

**РАСТВОРИМОСТЬ ФТОРА В МОДЕЛЬНЫХ ГРАНИТНОМ
И НЕФЕЛИН-СИЕНИТОВЫХ РАСПЛАВАХ (T=750-800°C, 1 кбар)****Зубков Е.С. Граменицкий Е.Н.** (геол. ф-т МГУ)
eszubkov@gmail.com; факс: (495) 932-38-39; тел.: (495) 939-20-40

Ключевые слова: *фазовые отношения, растворимость фтора, альбит, криолит*

Предпосылками исследования являются факты существования в природе насыщенных фтором кварц- и нефелиннормативных расплавов (или магм), о чем свидетельствует образование в соответствующих породах таких фторидов как криолит, эльпасолит, виллиомит и др. в виде аксессуарных минералов и кристаллических включений, а также данные о содержания фтора в составе расплавных включений в кварце и топазе гранитов и их пегматитов в количествах до 8,9% масс [1].

В ходе экспериментов изучали растворимость фтора в алюмосиликатном расплаве, а также фазовые отношения в системе Si-Al-Na-O-F при температурах 750 и 800°C и давлении воды 1 кбар. Большая часть опытов проводилась на установке высокого давления с внешним нагревом и холодным затвором УВД-10000 геологического факультета МГУ. Часть опытов была проведена на установке высокого давления с быстрой закалкой в ИЭМ РАН, обеспечивающей охлаждение ампул с образцами до субсолидусных температур в течение первых секунд. Продолжительность опытов составляла около 7 суток (160-170 часов). Точность регулировки давления составляла ± 50 бар, температуры $\pm 5^\circ\text{C}$. Исходные составы готовили из высушенных стехиометрических гелей и помещали в платиновые ампулы, затем в опыты вводили 7% масс воды, и ампулы герметично заваривались. Литературные данные по растворимости воды [2], [3] синтетических силикатных расплавах с фтором носят зачастую оценочный характер и находится на уровне 4-6% масс, увеличиваясь в областях стабильности топаза и содалита до 12% масс. Учитывая, что значительную часть продуктов наших опытов занимают силикатные, не содержащие воду фазы, а также тот факт, что извлекаемые из ампул образцы зачастую были влажными, мы считаем, что наша система насыщена по воде.

Полученные в ходе экспериментов образцы делили на 2 части. Первая помещалась в шашки из эпоксидной смолы и анализировалась на приборах CAMSCAN MV 2300 в ИЭМ РАН и приборе на базе растрового электронного микроскопа «Jeol ISM-6480LV» энергодисперсионной приставкой «INCA-Energy 350» на кафедре петрологии МГУ. Вторая часть растиралась в порошок в яшмовой ступке в атмосфере спирта и направлялась на рентгенофазовый анализ на приборы типа ДРОН на кафедре кристаллографии МГУ и в ИЭМ РАН.

В лаборатории локальных методов анализа вещества на кафедре петрологии МГУ нами совместно с В.О. Япаскуртом были проведены методические работы по оптимизации профилей анализируемых элементов. Для минимизации статистических погрешностей осуществлялась калибровка с использованием эталонов природных силикатов и фторидов - хиолита ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{Si}_{14}$), криолита (Na_3AlF_6), криолитионита ($\text{Na}_3\text{Al}_2\text{Li}_3\text{F}_{12}$), MgF_2 , полевых шпатов. При измерениях по полученной программе абсолютная погрешность при измерении фтора составила $\pm 1\%$ отн, относительная $\pm 1,5\%$.

Полученные данные представлены на рис. 1, представляющим собой изотермическое сечение системы в координатах Si/(Si+Al+Na) – lg(Na/Al) для T=750°C. Отчетливо видна главная закономерность – увеличение растворимости фтора со значения 1% масс в кварц-нормативной области до 30% масс в равновесии с фтор-содалитом при понижении общей кремнекислотности системы. Содержания фтор и кремния, таким образом, имеют обратную корреляцию. Общая картина достаточно равномерного увеличения растворимости осложняется локальным максимумом в области состава альбита (10% масс F в расплаве).

Сравнение полученных данных с предшественниками [4] показывает значительное уменьшение поля расплава при понижении температуры с 800 до 750°C (рис. 2). Незначительное увеличение поля расплава, отстроенного по изотерме 750°C по сравнению с 800°C в областях равновесия с кварцем и фтор-содалитом связано с недостаточно точной рисовкой границы в высокотемпературной области из-за отсутствия опытов в этих областях. Растворимость фтора при

обеих температурах возрастает с понижением кремнекислотности расплава, однако картина распределения локальных максимумов меняется. При 800°C локальных максимумов растворимости становится 3. Два из них привязаны к областям кварц-альбитовой и альбит-нефелиновой эвтектик, а третий связан, по всей видимости, со сменой ликвидусной фазы, свидетельствующей о насыщении расплава по фтору, с криолита на виллиомит, и соответствующей этому структурной перестройке расплава. Последний максимум наверняка присутствует и при T=750°C, что должны будут подтвердить готовящиеся опыты.

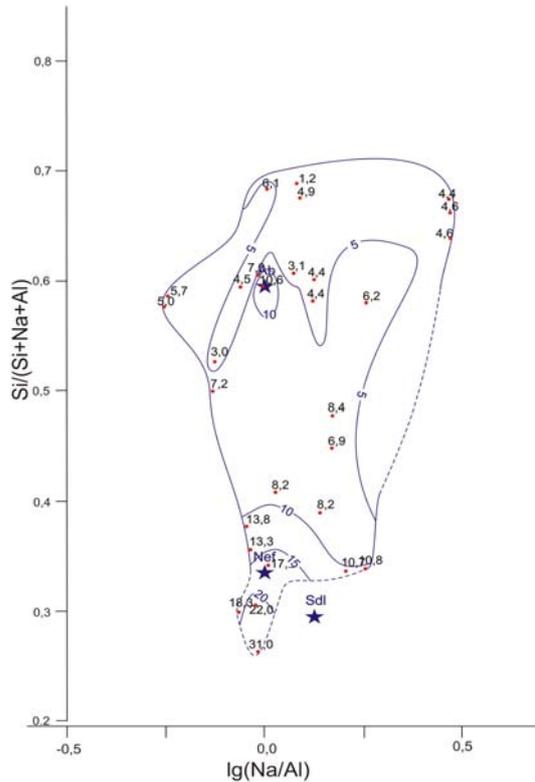


Рис.1. Граница устойчивости насыщенного фтором алюмосиликатного расплава при T= 750°C. Цифры - растворимость фтора в алюмосиликатном расплаве

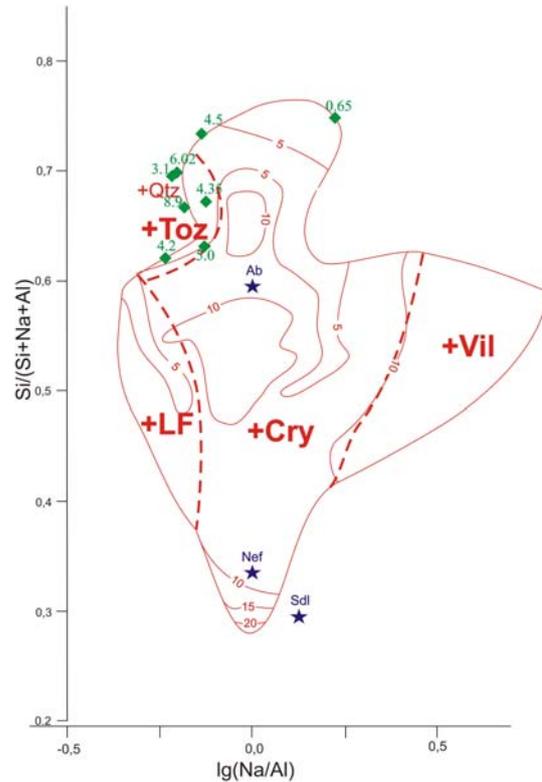


Рис.2. Граница устойчивости насыщенного фтором алюмосиликатного расплава при T= 800°C. Ромбы – состав стекол расплавных включений. Цифры - растворимость фтора в алюмосиликатном расплаве.

В насыщенной фтором системе нестабилен альбит, что подтверждается существованием стекла альбитового состава, содержащего фтор в количестве 10% масс, а также отсутствием его пиков на рентгенофазовых диаграммах. Нами была поставлена серия опытов, показавшая, что альбит устойчив в равновесии со стеклом и кварцем при содержании фтора в стекле до 2,5% масс и в системе до 2% масс (рис. 3). Следует отметить, что в калийсодержащей части системы полевой шпат равновесен в условиях опыта с насыщенным фтором алюмосиликатным расплавом.

Полученные закономерности опровергают термодинамические расчеты [5], из которых следует увеличение величины растворимости фтора с ростом кремнекислотности системы. Для кварц-нормативной области экспериментальные данные хорошо согласуются с результатами изучения расплавных включений, как по главным петрогенным компонентам, так и по величине растворимости фтора в расплаве (рис. 2). Область составов расплавных включений в кварце и топазе совпадают с полями кристаллизации этих минералов, полученными экспериментально. По мере котектической кристаллизации кварца и альбита содержание фтора в системе растет, однако при 750°C еще не достигает предела насыщения. Насыщение системы по фтору происходит при более низких, близь эвтектических, температурах, из расплава одновременно кристаллизуются кварц, альбит и криолит. Эта схема объясняет наличие аксессуарного криолита в гранитах. Данные изучения расплавных включений в нефелин-нормативной области на нынешний момент отсутствуют, равно как и свидетельства существования в ней насыщенного фтором расплава, за исключением агпаитовой области.

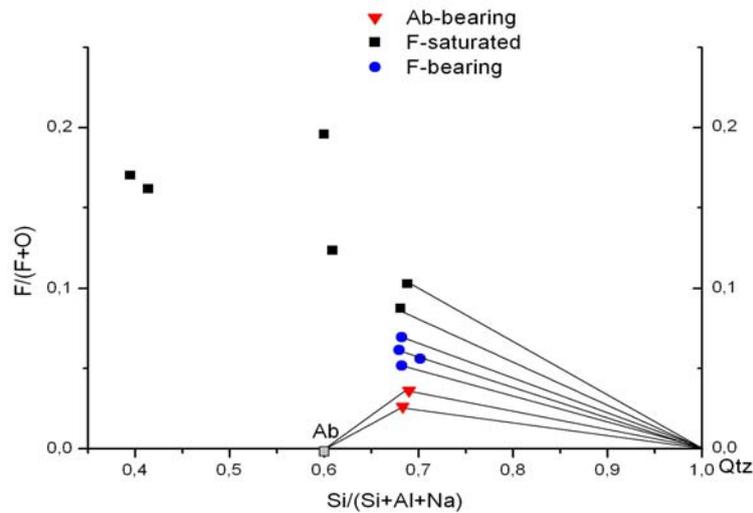


Рис.3 Стабильность альбита в равновесии с недосыщенным фтором расплавом

Литература

1. Thomas R, Klemm W. Microthermometric Study of Silicate Melt Inclusions in Variscan Granites from SE Germany: Volatile Contents and Entrapment Conditions // *Journal of Petrology*. 1997. V.38. No 12. P. 1753-1765.
2. Dolejs D, Baker Ron D. Liquidus Equilibria in the System $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-F_2O_{.1}-H_2O$ to 100 MPa: II. Differentiation Path of Fluorosilicic Magmas in Hydrous System // *Journal of Petrology*. 2007. V.48. No 14. P. 807-828.
3. Johannes W., Holtz F. Petrogenesis and experimental petrology of granitic rocks. Berlin – Heidelberg // Springer-Verlag. 1996. 335 p.
4. 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 стр.
5. Dolejs D, Baker Ron D. Thermodynamic analysis of the system $Na_2O-K_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2-F_2O_{.1}-H_2O$: Stability of fluorine-bearing minerals in felsic igneous suites // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2004. V.146. P. 762-778.

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-14.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