруптивно нарастване на количествата на газове, като хелий, радон,  $CO$  и  $H_2S$  и понижаване на съдържанията на  $CO_2$  във фумаролите, освобождавани от вулканските апарати (Baubron et al. 1991; Stix & Goanac'h 2000; Bardintzeff 2006). Показателни се оказват и отношенията между газовете. Такива отношения са  $CO_2/SO_2$ ,  $S/C$ ,  $F/Cl$ . Нарастването на стойностите на тези отношения показва, че има нарастване на налягането на газовете в подхранващото вулкана корово огнище. Това най-често става при постъпването от дълбочина на нова порция магма в него (Bardintzeff 2006).

С нарастването на налягането (показател за дълбочината) в магмите се разтварят и други газови фази (включително и магмофобни), като по този начин се намалява парциалното налягане на  $H_2O$ , въпреки че общото флуидно налягане расте. Например  $H_2O$  може да се конкурира (измества) с  $H_2$ . Нарастването на водното налягане в магмата води до нарастването на полето на устойчивост на водосъдържащите минерали биотит и амфибол.

## **Х. Рудоносност на магмите**

Рудоносността на магмите може да се раздели на два типа: 1) първият тип рудоносност е, когато рудният компонент остава в магменото тяло и се образува рудното натрупване още преди изстиването и втвърдяването на магмата. Концентрацията, и натрупването на рудния компонент се осъществява още в магматичния етап в следствие на магматични процеси; 2) вторият тип е свързан с образуването на рудоносни флуиди, произлизащи от самата топилка и заредени с руден компонент, извлечен от топилката.

С първия тип рудоносност, при окислителна обстановка са свързани находища на Cr, Fe, Ti, V, P, като рудите са оксидни. Към този тип на рудоносност на магмата, но при редукиращи условия, се формират и магматичните сулфидни находища концентриращи Cu, Ni, Co, Au и елементи от групата на платината (PGE). Към тази група могат да се отнесат и някои карбонатитови и пегматитови находища на несъвместими елементи, като Li, Be, F, Rb, Y, Zr, Nb, Cs, REE, Hf, Ta (Mungall, 2007).

За обособяването на сулфидната топилка, както вече видяхме, от основно значение е достигането на нейната преситеност на сяра, а в това отношение от решаващо значение са съставът на магмата, ниската фугитивност на кислорода ( $fO_2$ ) и високата фугитивност на сярата ( $fS_2$ ), налягането и температурата. Но за да стане тя рудоносна, освен постигането на сулфидното насищане на магмата от съществено значение е в нея да има достатъчно сяра и елементи от икономическо значение, а така също и да се осъществят процеси, които да доведат до концентрирането (сегрегацията) на обособилата се сулфидна топилка (Naldrett, 1999). При немалко от големите медно-никелови находища, въз основа на геохимични и изотопни данни, образуването им се обяснява с участие на корова контаминация, в резултат на която магмата се е обогатила със сяра и рудни компоненти. При по-новите модели и енергийно веществен баланс тези обяснения се подлагат на съмнение (Naldrett, 2005; Mungall, 2007).

За втория тип рудоносност, свързана с отделянето на рудоносни хидротерми от магмата, от основно значение са: 1) тектонската обстановка; 2) химическите и минералогическите особености на източника на топене на родоначалните топилки; 3) времето и механизмите за отделянето на флуидите от магмата; 4) диференциационните процеси (*а.* изменения в солидусната и ликвидусната температура под въздействие на флуидите; *б.* влиянието на флуидите върху фазовите равновесия; *в.* освобождаването на флуидите и разпределението на рудните елементи между силикатната топилка и отделилия се хидротермален флуид; по Hannah, Stein, 1990).

Ако осъществим бързо и схематично обвързването на някои магматични процеси, можем да получим едно първоначално виждане за значението на магматичните процеси за определянето на рудоносността на магматичните системи. За да имаме натрупване в магмата на съвместими елементи, като Cr, Ni, Co, Fe, е необходимо да се осъществи относително висок процент на топене (около 20-30%) на мантийни скали, при което да премине в базичната топилка относително високо количество от тези елементи. Понеже тези елементи са съвместими, при кристализацията те ще участват още в първите кристализиращи фази, и за да се образуват съответните натрупвания на тези елементи, е

необходимо да има условия за натрупването на тези фази (кумулятивни находища). За да се образуват сулфидни находища е необходимо да има висока фугитивност на сярата. За да има първоначално натрупване на несъвместими елементи и флуидни компоненти в магмата, е необходимо да се осъществи нисък процент на топене на мантиен източник. По-удачно е, той да е обогатен (метасоматизирана мантия). Друг вариант е мантийната магма да се контаминира от корови скали при нейното изкачване към повърхността, преди да започне да кристализира или да има значително корово топене, на скали, които са вече еволюирали и по принцип имат по-високи съдържания на несъвместими компоненти. За да се образуват хидротермални находища едно от условията е магмата да е богата на вода и т.н.

Ако направим едно обобщение за най-важните елементи, които определят рудоносността на магмата, ще отделим следните няколко най-обща фактора: 1) тектонската обстановка; 2) характерът на процесите на зараждане и еволюцията на топилките; 3) съставът на магмите; 4) съставът и количеството на флуидите, които са разтворени в и взаимодействат с магмите; 5) физически параметри, при които се осъществяват процесите на образуване и еволюция на магмите (температура, налягане, фугитивност на кислорода, на хлора и на сярата), дифузията на компонентите в магмата. Всички тези фактори влияят върху поведението на рудните компоненти при общото развитие на магматизма.

Поведението на даден елемент може да се описва от коефициента на разпределението на този елемент  $K_{Di} = C_i^M/C_i^T$ . Коефициентът на разпределение представлява отношението между съдържанията на разглеждания елемент в две среди, които си подделят неговото присъствие, когато са в равновесие. За определянето на рудоносността на магмата е важно да се определи поведението на интересуващите ни рудни елементи, тенденциите им за преминаване от една среда (фаза) в друга и за натрупването им в едната от тях, както и конкретните фактори, които влияят върху тези тенденции. За определянето на рудоносността на магмите са интересни коефициентите на разпределение както на флуидните компоненти, така и на рудните елементи между:

$$\text{Минерал и топилка } K_{Di}^{M-T} = C_i^M/C_i^T$$

$$\text{Силикатна и сулфидна топилка } K_{Di}^{TSi-TS} = C_i^{TSi}/C_i^{TS}$$

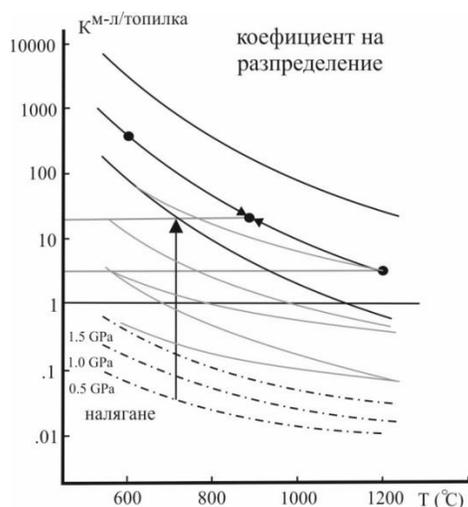
$$\text{Топилка и флуид } K_{Di}^{T-\Phi} = C_i^T/C_i^\Phi$$

Още по-ефективно би могло да бъде изследването на поведението на елементите, ако се изхожда от валовите коефициенти на разпределение –  $D_i$ .

$$D_i = X_i^{M1} \times K_{Di}^{M1-T} + X_i^{M2} \times K_{Di}^{M2-T} + X_i^{M3} \times K_{Di}^{M3-T} + \dots + X_i^{Mn} \times K_{Di}^{Mn-T}$$

Формулите са валидни и сходни независимо от това дали се отнасят за топенето (генерирането на магми), или за фракционирането на кристалите от топилката, или за засебяването на сулфидната или карбонатната топилки или за отделянето на водния хидротерм от магмата.

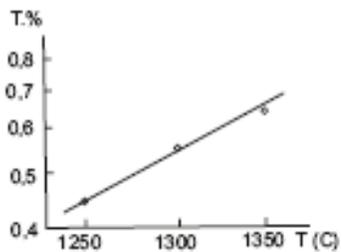
Коефициентите на разпределение зависят от множество фактори, като ентропията ( $\Delta H$ ) и енталпията ( $\Delta S$ ) на процесите, температурата (T), налягането (P), химизма на магмата, химизма на разтворените в нея флуиди, фугитивността на кислорода (Vigneresse, 2007). Този автор показва как в зависимост само от температурата някои елементи от несъвместими могат да станат съвместими и обратното (Фигура 47).



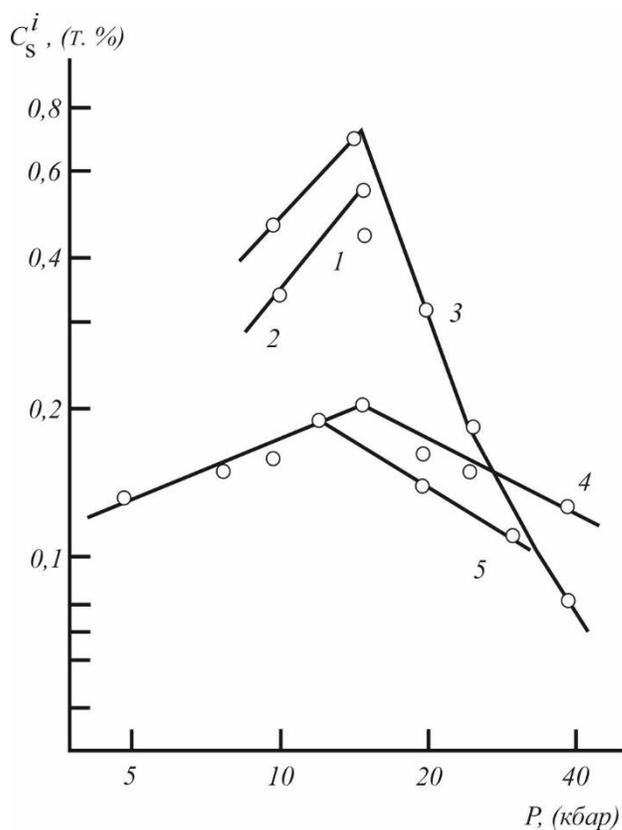
Фигура 47. Диаграма, показваща зависимостта на коефициентите на разпределение на елементите между минерал и топилка от температурата (по Vigneresse, 2007).

Микрокомпонентите, към които се отнасят една част от рудните елементи, могат да се разделят на две групи: 1) съвместими (кохерентни) и 2) несъвместими (некохерентни) в зависимост от това дали предпочитат да се свържат с минералната (твърдата) фаза (съвместими) или да останат в топилката (несъвместими, обикновено с по-малък заряд, но с по-голям йонен радиус). Не малка част от рудните елементи (благородни метали, Zn, Pb, Cu и др.) имат междинни характеристики и поведението им като съвместими или несъвместими се определя от допълнителни фактори (флуид,  $fO_2$ , P, T). Несъвместимите имат  $K_{Di}^{M-T} < 1$ , а съвместимите –  $K_{Di}^{M-T} > 1$ .

Колкото до разтворимостта на сярата (S) в магматичните топилки, от експерименталните изследвания се знае, че тя има разтворимост от 0,1 до 1 т. % в силикатните топилки. Сярата има по-висока разтворимост във флуид-съдържащите топилки в сравнение със сухите топилки (Горбачев, 1989).



Фигура 48. Зависимост на разтворимостта на сярата в базалтовата топилка от температурата (по Горбачов, 1989).



Фигура 49. Разтворимост на сярата в базалтова топилка в зависимост от налягането (по Горбачев, 1989).

При постоянно налягане от 15 kb разтворимостта на сярата нараства с нарастването на температурата.

При променливо налягане се наблюдава инверсия на разтворимостта на сярата, която се осъществява приблизително около 15-20 kb. Вода-съдържащата топилка има по-висока

разтворимост на сярата в сравнение с тази, където флуидната фаза е смесена ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ), и още повече в сравнение със сухите топилки.

При изследването на андезитобазалт-сулфид-съдържаща система Горбачев (1989) установява, че в “сухи” оливин-базалтови и андезитови топилки разтворимостта на сярата е ниска и стига до към 0,15%, като е малко по-висока при по-базичните топилки (при  $P = 1$  атм.,  $f_{\text{O}_2} - \text{Ni-NiO}$  буфер и  $f_{\text{S}} - \text{Pt-PtS}$  буфер).

При налягане от 5 kb и температура от 1250°C, сухите топилки разтварят до 0,28% сяра и на порядък по-високи съдържания при водосъдържащи топилки ( $S = 2,2 - 2,4\%$ ).

Земните и лунните базични топилки, при фугитивност на кислорода респективно равна на магнетит-вюститовия буфер (Mt-Wu), и на кварц-магнетит-фаялитовия буфер (QMF), ако са наситени на сяра, при еволюцията си обикновено ликвират на силикатна и на сулфидна топилка. Образуват се сулфидно-метални глобули (желязо-сулфидни, никел-сулфидни и на други халкофилни и сидерофилни елементи). При още по-редукционни условия ликвацията допълнително се усложнява, като допълнително се образува метална топилка. Това се получава в условията на въглерод-кислородния буфер (C-CO), като вътре в сулфидните глобули се засебят капки (участъци) изградени от самородни метали (Fe, Ni, Zn, Al, Cu, Mg, Si). Такива засебявания има в ксенолитите от кимберлитите и алкалните базалти, а така също и в някои базит-ултрабазитови интрузии. Тази ликвация при редукционни условия се използва за обясняването на засебяването на земното ядро (Ni-Fe).

Сулфидно-силикатното разслояване при флуид-съдържащите, богати на сяра магми се осъществява на различни дълбочини (мантия до земна кора) и играе важна роля за магматогенното рудообразуване.

Сулфидните топилки имат способността да концентрират халкофилните и сидерофилните елементи. Тези елементи имат съдържания в сулфидната топилка с няколко порядъка по-високи от съответните им съдържания в силикатните топилки. За тях  $K_{\text{Di}}^{\text{TSi-TS}} \ll 1$ .

Важно е да се обърне внимание на разпределението на Ni (и други рудни елементи) между ликвидусните, твърди фази (минерали), силикатната топилка ( $T_{\text{Si}}$ ) и сулфидната топилка ( $T_{\text{S}}$ ) при изходна базична топилка. Резултатите от експеримент, проведен с базалтова топилка при 1250°C и променливо налягане, са дадени в *Таблица 6* (Горбачев, 1989).

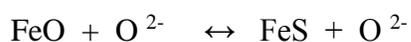
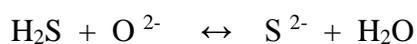
Таблица 6. Коефициенти на разпределение на никела между минерал и силикатна топилка (М-л – T<sub>Si</sub>), между сулфидна топилка и минерал (T<sub>S</sub> – М-л) и между сулфидна и силикатна топилка (T<sub>S</sub>-T<sub>Si</sub>) (по Горбачев, 1989).

P (килобари)	K <sub>DNi</sub> <sup>Ol-TSi</sup>	K <sub>DNi</sub> <sup>OPx-TSi</sup>	K <sub>DNi</sub> <sup>TS-Ol</sup>	K <sub>DNi</sub> <sup>TS-OPx</sup>	K <sub>DNi</sub> <sup>TS-TSi</sup>
“суха” топилка					
1 атм	3,0		68		204
20		1,6		164	262
Топилка с (H <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub> ) флуид					
6	4	-	42	-	181
10	7,6	2,3	25	81	186
15	4,8	2,4	49	95	225
20	5,8	-	51	-	268
25	-	2,3	-	97	230

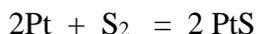
От таблицата се вижда, че Ni е съвместим елемент в силикатните топилки (колони 1 и 2) и предпочита да влезе в състава на Ol и OPx, отколкото да остане в силикатната топилка. Положението е точно обратното обаче, когато става дума за разпределението на Ni между сулфидната топилка и минералите Ol и OPx. Съвсем ясно очертано е предпочитанието на Ni за разполагане в сулфидната топилка (колони 3 и 4). Най-ясно изразено е поведението на Ni между силикатната и сулфидната топилка. Никелът е повече от 200 пъти по-концентриран в сулфидната топилка. Още по-концентрираща е ролята на сулфидната топилка спрямо елементите от групата на благородните метали (елементи от групата на платината и златото).

Ликвацията при редукционни условия има първостепенно значение при образуването на медно-никеловите находища.

При относително окислителни условия, фугитивност на кислорода  $f_{O_2} = Ni-NiO$  и висока, не се засебават сулфидни топилки (не се наблюдава ликвация, не присъстват сулфидни глобули). Сярата е предимно в окисна форма (SO<sub>2</sub>) и предпочита да преминава от силикатната топилка във водния флуиден разтвор.



S<sup>2-</sup> е по-киселинен йон от O<sup>2-</sup> и реакциите са изместени надясно. Тези реакции се буферират от преходите:



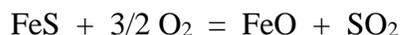
С нарастването на активността на кислорода ( $a_{\text{O}_2}$ ) нараства и разтворимостта на сярата.

Нека да обърнем внимание и на поведението на сярата в по-кисели топилки – андезитова и латитова. В тях разтворимостта на сярата е по-малка и тук тя също се влияе от T, P,  $f_{\text{O}_2}$ , както и от съдържанието на желязото в магмата (Wendlandt, 1982). При редукиционни условия се образуват сулфидни глобули с размери между 1 и 500 микрона ( $\mu$ ), чието модално съдържание обикновено варира между 0,0001 до 0,1 модални процента (Keith et al., 1997). Най-често се установяват във фемичните минерали ортопироксен, клинопироксен, амфибол и титаномagnetит, а рядко се срещат в основната маса и в плагиоклаза.

В района на находище Тинтик (East Tintic Mountains) в магмените скали сулфидните глобули съставляват 0,02 модални процента. От тях, титаномagnetита съдържа – 36%, клинопироксена – 27%, основната маса – 22%, биотита – 10%, плагиоклаза – 4% (Keith et al., 1997). С нарастването на съдържанието на SiO<sub>2</sub> в скалите, съдържанието и размерите на сулфидните глобули драстично намаляват. Най-често сулфидните глобули са представени от пирит, пиротин и халкопирит. Други сулфидни минерали са много редки. Изследването на сулфидните включения в находищата Тинтик и Бингхам показват, че те са концентратори на Ni, Co, Cu, Zn, As, Se, Mo, Pd, Ag, Pb. Разпределението на сулфидните включения и съдържанията на другите рудни елементи в тях не са равномерни (Keith et al., 1997). Изследването на химизма на сулфидни микровключения (чрез LA – ICPMS) от вулканити в районите на медно-златни находища от Ю. Америка показват, че стойностите на отношението Cu/Au, в сулфидните включения (в минерали и в основната маса), са същите като значенията на това отношение в съответните хидротермални рудни находища (Heinrich et al., 2002). Те правят и извода, че тази особеност може да се използва като една възможност за предварителна, относително груба оценка на съдържанията на златото в съответните находища.

Изследването на сулфидните включения в минералите от вулканитите дават информация за значението на магматизма при хидротермалното рудообразуване и за самото находище, но не показват механизма на засебяването на хидротермалната система. Напротив, ако условията в магматичната камера останат редукиционни, тогава обикновено не се образува рудоносна хидротермална система. Рудните елементи са предимно съвместими спрямо сулфидната топилка, в която се концентрират и задържат. Поради тази причина, те няма да преминават в остатъчната силикатна топилка, нито в хидротермалните разтвори, ако такива се отделят от магмата.

За образуването на ортомагматичната хидротермална система е необходимо фугитивността на кислорода  $fO_2$  да е по-висока от Ni-NiO буфера (между NNO и HM буфери). При такъв окислителен потенциал на магмата сулфидните глобули се окисляват и резорбират в топилката, а рудните елементи остават в остатъчната топилка и могат да участват в състава на ортомагматичната хидротермална система.



За образуването на ортомагматичната хидротермална система (хидротермална система, произлязла пряко от магмата) основно значение има съдържанието на вода и на други летливи компоненти в магмата. Както видяхме досега, флуидните компоненти са в състояние да модифицират магматичните процеси и да дадат една или друга посока на поведението на рудните елементи.

Флуидите понижават точката на топене и на кристализация на минералите, разширяват се или се стесняват полето на устойчивост на един или друг минерал. Те спомагат още при процесите на топене и формирането на първичните магми, топилките да се обогатяват на тези рудни елементи, които при съответните условия имат несъвместимо поведение. При това още родоначалната топилка може да бъде обогатена на съответни рудни елементи.

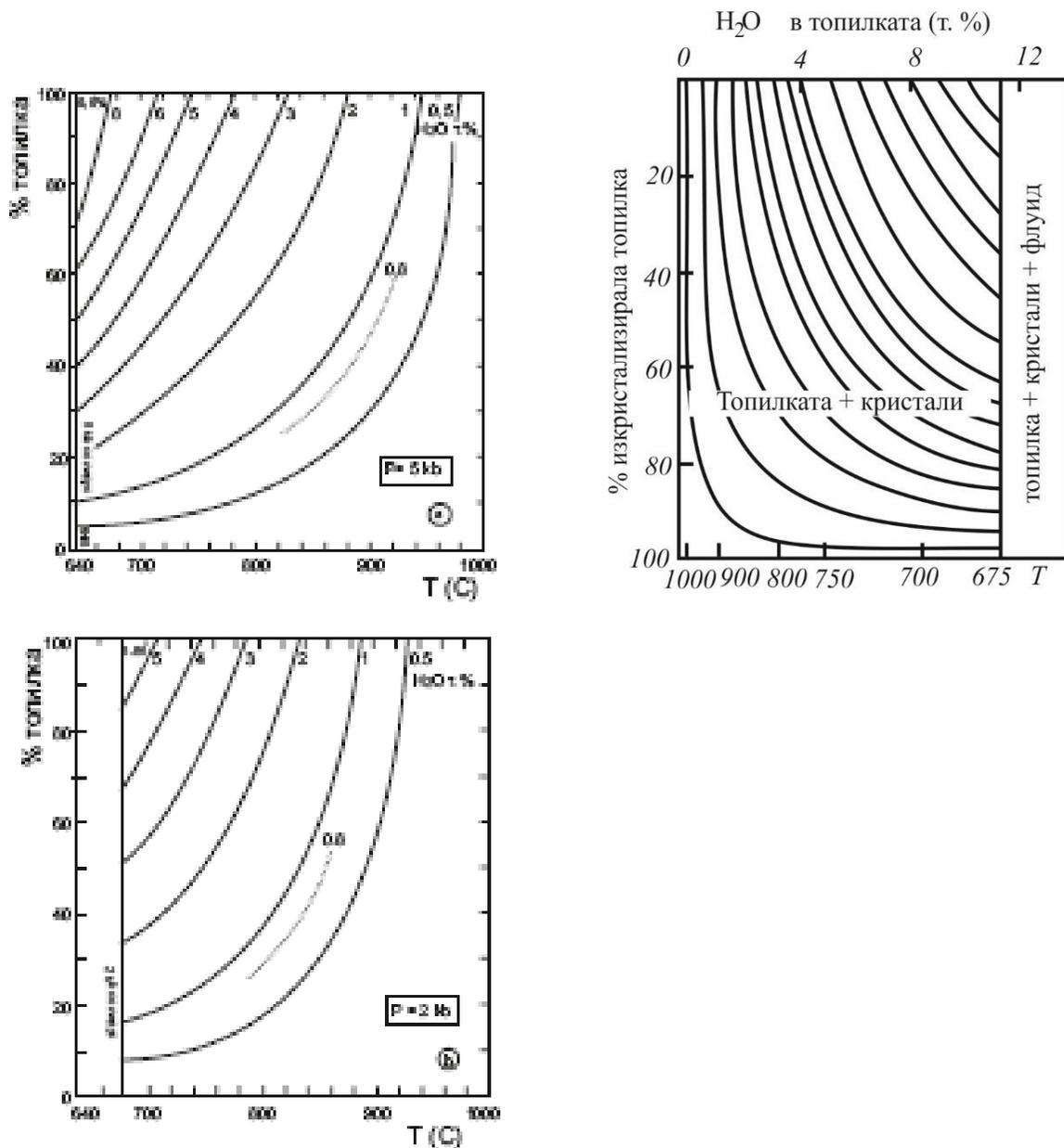
При нисък процент на топене в топилката отиват най-лесно топимите елементи от съответните минерали. Това са съответно елементите с най-несъвместимо поведение K, Na, Li, Rb, Sr, U, Th, REE, Ba, Nb, F, Cl, Au, Mo, Zr. При въздействието на флуидния фактор и други елементи, като Pb, Zn, Cu, Co, стават несъвместими, и дори Cr може да прояви несъвместимо поведение при силно влияние на флуидите.

Несъвместимите елементи продължават своето натрупване в топилката и при по-късни процеси на магматична диференциация. Съвместимите елементи, като Cr, Ni, Co, V, Mn, Mg, Fe, участват в изграждането на рано кристализиращите фази и по време на кристализационната диференциация тяхното съдържание постепенно намалява в остатъчната топилка. Ако те са микрокомпоненти с малки съдържания в магмата, към края на кристализационния процес те практически вече не присъстват в остатъчната топилка. Несъвместимите елементи, които не участват в кристализационния процес, постепенно се натрупват в остатъчната топилка и някои от тях са способни да преминават във флуидната фаза към края на процеса на затвърдяването на магмената топилка. Засебяването на флуидната фаза в магмата става, когато магмата е преситена на вода и водното налягане в магмата ( $P_{H_2O}$ ) се изравнява или става по-високо от литостатичното. Макар и да няма единно и точно установено мнение, от досегашните експериментални и термодинамични изследвания, и от изследванията върху реални магматични системи се смята, че такова състояние могат да достигат магми, които са имали не по-малко от 2,5 – 3% вода в състава си. Водата има силно несъвместимо поведение и при процеса на кристализацията. Тя

остава в остатъчната топилка, като при това нараства нейното относително количество и се повишава водното налягане в топилката.

От проведените изследвания и от направените термодинамични изчисления се стига до извода, че при магма със съдържание на вода 3% , на дълбочина 6 – 7 км (около 2 kb) на магматичната камера, при протичане на процеса на кристализация,  $P_{H_2O}$  става по-високо от  $P_S$  и тогава започва активната дегазация на магменото огнище. Колкото е по-водонаситена топилката, толкова по-рано ще достигне състоянието на пресищане с вода и  $P_{H_2O}$  ще стане по-високо от литостатичното, съответно и толкова по-рано ще започне дегазацията и повече флуиди ще бъдат освободени от определено количество магма.

В това отношение е показателна диаграмата от експерименталната работа на Burnham & Jahns (1962), където се виждат съотношенията между температурата, водното съдържание в еволюиращата топилка и процентът изкристализирани фази от топилката. Експериментът е проведен при постоянно налягане, равно на 5 kb.

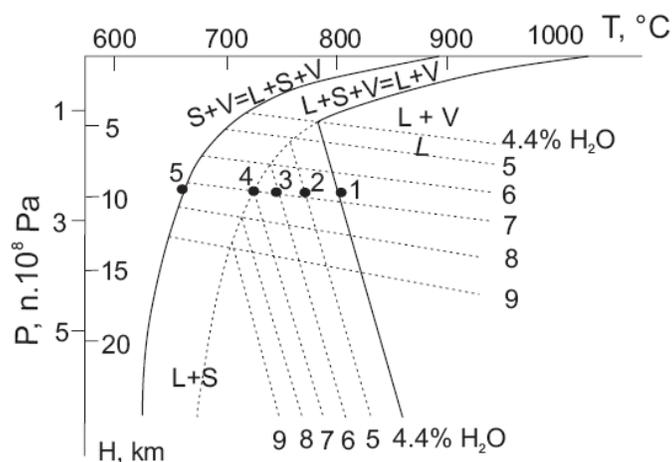


Фигура 50. Изменение на съдържанието на вода в левкогранитна топилка в зависимост от първоначалното съдържание на вода в топилката и от степента на изкристализиране на топилката. В графики а) (по Johannes & Holtz, 1996) и в) (по Рейф, 1990) изработени по подхода и данните на Burnham & Jahns (1962), кристализацията е осъществявана при налягане от 5 kb. В графика б) кристализацията е осъществена при 2 kb (по Johannes & Holtz, 1996).

Колкото повече безводни минерали кристализират, толкова по-малко е остатъчната топилка и толкова по-богата става тя на воден флуид. Ако изследваме две интрузии – едната получена от изходна топилка с водно съдържание от 1%, а другата с водно съдържание на изходната топилка 6% вода, и в двете можем да намерим кварцови зърна, в

които стъкловатите включения да имат 11% водно съдържание. Разликата е в това, че при първия случай такова включение ще се образува, когато остават едва 10% от топилката, а във втория – такива включения са започнали да се образуват, когато са оставали 50% от топилката. В първата това се случва в края на кристализационния процес, докато във втората – магмата е преситена на флуиди още в ранните етапи на магмената кристализация.

Въз основа на компилация от няколко изследвания по гранитната система направена от Рейф (1990), той извежда една P-T графика (Фигура 51), където показва кристализацията на гранитоидна топилка с водно съдържание 4,4% при литостатично налягане  $P_s = 250$  MPa. Изстиването и кристализацията на топилката са изобарически при начална температура 800°C (точка 1 от диаграмата).



Фигура 51. Солидусна и ликвидусна линия на гранитна топилка с първоначално водно съдържание от 4,4 т. %. На диаграмата е проследено и изменението на съдържанието на водата в топилката, с напредването на процеса на кристализация (по Рейф, 1990).

В точка 2 от диаграмата водното съдържание вече е 5%, а остатъчната топилка съставлява 88% от първоначалната (изкристализирала е 12 %; Таблица 7). Пресмятанията стават на базата на водното съдържание в остатъчната топилка, в която имаме 5% вода =  $4,4 \times 100/5 = 88\%$ . По същия начин може да се изчисли какъв ще бъде процентът на остатъчната топилка във всяка една от следващите точки.

Таблица 7. Данни за водата в гранитната топилка, получени от системно изследване на топилковите включения в кварца, захванати в различните стадии на кристализацията на топилката (по Рейф, 1990).

№ на точката	1	2	3	4	5
Съдържание на вода	4,4	5	6	7	7,3
% топилка	100	88	73	63	0
% кристални фази		12	27	37	100
% изкристализирал през съответния интервал		12	15	10	63

Ако във всеки интервал на кристализация има захващане на включения от кристалите, то 12% от тях ще бъдат с водно съдържание между 4,4 и 5%, 25% от тях ще бъдат с водно съдържание в интервала 5 – 7%, а останалите 63% ще бъдат със съдържание 7 – 7,3%. Ако се подходи чрез решаване на проблема изчислявайки средноаритметичното, то по този начин ще се замаскират реалните особености на хода на кристализацията.

Според Ермаков (1978) при кристализацията на магмата могат да се отделят два типа включения: *нормални* и *съпътстващи*, различаващи се по механизъм на образуване. Първичните включения на дисперсната среда са *нормални*. Сингенетичните включения на диспергираното вещество са *съпътстващите* (включения на вече обособилата се флуидна фаза). *Нормалните* представляват “захващане” на топилка от минерала, отразяваща средата на неговата кристализация в съответния момент от този процес. По размери те варират в широки граници. *Съпътстващите* включения представляват мехурчета (или капки) флуид попаднал в минералната фаза, която ги е обгърнала. Размерите на тези включения съответстват на размерите на мехурчетата, каквито те са били в топилката в момента на тяхното включване в минерала. Тяхното установяване само по себе си вече говори за този момент на пресищане на топилката с флуиди и за началото на обособяването на самостоятелната флуидна фаза.

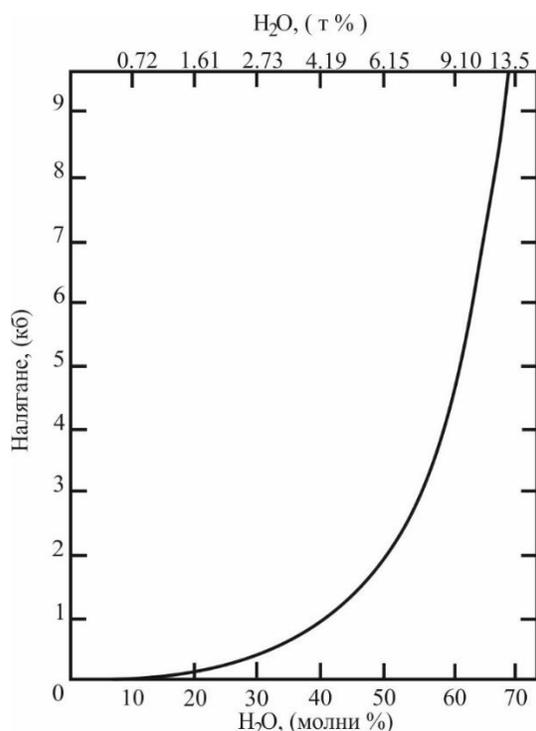
Както видяхме, топилковите (стъкловатите) включения могат да дадат информация за водното съдържание на магмата, като дори и в един минерал те могат да показват различни съдържания в зависимост от това в кой момент от кристализацията са били захванати. Понякога в стъкловатите включения се образуват Ms, а по-рядко KFs, поради това, че Mg и Fe инхибират (потискат) образуването на KFs, което не е така при Ms.

За да могат да се изучават включенията в една гранитна интрузия, тялото се покрива с мрежа, по която се опробва. По тази мрежа се взимат 10 до 30 образеца (Рейф, 1990). От всеки образец, след раздробяване, се взимат по 20-30 кварцови зърна, които се захващат в канадски балсам, и се изработва един препарат с малко по-голяма дебелина от стандартната. Резултатите от изследваните препарати се нанасят на геоложката карта на разглеждания гранитоиден масив. Това позволява да се набележат най-благоприятните участъци с включения. Изготвят се нови полирани образци за инструментално изследване

на включенията. Нанесената информация позволява също да се оцени мащаба на процеса на дегазация и да се набележат участъците, в които дегазацията е била най-интензивна. Съставът на флуидите в съпътстващите включения се определя посредством криокамера (осигуряваща температури до  $-150^{\circ}\text{C}$ ). Криокамерата позволява да се определи приблизително солевият състав на флуида. Рудният товар обаче може да се оцени единствено чрез LA-ICP-MS. Понеже включенията са малки (до 20  $\mu$ ), се срещат сериозни затруднения в определянето на геохимията на включенията, защото включенията са с ниски съдържания на рудните компоненти.

#### *A. Флуидонасищане на магмите*

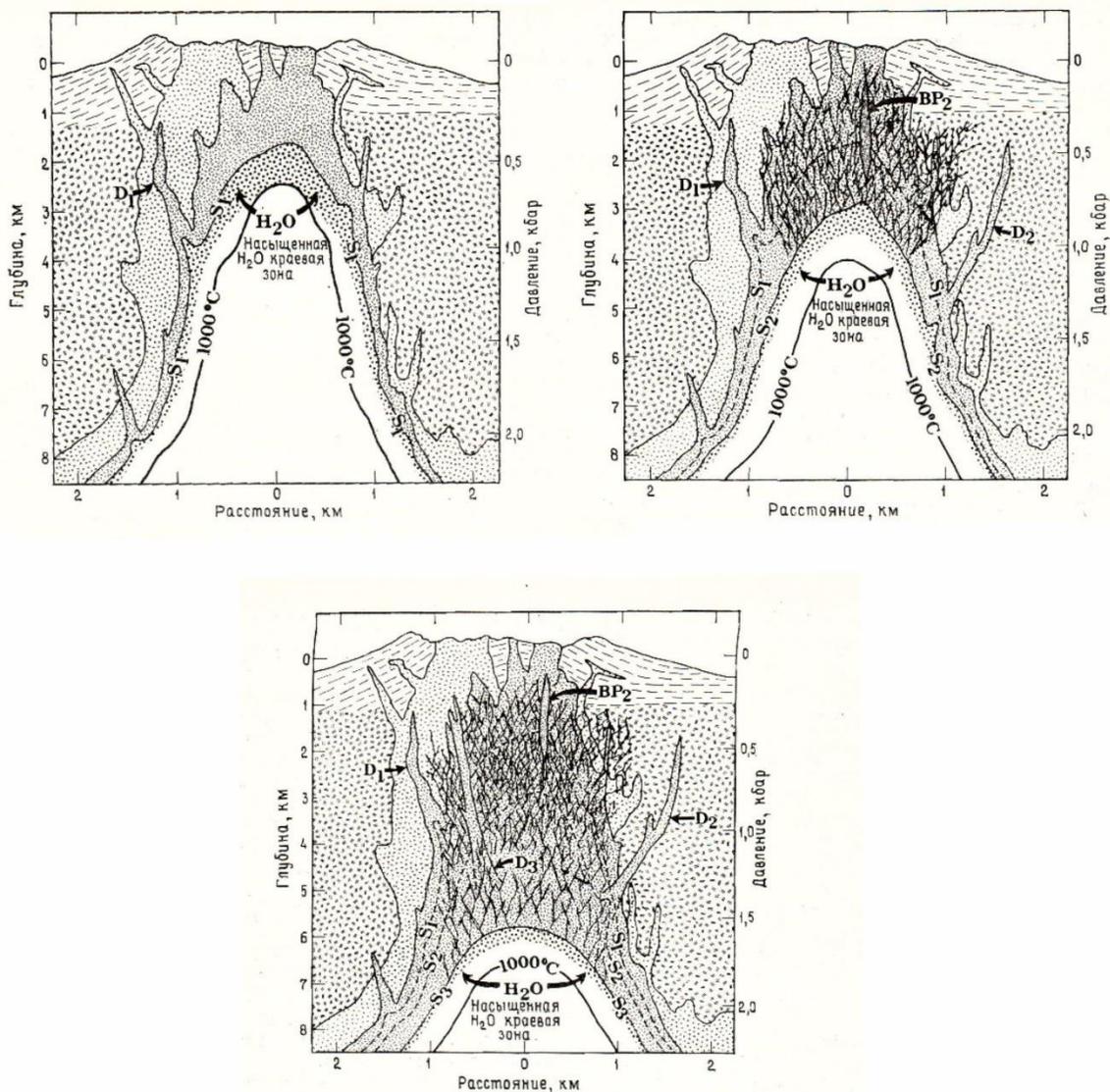
Важно значение за достигането на водонаситеното състояние от магмата имат както първоначалното водно съдържание на първичната топилка, така и последвалите процеси на диференциация. В съответствие с изследванията на Бърнам (Burnham, 1979), проведени за гранодиоритова магма, наситеността (разтворимостта) на вода при налягане 0,5 kb е 2,73 до 3%. При 2 kb пределната разтворимост е 6,1 – 6,4%, а при 5 kb тя е 9 – 10%. Ако една магма има първоначално водно съдържание от 2% и се намира на 2 км дълбочина, тя ще достигне състоянието на водонаситеност, след като 33% от нея изкристализират. Приносът на Бърнам е точно в това, че той обръща внимание не на разтворимостта на водата в магмата, което е изследвано преди десетилетия, а на това какво се осъществява с магмата, когато по някаква причина тя достигне пределната си водоразтворимост (стане водонаситена). При достигането на водонаситеност протича процес на освобождаването на флуидите от магмата, което се разглежда като ретроградно кипене. Отделят се два типа ретроградно кипене. Първият тип, или както още е наречено, „първо ретроградно кипене“ се осъществява, когато пределната водонаситеност на магмата се достига вследствие на понижаването на налягането при издигането на магмата към земната повърхност (в резултат на декомпресия). Вторият тип ретроградно кипене (наречено още „второ ретроградно кипене“) се дължи на достигането на пределната водонаситеност вследствие на повишаването на водното съдържание в остатъчната топилка при напредването на кристализацията на безводни минерали. Водата има несъвместимо поведение и се натрупва в постоянно намаляващата като количество остатъчна топилка.



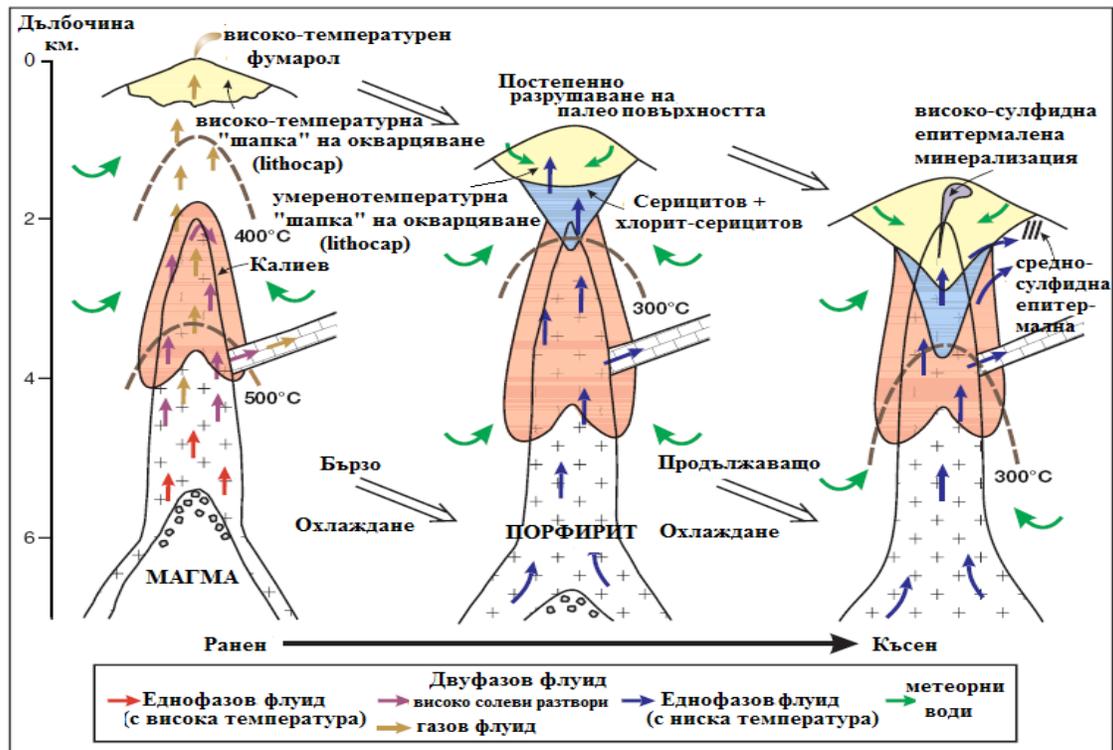
Фигура 52. Разтворимост на водата в гранодиоритова магма в зависимост от налягането.

До състояние на флуидонасищане могат да достигат и обикновените нерудоносни интрузии, но и рудоносните гранитоидни интрузии. Същественото различие е в това, кога се достига флуидонаситеността. При кристализацията на обикновените нерудоносни интрузии флуидонаситеността се достига в края на кристализационния процес и остатъчната топилка е само в междузърнестото пространство. При рудоносните плутони флуидонаситеността (сатурацията на флуиди) се достига в средата, даже в ранните етапи на кристализацията на магмата. Топилката е равна по количество или преобладава над кристалните фази. Появява се свободна флуидна фаза в топилката. Започва нуклеацията (зараждането) на флуидните мехурчета. С напредването на процеса те се сливат (коалесцират), стават по-големи и се издигат към апикалните части на камерата на внедряване, защото са по-леки (не така плътни) от обкръжаващата ги топилка (магма). Скоростта на изплуването на флуидните мехурчета е 0,5 – 5 метра на 1000 години – съответно за мехурчета с размери от 30 до 100  $\mu$ . При декомпресия или напреднала кристализация, когато се осъществява ретроградно кипене на топилката, флуидоотделянето е по-интензивно и флуидните мехурчета са по-големи (0,1 мм). Следователно те ще се движат нагоре по-бързо и ще се образуват реални флуидни потоци в магмата. В съответствие с наличния баричен градиент, флуидите ще се акумулират в апикалната част на интрузията, където ще предизвикват свръхналягане и разтрошаване на втвърдената, най-външна обвивка на плутона (скалите, получени от застиването на магмата, но и близките вместиращи скали). Този процес може да се осъществи при неголеми дълбочини и налягания в земната кора – налягания до 2 – 2,5 kb при съответстващи им

дълбочини до към 8 километра под земната повърхност. При по-големи дълбочини литостатичното налягане е достатъчно високо, за да не позволи интензивното засебяване и отделяне на флуиди. Водата отива основно за изграждането на водосъдържащите минерали.



Фигура 53. Схематично изобразяване на апикалната част на постепенно застиваща и втвърдяваща се гранитоидна интрузия. Показано е постадийното изолиране на магматичното тяло, достигането до флуид но свръхналягане и разтрошаването на външната твърда обвивка, при което се освобождават натрупаните флуиди. Образованата система от пукнатини осигурява възможността на все по-дълбоко освобождаваните флуиди да пропарват лежащите отгоре скали. (по Burham, 1979).



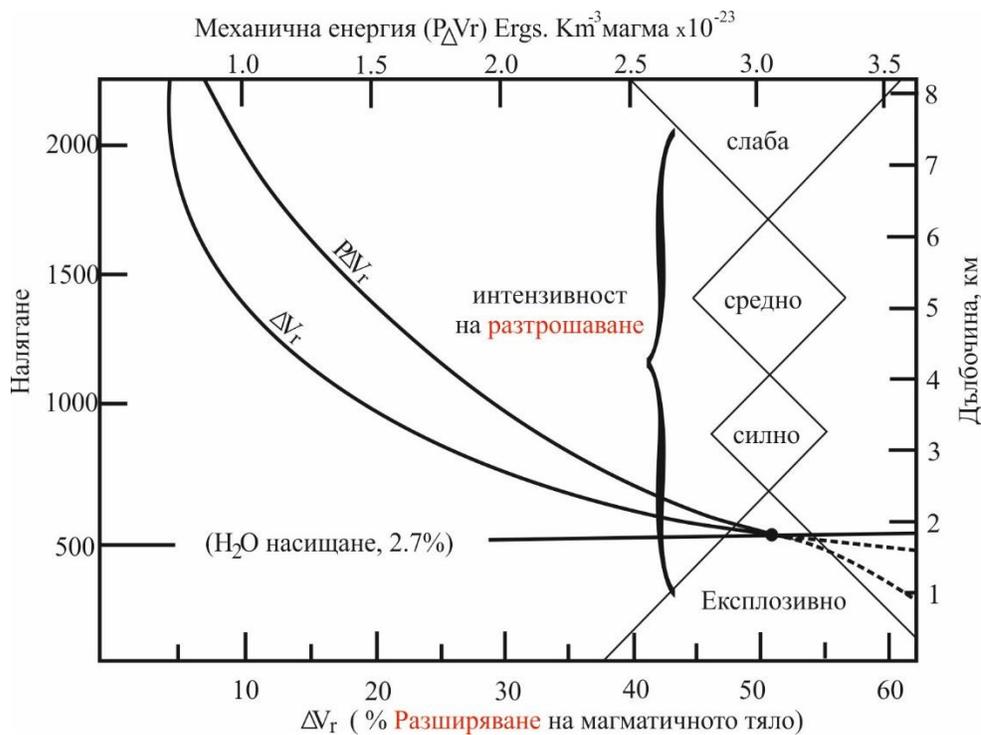
Фигура 54. Схематичното представяне на същия процес позволява по-ясно да си представим постепенното преместване на фронта на дегазацията на магмата към все по-дълбоки части на интрузивната камера, както и това да осъзнаем как става наслагването на едни хидротермално променени скали върху други, образувани по-рано (по Sillitoe, 2010).

При литостатично налягане  $P_s < 2 \text{ kb}$  флуидното свръхналягане предизвиква разтрошаване на вътрешния втвърден скален каркас на интрузията или се образуват взривни тръби чрез хидравлични взривове.

Разтрошаването на твърдия вътрешен каркас на интрузията и скалите над него води до декомпресия в магмената камера на внедряването и вследствие на това до бурно освобождаване на флуидите от магмата в апикалната част на интрузията. Минерализираните флуиди се движат нагоре в образуваната при взрива гъста мрежа от пукнатини в интрузивните скали от каркаса и вместващите скали над него, където отлагат рудния си товар. Това, от своя страна, води до понижаването на водното съдържание и водното налягане на магмата. Съответно се повишава температурата на кристализация на топилката и в периферията на магмената камера започва отново кристализация на магмата с повторно образуване на нова твърда обвивка, която отново изолира магмената камера от вместващата среда. Новообразуваният скален каркас отново задържа летливите компоненти в остатъчната топилка в апикалните части на интрузията. Възходящите флуиди от дълбоките части на плутона започват наново да се акумулират в апикалните части и така за пореден път се достига до свръхналягане в апикалните части. Когато водното налягане преодолее литостатичното налягане, процесът се повтаря. Този тип

еволюция на плитката водонаситена система може да се осъществи неколkokратно, докато не се изчерпят водните ресурси (водният потенциал) на коровото магмено огнище или остатъчната топилка се окаже на такава дълбочина, че водното налягане не успява да преодолее литостатичното (обикновено над 8 км). Това е един от механизмите на освобождаването на флуидите от магмената камера, отговорен за формирането на порфирните находища (Cu, Cu-Au, Cu-Mo, Mo, W, Sn).

След като магмата е достигнала водонаситеност и е започнало ретроградното кипене (водоотделянето), тогава се осъществява схемата на Бърнам, илюстрирана във *Фигура 53*. С процеса на ретроградното кипене е свързано достигането на свръхналягането в апикалните части на магматичната камера и на образуваната изолираща твърда обвивка. Свръхналягането идва от значителното изменение на обема на магмата при ретроградното кипене и може да се илюстрира със следната графика (*Фигура 55*), която илюстрира разтрошаването на скалите под неговото въздействие.

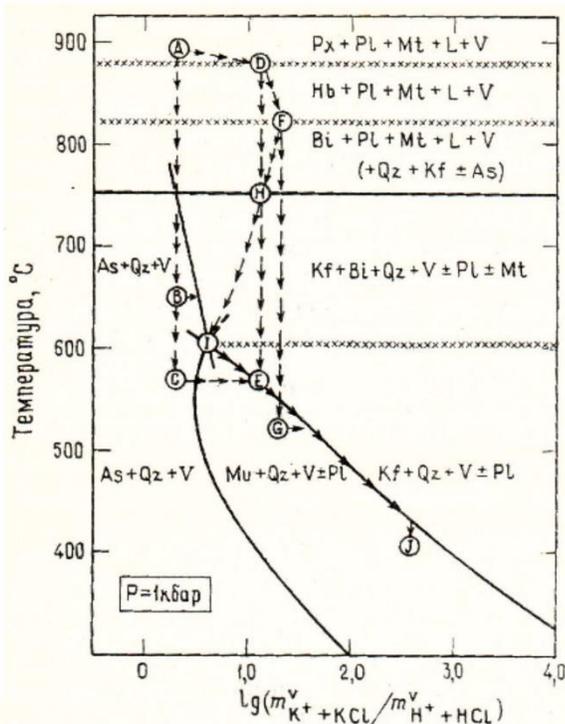


*Фигура 55*. Криви на разширяването на магматичното тяло ( $\Delta V_r$ ) и на изменението на механичната енергия ( $P\Delta V_r$ ) в зависимост от налягането (дълбочината) (по Burnham & Ohmoto, 1980). Показана е също така интензивността на разтрошаването на скалите под въздействието на водното налягане в магмата в зависимост от дълбочината на протичане на процеса, като се изхожда от първоначално водно съдържание на гранодиоритова топилка равно на 2,7 т.%  $\text{H}_2\text{O}$ . Интензивността на разтрошаването зависи също така и от големината и формата на магматичното тяло.

Графиката онагледява експериментални изследвания с гранодиоритова топилка с първоначално съдържание на вода 2,7%. При пълна кристализация на магмата при налягане от 0,5 kb (около 2 км дълбочина), тялото би увеличило обема си с 50%. Ако кристализацията е на 4 км, тялото би увеличило обема си с 15%, при водонаситеност на магмата, която ще се осъществи след 37% изкристализираност.

Освобождаването на механична енергия с изстиването е основната причина за фрактурирането на скалите. След тяхното разтрошаване, магмената камера се разхерметизира и започва интензивно отделяне на флуиди.

Това интензивно освобождаване на флуиди, се разглежда от експериментална система (Фигура 5б), моделираща някои особености на прехода магматична кристализация – хидротермален метасоматичен процес (Burnham, 1979). Системата е разработена при 1 kb, защото при по-ниски налягания (например 0,5 kb) нито амфиболът, нито биотитът са стабилни над солидуса.

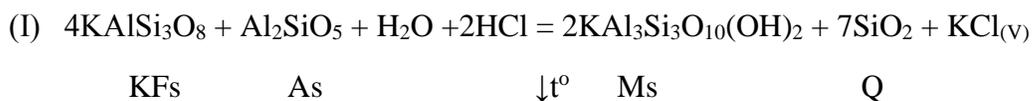


Фигура 5б. Диаграма, показваща образуването на минералните парагенези в зависимост от киселинността на хлоридните разтвори, отделяни от гранитоидна магма в зависимост от температурата (по Burnham, 1979). I – изобарическа инвариантна точка; L – топилка; V – водна флуидна фаза; Px – пироксен; Hb – амфибол; Bi – биотит; As – алуминиев силикат (главно андалузит); Pl – плагиоклаз; Qz – кварц; Kf – калиев фелдшпат; Mt – магнетит; Mu – мусковит.

Ако изстиването на топилката се осъществява по линията ABC (запазвайки солеността на магмата и разтворите –  $m_{K+}/m_{H+}$ ), отделената се водна фаза е над полето на устойчивост на амфибола ( $870^{\circ}\text{C}$  и  $P = 1\text{kb}$ ).

Изстивайки, тя попада в полето на устойчивостта на алумо-силиката (това е най-често андалузит, под линията на солидуса на магмата –  $750^{\circ}\text{C}$ ). Горещият разтвор ще реагира с вече затвърделите скали. Ако реакцията на тези кисели разтвори се осъществи при около  $650^{\circ}\text{C}$  (точка B), разтворите ще се неутрализират и ще изменят киселинността си в посока на равновесието  $\text{As}/\text{KFs}+\text{Vi}$ .

Развитието ще е друго, ако разтворът се заражда в точка D в полето на устойчивост на амфибола. Тогава при охлаждането на тези относително алкални разтвори с  $\log m_{K+}/m_{H+} > 1$  при субсолидусни температури (под  $750^{\circ}\text{C}$ ) те ще навлязат в полето на устойчивост на  $\text{KFs}+\text{Vi}$  и при температури  $650 - 670^{\circ}\text{C}$  ще реагират с вместиците скали. Съставът на разтворите ще се измества в посока на изкиселяване с понижаване на  $\log m_{K+}/m_{H+}$ . Първо ще се образува калиев фелдшпат, след това – мусковит, и накрая – андалузит. В полето на  $\text{KFs}+\text{Vi}$  е устойчив и магнетитът, затова нерядко в калиево-фелдшпатовите метасоматити, особено при медно-порфирните находища, често има магнетит, като продукт на метасоматичната активност. Преходите в субсолидусното състояние на системата са илюстрирани от следващите химически реакции.



Когато в магматичната парагенеза участва амфибол и/или биотит, разтворите са алкални поради по-високата активност на K още в магматичния стадий и се развива вторият вариант  $\text{KFs} \rightarrow \text{Ms} \rightarrow \text{And}$ .

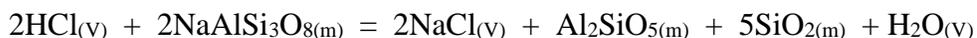
Необходимо е да се отбележи, че при тази система – при налягания по-ниски от  $0,5\text{ kb}$ , когато амфиболът и биотитът не са устойчиви при надсолидусни температури, водните разтвори ще имат киселинност, отговаряща на точка A. Солидусът се повишава до над  $800^{\circ}\text{C}$ , а инвариантната точка I се понижава до температура, значително по-ниска от  $600^{\circ}\text{C}$ . Разширяват се полетата на стабилност на As и на KFs. По този начин широкото субсолидусно развитие на As (в случая андалузит, а при по-ниски температури –

пирофилит) ще се окажат индикатори за по-ниското налягане в магматичната камера, източник за водния флуид.

Въпросът за рудоносността на освобождаваните флуиди, тяхното зареждане с руден компонент се решава от други явления и механизми, осъществяващи се в магмата. Преминаването на рудния компонент от магмата към водния флуид зависи от химизма на магмата, химизма на флуида, налягането, коефициентите на разпределение на рудните елементи между отделните съществуващи фази в магмата, окислителния потенциал на магмата, обемът на камерата и динамиката на развитие на системата.

Когато започне процесът на кристализация (Pl, Px, Hb, Mt...), постепенно расте концентрацията на водата в остатъчната топилка. Едновременно с нея растат и концентрациите на другите летливи компоненти (Cl, F, S, CO<sub>2</sub>), които имат силно несъвместимо поведение, с изключение на F, който е несъвместим само при определени условия, а иначе изгражда много силна връзка със силиция – (SiF<sub>4</sub>). Измежду тези 4 флуидни компонента най-голям интерес за функционирането на рудомагматичната система представляват Cl и S. Въглеродният диоксид (CO<sub>2</sub>), трудно образува комплекси с други елементи в магматични условия и неговата роля за потенциалната рудоносност на магматичната система е малка.

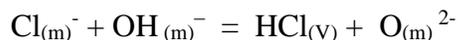
Хлорът не образува устойчиви минерали и комплекси със Si и Al при магматични температури. Солната киселина (HCl), е силно разтворима при магматични условия. Потвърждение за това са големите количества солна киселина, отделяни при изригванията на някои вулкани. Когато започне да се отделя водно-флуидната фаза от магмата, хлорът се концентрира в нея. Хлорът има много висок коефициент на разпределение ( $K_{Cl}^{Ф-М} = C_{Cl}^{Ф}/C_{Cl}^{М}$ ), в полза на отделящият се флуид. По този начин голяма част от солната киселина (HCl) преминава от магмата във водния флуид (Candela & Holland, 1986; Burnham, 1979). Във водната фаза, при магматични температури, Cl изгражда стабилни комплекси с редица метали и алкалоземни елементи (NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, HCl, FeCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>,...). Това става по пътя на една хидролиза, илюстрирана от следното уравнение (където  $K_{Cl} = 30 - 40$ ) (Kilinc & Burnham, 1972):



Тъй като Cl е силно несъвместим, първите порции освободила се от магмата вода ще са по-богати на Cl и постепенно с развитието на дегазацията на магмата освободилите се по-късно порции вода ще са по-бедни на хлор. При по-високи налягания хлорът има относително по-нисък коефициент на разпределение и съдържанието му във водата може значително да се понижи. Обогащването на водния флуид на Cl понижава активността на водата ( $a_{H_2O}$ ), което пък ускорява отделянето на водата от топилката в стремежа да се възстанови равновесието. Това, от своя страна, ускорява кристализацията на магмата. Експерименталните изследвания на Kilinc & Burnham, (1972), както и на Сурирожан и Кенеди (1962), допускат съществуването на 2 флуидни фази при високи температури и

налягания. Едната – богата, другата – бедна на Cl. Това е възможно, при положение че първоначалното съдържание на Cl е 0,5%, което е малко вероятно. Магмата може да достигне такива съдържания, когато е изкристализирала на 74-85 %.

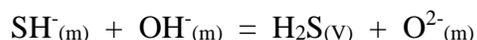
Първоначалното отделяне на Cl във водата може да се илюстрира със следното уравнение:



Увеличава се окислителният потенциал на магмата. Burnham, (1979) дава поредица от реакции на хидролиза на фелдшпатите (Ab, An, Or) от HCl, при които имаме отделяне на NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> във водната фаза, придружено с образуване на вода, при което в магмата остава силикат на алуминия. Тези реакции едва ли могат да послужат за правилно отразяване на процесите, при които става дегазацията на магмата, тъй като в магмената скала след освобождаването на водата не се установяват такива минерали. По-скоро описаните реакции са такива, които са свързани с протичането на процеса на образуване на вторичните кварцити, при които са установяват корунд и андалузит.

Експерименталните данни на Холланд (1972) и на Малинин и Хитаров (1974) показват, че Zn, Mo, Cu, Pb и голяма част от халкофилните елементи имат силна тенденция към концентриране във водния разтвор – високи коефициенти на разпределение  $K_{Di}^{\text{Ф-М}}$ .

При вторичното кипене на водонаситената магма, наред отделянето на другите флуиди се отделя и сяра под различни форми. Отделената под формата на SH<sup>-</sup>, сяра се концентрира във водния флуид.



При висока фугитивност на кислорода обаче между 50 и 90% от сярата се освобождава от магмата във водния флуид под формата на SO<sub>2</sub>.

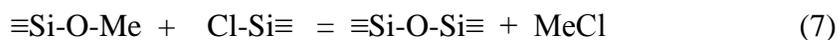
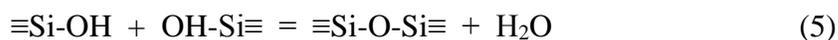


Тази тенденция се засилва и от наличието на HCl. Образуването на водна фаза в магмата води до снижаването на  $f_{\text{H}_2\text{S}}$  в магмата както поради преминаването на H<sub>2</sub>S във флуида, така и поради формирането на SO<sub>2(v)</sub> при висока фугитивност на кислорода. Намалването на  $f_{\text{H}_2\text{S}}$  води до разтварянето на вече образуваните сулфиди в магмата. С понижаването на температурата на вече формирания хидротерм, сярата отново се

комбинираща с водорода и дава  $\text{H}_2\text{S}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , нараства  $f\text{H}_2\text{S}$  във водния флуид и се стига до образуването на хидротермални сулфидни минерали.

Вече беше изтъкнато, че за реализацията на ортомагматичната хидротермална система първостепенна роля играят съставът на магмата (съдържанието на рудните елементи, водата и другите летливи компоненти), магматичната еволюция (процесите които я осъществяват), налягането, температурата и общата геоложка обстановка, (която може рязко да промени тези физически параметри). Едно от най-важните условия е магмата да бъде водонаситена и постепенното отделяне на тази вода да осигури съществуването на хидротермалната система. Всичките досегашни комплексни изследвания говорят за това, че интензивна дегазация на магмата може да се осъществява при дълбочина на магмената камера, по-малка от 10 км. Към процесите на магмената еволюция, освен кристализационната диференциация, важна роля има асимилацията на корово вещество за зареждането на магмите с рудно вещество (W, Sn, Pb и др.).

При напредване на кристализацията, остатъчната топилка ще е преситена на вода и от нея ще се отделя надкритичен воден флуид. Това е началото на образуването на ортомагматичната хидротермална система. Засебяването на надкритичния флуид при магматичната еволюция може най-общо да се опише със следните реакции.

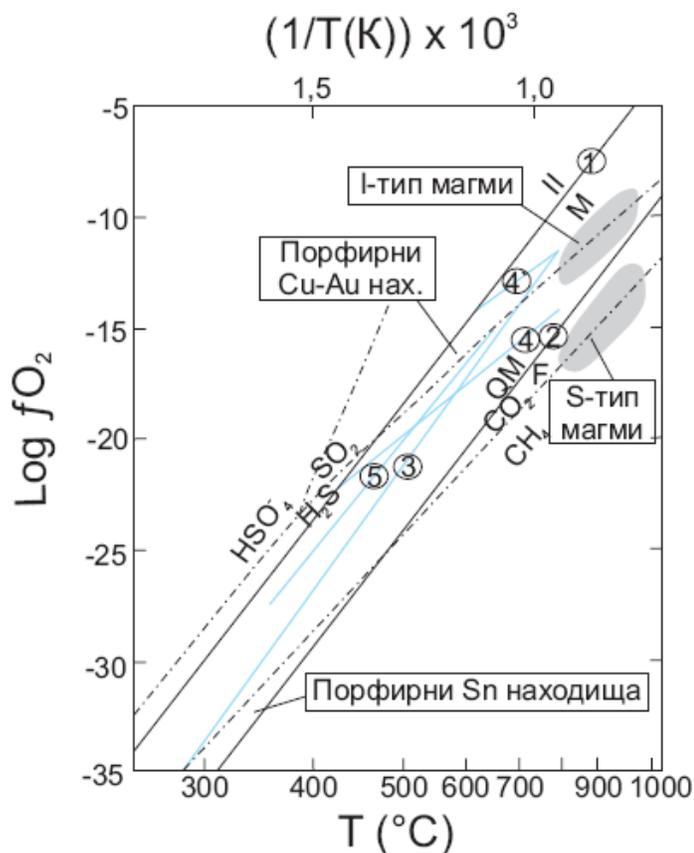


Засебеният флуид при по-големи дълбочини реално не може да напусне магмата (ако огнището е добре изолирано – затворена система) и се образуват камерни пегматити.

В съответствие с реакции 6 и 7 такова поведение ще имат металите с несъвместимо поведение (Li, Cs, Be и др.), които имат висок коефициент на разпределение  $K_{\text{Dl}}^{\text{Ф-М}}$ .

За химическата страна на процеса видяхме, че от първостепенна важност е окислителния потенциал на магмата (фугитивността на кислорода -  $f\text{O}_2$ ). Той определя формата на присъствието на S ( $\text{SH}_2$  или  $\text{SO}_2$ ) в процеса на магмената еволюция и при отделянето ѝ в надкритичния флуид. Естествено е значенията на  $f\text{O}_2$  да са различни за различните по състав магми, а дори и за една и съща магма на различни етапи от нейната еволюция.

Вече беше обърнато внимание на това, че за отделянето на рудните елементи от топилката от гранит-гранодиоритова (I-тип) магма и образуването на медно-порфирните и полиметалните сулфидни хидротермални находища е необходимо топилката да е с  $fO_2$  между NNO и MN буфери (тогава сулфидите са нестабилни в магмата и рудните елементи Cu, Mo, Pb, Zn, Au и др. имат несъвместимо поведение. Съществено различно по отношение на фугитивността на кислорода, е положението с коровите S-тип магми.



Фигура 57. Диаграма температура – фугитивност на кислорода (по Burnham & Ohmoto, 1980). На диаграмата са разположени линиите на NM и QMF буферни реакции за фугитивността на кислорода, както и линиите на преходите  $SO_2/H_2S$  и  $CO_2/CH_4$  в зависимост от фугитивността на кислорода и температурата – всичко това при фиксирано налягане от 1 кбар. С линии, отбелязани с цифри в кръгчета са дадени съответно различните реакции на преходи: ① – магнетит-хематит; ② – кварц+магнетит-фаялит; ③ – пиротин-пирит+магнетит; ④ – биотит (38% анитов компонент)-калиев фелдшпат+магнетит; ⑤ – анортит+калиев фелдшпат+пирит-мусковит+кварц+анхидрит. На диаграмата също така са нанесени полетата (в сиво оцветяване) на I-тип и S-тип гранитни магми, с които са свързани съответно Cu-Au порфирни и Sn порфирни находища.

S- тип гранитите са по-кисели, образувани при топенето на седиментни или параметаморфни скали. Още при процеса на парциално корово топене те са относително

обогадени на W и Sn. Дори когато са с по-нисък окислителен потенциал  $fO_2$  под QMF буфер, те са в състояние да генерират (при благоприятни други условия) порфирни калаени находища.

Една от най-важните характеристики, изискващи допълнителни изследвания, е отделянето на надкритичния флуид от магмата и определянето на състава му. Въпросът за състава на тези разтвори е много сложен и нееднозначен, тъй като летливите компоненти в топилката имат комплексен състав, а отделянето им в надкритичния флуид не е пропорционално на този състав. Тъй като най-важно значение за извличането на рудните компоненти от магмата имат хлоридите и серните съединения, спрямо тях са правени най-много експерименти и те са най-добре изучени. Едно от вижданията на Хеденкиуст и Лоуенщерн (Hedenquist & Lowenstern, 1994) е, че след отделянето им от топилката хлоридните разтвори се отсмесват на два флуида: 1) съществено газов беден на хлор, и 2) съществено плътен, много богат на хлор надкритичен разтвор.

Ако от топилката се отдели флуид със соленост 5% NaCl при температура 800°C и налягане 1,3 kb (при осъществяване на изотермична декомпресия), се стига до отсмесване на два флуида произлизащи от този първоначален флуид. Единият е съществено газов (газови пари), който постепенно понижава солеността си от 5% до 100 г/т (ppm) NaCl eq. Флуидните включения, които те образуват, са с голям газов мехур. Често съществено газовият флуид се смесва с метеорни води и извлича рудните компоненти от вместващите скали. Разтворите са близки до неутрални. Вторият тип надкритичен разтвор е със соленост около 70% NaCl eq. Тези надкритични разтвори са плътни и носят основната част от отделения от магмата руден компонент. Флуидните включения, които те образуват в минералите, съдържат кристалчета халит и други минерални фази и имат относително малък газов мехур.

При отсмесването плътните, високосолеви разтвори съставляват 7% от отделените флуиди. Съществено газовите флуиди с 1% NaCl eq. съставляват около 93% от флуидите при налягане от 1,4 kb. Ако разделянето стане при 1 kb, плътна флуидната фаза ще съставлява 11,5% при соленост 53 т. % NaCl eq., а съществено газовата – 88,5%, при 2 т. % соленост. При това налягане (1 kb) първоначално отделяният флуид е по-богат на NaCl eq. т. 8,5%. Смята се също така, че с понижаването на температурата и налягането, плътния, високосолеви, надкритичен разтвор изпитва повторно ретроградно кипене, при което още повече се обогатява на соли съставки и рудни елементи.

Затова колко ще е богат солевият разтвор зависи от цялостното развитие на флуидно-магматичната система: 1) от богатството на рудния компонент в скалата източник на топилката; 2) от характера и от процента на топенето; 3) от степента на участието на кристализационната диференциация и от това при какви условия се осъществява тя; 4) от нивото (дълбочината) на затвърдяването на магмата и времето на осъществяването на водонасищането на топилката, или от процента, при който кристализиращата магма достига водонаситено състояние; 5) от състава на флуида и коефициентите на разпределение на съответните елементи между флуида и топилката, или каква част от рудния товар на магмата ще премине от магмата във водната флуидна фаза.

## **XI. Значение на коефициентите на разпределение за охарактеризиране на рудогенериращата способност на магмата.**

Коефициентите на разпределение са количествена, цифрова мярка за поведението на елементите при разпределянето им между две съществуващи фази. В случая с разглеждането на магмено-флуидното взаимодействие интерес представляват коефициентите, които показват преразпределението на елементите между сулфидните топилкови фази и силикатната топилка от една страна, и водно-флуидната фаза и силикатната топилка, от друга. Цифровото изражение на тези коефициенти на разпределение се определя от съдържанието на елемента в сулфидните топилки, отнесено към, съдържанието на този елемент в съществуващата силикатна топилка, или от съдържанието на елемента във водния флуид към съдържанието му в силикатната топилка.

При магматичните условия и процеси сулфидната топилка се образува при по-високи температури и налягания и предшества образуването, засебяването и отделянето на водния флуид от магмата. Поради тази причина, първо ще разгледаме взаимодействието между сулфидна и силикатна топилка, както и съответните коефициенти на разпределение. Тази информация има първостепенно значение за обясняването на някои особености на сулфидните магматични находища, но и за присъствието на свободни рудни елементи, които да са налични и на разположение при формирането на хидротермалните системи. След това ще разгледаме и коефициентите на разпределение между воден флуид и силикатна топилка, които хвърлят светлина върху формирането на ортомагматичния, рудоносен воден хидротермален разтвор.

Когато една силикатна топилка е наситена на сяра при редуционни условия (в случая фугитивността на кислорода по ниска от NiNiO буфер), може да възникне сулфидна топилка. Тя има свойства и характеристики, различни от тези на силикатната, и въздейства по различен начин върху поведението на редица рудни елементи.

### ***A. Коефициенти на разпределение: сулфидна фаза – силикатна фаза***

Вече видяхме, че сярата се разтваря в по-големи количества в базичните топилки. Съответно именно при тях ще се образуват и по-големи количества сулфидна топилка.

В зависимост от условията в една базична силикатна топилка може да се засебават различни по състав сулфидни топилки или минерали. Образуват се топилки или минерали с пиротинов състав или такива със смесен състав, които са наименувани като моносулфиден твърд разтвор (MSS), както и такива, където има смес от сулфидни и силикатни топилки (Fe-S-O). Моносулфидният твърд разтвор представлява комплексна Cu:Ni:Fe:S фаза, стабилна при температури над 1100°C, като в нея преобладава Fe над Cu и Ni. При охлаждане под 1000°C тази фаза става нестабилна и се разпада на смес от пентландит, пиротин и пирит.

Една от ранните експериментални работи на Rajamani & Naldrett (1978) извежда коефициентите на разпределение между сулфидната и силикатната топилка за Fe, Co, Ni и Cu. Изчислените Нернст коефициенти на разпределение са  $274 \pm 34$  за Ni,  $245 \pm 33$  за Cu и  $80 \pm 15$  за Co. Тези коефициенти са изчислени за базалтови топилки с  $MgO = 8,3 \pm 0,3\%$  и температура на експеримента, равна на  $1255^\circ C$ .

Mengason (2007) провежда експериментална работа, при която извежда редица коефициенти на разпределение между силикатната топилка и различни сулфидни фази дадени в Таблица 8 и Таблица 9.

Таблица 8. Коефициенти на разпределение

Елемент	$D^{Po/топилка}$	$D^{Fe-S-O/топилка}$	$D^{Fe-S-O/Po}$
Si	-	-	>80
Ti	0,03	0,28	9
V	<0,4	3,1	>8
Mn	1,1	2,9	2,5
Co	>70	>30	0,52
Cu	>200	>200	1,2
Zn	3,4	10	2,9
Mo	35	90	2,5
Ag	58	120	2,2
W	0,0012	9	9000
Re	>4	-	<1
Au	120	300	3
Th	<0,005	0,05	>10
U	<0,008	0,12	>7

Таблица 9. Сборна таблица с коефициенти на разпределение на рудни елементи между пиротин и силикатна топилка

$D^{Po/топилка}$	Cu	Ag	Au	Mo	Co	Zn	Mn
Mengason (2007)	>200	58±8	120±50	35±35	>70	3,4±3,4	1,1±0,1
Stimac&Hickmott (1994)	499-502			161	999		
Yang et al. (2006)			150±83				
Stuller (2001)					180±20	1,9±0,3	1,8±0,1
Lynton (1993)	500±200						
Jugo (1999)	2600±300		140±40				
Englander (2005)		2000					
$D^{Fe-S-O/топилка}$	Cu	Ag	Au	Mo	Co	Zn	Mn
Mengason (2007)	>200			90±10		10±1	
Stimac&Hickmott (1996)	23-67			11		2-21	
$D^{(Fe,Cu,Ni)-S-O/mss}$	Cu	Ag	Au	Mo	Co	Zn	Re
Mengason (2007)( $D^{Fe-S-O/Po}$ )	1,2±0,2	2,2±0,6	3±1		0,52±0,05	2,9±0,3	1
Fleet et al. (1993)	3,7						
Li et al. (1996)	4-5						
Peregoedova et al. (2006)	3-5	2					
Ballhaus et al. (2001)	3,4-5,3						
Brenan et al. (2002)	3,6-3,8						0,4
Mungal et al. (2005)	5		100				
Barnes et al. (2006)		2,6			0,2-0,4	50	0,1-0,2

Независимо от това, че коефициентите на разпределение се влияят силно от различни параметри, като температура, налягане, фугитивност на кислорода, състав на средата и др., интересно е да се знаят някои от тези коефициенти при определени условия, за да можем да си представим поведението на рудните елементи, проследявайки пътя им от момента на зараждане на топилките в източника на топене до момента на формирането на рудните находища.

В своята работа Li & Audetat (2012) дават информация за коефициентите на разпределение за редица рудни елементи между сулфидни фази и водна базанитова топилка, която съдържа около 5 т. % вода, за условия, близки до тези на горната мантия. Тази информация ни дава възможност да си представим поведението на тези елементи при мантийното топене на скалите в горната мантия. Експерименталните им изследвания са проведени при температурен интервал 1175 – 1300°C, налягания 1,5 – 3 GPa и фугитивност на кислорода QFM -3,1 и QFM +1 като това са условия, при които сулфидната топилка и моносулфидният твърд разтвор са стабилни. Резултатите от тяхното експериментално изследване са дадени в съвсем опростен табличен вид (Таблица 10).

Таблица 10. Коефициенти на разпределение на елементи между различни сулфидни фази и силикатна топилка

елемент	$D_i^{MSS/SM}$	$D_i^{SL/SM}$
V	< 1	< 1
Mn	< 1	< 1
Co	30 – 60	30 – 50
Ni		1300 – 200
Cu	180 – 450	900 – 1100
Zn	< 1	< 1
As	<5	<15
Mo	<5	<15
Ag	30 – 100	1000
Sn	<5	<15
Sb	<5	<15
W	< 1	< 1
Au	180±80	3400±1200
Pb	0,1 – 0,24	14 – 48
Bi	0,6 – 8,4	110 – 1130

MSS – моносулфиден твърд разтвор; SM – силикатна топилка; SL – сулфидна топилка.

От резултатите изложени в таблицата, се вижда, че елементите Co, Ni, Cu, Ag и Au предпочитат значително сулфидните фази и се натрупват в тях при условията на проведеното изследване. Елементите Pb и Bi показват ясно предпочитание за вместване и натрупване в сулфидната топилка, но спрямо моносулфидния твърд разтвор тяхното поведение не е еднозначно.

За да се проследят тенденциите в изменението на коефициентите на разпределение в зависимост от процента на частичното топене и при различните тектонски обстановки, се препоръчва запознаване с оригиналната работа на Li & Audetat (2012).

### ***Б. Коефициенти на разпределение: воден флуид – силикатна топилка***

Тези коефициенти на разпределение са извеждани, за да може да се обоснове начинът на формирането на ортомагматичната рудоносна хидротермална система. Вече обърнахме внимание на това, че преобладаващо водният флуид се отделя от магмата при нейното пресищане на вода. Следващата стъпка е да се покаже какви са условията, при освобождаването на водния флуид, при които той е в състояние да извлича и рудни компоненти от магмата. От ранните изследвания на газово-течните включения в хидротермалните минерали, проведени през шестдесетте години на миналия век, се знае, че рудните елементи се придвижват предимно под формата на хлориди. Най-ранните

изследвания за определяне на коефициентите на разпределение между силикатна топилка и воден флуид са насочени именно към елементите комплексобразователи (Cl) и към най-често срещаните рудни елементи в хидротермалните руди (Cu, Pb, Zn и Mo). Изследвани са също така и някои от главните петрогенни елементи като Na, K, Ca и Mg. Изследванията са провеждани най-често в температурния интервал 700 – 900°C и при налягания между 2 и 8 килобара. Това са условията на формирането на гранитоидните плутони, с които най-често са свързани различните хидротермални находища.

Две от класическите изследвания в тази насока са тези на Kilinc & Burnham (1972) и на Holland (1972). И двете показват значителното фракциониране на Cl в полза на водния флуид. В работата на Kilinc & Burnham (1972) експериментът е проведен при температура между 700 и 750°C и налягания между 2 и 8 kb. Показано е как коефициентът на разпределение флуид/магма варира в зависимост от налягането. Той е равен на 43 при 2 kb; на 83 при 6 kb и на 13 при 8 kb. В работата е показано още, че коефициентът се изменя с напредването на процеса на отделяне на флуида от магмата. При 2 kb и различно първоначално съдържание на вода (6,3 и 4,3 т. % първоначално разтворена вода в магмата) коефициентът намалява от 42 до към 2 – 16. При първоначално разтворена вода около 2,7 т. % и налягане около 0,5 kb с развитието на дегазацията коефициентът слабо варира, с тенденция към повишаване.

В работата на Holland (1972) първоначално е обърнато внимание на това, че от гранитоидна магма кристализират биотит и амфибол, а от петроложките изследвания се знае, че тези магми съдържат вода над 4 т. %. Показано е също така, че ако магмата е съдържала 5 т. % вода, кристализиралата от нея скала обикновено има под 1 т. % кристализационно свързана вода и че освободената от магмата вода е достатъчна за образуването на хидротермално находище. За определянето на коефициентите на разпределение експериментът е проведен в температурния интервал между 810 и 850°C и налягане между 1,8 и 2,3 kb. Получените стойности за коефициентите на разпределение са съвсем явно в полза на водния флуид: за Cl (между 20 и 350), за Zn (между 7 и 59), а за Mn (между 8 и 43). За останалите изследвани елементи (Na, K, Ca, Mg) коефициентите на разпределение са около 1. Направено е изчислението за това, че ако магмата е съдържала 50 ppm Zn, от 1 км<sup>3</sup> гранитоидна магма могат да се извлече цинк от порядъка на 60 000 тона.

Едно от първите изследвания за определяне на коефициент на разпределение на руден елемент между силикатна топилка и воден флуид е осъществено от Рябчиков и др. (1981). Работата е посветена на разпределението на Mo между гранитна топилка и воден флуид и е осъществена при 750°C и 1,5 kb водно налягане при топилка наситена на MoO<sub>2</sub> и при флуид, съдържащ 0,5 mol/kg NaCl. Коефициентът на разпределение е със стойност  $K = C_{\text{Фл, Mo}}^{\text{Фл}}/C_{\text{Топ, Mo}}^{\text{Топ}} = 12$ . Следващата експериментална работа е посветена на определянето на коефициентите на разпределение на Zn, Cu, Pb и Mo между гранитна топилка и флуидна фаза е проведена от Хитаров и др. (1982) при температури между 700 и 900°C, налягания от 1 – 2 kb и флуиди с различни съдържания на NaCl и NaHCO<sub>3</sub> и фугитивност на кислорода, равна на NiNiO буфер. Получените коефициенти на разпределение имат ниски стойности (Таблица 11), като само за Cu са по-големи от 1.

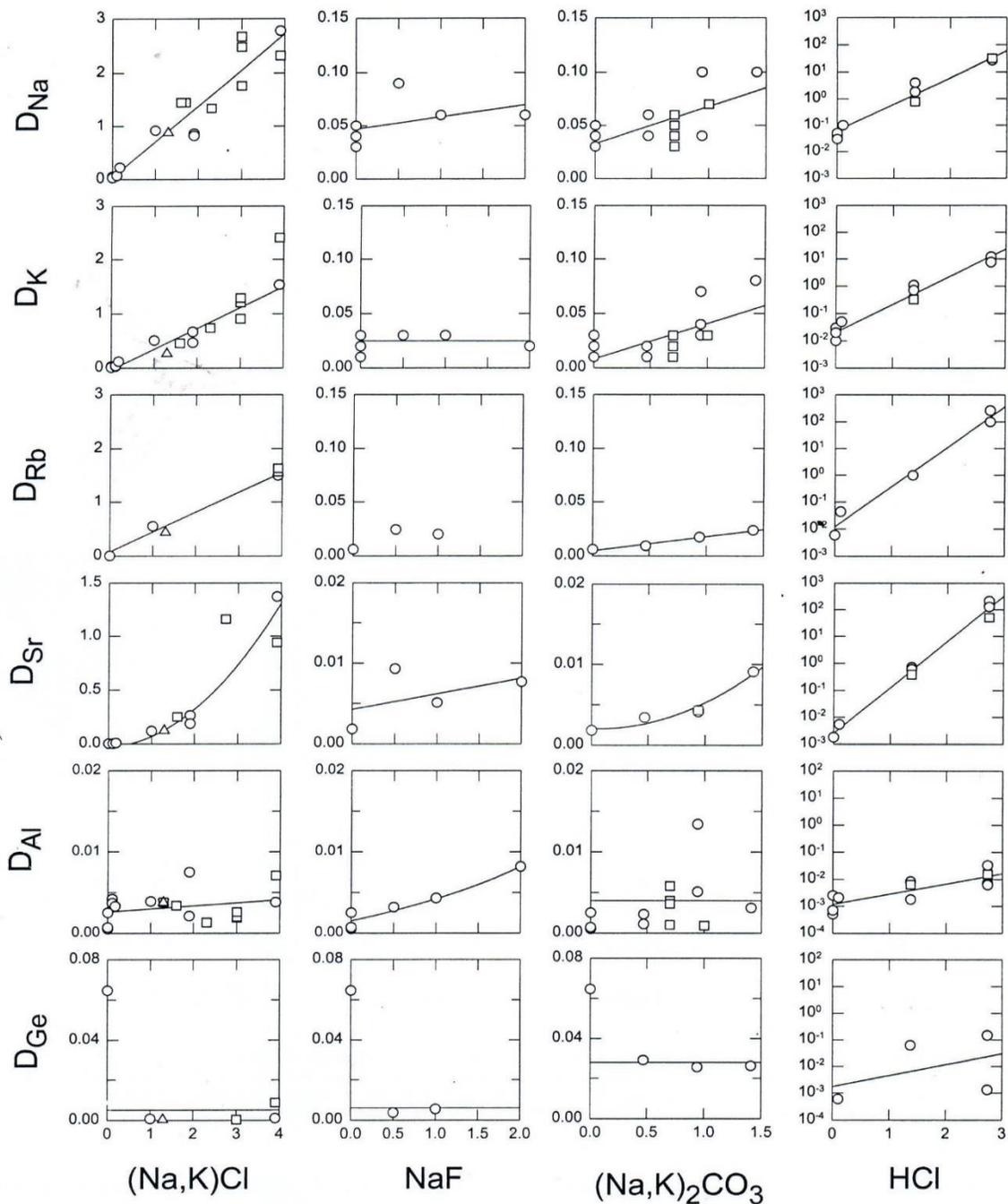
Таблица 11. Значения на коефициентите на разпределение между водния флуид и гранитната топилка.

Разтвор	Cl	Cu	Zn	Pb	Na	K	Ca	Mo	Mg
1 n. NaCl	40	5±0,5	0,5±0,05	0,45±0,05	0,4	0,3	0,09	0,1±0,02	0,04
1n. NaHCO <sub>3</sub>	-	0,2±0,1	0,05±0,02	0,07±0,03	-	-	-	0,5±0,05	-

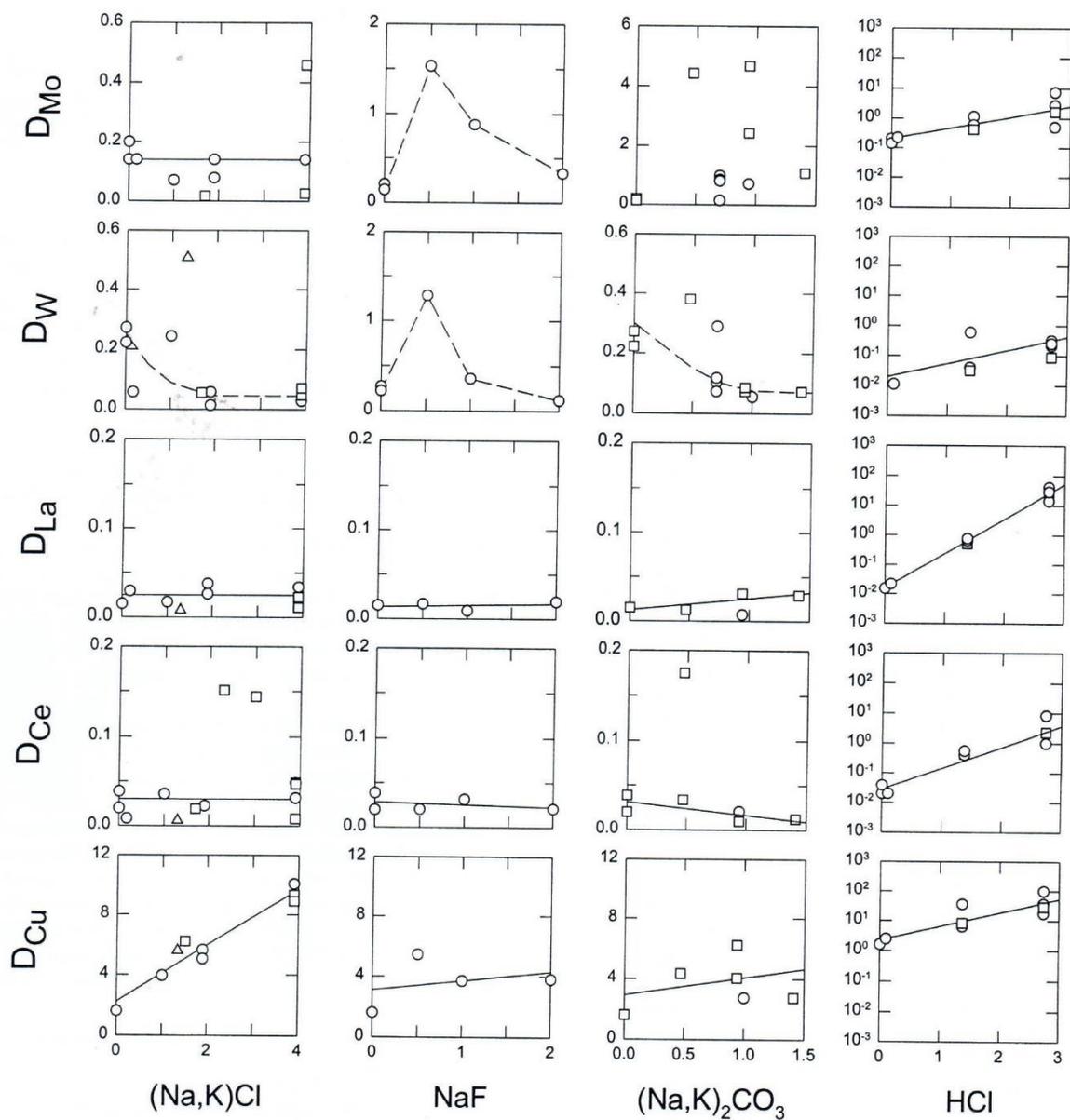
Експерименталната работа на Candela & Holland (1984) при температура 750°C, налягане 1,4 kb и фугитивност на кислорода равна на NiNiO буфер, коефициентът на разпределение на медта  $Kd_{Cu}^{fl/m}$  е равен на 9,1 а този на молибдена  $Kd_{Mo}^{fl/m} = 2,5$ .

Keppler & Wyllie (1991) провеждат изследване на поведението на Cu, Sn, Mo, W, U и Th в хаплогранитовата система при налягане 2 kb, температура 750°C и фугитивност на кислорода отговаряща на NiNiO буфер при флуиди богати на хлор или на флуор. Те определят коефициентите на разпределение на изследваните елементи между флуидите и топилката ( $Kd = C^{fl}/C^{top}$ ). Коефициентът на разпределение на флуора остава близък до 1. Коефициентите за Cu и Sn нарастват с нарастването на Cl във флуида. Въпреки това при съдържания от 2M за HCl във флуида коефициентът за Cu доближава 100, докато този за Sn е около 0,1. Коефициентите на разпределение на Mo и W при чиста вода са съответно 5,5 и 3,5. С нарастването на съдържанията на HCl и HF във водния флуид техните стойности бързо се понижават. Тези на Mo остават все пак над 1, докато тези на W придобиват стойности под 1. Стойностите на коефициентите на U и Th са много ниски (стотни или хилядни от единицата), но с увеличаването на съдържанието на HF техните значения нарастват, макар и да се запазват под 1.

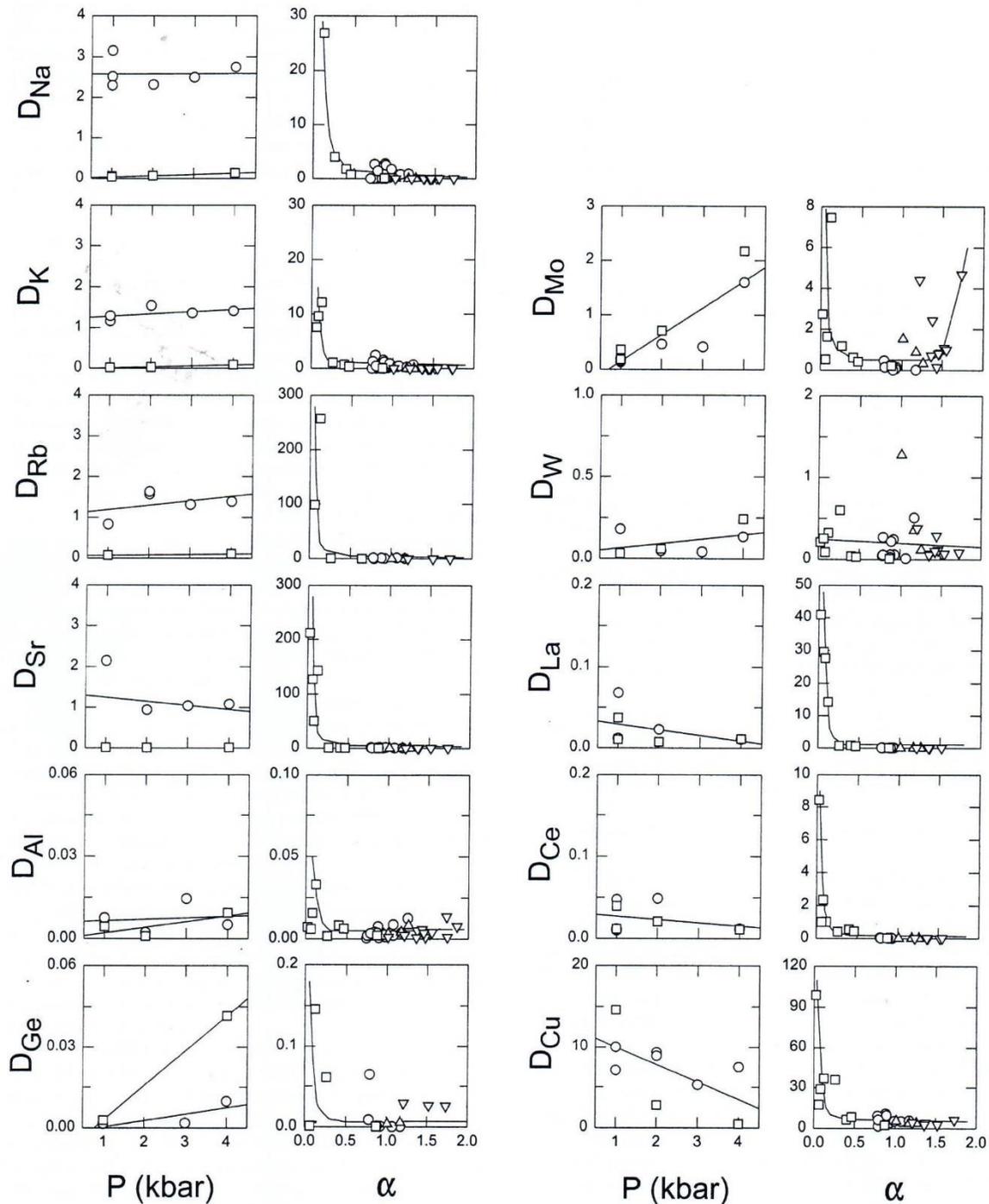
В публикацията на Bai & Koster van Groos (1999) са представени резултатите от експерименталното изследване за определянето на коефициентите на разпределение между гранитна топилка и съществуващия воден флуид. Проведеното експериментално изследване е проведено при температури между 750 и 800°C, наляганя между 1 и 4 kb и променлив състав на водния флуид. Изследвано е поведението на елементите Na, K, Rb, Sr, Al, Ge, Cu, W, Mo, La и Ce. Изменението на водните флуиди става с добавянето на NaCl, NaCl + KCl, HCl, NaF, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Определяни са коефициентите на разпределение на изучаваните елементи ( $D_i = C_{iv}/C_{im}$ ), където  $C_{iv}$  е концентрацията на i-я елемент във водния флуид, а  $C_{im}$  е концентрацията на i-я елемент в силикатната топилка. От изследвания набор от елементи една част (K, Rb, Sr, Al, Ge, La и Ce) са свързани с изясняването на петрогенетичните процеси (магматичните и тези, свързани с образуването на хидротермално променените скали), а другата част (Cu, W, Mo) са рудни елементи, свързани с образуването на порфирни находища, при които няма съмнение, че са извлечени от топилката при формирането на рудоносните флуиди. Резултатите от изследването са в графичен вид, където установените коефициенти на разпределение са дадени в зависимост от състава на флуида, налягането и агапитовия индекс ( $\alpha = (Na + K)/Al$  в молни количества).



Фигура 58. Изменение на коефициентите на разпределение на елементите Na, K, Rb, Sr, Al и Ge между гранитна топилка и равновесен с нея воден флуид при температура 750°C и налягане от 2 kb в зависимост от състава на водния флуид. Кръгчетата, квадратчетата и триъгълничетата от първата колонка са резултатите от изследването в зависимост от това дали флуидът е разтвор съответно на NaCl, NaCl+KCl или на KCl. Кръгчетата и квадратчетата в третата колонка са резултатите от изследванията при разтвори съответно на Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. В четвъртата колонка квадратчетата са резултатите от изследването, проведено при температура 800°C и налягане 2 kb.



Фигура 59. Изменение на коефициентите на разпределение на Mo, W, La, Ce и Cu между гранитна топилка и равновесен с нея воден флуид в зависимост от състава на флуида. Условните знаци в отделните колонки, са както при Фигура 58.



Фигура 60. Изменение на коефициентите на разпределение на Na, K, Rb, Sr, Al, Ge, Mo, W, La, Ce и Cu при 750°C между гранитна топилка и равновесен с нея воден флуид в зависимост от налягането (P) и агапитовия коефициент ( $\alpha$ ) на топилката (определен тип изменение на състава на топилката). Кръгчетата и квадратчетата в лявата колонка (с P в абсцисата) са резултатите респективно за разтвори с (Na,K)Cl и (Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Кръгчетата, квадратчетата, триъгълничетата и обърнатите триъгълничета в дясната колонка (тази с  $\alpha$  в абсцисата) представляват резултатите от изследването при флуидни разтвори съответно с (Na,K)Cl, HCl, NaF (Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Трябва да се отбележи, че преди началото на експеримента  $\alpha = 1$ .

От получените резултати са изведени следните заключения:

- Коефициентите на разпределение на Na, K, Rb и Cu ( $D_{Na}$ ,  $D_K$ ,  $D_{Rb}$  и  $D_{Cu}$ ) нарастват линейно с нарастването на концентрацията на (Na, K)Cl във флуида, а тези елементи присъстват във флуида под формата на Cl комплекси.
- $D_{Sr}$  показва квадратично нарастване с концентрацията на хлорида, а комплексът е  $SrCl_2$ .
- Na, K, Rb, и особено Cu, относително силно се разпределят към флуида.
- Al, Ge, W, Mo, La и Ce показват противоположно поведение и явно предпочитание към силикатната топилка.
- NaF почти не оказва влияние върху значенията на коефициентите на разпределение. При ниски значения на NaF елементите W и Mo обогатяват водния флуид, но с нарастването на концентрацията на NaF те предпочитат да останат в силикатната топилка.
- С нарастването на концентрацията на  $(Na,K)_2CO_3$  всички елементи с изключение на Cu и Mo, предпочитат да останат в силикатната топилка, като единствено Ge има слаба тенденция към разтваряне във флуида.
- Образованите при експериментите силикатни стъкла са пералкални при експериментите с  $(Na,K)_2CO_3$ ; те са слабо пералкални при експериментите с NaF; слабо пералуминиеви при експериментите с чиста вода или с (Na, K)Cl и са силно пералуминиеви при експериментите с HCl.
- $D_{Al}$  и  $D_{Ge}$  нарастват слабо при експерименти с пералкални топилки.
- При експериментите със силно пералуминиеви топилки коефициентите на разпределение на всички изследвани елементи с изключение на Al, Ge и W, са  $\gg 1$ .
- С нарастването на алкалния индекс ( $\alpha = (Na + K)/Al$ ) до 0,3 коефициентите на разпределение стават по-малки от 1, с изключение на тези на Cu и Mo.
- Изменението на налягането не влияе съществено на коефициентите на разпределение, с изключение на  $D_{Ge}$  и  $D_{Mo}$ .

Природните системи са комплексни и се осъществяват при голямо разнообразие от условия. Това е причината да продължава определянето на коефициентите на разпределение между воден флуид и магмата при различни условия и различен все по-широк набор от елементи, които участват в хидротермалното рудообразуване. Тенденцията е условията на експериментите да се доближават все повече до природните условия, при които се осъществяват реалните процеси на формирането на ортомагматичните рудоносни хидротермални системи. През 2006 година колектив начело със Simon et al. (2006), определя коефициентите на разпределение на Cu между силикатна топилка, нискосолеви разтвори, високосолеви разтвори, магнетит и пиротин, като експериментите се осъществяват при температура 800°C, налягане 140 MPa, фугитивност на кислорода, равна на NiNiO буфер, и фугитивност на сярата:  $\log fS_2 = -3,0$ ,  $\log fH_2S = -1,3$ ,  $\log fSO_2 = -1$ . Всички експерименти са проведени при наситеност на нискосолеви газови водни пари (гвп) и високосолеви водни разтвори (ввр). Определяни са коефициентите на разпределение между гвп и топилка (топ), ввр и топ, гвп и ввр.

Съответните стойности за системата при отсъствие на S са  $K_{Cu}^{гвп/топ} = 63 \pm 31$ ,  $K_{Cu}^{ввр/топ} = 240 \pm 80$ ,  $K_{Cu}^{гвп/ввр} = 0,27 \pm 0,1$ . При система в присъствие на S съответните стойности са  $K_{Cu}^{гвп/топ} = 316 \pm 22$ ,  $K_{Cu}^{ввр/топ} = 443 \pm 68$ ,  $K_{Cu}^{гвп/ввр} = 0,69 \pm 0,16$ .

Същият колектив през 2007 година (Simon et al., 2007) разглежда поведението на As и Au при разпределянето им между риолитова топилка и водни флуиди с и без сяра. Експериментите са осъществени при температура 800°C, налягане 120 МПа, фугитивност на кислорода равна на NiNiO буфер и фугитивност на сярата  $\log fS_2 = -3$ ,  $\log fH_2S = -1,1$ ,  $\log fSO_2 = -1,5$ , като отношението между  $H_2S$  и  $SO_2$  има стойност близка до 400. Изчислените стойности за коефициентите на разпределение за арсена между нискосолевите газови водни пари (гвп) и риолитовата топилка  $K_{As}^{гвп/топ} = 1,0 \pm 0,1$  за флуиди без S, а  $K_{As}^{гвп/топ} = 2,5 \pm 0,3$ , когато във флуидите присъства S. При определянето на коефициентите на разпределение между риолитовата топилка и гвп, при отсъствие и присъствие на S в топилката, при провеждането на експериментите се получават следните съответни стойности за коефициентите на разпределение:  $K_{Au}^{гвп/топ} = 15 \pm 2,5$  и  $K_{Au}^{гвп/топ} = 12 \pm 0,3$ .

Разпределението на рудни елементи между флуид и топилка е разработвано и от друг швейцарски колектив Zajacz et al. (2008). Изследвано е поведението на Pb, Zn, Ag, Fe, Mo, V, As, Sb, Bi, Cu и Sn между гранитна топилка (от пералкална до пералуминиева) и флуиди с различно съдържание на хлор, като при експеримента е изменяна и фугитивността на кислорода  $\log fO_2$  от NNO-1,7 до NNO+4,5. Изменението на съдържанието на хлора става от 1-14 (мол/кг). Определени са коефициентите на разпределение за Pb, Zn, Ag, Fe и е показано, че те зависят линейно и положително от съдържанието на хлор. Стойностите на коефициентите на разпределение съответно са:  $D_{Pb} = 6 * m_{Cl}$ ,  $D_{Zn} = 8 * m_{Cl}$ ,  $D_{Ag} = 4 * m_{Cl}$ ,  $D_{Fe} = 1,4 * m_{Cl}$ . За останалите изследвани елементи не се отбелязва явна зависимост от съдържанията на хлор в системата и съответните им стойности са  $D_{Mo} = 20$ ,  $D_V = 15$ ,  $D_{Sb} = 8$ ,  $D_{Bi} = 15$ ,  $D_{As} = 13$ .

По-горе е изложена само част от информацията, свързана с коефициентите на разпределение между различните фази в магмата (състав на силикатната топилка, наличие на сулфидни фази, различни по състав (соленост и наличие на други флуидни съединения) предимно водни флуиди). Тази информация обаче дава представа за това колко комплексен е въпросът за определянето на поведението на рудните компоненти в магмата, а оттам и за определянето на рудогенериращата способност на магмата. От провеждането на експерименталните работи става ясно, че едни от най-важните фактори за поведението на рудните елементи са температурата, налягането, фугитивността на кислорода, фугитивността на сярата и състава на флуидите. Както стана ясно, в повечето случаи една част от тях се фиксират при експериментите и тогава се следи как се изменят коефициентите на разпределение. Естествено е, когато правим опит да определим рудогенериращата роля на даден конкретен магматичен комплекс, като най-важно е да се опитаме да определим именно онези параметри, които предопределят поведението на рудните елементи, да определим температурата и налягането на кристализацията в магматичната камера, която предполагаем, че е свързана с определен рудообразователен процес, заедно с което окислителния потенциал, съдържанието и специацията на

различните флуиди и др. Тази информация ще обосновава или отхвърля предположенията за рудогенериращата способност на разглежданите конкретни магматични комплекси.

## **ХІІ. Заключение**

Магматичната петрология е една от науките за Земята, които продължават да се развиват интензивно и да дават важни резултати за изучаването както на Земята, така и на другите планети. Изучаването на флуидите, свързани със зараждането и развитието на магматизма, заедно с изучаването на изотопните системи, свързани с магматичните процеси, са вероятно най-бързо развиващите се направления в магматичната петрология. Причина за това са нарасналите аналитични и експериментални възможности на съвременната наука и новите познания, които правят реално и достъпно изследването и интерпретирането на по-широк периметър от въпроси, свързани с магматичните флуиди. Новите познания за магматичните флуиди откриват възможност за допълването на познанията в магматичната петрология, а понякога и предоставят нови перспективи по отношение на въпроси, вече смятани за решени.

В това учебно помагало са засегнати само част от въпросите за магмено-флуидното взаимодействие. Тяхното разглеждане тук беше важно с оглед на създаването на допълнителна основа за по-задълбочено и по-комплексно разбиране на магматичната петрология. Тези нови познания биха могли да бъдат много полезни за разширяване и задълбочаване на познанията и в други научни области: в науката за магматогенното рудообразуване, в областта на изучаването на околорудните изменения, а така също и в изследванията върху проблемите, свързани с глобалната тектоника, или проблемите за общата еволюция на веществото на Земята.

Познанието за магмено-флуидното взаимодействие, разбира се, ще продължи да се обогатява и доуточнява, в резултат на което една от бъдещите ни цели ще бъде регулярното актуализиране на курса.

### ХIII. Литература

- Анфилогов, В., Д. Глюк, Л. Труфанова. 1973. Фазовые отношения и взаимодействия гранито с флюидом натрия при давлении паров  $H_2O$  1000кг/см<sup>2</sup>. *Геохимия*, 1, 44-47.
- Бернэм, К. 1970. Гидротермальные флюиды магматической стадии. В кн.: *Геохимия гидротермальных рудных месторождений*, с.40-74.
- Бернэм, К. 1982. Магмы и Гидротермальные флюиды. В кн.: *Геохимия гидротермальных рудных месторождений*, с. 71 – 121.
- Борисов, А., Кадик, А., Луканин, О. 1991. Влияние летучести кислорода и давления на редокс реакции с участием элементов переменной валентности в магматических расплавах. В кн.: *Флюиды и окислительно-восстановительные равновесия в магматических системах*, Кадик, А. (Ред.), М., Наука, 118-182.
- Горбачев, Н. 1989. Флюидно-магматическое взаимодействие в сульфидно-силикатных системах, 127 с.
- Ермаков Н. 1978. Информационные ряды и значение сопутствующих включений в минералах интрузивных пород и руд. В кн.: *Термобарогеохимия земной коры и рудообразование*. М., Наука, 5-10.
- Зотов, А. 1989. Трансмагматические флюиды в магматизме и рудообразовании, 214 с.
- Каменов, Б. 2003. Магматична петрология. 871 с.
- Кузнецов А., Эпельбаум, М. 1986. Эвтектические соотношения в открытых системах с вполне подвижными компонентами. М., Наука, 108 с.
- Лебедев, Е., Н. Хитаров. 1979. Физические свойства магматических расплавов. М. Наука, 199 с.
- Лебедев, Е., Хитаров, Н. 1979. Физические свойства магматических расплавов. М., Наука, 200 с.
- Максимов, А. 1983. Физико-химические исследования в области петрологии вулканических пород. В кн.: *Сообщение о научных работах по вулканологии 1979 – 1982*. М., 105-119.
- Малинин, С., Кравчук, И. 1991. Распределение элементов в равновесиях с участием флюидов. В кн.: *Флюиды и окислительно-восстановительные равновесия в магматических системах*, Кадик, А. (Ред.), М., Наука, 57-117.
- Маракушев, А. 1988. Петрогенезис, 290 с.
- Митрейкина, О. 1978. Субмикроскопическое строение эффузивов в связи с вопросами их генезиса. Автореферат канд. дис. геол.-мин. Наук, МГУ, 18 с.
- Мэннинг Д., М. Пишаван. 1984. Экспериментальные исследования роли фтора и бора на образовании поздних гранитных пород и связанного с ними оруденения. 27-й Международный Геологический Конгресс, Москва, Секция 09, Петрология, том 9, 166-174.
- Граменицкий, Е., Рейф, Ф. 1989. Орбикулярные граниты Кентского массива и вопросы их генезиса. *Известия АН СССР., Серия геологическая*, 3, 17-30.
- Персиков, Э. 1984. Вязкость магматических расплавов. М., Наука, 159 с.
- Рейф, Ф. 1990. Рудообразующий потенциал гранитов и условия его реализации. М., Наука, 179 с.
- Родионов, Г., А. Бушев, Е. калугин. 1980. Типоморфизм эвтектических минеральных ассоциаций пегматитов разных формаций. М., Наука,

- Рябчиков, И., В. Рехарский, А. Кудрин. 1981. Мобилизация молибдена магматическими флюидами в ходе кристаллизации гранитных расплавов. *Геохимия*, 8, 1243-1246.
- Рябчиков, И. 1988. Геохимическая эволюция мантия земли. М., Наука, 37 с.
- Самакин, Г., Самаркина, Е., Пумпянский, А. 2004. Геологические, петрохимические и геохимические особенности ликвации в пермских риолитах Хуторской субвулканической интрузии Курганского Зауралья. *Литосфера*, 4, 62-75.
- Фромберг, Э. 1980. О природе ультракалиевых липаритов. *ДАН СССР*, 253, 3,
- Хитаров, Н., С. Малинин, Е. Лебедев, Н. Шибаета. 1982. Распределение Zn, Cu, Pb Мо между флюидной фазой и силикатным расплавом гранитного состава при высоких температурах и давлениях. *Геохимия*, 8, 1094-1106.
- Челищев, Н. 1967. Экспериментальное изучение последовательности кристаллизации полевых шпатов. В кн.: *Экспериментальные исследования в области минералогии и геохимии редких элементов*. М., Наука,
- Челищев, Н. 1967. О взаимоотношениях главных породообразующих минералов гранитов. В кн.: *Минералогические исследования*. М., Наука,
- Шилобреева, С., Кадик, А., Луканин, О. 1991. Растворимость летучих компонентов в силикатных раплавах. В кн.: *Флюиды и окислительно-восстановительные равновесия в магматических системах*, Кадик, А. (Ред.), М., Наука, 6-56.
- Эпельбаум М., Кузнецов, А., Салова, Т. 1982. Сквозьмагматические растворы и их влияние на состав магматических пород. В кн.: *Флюиды в магматических процессах*. М., Наука.
- Bai, T., A. Koster van Groos. 1999. The distribution of Na, K, Rb, Sr, Al, Ge, Cu, W, Mo, La and Ce between granitic melt and coexisting aqueous fluid. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 78, 1117-1131.
- Bardintzeff, J-M., 2006. *Volcanologie*. 3e edition, Dunod, 296 p.
- Baubron, J-C., P. Allard, J-C. Sabroux, D. Tedesco, J-P. Toutain. 1991. Soit gas emanations precursory indicators of volcanic eruption. *Journal of geological society*, London, 148, 571-576.
- Beard, J., Ragland, P., Crawford, M. 2005. Reactive bulk assimilation: A model for crust-mantle mixing in silicic magmas. *Geology*, 33; 8; 681-684.
- Bell D., Rossman, G. 1992. Water in Earth's mantle: the role of nominally anhydrous minerals. *Science*, 255, 1391-1397
- Berger, A., Burri, T., Alt-Epping, P., Engi, M., 2008. Tectonically controlled fluid flow and water-assisted melting in the middle crust: An example from the Central Alps. *Lithos* 102, 598-615.
- Bodnar, R. 2005. Fluids in planetary systems. *Elements*, 1, 1, 9-12.
- Bonin, B. 2004. *Magmatisme et roches magmatiques*. 2-nd edition, Dunod, 301 p.
- Brooker, R., Hamilton, D. 1990. Three-liquid immiscibility and the origin of carbonatites. *Nature* 346, 459 - 462.
- Burnham C., & Davis, N. 1971. The role of H<sub>2</sub>O in silicate melts. 1. P-T-V relations in the system NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> - H<sub>2</sub>O to 10 kilobars and 1000°C. *Am. J. Science*, 270, 54-79.
- Burnham, C. 1996. Magmas and hydrothermal fluids. In.: *Geochemistry of ore deposits*.
- Burnham, C., Jahns, R. 1962. A method for determining the solubility of water in silicate melts. *Amer. J. Sci.*, 260, 721-745.

- Burnham & Ohmoto, 1980. Late-stage processes of felsic magmatism. *Mining Geology Special Issue*, 8, 1-11.
- Büsch, W., Schneider, G., Mehnert, K.R., 1974. Initial melting at grain boundaries. Part II: melting in rocks of granodioritic, quartz dioritic, and tonalitic composition. *Neues Jahrbuch für Mineralogie* 8, 345–370.
- Butler, R.W.H., Harris, N.B.W., Whittington, A.G., 1997. Interactions between deformation, magmatism and hydrothermal activity during active crustal thickening: A field example from Nanga Parbat, Pakistan Himalayas. *Mineralogical Magazine* 61, 37–52.
- Candela & Holland, 1986. A mass transfer model for Cu and Mo in magmatic hydrothermal systems: The origin of porphyry type ore deposits. *Economic Geology*, 81, 1-19.
- Carroll M. and Rutherford M. (1985). Sulfide and sulfate saturation in hydrous silicate melts. In: *Proceedings of the fifteenth lunar and planetary science conference 2*, *J. Geophys. Res.* », 90, C601-C612.
- Carroll M. and Rutherford M. (1987). The stability of igneous anhydrite: experimental results and implications for sulfur behavior in the 1982 El Chichon trachyandesite and other evolved magmas. *J. Petrol.*», 28, 781-801.
- Carroll M. and Rutherford M. (1988). Sulfur speciation in hydrous experimental glasses of varying oxidation state: results from measured wavelength shifts of sulfur x-rays. *Am Mineral.* », 73, 845-849.
- Carroll M., & Webster, J. 1994. Solubility of sulfur, noble gases, nitrogen, chlorine, and fluorine in magmas. In: *Review in mineralogy, Volatiles in magmas*, Carroll M. and J. Holloway (Eds.), 30, 231-279.
- Cas, R., J. Wright. 1988. *Volcanic successions; modern and ancient. A geological approach to processes, products and successions.* Chapman & Hall, 528 p.
- Chen, G. & Grapes, R. 2007. *Granite genesis: In situ melting and crustal evolution.* Springer, 278 p.
- Cherneva, Z., Georgieva, M., 2007. Amphibole-bearing leucosome from the Chepelare area, Central Rhodopes: P–T conditions of melting and crystallization. *Geochemistry, Petrology and Mineralogy* 45, 79–95.
- Clague, D., & Frey, F. 1982. Petrology and trace element geochemistry of the Honolulu volcanics, Oahu: implications for the oceanic mantle below Hawaii. *J. Petrol.*, 23, 447-504.
- Clemens J., & Petford, N. 1999. Granitic melt viscosity and silicic magma dynamics in contrasting tectonic settings. *Journal of the geological society*, 156, 1057-1060.
- Clemens, J.D., 1984. Water contents of silicic to intermediate magmas. *Lithos* 17, 273–287.
- Clemens, J.D., Droop, G.T.R., 1998. Fluids, P–T paths and the fates of anatectic melts in the Earth's crust. *Lithos* 44, 21–36.
- Conrad, W.K., Nicholls, I.A., Wall, V.J., 1988. Water-saturated and –undersaturated melting of metaluminous and peraluminous crustal compositions at 10 kbar: Evidence for the origin of silicic magmas in the Taupo volcanic zone, New Zealand, and other occurrences. *Journal of Petrology* 29, 765–803.
- Daniels, L., Gurney, J. 1991. Oxygen fugacity constraints on the southern African lithosphere. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 108, 154-161.
- Davis, J. & von Blanckenburg, F. 1995. Slab breakoff: A model of lithosphere detachment and its test in the magmatism and deformation of collision orogens. *Earth Planet. Sci. Letters* 129: 85-102.

- Ebadi, A., Johannes, W., 1991. Beginning of melting and composition of first melts in the system Qz–Ab–Or–H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub>. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 106, 286–295.
- Ellis, D.J., Obata, M., 1992. Migmatite and melt segregation at Cooma, New South Wales. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences* 83, 95–106.
- England, 1993. Convective removal of thermal boundary layer of thickened continental lithosphere: a brief summary of causes and consequences with special reference to Cenozoic tectonics of the Tibetan plateau and surrounding regions. *Tectonophysics*, 223, 67-73.
- Escuder-Viruete, J., 1999. Hornblende-bearing leucosome development during synorogenic crustal extension in the Tormes Gneiss Dome, NW Iberian Massif, Spain. *Lithos* 46, 751–772.
- Fornelli, A., Piccarreta, G., Del Moro, A., Acquafredda, P., 2002. Multi-stage melting in the lower crust of the Serre (Southern Italy). *Journal of Petrology* 43, 2191–2217.
- France-Lanord, C., P. Le Fort. 1988. Crustal melting and granite genesis during the Himalayan collision orogenesis. *Trans. R. Soc. of Edinburg: Earth Sci.*, 79, 183-195.
- Garcia-Moreno, O., Corretgé, L. G. Castro, A. 2007. Processes of assimilation in the genesis of cordierite leucomonzogranites from the Iberian massif: A short review. *The Canadian Mineralogist*, 45, 71-85.
- Gardien, V., Thompson, A.B., Ulmer, P., 2000. Melting of biotite + plagioclase + quartz gneisses; the role of H<sub>2</sub>O in the stability of amphibole. *Journal of Petrology* 41, 651–666.
- Genier, F., Bussy, F., Epard, J.L., Baumgartner, L., 2008. Water-assisted migmatization of metagraywackes in a Variscan shear zone, Aiguilles–Rouges massif, western Alps. *Lithos* 102, 575–597.
- Gerlach, T., H. Westrich, R. Symonds. 1996. Preeruption vapor in magma of the climatic Mount Pinatubo eruption: source of the giant stratospheric sulfur dioxide cloud. In: „Fire and mud: eruptions and lahars of mount Pinatubo, Philippines“, Newhall and Punongbayan Eds., Pubs of USGS gov.,
- Green, D., Hibberson, W., Rosenthal, A., Kovacs, I., Yaxley, G., Falloon, T., Brink, F. 2014. Experimental study of the influence of water on melting and phase assemblages in the Upper Mantle. *J. Petrol.*, 55, 10, 2067-2096.
- Guzmics, T., Mitchell, R. H., Szabo, C., Berkesi, M., Milke, R., Ratter, K. 2012. Liquid immiscibility between silicate, carbonate and sulfide melts in melt inclusions hosted in co-precipitated minerals from Kerimasi volcano (Tanzania): evolution of carbonated nephelinitic magma. *Contrib. Miner. Petrol.*, DOI 10.1007/s00410-012-0728-6.
- Hannah, J., Stein, H. 1990. Magmatic and hydrothermal processes in ore-bearing systems. *Geol. Soc. Am.*, Special paper, 246, 1-10.
- Hattori KH (1993) High-sulfur magma, a product of fluid discharge from underlying mafic magma: evidence from Mount Pinatubo, Philippines. *Geology*, **21**, 1993, 1083-1086
- Houghton, D., Roeder, P., Skinner, B. 1974. Solubility of sulfur in mafic magmas. *Soc. Econom Geol., Econom Geol.*, 60, 451-467.
- Hedenquist, J., Lowenstern, J. 1994. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits. *Nature*, vol. 370, 519 – 527.
- Hirose, K. 1997. Partial melt compositions of carbonated peridotite at 3 GPa and the role of CO<sub>2</sub> in alkali-basalt magma generation. *Geophys. Res. Letters*, 24, 22, 2837-2840.
- Holland, H. 1972. Granites, solutions and base metal deposits. *Econom. Geol.*, 67, 3, 281-301.

- Holloway, J., Blank, J. 1994. Application of experimental results to C – O – H species in natural melts. In: Review in mineralogy, Volatiles in magmas, Carroll M. and J. Holloway (Eds.), 30, 187-230.
- Huang, W.L., Wyllie, P.J., 1973. Melting relations of muscovite–granite to 35 kbar as a model for fusion of metamorphosed subducted oceanic sediments. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 42, 1–14.
- Huber, C., Bachmann, O., Dufek, J. 2011. Thermo-mechanical reactivation of locked crystal mushes: Melting-induced internal fracturing and assimilation processes in magmas. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 304, 3, 443-454.
- Huppert, H., Sparks, S. 1988a. The Generation of Granitic Magmas by Intrusion of Basalt into Continental Crust. *J. Petrol.*, 29, 3, 599-624.
- Huppert, H., Sparks, S. 1988b. The fluid dynamics of crustal meltin by injection of basaltic sills. *Trans. Royal Soc. Edinb., Earth Sciences*, 79, 239-243.
- Icenhower, J., London, D., 1995. An experimental study of element partitioning among biotite, muscovite, and coexisting peraluminous silicic melt at 200 MPa (H<sub>2</sub>O). *American Mineralogist* 80, 1229–1251.
- Iwamori, H., 1998. Transportation of H<sub>2</sub>O and melting in subduction zones. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 160, 65–80.
- Jambon, A. 1994. Earth degassing and largescale geochemical cycling of volatile elements. *Rev. Miner.* 30, 479–517.
- Johannes, W., 1985. The significance of experimental studies for the formation of migmatites. In: Ashworth, J.R. (Ed.), *Migmatites*. Blackie and Son, Glasgow, pp. 36–85.
- Johannes, W., Holtz, F. 1996. *Petrogenesis and experimental petrology of granitic rocks*. Springer Verlag, 335 p.
- Johannes, W., Holtz, F., 1996. *Petrogenesis and Experimental Petrology of Granitic Rocks*. Springer, 335 pp.
- Johnson, M., A. Anderson, M. Rutherford. 1994. Pre-eruptive volatile contents of magmas. In: *Volatiles in magma*, M. Carroll & J. Holloway Eds., Review in mineralogy, vol. 30, 281-330.
- Johnson, T.E., Brown, M., Solar, G.S., 2003b. Low-pressure subsolidus and suprasolidus phase equilibria in the MnNCKFMASH system: Constraints on conditions of regional metamorphism in western Maine, northern Appalachians. *American Mineralogist* 88, 624–638.
- Johnson, T.E., Gibson, R.L., Brown, M., Buick, I.S., Cartwright, I., 2003a. Partial Melting of metapelitic Rocks Beneath the Bushveld Complex, South Africa. *Journal of Petrology* 44, 789–813.
- Jones, A., Genge, M., Carmody L. 2013. Carbonate melts and Carbonatites. *Mineralogical Society of America*, In: *Carbon in Earth*, Review in Mineralogy & Geochemistry, 75, 289-322.
- Jugo, P., Luth, P., Richards, J. 2005a. An Experimental Study of the Sulfur Content in Basaltic Melts Saturated with Immiscible Sulfide or Sulfate Liquids at 1300°C and 10 GPa . *J Petrol.*, 1, 1-16.
- Jugo, P., Luth, P., Richards, J. 2005b. Experimental data on the speciation of sulfur as a function of oxygene fugacity in basaltic melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69, 2, 497-503.
- Jung, C., S. Jung, O.Nebel, E. Hellebrand, P. Masberg, E. Hoffer. 2009. Fluid-present melting of meta-igneous rocks and the generation of leucogranites — Constraints from garnet major-

- and trace element data, Lu–Hf whole rock–garnet ages and whole rock Nd–Sr–Hf–O isotope data. *Lithos* 111, 220–235.
- Jung, S., Hoernes, S., Mezger, K., 2000. Geochronology and petrology of migmatites from the Proterozoic Damara Belt — importance of episodic fluid-present disequilibrium melting and consequences for granite petrology. *Lithos* 51, 153–179.
- Kalsbeek, F., Jepsen, H.F., Jones, K.A., 2001. Geochemistry and petrogenesis of S-type granites in the East Greenland Caledonides. *Lithos* 57, 91–109.
- Katsura, J., Nagashima, S. 1974. Solubility of sulfur in some magmas at 1 atmosphere. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, 517-531.
- Keith, J., J. Whitney, K. Hattori, G. Ballantyne, E. Christiansen, D. Barr, T. Cannan J. Hook. 1997. The role of magmatic sulfides and mafic alkaline magmas in the Bingham and Tintic mining districts, Utah. *J. of Petrology*, 38, 12, 1679-1690.
- Kelley, K., & Cottrell, E. 2009. Water and the oxidation state of subduction zone magmas. *Science*, 325, 605-607.
- Kenah, C., Hollister, L.S., 1983. Anatexis in the Central Gneiss Complex, British Columbia. In: Atherton, M.P., Gribble, C.D. (Eds.), *Migmatites, Melting and Metamorphism*. Shiva, Nantwich, U.K., pp. 142–163.
- Kepler, H., P. Wyllie. 1991. Partitioning of Cu, Sn, Mo, W, U, and Th between melt and aqueous fluid in the systems haplogranite-H<sub>2</sub>O-HCl and haplogranite-H<sub>2</sub>O-Hf. *Contribution to Mineral. Petrol.*, 109, 139-150
- Kerrick, D. 2001. Present and past nonanthropogenic CO<sub>2</sub> degassing from the solid Earth. *Review of Geophysics*, 39, 4, 565-585.
- Kilinc, I., C. Burnham. 1972. Partitioning of chloride between a silicate melt and Coexisting aqueous phase from 2 to 8 kilobars. *Economic geology*, 67, 231-235.
- Kushiro, I. 1986. Viscosity of partial melts in the upper mantle. *J. Geophys. Res., Solid Earth*, 91, B9, 9343-9350.
- Lange, R. 1994. The effect of H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and F on the density and viscosity of silicate melts. In: *Volatiles in magma*, M. Carroll & J. Holloway Eds., *Review in mineralogy*, vol. 30, 331-369.
- Lappin, A.R., Hollister, L.S., 1980. Partialmelting in the Central Gneiss Complex near Prince Rupert, British Columbia. *American Journal of Science* 280, 518–545.
- Le Cloarec, M.-F., B. Marty. 1991. Volatile fluxes from volcanoes. *Terra Nova*, 3, 17-27.
- Lee WJ, Wyllie PJ. 1996. Liquid immiscibility in the join NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-CaCO<sub>3</sub> to 2 center dot 5 GPa and the origin of calciocarbonatite magmas. *J Petrol.*, 37, 5, 1125-1152 .
- Lee, W.J., Wyllie, P.J. 1997 Liquid immiscibility between nephelinite and carbonatite from 1.0 to 2.5 GPa compared with mantle melt compositions. *Contrib Mineral Petrol*, 127, 1, 1-16.
- Lee, Y., Cho, M., 2013. Fluid-present disequilibrium melting in Neoproterozoic arc-related migmatites of Daeijak Island, western Gyeonggi Massif, Korea. *Lithos* 179, 249–262.
- Li, C., S.-J. Barnes, E. Makovicky, J. Roses-Hansen, M. Makovicky. 1996. Partitioning of nickel, copper, iridium, rhenium, platinum and palladium between monosulfide solid solution and sulfide liquid: Effect of composition and temperature. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 60, 7, pp. 1231-1238.
- Li, Y., A. Audetat. 2012. Partitioning of V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Sn, Sb, W, Au, Pb, and Bi between sulfide phases and hydrous basaltic melt at upper mantle conditions. *Earth Planet. Sci. Letters*, 355-356, 327-340.

- Liu, X., H. O'Neill, A. Berry. 2006. The effect of small amount of H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and Na<sub>2</sub>O on the partial melting of spinel lherzolite in the system CaO – MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> ± H<sub>2</sub>O ± CO<sub>2</sub> ± Na<sub>2</sub>O at 1.1 GPa. *J. Petrol.*, 47, 2, 409-434.
- MacLean, W. 1969. Liquidus phase relations in the FeS – FeO – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – SiO<sub>2</sub> systems and their application in the geology. *Econ. Geol.*, 64, 865-884.
- MacLean, W.H., Shimazaki, H. 1976. Partition of Co, Ni, Cu, and Zn between sulfide and silicate liquids. *Econ Geol*, 6, 1049-1057.
- Manning, D. 1981. Effect of fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz – Ab – Or with excess water at 1kbar. *Contrib. Miner. Petr.*, 102, 1-17.
- Manning, D. 2004. The chemistry of subduction-zone fluids. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 223, 1-16.
- Matveev, S., Ballhaus, C., Fricke, K., Truckenbrodt, J., Ziegenbein, D. 1997. Volatile in the Earth's mantle. I. Synthesis of CHO fluids at 1273 K and 2.4 GPa. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 3081-3088.
- Mavrogenes, J.A., O'Neill, H.S.C. 1999. The relative effects of pressure, temperature and oxygen fugacity on the solubility of sulfide in mafic magmas. *Geochim Cosmochim Acta*, 63, 1173-1180.
- McLellan, E.L. 1988. Migmatite structures in the Central Gneiss Complex, Boca de Quadra, Alaska. *Journal of Metamorphic Geology* 6, 517–542.
- Mehier, B. 1995. *Magmatisme et tectonique des plaques*. Ellipses, 256 p.
- Mengason, M. 2007. Experimental study of the partitioning of Cu, Ag, Au, Mo and W among pyrrhotite and immiscible Fe – S – O and silicate melt. Ms. Sci. Thesis, University of Maryland, College Park, 99p.
- Milord, I., Sawyer, E.W., Brown, M., 2001. Formation of diatexite migmatite and granite magma during anatexis of semi-pelitic metasedimentary rocks: An example from St. Malo, France. *Journal of Petrology* 42, 487–505.
- Mogk, D.W., 1992. Ductile shearing and migmatization at midcrustal levels in an Archean high-grade gneiss belt, Northern Gallatin Range, Montana, USA. *Journal of Metamorphic Geology* 10, 427–438.
- Moore, G., I. Carmichael. 1998. The hydrous phase equilibria (to 3 kbars) of an andesite and basaltic andesite from western Mexico: constraints on water content and conditions of phenocryst growth. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 130, 304-319.
- Mungall, J. 2007. Magmatic ore deposits. In: Rudnick, R. (Eds), *The Crust, Treatise In Geochemistry*, vol. 3, chapter 21, Elsevier, 1-33.
- Murase, T. 1962. Viscosity and related properties of the volcanic rocks at 800 to 1400 °C. *Hokkaido Univ. Fac. Sci. J., Ser. 7 I*, 487-584.
- Mysen B., 2014. Water-melt interaction in hydrous magmatic systems at high temperature and pressure. *Progress in Earth and Planetary Science*, 1:4, 1-18, <http://www.progearthplanetsci.com/content/1/1/4>
- Mysen B, Boettcher A. 1975. Melting of a hydrous mantle: I. Phase relations of natural peridotite at high pressures and temperatures with controlled activities of water, carbon dioxide, and hydrogen. *J. Petrol.* 16, 520–548.
- Mysen B, Boettcher A. 1975b. Melting of a hydrous mantle. II. Geochemistry of crystals and liquid formed by anatexis of mantle peridotite at high pressures and high temperatures as a function of controlled activities of water, hydrogen and carbon dioxide. *J. Petrol.*, 16, 549-559.

- Mysen B, Boettcher A. 1976. Melting of a hydrous mantle. III. Phase relations of garnet Websterite+H<sub>2</sub>O at high pressures and Temperatures. *Journal of Petrology*, 17, 1, 1-14.
- Naldrett, A. 1999. World-class Ni-Cu-PGE deposits: key factors in their genesis. *Mineralium deposita*, 34, 227-240.
- Naldrett, A. 2005. A history of our understanding of magmatic Ni-Cu sulfide deposits. *The Canadian Mineralogist*, 43, 2069-2098.
- O'Neill, H., Palme, H. 1998. Composition of silicate Earth: implications for accretion and core formation. In: Jackson, I. (ed.), *The Earth's mantle composition, structure and evolution*. Cambridge: Cambridge university press, 3-126.
- Osborn, E. 1959. Role of oxygen pressure in the crystallization and differentiation of basaltic magma. *Am. J. Sci.*, 257, 609-647.
- Otamendi, J.E., Patiño Douce, A.E., 2001. Partial melting of aluminous metagreywackes in the Northern Sierra de Comechingones, Central Argentina. *Journal of Petrology* 42, 1751–1772.
- Patiño Douce, A.E., 1996. Effects of pressure and H<sub>2</sub>O content on the compositions of primary crustal melts. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences*, 87, 11–21.
- Patiño Douce, A.E., Harris, N., 1998. Experimental constraints on Himalayan anatexis. *Journal of Petrology* 39 (4), 689–710.
- Pattison, D.R.M., Harte, B., 1988. Evolution of structurally contrasting anatectic migmatites in the 3-kbar Ballachulish aureole, Scotland. *Journal of Metamorphic Geology* 6, 475–494.
- Peterson, J.W., Newton, R.C., 1989. Reversed experiments on biotite–quartz–feldspar melting in the system KFMASH: implications for crustal anatexis. *Journal of Geology* 97, 465–485.
- Philpotts, A., C.Doyle. 1983. Effect of magma oxidation state on the extent of silicate liquid immiscibility in a tholeiitic basalt. *Amer. J. Sci.*, 283, 9, 967-986.
- Pichavant, M. 1987. Effect of B and H<sub>2</sub>O on liquidus phase relations in the haplogranite system at 1 kbar. *A. Mineral.*, 72, 1056-1070.
- Pichavant, M. 2011. De l'eau dans les magmas. *Geoscience*, 13, 24-29.
- Pichavant, M., Holtz, F., McMillan, P.F., 1992. Phase relations and compositional dependence of H<sub>2</sub>O solubility in quartz–feldspar melts. *Chemical Geology*, 96, 303–319.
- Pichavant, M., Menning, D. 1984. Petrogenesis of tourmaline granites and topaz granites; the contribution of experimental data. *Phys. Earth Planet. Int.*, 35, 31-50.
- Presnal, D. 1966. The join forsterite-diopside-iron oxide and its bearing on the crystallization of basaltic and ultramafic magmas. *Am. J. Sci.*, 264, 753-809.
- Rajamani, V., A. Naldrett. 1978. Partitioning of Fe, Co, Ni and Cu between sulfide liquid and basaltic melts and the composition of Ni-Cu sulfide deposits. *Economic Geology*, 73, 82-93.
- Reichardt, H., Weinberg, R.F., 2012b. Hornblende chemistry in meta- and diatexites and its retention in the source of leucogranites: An example from the Karakoram shear Zone, NW India. *Journal of Petrology* 53, 1287–1318.
- Reichardt, H., Weinberg, R.F., Andersson, U.B., Fanning, M.C., 2010. Hybridization of granitic magmas in the source: the origin of the Karakoram Batholith, Ladakh, NW India. *Lithos* 116, 249–272.
- Ryabchikov, I., Green, D., Wall, D., Brey, G. 1981. The oxidation state of carbon in the environment of the low velocity zone. *Geokhimiya*, 2, 221-231.
- Sawyer, E., Cesare, B., Brown, M. 2011. When the continental crust melts. *Elements* 7:229–234.

- Sawyer, E.W., 1998. Formation and evolution of granite magmas during crustal reworking: the significance of diatexites. *Journal of Petrology* 39, 1147–1167.
- Sawyer, E.W., 2010. Migmatites formed by water-fluxed partial melting of a leucogranodiorite protolith: Microstructures in the residual rocks and source of the fluid. *Lithos* 116, 273–286.
- Sekine, T., and Wyllie, P. 1983. Effect of H<sub>2</sub>O on liquidus relationships in MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> at 30 kb. *Jour. Geol.*, 91, 195-210.
- Sillitoe, R. 2010. Porphyry copper systems. *Economic Geology*, 105, 3-41.
- Silver, L., Ihinger, P., Stolper, E. 1990. The influence of bulk composition on the speciation of water in silicate glasses. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 104, 142-162.
- Silver, L., Stolper, E. 1989. Water in albitic glasses. *J. Petrology*, 30, 667-710.
- Simon, A., T. Pettke, P. Candela, P. Picolli, C. Heinrich. 2006. Copper partitioning in a melt-vapor-brine-magnetite-pyrrhotite assemblage. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 70, 5583-5600.
- Simon, A., T. Pettke, P. Candela, P. Picolli, C. Heinrich. 2007. The partitioning behavior of As and Au in S-free and S-bearing magmatic assemblage. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 71, 1764-1782.
- Slagstad, T., Jamieson, R.A., Culshaw, N.G., 2005. Formation, crystallization, and migration of melt in the mid-orogenic crust. Muskoka Domain migmatites, Grenville Province, Ontario. *Journal of Petrology* 46, 893–919.
- Sparks, R., A. Marshall . 1986. Thermal and mechanical constraints on mixing between mafic and silicic magmas. *J. Volcanol. Geotherm Res.*, 29, 1-4, 99-124.
- Stevens, G., Clemens, J.D., 1993. Fluid-absent melting and the roles of fluids in the lithosphere: a slanted summary? *Chemical Geology* 108, 1–17.
- Stix, J., H. Goanac'h. 2000. Gas, plum and thermal monitoring. In: *Encyclopedia of volcanoes*, H. Sigurdsson (Ed.), Academic press, Elsevier, 1141-1163.
- Storkey, A.C., Hermann, J., Hand, M., Buick, I.S., 2005. Using in situ trace-element determinations to monitor partial-melting processes in metabasites. *Journal of Petrology* 46, 1283–1308.
- Storre, B., Karotke, E., 1972. Experimental data on melting reactions of muscovite+ quartz in the system K<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O to 20 kbar water pressure. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 36, 343–345.
- Sourirajan, S., G. Kennedy. 1962. The system H<sub>2</sub>O – NaCl at elevated temperatures and pressures. *Am. J. Sci.*, 260, 115-141.
- Symonds, R., W. Rose, G. Bluth, T. Gerlach. 1994. Volcanic-gas studies: methods, results and applications. In: Carroll, M., Holloway, G. (Eds.), *Volatiles in magmas*. *Rev. in Mineralogy* 30, 1-66.
- Tatsumi, Y. 1989. Migration of fluid phases and genesis of basaltic magmas in subduction zones. *J. Geophys. Res.*, 94, B4, 4697-4707.
- Teyssier, C. & Whitney, D. 2002. Gneiss domes and orogeny. *Geology*, 30, 1139-1142.
- Thompson, A.B., 1990. Heat, fluids, and melting in the granulite facies. In: Vielzeuf, D., Vidal, P. (Eds.), *Granulites and Crustal Evolution*. Kluwer, Dordrecht-Netherlands, pp. 37–58.
- Thompson, A.B., 2001. Clockwise P-T paths for crustal melting and H<sub>2</sub>O recycling in granite source regions and migmatite terrains. *Lithos* 56, 33–45.
- Thompson, A.B., Tracy, R.J., 1979. Model systems for anatexis of pelitic rocks - II. Facies series melting and reactions in the system CaO–KAlO<sub>2</sub>–NaAlO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 70, 429–438.

- Turner, S. P., 2002. On the time scales of magmatism at island arc volcanoes. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A*, 360, 2853-2871.
- Vernon, R.H., Collins, W.J., Richards, S.W., 2003. Contrasting magmas in metapelitic and metapsammitic migmatites in the Cooma Complex, Australia. *Visual Geosciences* 8.
- Vielzeuf, D., Holloway, J. 1988. Experimental determination of the fluid-absent melting relations in the polytic system: Consequences for the crustal differentiation. *Contrib. Mineral. Petr.*, 98, 257 – 276.
- Vielzeuf, D., Montel, J. 1994. Partial melting of metagraywacks. Part I. Fluid-absent experiments and phase relationships. *Contrib. Mineral. Pet.*, 117, 375-393.
- Vielzeuf, D., Schmidt, M.W., 2001. Melting relations in hydrous systems revisited: Application to metapelites, metagreywacks and metabasalts. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 141, 251–267.
- Vignerresse, J. 2007. The role of discontinuous magma inputs in felsic magma and ore generation. *Ore geology review*, 30, 181-216.
- von Platen, H. (1965) Kristallisation granitischer Schmelzen. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 11, 334-381.
- Wallace, P., Anderson, A. 2000. Volatiles in magmas. In: *Encyclopedia of volcanoes*, 149-170.
- Ward, R., Stevens, G., Kisters, A., 2008. Fluid and deformation induced partial melting and melt volumes in low-temperature granulite-facies metasediments, Damara Belt, Namibia. *Lithos* 105, 253–271.
- Watkins, J.M., Clemens, J.D., Treloar, P.J., 2007. Archaean TTGs as sources of younger granitic magmas: Melting of sodic metatonalites at 0.6–1.2 GPa. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 154, 91–110.
- Watson, E. 1994. Diffusion in volatile-bearing magmas. . In: *Volatiles in magma*, M. Carroll & J. Holloway Eds., Review in mineralogy, vol. 30, 371-411.
- Weinberg R., Hasalová, P. 2015. Water-fluxed melting of the continental crust: A review. *Lithos*, 212-215, 158-188.
- Wenlandt, R. 1981. Influence of CO<sub>2</sub> on melting of model granulite facies assemblages: a model for the genesis of charnokites. *Amer. Miner.*, 66, 11/12,
- White, B., and Montana, A. 1990. The effect of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> on the viscosity of sanidine liquid at high pressure. *J. of geophysical research*, 95, 15,683-15,693.
- White, W. 2013. *Geochemistry*. Wiley-Blackwell, 660 p.
- Whitney, J. 1988. The origine of granite: The role and source of water in the evolution of granite magmas. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 100, 1886-1897.
- Wiesmaier, S., Morgavi, D., Renggli, C. J., Perugini, D., De Campos, C. P., Hess, K.-U., Ertel-Ingrisch, W., Lavallée, Y., and Dingwell, D. B., 2015. Magma mixing enhanced by bubble segregation. *Solid Earth*, 6, 1007–1023.
- Winter, J. 2001. *An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology*. Prentice Hall, 697 p.
- Wyllie, P., O. Tuttle. 1961. Experimental investigations on silicate systems containing two volatile components. Part II. The effect of NH<sub>3</sub> and HF, in addition to H<sub>2</sub>O on the meltin temperatures of albite and granite. *American J. Sci.*, 259, 128-143.
- Wyllie, P. 1978. The effect of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> on planetary mantle. *Geophys. Res. Letters*, 5, 6, 440-442.
- Wyllie, P., Ryabchikov, I.2000. Volatile components, magmas and critical fluids in upwelling mantle. *J. Petrology*, v. 41, 7, 1195-1206.

- Yardley, B., J. Barber. 1991a. Melting reactions in the Connemara Schists: the role of water infiltration in the formation of amphibolite facies migmatites. *American Mineralogist* 76, 848–856.
- Yardley, B., J. Barber. 1991b. Water availability and partial melting in the Connemara Schists, Ireland. *Geologica Carpathica* 42, 3–9.
- Yoder, H.S., C. Tilley. 1962. Origin of basalt magmas: An experimental study of natural and synthetic rock systems. *Journal of Petrology* 3, 342–532.
- Yokoyama, T., Kobayashi, K., Kuritani, T., Nakamura E. 2003. Mantle metasomatism and rapid ascent of slab components beneath island arcs: Evidence from  $^{238}\text{U}$ - $^{230}\text{Th}$ - $^{226}\text{Ra}$  disequilibria of Miyakejima volcano, Izu arc, Japan. *J. Geophys. Res.*, 108, B7, 2329, doi:10.1029/2002JB002103.
- Zajacz, Z., W. Halter, T. Pettke, M. Guillong. 2008. Determination of fluid/melt partition coefficients by LA-ICPMS analysis of co-existing fluid and silicate melt inclusions: Controls on element partitioning. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 72, 2169-2197.
- Zhang, C., Duan, Z. 2009. A model for C-O-H fluid in the Earth's mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73, 2089-2102.
- Zhang, Y., Zindler, A. 1993. Distribution and evolution of carbon and nitrogen in Earth. *Earth Planet. Sci. Letters*, 117, 331-345.