

## Сопоставление составов насыщенных фтором экспериментальных расплавов и криолитсодержащих гранитов

Т. И. Щекина<sup>1</sup>, Е. Н. Граменицкий<sup>1</sup>, Я. О. Алферьева, Е. С. Зубков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им М.В.Ломоносова, геологический факультет

<sup>2</sup>Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

[t-shchekina@mail.ru](mailto:t-shchekina@mail.ru), fax: 8 (495) 932 8889, phone: 8 (495) 939 2040

*Ключевые слова:* криолит-содержащие граниты, насыщенные фтором расплавы, алюмосиликатные и алюмофторидные расплавы, магматический криолит.

**Ссылка:** Щекина, Т.И., Е. Н. Граменицкий, Я. О. Алферьева, Е. С. Зубков (2011), Сопоставление составов насыщенных фтором экспериментальных расплавов и криолитсодержащих гранитов, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6103, doi:10.2205/2011NZ000233.

Вопрос генезиса криолитсодержащих гранитов и связанных с ними месторождений криолита ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) до настоящего времени является дискуссионным. С одной стороны существуют несомненные доказательства магматической кристаллизации криолита, с другой – гидротермально-метасоматической. При рассмотрении магматической гипотезы мы опирались на данные экспериментов, проведенных в гранитной системе, насыщенной водным флюидом и фтором, в интервале температур от 650 до 800°C и  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000$  бар. Было показано [Граменицкий и др., 2005], что на фазовой диаграмме поле равновесия криолита с алюмосиликатным расплавом, распространяется от кварц-нормативной до нефелин-нормативной области. В плюмазитовой части системы оно ограничено равновесиями с топазом, корундом и алюмофторидным расплавом по составу, близкому к хиолиту  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{O}_{14}$ , а в агпайтовой части системы – равновесием с виллиомитом. Химический состав всех фаз, полученных в эксперименте, изучали с помощью электронно-зондового энергодисперсионного микроанализатора на базе растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV (спектрометр INCA-Energy 350) кафедры петрологии МГУ.

Большая часть рудопроявлений криолита непосредственно связана с интрузивными породами щелочно-гранитного ряда, относимыми к А-типу. Криолитсодержащие граниты образуют небольшие интрузивные массивы штокообразной формы площадью от нескольких сот метров до 2–3 километров. Они локализируются в разрывах фундамента платформ, в составе древних комплексов гранитов рапакиви или в срединных массивах областей с завершённой складчатостью, встречаются в пределах вулканоплутонических комплексов, в пегматитах и среди метаморфических пород. Эти граниты имеют различный возраст от докембрия до мезозоя. В работе рассмотрены те рудопроявления, в которых криолит кристаллизуется из магматического расплава как акцессорный или второстепенный породообразующий минерал, а также образует практически мономинеральные линзовидные и жильные тела. Среди магматогенных проявлений криолита наиболее широко известны крупные месторождения: Ивигтут в Ю. Гренландии, Питинга в Бразилии, плато Джос в С.Нигерии, Улуг-Танзек в Туве, Зашихинское в Вост. Саяне, Утуликское в Ю-З Прибайкалье, район Хамар-Дабана. На классификационной диаграмме  $\text{SiO}_2$ –( $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ) большинство валовых составов криолитсодержащих пород принадлежат к умеренно- и высоко-кремнекислым, редко к ультракислым гранитам, укладывающимся в интервал по  $\text{SiO}_2$  от 66 до 78 мас.%. По сумме щелочей  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  от 8 до 13 мас.% они относятся к умеренно щелочному или щелочному ряду. Большинство составов пород Бразилии, Ивигтута и Улуг-Танзека, а также частично Пержанских, Нигерийских находятся в поле умеренно-щелочных гранитов. Большая часть гранитов Нигерии, Зашихинского месторождения, частично Бразилии относятся к щелочному ряду. Лишь граниты и онгониты Уругдей-Утуликского пояса, где криолит сосуществует с топазом, относятся к нормально-щелочному ряду. По коэффициенту агпайтности граниты разных объектов различаются более отчетливо. Большинство гранитов Бразилии, Нигерии и Зашихинского месторождения являются агпайтовыми. Граниты Ивигтута имеют коэффициенты агпайтности, близкие к единице или чуть меньше нее, составы гранитов Улуг-Танзека незначительно отклоняются от  $\text{Кагп.}=1$  в обе стороны. К плюмазитовому ряду составов относятся Пержанские, часть Бразильских гранитов, а также граниты Хамар-Дабана, в которых криолит сосуществует с топазом. По соотношению  $\text{Na/K}$  (ат.%) во всех криолитсодержащих

## ЩЕКИНА И ДР.: КРИОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ ГРАНИТЫ

гранитах наблюдается превышение натрия над калием в 1.5–2 раза. Минералогически агпаитовый характер гранитов выражается также в появлении темноцветных минералов, представленных щелочными пироксенами и амфиболами (эгирином, рибекитом, арфведсонитом). Слюды нередко представлены литиевыми разновидностями – полилитионитом, лепидолитом и др. Отмеченные петрохимические особенности показывают, что кристаллизации криолита происходила из гранитных расплавов в широкой области составов по кремнезему и соотношению алюминия и щелочных компонентов. Необходимым условием образования криолита в породах является их высокая щелочность более 8 мас.% и высокие содержания фтора, обуславливающие возможность образования криолита – как фазы, насыщенной фтором. При этом коэффициент агпаитности породы может быть как больше, так и меньше единицы.

Сопоставление составов криолитсодержащих гранитов и стекол фторсодержащей гранитной системы с содержанием  $\text{SiO}_2$  от 63 до 83 мас.% показало, что большая часть составов стекол, равновесных с Na- и K-Na- криолитоподобными фазами, на диаграмме в координатах  $\text{SiO}_2 - (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$  попадают в те же области щелочных и умеренно-щелочных гранитов, что и составы криолитсодержащих пород. Наиболее близко соответствуют породам с криолитом составы экспериментальных стекол с содержанием щелочей от 8 до 12 %, которые равновесны с криолитом, кварцем в Na и K-Na частях системы при 650–800°C или алюмофторидным расплавом в Li-K-Na части системы при 800°C. Часть точек выходит за пределы природных составов гранитов. По коэффициентам агпаитности в интервале от 0.8 до 1.3 стекла близки к реальным криолитсодержащим гранитам как агпаитового, так и плюмазитового типа. Сопоставление составов криолитсодержащих гранитов и стекол фторсодержащей гранитной системы с содержанием  $\text{SiO}_2$  от 63 до 83 мас.% показало, что большая часть составов стекол, равновесных с Na- и K-Na- криолитоподобными фазами, на диаграмме в координатах  $\text{SiO}_2 - (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$  попадают в те же области щелочных и умеренно-щелочных гранитов, что и составы криолитсодержащих пород. Наиболее близко соответствуют породам с криолитом составы экспериментальных стекол с содержанием щелочей от 8 до 12 %, которые равновесны с криолитом, кварцем в Na и K-Na частях системы при 650–800°C или алюмофторидным расплавом в Li-K-Na части системы при 800°C. По коэффициентам агпаитности в интервале от 0.8 до 1.3 стекла близки к реальным криолитсодержащим гранитам как агпаитового, так и плюмазитового типа.

Результаты экспериментов в системе Si-Al-Na-K-Li-O-H-F показали, что криолит при температурах от 650 до 800°C,  $P_{\text{P}_2\text{O}} = 1000$  бар кристаллизуется как ликвидусная фаза в значительно более широком интервале составов алюмосиликатного расплава по сравнению с составами криолитсодержащих гранитов. Этот факт говорит о том, что в природе реализуются лишь ограниченные из возможных равновесий расплав+криолит, выявленных нами в эксперименте. На экспериментальной диаграмме, представляющей проекцию областей устойчивости фаз в изучаемой системе на треугольник Si-Al-Na, точки составов криолитсодержащих гранитов попадают в соответствующие поля равновесия алюмосиликатного расплава с криолитом, кварцем и криолитом, криолитом и фторидным расплавом. Они группируются, главным образом, вдоль линии, отвечающей коэффициенту агпаитности, равному единице между точками температурного минимума системы Q-Ab-Ort при 730° C, 1 кбар  $\text{H}_2\text{O}$  и эвтектики Q-Ab-Ort с 4 вес.% F, 1 кбар  $\text{H}_2\text{O}$  при 630°C [Manning, 1981].

Проведенное выше сравнение экспериментальных и природных данных относится, главным образом, к равновесиям расплава с криолитом в экспериментах и к гранитам с вкрапленным криолитом, кристаллизовавшимся из насыщенных фтором алюмосиликатных расплавов. В то же время особенно важным результатом экспериментов является обнаружение щелочного алюмофторидного солевого расплава, по составу близкого к криолиту, возникающего в результате несмесимости силикатного и солевого расплавов в насыщенной фтором системе. Значительно более широкое поле несмесимости обнаружено в изучаемой системе при замене части натрия и калия литием при содержании Li от 0.5 до 25 мас.%. Солевой расплав равновесен с алюмосиликатным, а также с кварцем и полевыми шпатами вплоть до 650°C, а вероятно, и более низких температур. По нашему убеждению подобный солевой расплав являлся средой, из которого кристаллизовались гнезда, линзы, жилы и крупные тела криолита в природных условиях. Они обычно имеют четкие фазовые границы с вмещающими или сопутствующими им телами щелочных гранитов и пегматитов. Примерами таких крупных образований криолита могут служить месторождения, связанные с гранитами, – Ивигтут, Улуг-Танзек, Зашихинское; с пегматитами – Запот (Невада, США), Ильменские горы, Морфилд (Вирджиния, США, Сангилен (Ю-В Тува), Сент-Питерс-Дом (Колорадо, США). Как правило, криолитовые тела в пегматитах сопровождаются литиевыми минералами

## ЩЕКИНА И ДР.: КРИОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ ГРАНИТЫ

(слюдами, криолитионитом, симмонситом), что говорит о высокой концентрации лития в природных средах наряду с фтором. Согласно нашим экспериментальным данным алюмофторидный солевой расплав, особенно, если он содержит Li, обладает способностью к концентрированию рудных элементов, таких как Li, W, Nb, Hf, Sc, U, Th, REE. Именно этот набор редких элементов является характерным для рассматриваемых объектов щелочно-гранитной формации.

### **Литература**

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

Manning, D. (1981), 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, pp. 206–215.