

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ГЕОХИМИИ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ОТНОШЕНИЙ В СИСТЕМЕ SI-AL-NA-LI-F-H₂O ПРИ T=800 °C И P=1КБАР

Алферьева Яна Олеговна

Геологический ф-т МГУ, Москва, YanaAlf@ya.ru

Аннотация. Проведенные исследования дают ключ к пониманию условий образования богатых фтором пород, таких как криолит содержащие граниты, Li-F граниты, фтористые разновидности нефелиновых сиенитов и сиенитов. Экспериментально получены поля стабильности криолита, топаза, виллиомита и алюмофторидного расплава в равновесии с алюмосиликатным расплавом различного состава. Основанием для экспериментов послужило ранее проведенное исследование фазовых равновесий в аналогичной системе без лития. [2] Введение лития в систему значительно расширило поле стабильности алюмофторидного расплава, находящегося в условиях эксперимента в равновесии с алюмосиликатным расплавом, т.е. поле жидкостной несмешиваемости в системе. Полученный алюмофторидный расплав является эффективным концентратом многих рудных компонентов (Li, W, Mo и др.). Процесс его образования в природе может служить решающим фактором для концентрирования, а в конечном итоге, формирования месторождений этих элементов.

Методика эксперимента. Опыты проводили в платиновых ампулах закалочным методом на гидротермальной установке высокого давления с внешним нагревом и холодным затвором при температуре 800° C и давлении 1 килобар. Точность поддержания давления и температуры составляла ±30 бар и ±5° C соответственно. Продолжительность экспериментов 7 суток. Исходные вещества для опытов готовили используя реактивы NaAlO₂, AlF₃, NaF, LiF, Na₃AlF₆. Количество воды составляло 7% от массы навески, при таких содержаниях система насыщена водой.

Содержания главных компонентов и фтора в фазах определялись с помощью микронзондового комплекса на базе растрового электронного

микроскопа «Jeol ISM-6480LV» с комбинированной системой рентгеноспектрального микроанализа, объединяющей энергодисперсионный «INCA-Energy 350» и волновой дифракционный спектрометр « INCA-Wave 500» на кафедре петрологии МГУ. Флюидная фаза не исследовалась.

Анализы лития были выполнены во ВСЕГЕИ при помощи измерительного комплекса, который состоит из ICP масс-спектрометра Element-2, оснащенного источником ионов с индуктивно-связанной плазмой и системы лазерного пробоотбора DUV193, оснащенной ультрафиолетовым лазером COMPeX-104 (длина волны 193 нм). Диаметр пучка лазера составлял от 10 до 250 мкм, частота следования импульсов – от 2 до 20 герц. В качестве «внешнего» стандарта использовалось эталонное стекло NIST-611 с концентрациями элементов ~ 450 ppm.

Результаты экспериментов. Продукты разных экспериментов содержат следующие фазы: алюмосиликатное стекло (L), криолит, топаз, виллиомит, продукты закалки алюмофторидного расплава (LF), корунд.

Алюмосиликатное стекло в подавляющем большинстве случаев является фазой, занимающий значительный объем образца и цементирующей все остальные фазы, т.е. условия экспериментов относятся к ликвидусу системы. Поле стабильности алюмосиликатного расплава в условиях эксперимента ограничено равновесием с кварцем в наиболее кремнекислой части системы, топазом – в глиноземистой и богатой кремнеземом, муллитом и корундом – в глиноземистой и бедной кремнеземом. Часто в стеклах равномерно по всему их объему распределены скелетные (дендритные) кристаллы фторидов щелочей, которые рассматриваются как закалочные. Алюмосиликатное стекло, образующееся в кварц нормативной области системы, как правило, не содержит закалочных фаз и представляет собой однородную хорошо поддающуюся полировке фазу. В нефелин нормативной области алюмосиликатное стекло несколько хуже поддается закалке и содержит большое количество мелких кристаллов.

Кварц образуется в равновесии с самыми кремнекислыми составами алюмосиликатного расплава. Он лимитирует насыщение расплава кремнием на уровне 21-22 ат. %. При дальнейшем увеличении содержания SiO_2 в системе растет только количество кристаллов кварца, а содержание кремнезема в алюмосиликатном стекле не изменяется. Кварц в продуктах опытов образует небольшие (3-4 мкм) хорошо ограненные кристаллы, равномерно распределенные по всему объему.

Корунд представлен удлинёнными микролитами, размером 1-3 мкм и образует скопления в алюмосиликатном стекле. Кристаллы корунда не поддаются анализу на микрозонде из-за малых размеров. Наличие этого минерала в продуктах экспериментов устанавливалось при помощи рентгенофазового анализа. Появление корунда свидетельствует о насыщении алюмосиликатного расплава алюминием. По составам алюмосиликатных стекол,

сосуществующих с корундом, проведена граница максимально богатого алюминием алюмосиликатного расплава (11-14 ат.%).

Криолит в литиевой системе стабилен только в равновесии с самыми кремнекислыми составами расплавов. В отличие от безлитиевой системы, где криолит находился в равновесии как с кварц-, так и с нефелин нормативными составами алюмосиликатного расплава с различной алкаитностью, с вариациями атомного отношения $(\text{Na})/(\text{Na}+\text{Al})$ от 0,4 до 0,7, поле стабильности криолита в литий содержащей части системы установлено только в кварц нормативной области. Оно значительно сужено за счет расширения поля устойчивости алюмофторидного расплава. Криолит в продуктах опытов представлен округлыми кристаллами. По округлым формам сечений кристаллы криолита очень похожи на глобулы фторидного расплава, за которые их первоначально и принимали. Следующие характерные отличия убеждают в том, что это монокристаллы:

(а) выделения криолитоподобной фазы на 2 порядка меньше (30-40 мкм) капель фторидного расплава и, в отличие, от них имеют устойчивый размер;

(б) кристаллы не демонстрируют признаков накопления в верхней части ампулы;

(в) на рентгенограммах образцов с криолитоподобной фазой проявлены главные отражения криолита, а картина дифракции электронов характерна для его монокристаллов;

(г) в отличие от сложной полиминеральной структуры глобулей, закаленных из фторидной жидкости, кристаллы имеют однородное внутреннее строение и выдержанные атомные соотношения $(\text{Na}+\text{K}) / \text{Al} / \text{F}$, близкие к 3 / 1 / 6 (стехиометрии криолита).

Алюмофторидный расплав плохо поддается закалке, и представлен агрегатом закалочных кристаллов. Продукты закалки алюмофторидного расплава, как правило, формируют округлые выделения (глобулы) с вариациями размеров поперечного сечения от 5 мкм до 2 мм. В некоторых случаях они образуют сплошной слой, расположенный в верхней части ампулы, который часто несет следы слияния капель расплава. Закалочные фазы представлены криолитом, криолитионитом, LiF, хиолитом.

Топаз представлен удлиненными микролитами, размером 1-3 мкм и образует скопления в алюмосиликатном стекле. Наличие этого минерала в продуктах опытов устанавливалось при помощи рентгенофазового анализа.

Присутствие *виллиомита* в продуктах экспериментов также определялось при помощи рентгенофазового анализа.

Обсуждение результатов. Условия насыщения системы фтором обуславливают появление на ликвидусе системы фторидных фаз, равновесных с алюмосиликатным расплавом. При обнаружении в продуктах экспериментов криолита, виллиомита, продуктов закалки алюмофторидного расплава и топаза считалось, что насыщение фтором алюмосиликатного расплава достигнуто.

Основным результатом проведенного экспериментального исследования системы Si-Al-Na-Li-F-H₂O стало обнаружение обширного поля жидкостной несмешиваемости алюмосиликатного и алюмофторидного расплавов. Жидкостная несмешиваемость в безлитиевой части системы уже была обнаружена ранее [2], но поле сосуществования двух расплавов было значительно меньше и не распространялось на агпаитовые и кварц нормативные составы алюмосиликатного расплава. Увеличение поля стабильности алюмофторидного расплава в литий содержащей части системы происходит за счет уменьшения поля устойчивости криолита. Криолит как устойчивая фаза сохраняется только в равновесии с самыми кремнекислыми кварц нормативными составами алюмосиликатного расплава. В области составов с высокой агпаитностью и низкой кремнекислотностью виллиомит, как и в безлитиевой части системы, остается устойчивой фазой, равновесной с алюмосиликатным расплавом. В присутствии лития топаз находится в равновесии с кварц нормативными плюмазитовыми расплавами. Равновесие алюмосиликатного и алюмофторидного расплавов установлено для плюмазитовых и агпаитовых, кварц и нефелин нормативных составов алюмосиликатного расплава. Состав солевого расплава LF напрямую зависит от состава сосуществующего алюмосиликатного расплава, по отношению Al/Na он колеблется примерно от 20/80 до 50/50. Алюмофторидные расплавы, сосуществующие с кварц нормативными и агпаитовыми нефелин нормативными алюмосиликатными расплавами, имеют относительно низкие отношения Al/Na: в среднем 25/75, что примерно соответствует стехиометрии криолита. От криолита, помимо структурных особенностей, эти расплавы отличаются повышенным содержанием фтора и лития. В алюмофторидных расплавах, равновесных с нефелин нормативными плюмазитовыми алюмосиликатными расплавами, отношение Al/Na изменяется в пределах от 40/60 до 50/50.

Поведение лития в изучаемой LiNa части системы может быть охарактеризовано коэффициентом разделения Li между алюмосиликатным расплавом L и фторидными фазами, представленными щелочным алюмофторидным (солевым) расплавом LF или кристаллами криолита Cry. Значения $K_p = C_L^{Li} / C_{LF(Cry)}^{Li}$ всегда меньше единицы, что говорит о накоплении лития во фторидных фазах. При этом значения K_p для равновесных фаз L—Cry изменяются в пределах 0,30-0,43, а для фаз L—LF – 0,07-0,17, т.е. алюмофторидный расплав эффективнее концентрирует литий, чем криолит. Фазовый переход от кристаллов криолита к солевому расплаву Cry-LF происходит при содержании лития во фторидной фазе около 10 ат%.

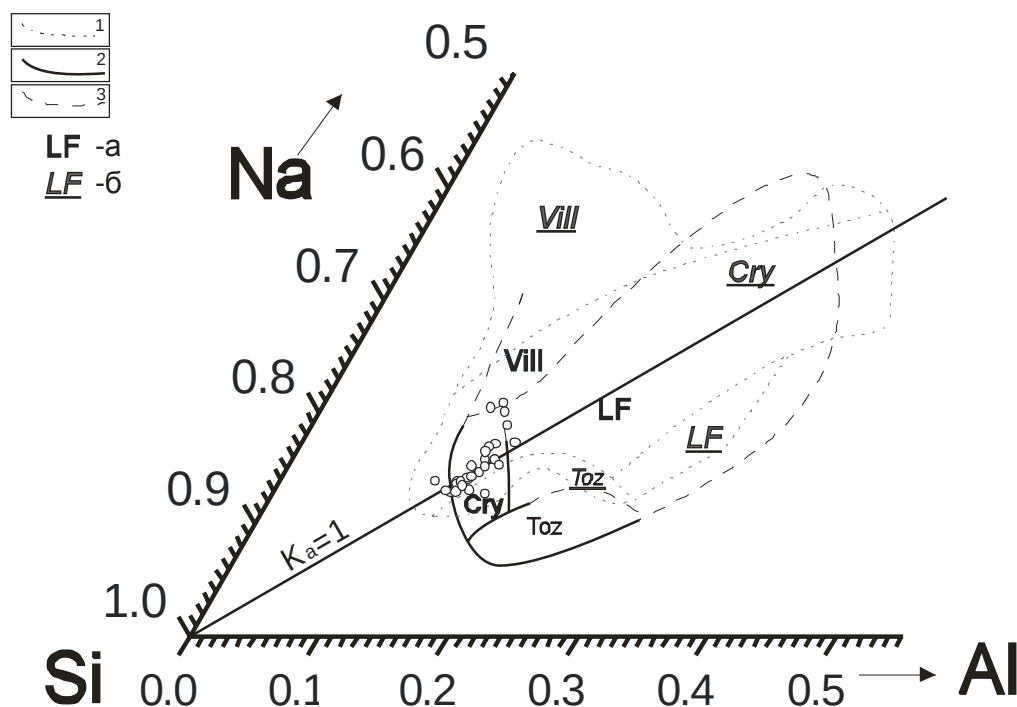


Рис.1 Проекция Si-Al-Na на основание призмы Si-Al-Na-F составов алюмосиликатных стекол, насыщенных фтором.

Условные обозначения: 1 – граница устойчивости алюмосиликатного расплава и его составов, равновесных с различными фторидными фазами в безлитиевой части системы; 2-3 – тоже в литиевой части системы (2-достоверные границы, 3-границы, требующие дополнительного уточнения).

a- поле стабильности алюмосиликатного расплава, равновесного с данной фторидной фазой в литиевой части системы, б- тоже в безлитиевой части системы.

Кружки – валовые составы криолит содержащих гранитов, полученные по литературным данным, массивов Ивигтут (Гренландия) [4,5], Питинга (Бразилия)[1], Улуг-Танзек (Тува)[3], Уругудей-Утуликской интрузивно-дайковой серии хребта Хамар-Дабан (Прибайкалье) [1].

Экспериментально доказана возможность образования как Cry, так и фазы LF в равновесии с алюмосиликатным расплавом как агпаитового, так и плюмазитового состава. Этот факт объясняет присутствие криолита как в плюмазитовых лейкогранитах (например, в Уругудей-Утуликской интрузивно-дайковой серии хребта Хамар-Дабан, Прибайкалье) [1], так и более распространенное в агпаитовых гранитах ряда месторождений (Ивигтут, Южная Гренландия; Питинга (Бразилия); плато Джос, Северная Нигерия; Улуг-Танзек, Тува; Катугин, Вост.Сибирь и др.) [2].

Проведенное сопоставление экспериментально полученных результатов с природными данными дает основание полагать, что литий содержащая система с большей достоверностью описывает природные объекты, чем безлитиевая ее часть. Во-первых, введение в систему лития исключает появление нефелин нормативных составов алюмосиликатного расплава в равновесии с криолитом. Как известно, все криолит содержащие породы являются кварц нормативными.

Во-вторых, экспериментально полученное поле устойчивости криолита в литий содержащей части системы отвечает составам криолит содержащих гранитов.

Литература:

1. Антипин В.С., Савина Е.Ф., Митичкин М.А. Геохимия и условия образования редкометальных гранитов с различными фторсодержащими минералами (флюорит, топаз, криолит) // Геохимия. 2006. № 10. С.1040-1052.
2. Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Девятова В.Н. Фазовые отношения во фторсодержащей гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами. М.: ГЕОС. 2005. 186 с.
3. Солодов Н.А., Усова Т.Ю., Осокин Е.Д. и др. Нетрадиционные типы редкометального минерального сырья. М. Недра. 1991. 247 с - с 31.
4. Beiley J.C. Geology and geochemistry of the Ivigtut granite // Bul. Geol. Soc. Denmark. 1980. V.22. P. 1-45.
5. Goodenough K.M., Upton B.G.J., Ellam R.M. Geochemical evolution of the Ivigtut granite, South Greenland: a fluorine-rich "A-type" intrusion // Lithos. 2000. № 51. P. 205-221.

ГЕОТЕРМОМЕТРЫ, ОПИСЫВАЮЩИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ СИЛИКАТОВ ИЗ БАЗИТОВЫХ МАГМ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ СОСТАВОВ И ДАВЛЕНИЙ

Арьяева Надежда Сергеевна

Геологический ф-т МГУ. Москва, aryana@mail.ru

1. Расчёт равновесий расплав-твёрдые фазы в лучшем на сегодня программном комплексе КОМАГМАТ [1] осуществляется с использованием геотермометров для силикатных минералов вида

$$\ln K = (A + \beta \cdot P) / T + V \quad (1)$$

где K – константа реакции образования минерала какой-либо кристаллической фазы, P – давление в кб, T – абсолютная температура, A , β и V – константы. A и V определяются путём обработки экспериментальных данных методами регрессионного анализа. Корректная процедура моделирования процессов в вулканических или интрузивных камерах предполагает предварительную настройку системы геотермометров на тот диапазон составов расплавов, в пределах которого находятся моделируемые объекты. Это означает, что применяемая в КОМАГМАТ'е оценка константы равновесия зависит от содержаний не только участвующих в реакции, но и других компонентов.

Главным препятствием для корректного определения значений коэффициента β при давлении считается малая длительность экспериментов, не гарантирующая равновесного распределения компонентов между твёрдыми фазами и расплавом [1]. β определяется по существу на «глазок» путём подбора