

Условия кристаллизации топаза, криолита и виллиомита в системе $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Li}_2\text{O-H}_2\text{O-F}$ и в природе

Т. И. Щекина, Я. О. Алферьева, Е. Н. Граменицкий

Московский государственный университет им М.В.Ломоносова, геологический факультет,
Москва

t-shchekina@mail.ru

Показано соответствие составов пород, содержащих высокофтористые минералы, с составами расплавов на экспериментальной фазовой диаграмме гранитной и нефелин-сиенитовой системы при 650–800°C и давлении 1 кбар. Доказана магматическая природа акцессорных криолита, топаза и виллиомита и кристаллизация из солевого расплава крупных тел криолита.

Ключевые слова: криолит-, топазсодержащие граниты, виллиомитсодержащие породы, насыщенные фтором расплавы, алюмосиликатные и алюмофторидные расплавы, жидкостная несмесимость, валовые составы пород.

Ссылка: Щекина, Т. И., Я.О. Алферьева, Е. Н. Граменицкий (2012), Условия кристаллизации топаза, криолита и виллиомита в системе $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Li}_2\text{O-H}_2\text{O-F}$ и в природе, *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG.

При дифференциации магматических расплавов в них происходит последовательное возрастание содержаний летучих компонентов, в том числе воды и фтора. При достижении предела растворимости фторсодержащих фаз они кристаллизуются из магматического расплава в виде акцессорных, иногда второстепенных порообразующих минералов. В изученной нами системе ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Li}_2\text{O-H}_2\text{O-F}$) при температурах от 650 до 800° и давлении 1000 бар этими высокофтористыми фазами являются криолит Na_3AlF_6 , эльпасолит NaK_2AlF_6 , виллиомит NaF , топаз $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F,OH})_2$ [Граменицкий и др., 2005].

Помимо минералов подобной фазой может быть фторидный расплав, равновесный с алюмосиликатным, поле устойчивости которого существенно расширяется в системе с Li [Алферьева и др., 2011]. В системе каждый силикатный расплав имеет фиксированное содержание фтора, что позволяет говорить о растворимости фтора в нем. Показано, что как в экспериментальных стеклах, так и валовых составах пород, содержащих высокофтористые минералы, наблюдается тенденция к уменьшению концентраций фтора при увеличении содержаний SiO_2 .

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.

Большинство валовых составов криолитсодержащих пород принадлежат к нормально- и умеренно-щелочному или щелочному ряду, т.е. к группе субщелочных, двуполевошпатовых и щелочных лейкогранитов, соответственно. Большая часть их принадлежит к агпаитовому, меньшая – к плюмазитовому ряду. Сумма щелочей $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ в них варьирует от 8 до 13 мас.%, соотношение Na/K (ат.%) всегда в пользу натрия и обычно равно 1.5–2. Топазсодержащие граниты являются кислыми плутоническими породами умеренно-щелочного, или субщелочного ряда, относятся к виду микроклин-альбитовых гранитов. Все топазсодержащие (Li-F) граниты и их субвулканические аналоги – онгониты и эльваны относятся к плюмазитовому ряду составов пород с коэффициентом агпаитности от 0,65 до 0,98.

Виллиомитсодержащие породы являются представителями калиево-натриевых щелочных средних пород - нефелиновых и фельдшпатоидных сиенитов. Виллиомит встречается только в агпаитовых нефелиновых сиенитах и их пегматитах. Обычно в породах с виллиомитом содержания SiO_2 варьируют от 51 до 58 %, суммы щелочей ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) от 14 до 21%.

В общих чертах экспериментальные данные в системе Si-Al-Na-O-F при 800°C и 1 кбар находят подтверждения в петрохимических особенностях пород: а) топаз-, криолит- и виллиомит-содержащие породы образуют обособленные поля фигуративных точек составов;

ЩЕКИНА И ДР.: УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТОПАЗА

б) поля располагаются в этом порядке по мере возрастания агпаитности; в) поля пород с топазом и виллиомитом не соприкасаются, парагенезис этих минералов запрещен. Валовые составы криолит- и топазосодержащих пород соответствуют вполне определенным составам расплавов, равновесных с этими минералами, на экспериментальной диаграмме.

С другой стороны, имеются некоторые противоречия, поскольку экспериментальные данные относятся к фазовым отношениям в системе упрощенного состава, к тому же привязанным к определенным условиям. Так, большинство фигуративных точек составов виллиомитсодержащих пород и включений в них попадает в агпаитовую часть поля равновесия криолит+расплав, вытянутую вдоль линии совместной кристаллизации криолита и виллиомита, а не в поле расплавов, равновесных с виллиомитом. Поле криолит+расплав на экспериментальной диаграмме распространяется в нефелин нормативную область и значительно шире реального поля криолитсодержащих пород.

При замене в системе Na на Li поле криолита замещается в нефелин нормативной области полем равновесия алюмосиликатного и фторидного расплава (жидкостной несмесимости). Подтверждение этих соотношений пока не выявлены в природе. Не реализуется и равновесие криолит-виллиомит на границе соответствующих полей, которое хорошо отбивается в опытах в системе без Li. Не исключено, что на изменение фазовых отношений, кроме лития, влияют и другие компоненты. Смещение границы полей криолита и виллиомита в менее агпаитовую область согласно схематической реакции: криолит + агпаитовый расплав → виллиомит + глиноземистый расплав, - может быть связано с наличием в системе какого-то компонента, входящего в состав виллиомита и расширяющего поле его устойчивости, либо с изменением температуры (например, ее снижением) или давления. Проверка этих предположений требует дополнительных экспериментов.

Экспериментальные данные показывают наличие в модельной системе, в ее высокоглиноземистой части, области несмесимости алюмосиликатного расплава с фторидной жидкостью, причем солидус последней относится к значительно более низким температурам, чем алюмосиликатного расплава. В системе поле соответствует очень редким в природе корундовым нефелиновым сиенитам, да еще и богатым фтором. Как уже указывалось, поле жидкостной несмесимости значительно расширяется при замене натрия (и калия) на литий. Достаточно 1% Li в системе, чтобы кристаллизация криолита сменилась отщеплением фторидной жидкости в поле, перекрывающем составы большинства природных гранитов и сиенитов. Оно прослежено вплоть до 650°C. Жидкостная несмесимость проявляется в образовании крупных обособлений (солевых глобул) в силикатном расплаве. Проявления процесса несмесимости встречаются и в природе.

К ним относятся выделения криолита в виде крупных, почти мономинеральных тел, встречающихся в ряде криолитоносных гранитов. Именно они составляет промышленную ценность. Примером подобных образований являются месторождения Ивигтут в Гренландии, Питинга в Бразилии, Улуг-Танзек и Зашихинское в Восточной Сибири. Без сомнения, в этих месторождениях происходила кристаллизация криолита из расплава (или высококонцентрированного рассола). Подобные образования встречены в щелочных породах. В Хибинском массиве обнаружены сиенитовые пегматиты с виллиомитовым ядром, составляющим до 30% от объема пегматита. В том же комплексе, пегматитовом горизонте, обнаружены шпировидные обособления виллиомита – крупные блоки в ассоциации с натролитом, содалитом и гакманитом. По-видимому, в их образовании большую роль играли процессы расслоения магматических расплавов на жидкости существенно силикатного и существенно солевого составов.

Таким образом, путем сопоставления петрологических и экспериментальных данных доказана магматическая природа аксессуарных топаза, криолита и виллиомита в гранитах и нефелиновых сиенитах. Показано, что крупные рудные тела криолита и виллиомита, связанные с гранитами и пегматитами, могут образоваться из фторидного солевого расплава, образующегося в результате жидкостной несмесимости с силикатным расплавом, при насыщении его фтором.

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.

ЩЕКИНА И ДР.: УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТОПАЗА

Алферьева, Я. О., Е. Н. Граменицкий, Т. И. Щекина (2011). Экспериментальное изучение фазовых отношений в литийсодержащей богатой фтором гаплогранитной и нефелинсиенитовой системе, *Геохимия*, № 7, с. 713–728.