

Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова

Геологический факультет



НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

***ЛОМОНОСОВСКИЕ  
ЧТЕНИЯ***

***СЕКЦИЯ ГЕОЛОГИИ***

***Подсекция  
петрологии и вулканологии***

Руководитель – зав. кафедрой, профессор Перчук А.Л.

ТЕЗИСЫ

Москва  
2021

**ОБОБЩЕННЫЕ ДАННЫЕ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАМ,  
ПРОВЕДЕННЫМ В МОДЕЛЬНОЙ ГРАНИТНОЙ СИСТЕМЕ SI-AL-NA-K-LI-F-O-H,  
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ**

А.А. Русак (аспирант, м.н.с. ГЕОХИ РАН), Т.И. Щекина (вед.н.с., к.г.-м.н. МГУ),  
Н.Г. Зиновьева (зав.лаб., д.г.-м.н. МГУ), В.А. Хвостиков (с.н.с., к.ф.-м.н. ИПТМ РАН)

**Введение.** Ранее в работах (Граменицкий и др., 2005, Алферьева и др., 2011) были изучены фазовые отношения в высокофтористой модельной гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H, главным образом, в ликвидусной части системы при 800°C и 1 кбар, где были отчетливо проявлены процессы жидкостной несмесимости между алюмосиликатным и солевым щелочноалюмофторидным расплавами. В данной работе обобщаются данные по фазовым отношениям, полученные, как при более высоких ликвидусных температурах до 1250°C, так и в субсолидусных условиях от 700 до 400°C и давлении 1 кбар.

**Цели и задачи работы.** Главной целью работы являлось изучить фазовые отношения в высокофтористой модельной гранитной системе при следующих параметрах экспериментов: T = 1250, 1000, 800, 700, 600, 500 и 400°C, P = 1 кбар и разной концентрации воды. Эксперименты, поставленные при 800 и 700 °C, изучались при давлении 1 и 2 кбар и разном содержании воды (от 0 до 50 мас.%). В связи с данной целью работы были поставлены следующие задачи экспериментов: провести серии опытов при температурах от 1250 до 400°C и давлении 1 кбар и проследить процесс кристаллизации фаз из модельного гранитного расплава, насыщенного фтором и литием, при последовательном снижении температуры от 1250 до 400°C.

**Исходные составы системы.** Составы твердой шихты для опытов задавались, исходя из состава алюмосиликатного расплава с определенными соотношениями Si, Al, Na+K+Li. Для насыщения этого силикатного расплава алюмофторидными фазами в исходную шихту вводили смесь солевых компонентов состава (Li, Na, K)<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>. Исходный состав силикатного расплава отвечал гранитной эвтектике системы Qtz-Ab-Ort при температуре 690°C и давлении 1 кбар H<sub>2</sub>O при содержании 1 мас. % F (Manning, 1981), но с заменой части Na и K литием (1,5 мас. % Li). Для приготовления исходных составов опытов использовались следующие реактивы: высушенный гель SiO<sub>2</sub>, LiF, K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, NaF, AlF<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O (дист.). Редкоземельные элементы La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu, а также иттрий (Y) и скандий (Sc) вводили в виде оксидов. В опытах, проведенных при T = 1250 - 700°C и P = 1 кбар, PЗЭ (Ln), Sc и Y вводились по 0,5 мас. % элемента, содержание воды варьировалось от 0 до 50 мас. %. Для опытов, поставленных при T = 600 - 400 °C и P = 1 кбар оксиды PЗЭ вводились определенными парами, чтобы на электронно-зондовом микроанализаторе не происходило перекрывание пиков PЗЭ: (1) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (2) Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (3) CeO<sub>2</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (4) Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (5) Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (6) Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (7) Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (8) Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по 2 мас. % элемента от массы твердой шихты. Дистиллированную воду добавляли по 15 мас. % от массы навески (T = 600°C, P = 1 кбар).

**Методика.** Эксперименты проводились на установке высокого газового давления с внутренним нагревом («газовой бомбе») в Институте экспериментальной минералогии РАН им. Д.С. Коржинского. Продукты опытов исследовались на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-6480LV (Япония) с энерго-дисперсионным INCA Energy-350 и кристалл-дифракционным INCA Wave-500 (Oxford Instrument Ltd., Великобритания) спектрометрами в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии и вулканологии МГУ (главные элементы системы и PЗЭ в алюмосиликатном и солевом расплавах); электронно-зондовом микроанализаторе Superprobe JXA-8230 (Япония) (главные и PЗЭ в чистых SiI стеклах); масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (ICP MS) с двойной фокусировкой Element-2 в лаборатории экспериментальной геохимии кафедры геохимии геологического факультета МГУ (PЗЭ, Y, Sc, Li в алюмосиликатной и

солевой фазы, а также проводили анализ микроэлементов во флюиде из силикатных образцов); лазерной абляции в Аналитическом сертификационном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН (АСИЦ ИПТМ РАН).

**Результаты экспериментов.** Было проведено 9 серий экспериментов при  $T = 1250, 1000, 600, 500$  и  $400$  °С и  $P = 1$  кбар, а также при  $T = 800$  и  $700$  °С и  $P = 1$  и  $2$  кбар с разной концентрацией воды. Были обнаружены изменения фазовых отношений, а именно переход от ликвидусной части гранитной системы к субсолидусной с отделением флюидной фазы при содержаниях воды  $> 10$  мас. %.

*Порядок кристаллизации минеральных фаз из расплава.* При  $1250$ °С продукты эксперимента представлены алюмосиликатным расплавом (L) с мелкими закалочными фазами алюмофторидов (FP) не больше 5-10 мкм в диаметре независимо от количества воды в системе. Иногда встречаются глобулы (LF), достигающие 25 мкм. При  $1000$ °С, 1 кбар и любых содержаниях воды образуются области силикатного расплава (L), богатые или обеденные мелкими закалочными фазами (FP), концентрирующими в себе РЗЭ. При понижении температуры от  $1250$ °С до  $1000$ °С при 1 кбар система приближается к области стабильной несмесимости силикатного и солевого расплавов. При снижении температуры на  $200$ °С явно проявлена силикатно-солевая несмесимость двух расплавов: алюмосиликатного (L) и алюмофторидного (LF). Алюмосиликатный расплав, как и при более высоких температурах, насыщен алюмофторидными компонентами и «сбрасывает» их при закалке в виде мелких выделений солевых фаз. На границе двух расплавов образуется зона обеднения закалочных фаз, «дворик вычерпывания» с пониженным содержанием F. Равновесный с алюмосиликатным алюмофторидный солевой расплав при закалке кристаллизуется в виде фторидов Li, алюмофторидов Na, K, Li и РЗЭ. Нередко он захватывает капли силикатного расплава L и богат порами (до 20 мкм в диаметре). При  $T = 700$ °С и 1 кбар наблюдаются три разных типа глобул: глобулы с равномерно распределенными щелочными алюмофторидами и фторидами РЗЭ, Sc и Y; глобулы с неравномерно распределенными фазами редких элементов и алюмофторидами щелочей и глобулы, в которых из солевого расплава начинают кристаллизоваться фазы LiKNa-криолита, вокруг которых находится остаточный алюмофторидный солевой расплав, концентрирующий фториды РЗЭ, Sc, Y и Li. Фазовые отношения остаются прежними при увеличении давления от 1 до 2 кбар и увеличении содержания воды. При  $T = 600$ °С и  $P = 1$  кбар из алюмосиликатного расплава кристаллизуется кварц, а из алюмофторидного расплава кристаллизуются полигональные кристаллы криолита двух типов – существенно Na и Na-K состава, а также фториды РЗЭ и щелочей. По новым полученным данным в экспериментах при  $T = 600$ °С, проведенным методом подхода к равновесию системы «снизу», обнаружены силикатный расплав и кристаллизующиеся в нём хорошо образованные кристаллы полевого шпата (ортоклаза) и округлые кристаллы натрового криолита до 80 мкм в диаметре. Как при  $T = 600$ °С, так и при  $T = 500$ °С и  $P = 1$  кбар, из силикатного расплава начинают образовываться кристаллы фторсодержащего алюмосиликата на границе с солевыми глобулами. Предположительно, судя по стехиометрии главных компонентов, это кристаллы литиевой слюды, полилитиионита, кристаллизующиеся в виде шестоватых разнонаправленных кристаллов. Также видны полигональные кристаллы криолита, как и при более высоких температурах экспериментов. В системе всё ещё остаётся солевой остаточный расплав, концентрирующий РЗЭ, Li, Sc и Y. При  $T = 400$ °С главной фазой в системе остаётся алюмосиликатный расплав, но он находится в метастабильном (переохлажденном) состоянии, как, по-видимому, и при  $500$ °С. Солевой расплав полностью закристаллизовался. Большинство фторидов РЗЭ, Sc и Y при  $T = 500$ °С и  $400$ °С и  $P = 1$  кбар образуют отдельные кристаллические фазы в виде  $(Ln, Sc, Y)F_3$ .

**Выводы.** При  $T = 1250^{\circ}\text{C}$  система представляет собой гомогенный расплав; при  $T = 1000^{\circ}\text{C}$  появляются признаки несмесимости; при  $T = 800^{\circ}\text{C}$  четко проявлена силикатно-солевая жидкостная несмесимость. При понижении температуры в модельной гранитной, насыщенной фтором и литием, системе, при  $T = 700^{\circ}\text{C}$  из солевого расплава начинает кристаллизоваться криолит, при  $T = 600^{\circ}\text{C}$  из силикатного – кварц, полевой шпат, литиевая слюда и кристаллы Na- и Na-K криолита. При  $T = 600^{\circ}\text{C}$  продолжается кристаллизация минералов из обоих расплавов. Криолит кристаллизуется также и из силикатного расплава. При  $T = 500$  и  $400^{\circ}\text{C}$  существуют еще оба расплава, хотя силикатный расплав находится, по-видимому, в метастабильном состоянии. Солевой расплав ещё частично остается в системе. При  $T = 400^{\circ}\text{C}$  остаточный солевой расплав полностью кристаллизуется в виде алюмофторидов и фторидов RЗЭ, Sc и Y, которые могут и формировать в природе редкометалльное оруденение. Процессы, происходящие в системе, начиная с  $600^{\circ}\text{C}$ , отчасти моделируют кристаллизацию пегматитового расплава и начальную стадию образования грейзенов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-05-0089.*

## **Литература**

Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. Экспериментальное изучение фазовых отношений в литийсодержащей богатой фтором гаплогранитной и нефелинсиенитовой системе //Геохимия. №7. 2011. С. 713-728.

Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Девятова В.Н. Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами. М.: ГЕОС., 2005, 186 с.

Manning D. The effect of Fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz-Ab-Or with excess water at 1 kb. Contrib. Mineral. Petr. V. 76., 1981, pp. 206-215.