

**СОПОСТАВЛЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ДАННЫХ С РЕЗУЛЬТАТАМИ  
ЭКСПЕРИМЕНТОВ В МОДЕЛЬНОЙ ФТОР-СОДЕРЖАЩЕЙ  
ГРАНИТНОЙ СИСТЕМЕ С ЛИТИЕМ И БЕЗ ЛИТИЯ**

**Алферьева Я.О., Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н.** (геол. ф-т МГУ)

*YanaAlf@ya.ru*; факс: (495) 932-88-89; тел. (495) 939-20-40

---

Ключевые слова: *фазовые отношения, алюмосиликатные и фторидные расплавы, жидкостная несмесимость, распределение Li*

Проведены эксперименты в кварц - и нефелин нормативных частях модельной системы Si-Al-Na-F-H<sub>2</sub>O [1,2] и в аналогичной системе с добавлением лития при 800<sup>0</sup>С и давлении воды 1000 бар. Литий вводился в систему вместо эквивалентного атомного количества натрия в соотношении Na/Li=2:1 и 1:1. Соотношение F/O в исходной навеске без учета воды равно 1. Новые серии опытов захватывают значительно более широкий, чем ранее, интервал соотношений кремния, алюминия и щелочных металлов. Новые экспериментальные данные позволяют сопоставить полученные фазовые отношения в системе с природными высоко фтористыми системами, в частности, криолит или топаз содержащими гранитами.

Показано, что введение лития в систему коренным образом влияет на фазовые соотношения в продуктах экспериментов. Литий является важным элементом гранитов, сиенитов и нефелиновых сиенитов. В некоторых породах, в частности, в редкометальных литий-фтористых гранитах и щелочных гранитах, а также в пегматитах литий приобретает значение породообразующего элемента, входя в состав литиевых слюд, фторидов щелочей, сподумена. Литий называют рудогенным элементом, поскольку с вышеназванными породами связаны различные типы комплексных месторождений [3]. Литиевая минерализация имеет большое значение в природных гранитных системах, обогащенных фтором, в связи с процессами образования пегматитов, альбититов и грейзенов. Между содержаниями лития и фтора в магматических породах и их минералах наблюдается прямая корреляция.

Опыты проводили в платиновых ампулах закалочным методом на гидротермальной установке высокого давления с внешним нагревом и холодным затвором. Температура опытов 800<sup>0</sup>С, давление – 1 килобар. Точность поддержания давления составляла ±30 бар, температуры – ±5<sup>0</sup>. Продолжительность экспериментов от 3 до 7 суток. Исходные вещества для опытов с использованием реактивов Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, AlF<sub>3</sub>, NaF, LiF, SiO<sub>2</sub>, . Масса твердой навески составляла 60-100 мг. Количество воды составляло 7% от массы навески. На основе известных литературных данных считали, что выше 4% система насыщена водой.

Содержания главных компонентов и фтора в фазах определяли с помощью микрозондового 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. Флюидную фазу не исследовали.

Анализы лития были выполнены во ВСЕГЕИ при помощи измерительного комплекса, который состоит из ICP (индуктивно-связанная плазма) масс-спектрометра Element-2, оснащенного источником ионов с индуктивно-связанной плазмой и системы лазерного пробоотбора DUV193, оснащенной ультрафиолетовым лазером COMrex-104 (длина волны 193 нм). Шайба помещалась в абляционную ячейку системы лазерного пробоотбора измерительного комплекса. Выбор точки анализа и позиционирование пробы выполнялись при помощи программного обеспечения системы лазерной абляции, с визуальным увеличением отображения поверхности шайбы на экране компьютера. Диаметр пучка лазера составлял от 10 до 250 мкм, частота следования импульсов – от 2 до 20 герц. Максимальная глубина образующегося при анализе кратера обычно сопоставима с диаметром пучка. В качестве «внешнего» стандарта использовалось эталонное стекло NIST-611 с концентрациями элементов ~ 450 ppm. В качестве внутреннего стандарта использовались Al и в ряде случаев Si, содержащиеся в фазах изучаемых образцов. При таком подходе относительная чувствительность (от Li до U) получается из измерения эталонного стекла NIST, а абсолютная - из сопоставления масс-спектрометрического сигнала

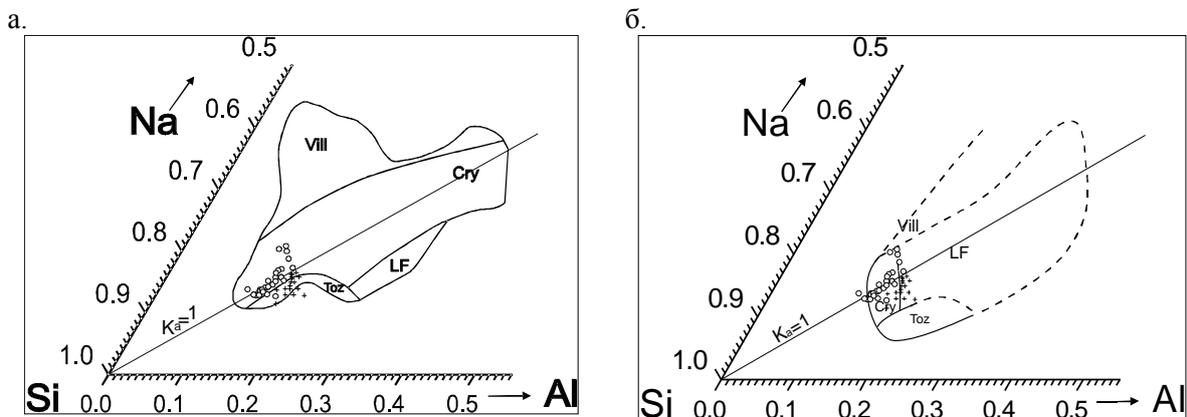
внутреннего стандарта с данными его концентрации, полученными независимо. В целом для большинства точек анализа получен достаточно корректный результат.

Литий содержится в трех главных фазах рассматриваемой системы: алюмосиликатном (L) и алюмофторидном (LF) расплавах и в криолите. В некоторых опытах наблюдались еще две закалочные Li-содержащие фазы - LiF и криолитионит. Установлено, что в присутствии лития поле существования алюмосиликатного расплава L, сохраняется примерно в прежних границах [2] и с теми же оксидными фазами (Qtz, Toz и др.), за исключением содалита. Значительно изменяются при введении лития фазовые отношения в системе с участием фторидных фаз. В области составов с высокой агпаитностью и низкой кремнекислотностью виллиомит остается устойчивой фазой, равновесной с алюмосиликатным расплавом. В присутствии лития топаз находится в равновесии с кварцнормативными плюмазитовыми расплавами.

По сравнению с ранее изученными фазовыми отношениями обнаружено существенное расширение изученной области состава алюмосиликатного расплава в равновесии с щелочным алюмофторидным (области жидкостной несмесимости) в сторону нефелиннормативных, а также существенно более агпаитовых и плюмазитовых составов (рис. 1а, б). Состав солевого расплава LF по отношению Al/Na колеблется примерно от 10/90 до 50/50. Составы LF с высокими содержаниями алюминия расширяют намеченную ранее область щелочноалюмофторидного расплава в безлитиевой части системы. Область несмесимости расширяется за счет сокращения поля устойчивости криолита. Криолит остается в равновесии с наиболее кремнекислыми кварцнормативными стеклами. Его поле устойчивости при введении лития значительно сужается. Согласно данным рентгенофазового анализа одной из главных фторидных закалочных фаз, образующихся из солевого расплава, является криолитионит. Влияние лития на растворимость фтора в алюмосиликатном расплаве отмечено не было.

Качественно как литиевая, так и безлитиевая часть системы удовлетворяет природным данным: поле устойчивости топаза находится в плюмазитовой области системы, составы криолит содержащих гранитов ложатся в оконтуренное поле стабильности криолита, виллиомит сосуществует в равновесии с агпаитовыми алюмосиликатными расплавами. При этом, несмотря на значительное сужение поля устойчивости криолита в литий содержащей области системы, валовые составы криолит содержащих гранитов [2,4,5,6,7] соответствуют экспериментально полученным данным.

При сопоставлении экспериментальных расплавов с составами топазсодержащих пород (литий-фтористых гранитов Этыки, Орловки, Салминского плутона, онгонитов)[2, 4] оказалось, что последние лучше соответствуют границам поля топаза в безлитиевой системе. По экспериментальным данным в литиевой системе поле расплава, равновесного с топазом, находится дальше от линии, отвечающей коэффициенту агпаитности, равному единице, по сравнению с его положением в безлитиевой части системы. Этот результат требует объяснения и дальнейшего изучения фазовых отношений в области существования расплава с топазом и уточнения положения границ ответствующих полей.



**Рис.1.** Проекция Si-Al-Na на основание призмы Si-Al-Na-F составов алюмосиликатного расплава, равновесного с фторидными фазами: Vill-виллиомитом, Cry-криолитом, Toz-топазом, LF-алюмофторидным расплавом. а) в безлитиевой части системы (по данным[2]), б) в литий содержащей части системы. Точками обозначены составы криолит содержащих гранитов из разных источников [2,4,5,6,7], крестиками – составы Li-F гранитов из разных источников [2,4].

На данном этапе работ сделан шаг в сторону объяснения относительно низкого распространения криолита в природе. На предыдущем этапе, в ходе изучения безлитиевой части системы, криолит занимал обширное поле стабильности и находился в равновесии с алюмосиликатными расплавами, соответствующими по составу большому количеству безкальциевых кислых и щелочных пород. А поле стабильности топаза было в несколько раз меньше. Это находится в противоречии с распространенностью магматического криолита и топаза в природе. В литий-содержащей части системы криолит стабилен в небольшой области составов равновесных алюмосиликатных расплавов, существующих только в кварц-нормативной области. Полученные разногласия экспериментов с составами топаз-содержащих гранитов требуют дальнейшего изучения и, возможно, корректировки составов экспериментальной навески.

Судьба фазы солевого расплава LF, занимающей в литий-содержащей части системы самое обширное поле стабильности, при понижении температуры и дальнейшей эволюции магматического расплава пока до конца не ясна. Возможность ее существования в естественной среде однозначно подтверждается изучением флюидных и расплавных включений в минералах [8]. Трудности обнаружения в природе связаны с ее небольшим количеством и с возможной большой подвижностью алюмофторидного расплава. На данный момент самой правдоподобной представляется версия о дальнейшей эволюции этого расплава к концентрированному водному флюиду и возможном его участии в метасоматических процессах переработки магматических массивов и вмещающих пород.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 07-05-00081*

## Литература

1. Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Берман И.Б., Попенко Д.П. Концентрирование лития алюмофторидным расплавом в гранитной системе с фтором // Докл. РАН. 1993. Т.331. № 1. С.87-90.
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. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. Справочник. Т.1 // М.: Экология. 1994. 305с.
4. 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.
5. Солодов Н.А., Усова Т.Ю., Осокин Е.Д. и др. Нетрадиционные типы редкометального минерального сырья // М. Недра. 1991. 247.
6. Bailey J.C. Geology and geochemistry of the Ivigtut granite // Bul. Geol. Soc. Denmark. 1980. V.22. P. 1-45.
7. 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.
8. Наумов В.Б. и др. Кристаллизация топаза, альбита, полевых шпатов, слюды и колумбита из онгонитового расплава // Геохимия. 1990. № 8. С.1200-1204.

---

*Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(27) 2009*

*Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2009 года (ЕСЭМПГ-2009)*

*URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2009/informbul-1\\_2009/magm-1.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/magm-1.pdf)*

*Опубликовано 1 сентября 2009 г.*

© *Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2009*

*При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна*