МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Национальный исследовательский
Томский государственный университет

Лаборатория геохронологии и геодинамики
Томский государственный университет

ПЕТРОЛОГИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ И МЕТАМОРФИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

ВЫПУСК 11

Материалы XI Всероссийской петрографической конференции с международным участием

28 ноября – 2 декабря 2022 г.

Томск 2022

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Национальный исследовательский
Томский государственный университет

Лаборатория геохронологии и геодинамики
Томский государственный университет

ПЕТРОЛОГИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ И МЕТАМОРФИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

ВЫПУСК 11

Материалы XI Всероссийской
петрографической конференции
с международным участием

28 ноября – 2 декабря 2022 г.

Томск 2022

УДК 551.24
ББК 26.303

Петрология магматических и метаморфических комплексов. Вып. 11. Материалы XI Всероссийской петрографической конференции с международным участием. – Томск:
Верстка и печать: ООО "КОМПАНИЯ МИЛОН". 2022 - 200 стр., тираж 30 шт.

В сборнике представлены материалы 11-й научной конференции по проблемам генезиса, моделирования условий формирования, структурной организации и минерагении магматических и метаморфических комплексов. Рассмотрены вопросы их геохронологической корреляции и формационной типизации, современных методов изучения вещества.

Для специалистов в области петрографии, геологической съемки и прогноза месторождений полезных ископаемых.

Редакционная коллегия: Эрнст Р.Э., Кузьмин М.И., Врублевский В.В., Гуттиерез-Алонсо Г., Крук Н.Н., Цыганков А.А., Тишин П.А., Гертнер И.Ф.,. Краснова Т.С., Вологдина И.В., Чернышов А.И.
Технические редакторы – Гертнер И.Ф., Крылова В.А.

Оригинал-макет – Ю. Алмаева
Томский государственный университет. Геолого-географический факультет.

Petrology of magmatic and metamorphic complexes. Issue 11. Pceeding of science meeting. – Tomsk: Layout and printing: LLC "MILON COMPANY". 2022 - 200 pages, 30 copies

The collection includes reports from the 11th science meeting according petrology of magmatic a metamorphic rocks and their metallogeny and structural construction. Questions of their correlation and formation type, modern methods of studying substances are discussed.

The book is interesting for specialists in the field of petrography and geological survey and proposal of ore deposits.

Scientific editors: R.E. Ernst, M.I. Kus'min, V.V. Vrublevskii, G. Gutierrez-Alonso, N.N. Kruk, A.A. Tsygankov, P.A. Tishin, I.F.Gertner, T.S. Krasnova, I..V. Vologdina, A.I. Chernyshov.
Tecknical editors – I.F. Gertner, V.A. Krylova.

Original design – Y. Almaeva
Tomsk State University. Geology and Geography Faculty.

ISBN 978-5-89702-415-5

ПРЕДИСЛОВИЕ

Перед читателем очередной, уже 11-й выпуск трудов Всероссийской петрографической конференции с международным участием «Петрология магматических и метаморфических комплексов», которая продолжает почти 22-летнюю традицию на геолого-географическом факультете Томского государственного университета. Как и в прошедшие годы, в материалах совещания рассматриваются вопросы петрологии, формационного анализа, геодинамики и минерагении кристаллических комплексов литосферы, а также минерагении и рудогенеза.

На этот раз конференция проводиться не только под эгидой НИ ТГУ, как одного из ведущих исследовательских университетов страны, но также при поддержке программы Приоритетные направления развития Российских университетов. В состав Программного комитета вошли специалисты с мировым именем – действительные члены Академии наук России: М.И. Кузьмин, В.В. Ревердатто, В.В. Ярмолюк, члены-кореспондеты РАН Д.П. Глакочуб и Скляров Е.В., профессор Р.Э. Эрнст (Карлетонский университет, Канада), профессор Г. Гутиеррес-Алонсо (Университет Саламанки, Испания) и другие известные ученые. Тем не менее, статус нашей конференции в рамках Всероссийской с Международным участием остается плановым. Часть докладов представлено в дистанционном формате, а большинство реальных докладчиков представлено молодыми учеными, что позволяет нам развивать будущую школу геологической науки.

В представленных материалах объединены результаты структурно-вещественного изучения магматических и метаморфических комплексов Азии, Северной Америки и планет Земной группы. В работе конференции приняли участие более 80 человек, которыми представлены в виде 50 докладов из различных геологических организаций мира. Как обычно, в регламенте конференции предусмотрено обсуждение идей и фундаментально-научных воззрений в рамках заседаний молодежной секции. Оргкомитет обращает внимание, что наряду со сборником трудов конференции, существует возможность публикации наиболее актуальных тематических сообщений в формате научного журнала «Геосферные исследования/Geosphere Research» (ISSN 2542-1379, http://journals.tsu.ru/geo/).

Мы благодарны всем участникам совещания за инициативу и активную поддержку состоявшегося форума.

Оргкомитет конференции

Acknowledgments:

Magellan SAR images obtained from https://astrogeology.usgs.gov/search/ ?pmi-target=venus based on the data from https://pdsimaging.jpl.nasa.gov/ volumes/magellan.html#mgnFMAP.

References:

1. Basilevsky A., Head J. W. Icarus, 2008. 192, 167–186.

2. Ernst R. E. et al. Icarus, 2003. 164, 282–316.

3. Basilevsky A. U.S. Geological Survey Scientific Investigations Map 3023. 2008.

4. Tandberg E. R., Bleamaster L. F. LPSC XLI, 2010. Abstract #1816.

5. Crumpler L. S., Aubele J. C. In Sigurdsson, H. (ed.), Encyclopedia of Volcanoes. 2000. Academic Press, 727–769.

6. Ernst R. E., Buchan K. L. Geological Society of America. 2001. Special Paper 352, 247–265.

7. Shimolina A.S., Ernst R.E., El Bilali H. LPSC LIII, 2022. Abstract #1153.

РОЛЬ ЛИТИЯ И ФТОРА ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ ГРАНИТОВ (ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ)

Щекина Т.И.[1], Русак А.А.[2], Алферьева Я.О.[1], Зиновьева[1], Котельников А.Р.[3], Бычков А.Ю.[1], Хвостиков В.А. [4]

1 Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

2 Институт геохимии и аналитической химии РАН им. В.И.Вернадского,

3Институт экспериментальной минералогии РАН им. Д.С.Коржинского,

4Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН

Большинство типов редкометальных гранитов и связанных с ними пегматитов характеризуется повышенной концентрацией фтора и лития по сравнению с другими типами гранитов. Фтор является одним из важнейших (после воды) компонентов газовой фазы природных гранитных расплавов, а литий, наряду с натрием и калием, – одним из главных представителей щелочных компонентов этих расплавов. Оба элемента (F и Li) образуют собственные минералы или изоморфно входят в состав силикатов, оксидов, фосфатов, карбонатов или фторидов в гранитах, пегматитах. Общепризнанным фактом считается, что литий-фтористые и щелочные редкометальные граниты образуются в результате глубокой дифференциации гранитной магмы крупных гранитных массивов, составляя лишь небольшую часть их объема. Представляемая работа основана на результатах экспериментов, полученных при изучении гранитной силикатно-солевой системы системы Si-Al-Na-K-Li-F-H-O, насыщенной водой, с предельными содержаниями фтора и концентрациями лития 1-1,5 мас.% при температурах 500-1250°C и давлении 1 кбар. Часть экспериментов была проведена при давлениях 2, 3 и 5 кбар. Система является модельной для наиболее дифференцированных гранитных расплавов, из которых в природе образуются щелочные граниты, онгониты, эльваны, криолит-содержащие и Li-F- граниты, их пегматиты и связанные со всеми этими породами редкометальные месторождения. Фтор и литий относятся к несовместимым элементами, которые накапливаются при дифференциации магматических расплавов, в ходе которой возможно также ликвационное отделение богатых фтором и литием расплавов.

THE ROLE OF LITHIUM AND FLUORINE IN THE CRYSTALLIZATION OF RARE-METAL GRANITES

(according to experimental data)

T. I. Shchekina1, A. A. Rusak2, Ya. O. Alferyeva1, N. G. Zinovieva1, A. R. Kotelnikov3, A. Yu. Bychkov1, V. A. Khvostikov4

1Lomonosov Moscow State University; 2Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, RAS; 3 Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy, RAS; 4Institute of Microelectronics Technology and Ultrahigh-Purity Materials, RAS

Most types of rare-metal granites and related pegmatites are characterized by increased concentrations of fluorine and lithium compared to other types of granites. Fluorine is one of the most important (after water) components of the gas phase of natural granite melts, and lithium, along with sodium and potassium, is one of the main representatives of the alkaline components of these melts. Both elements (F and Li) form their own minerals or are isomorphically included in a number of minerals in granites and pegmatites. The presented work is based on the results of experiments obtained in the study of a granite silicate-salt system of the Si-Al-Na-K-Li-F-H-O system saturated with water, with limiting fluorine contents and lithium concentrations of 1-1.5 wt.% at temperatures 1250-500^{0}C and pressure 1 kbar. Some of the experiments were carried out at pressures of 2, 3, and 5 kbar. The system is a model for the most differentiated granite melts, from which alkaline granites, ongonites, elvans, cryolite-bearing and Li-F-granites, their pegmatites and rare-metal deposits associated with all these rocks are formed in nature. Fluorine and lithium are incompatible elements that accumulate during the differentiation of magmatic melts, in which the liquation separation of melts rich in fluorine and lithium is also possible. The authors carried out systematic experimental studies of a model granite system saturated with fluorine in water in a wide range of compositions. They made it possible to outline the composition area aluminosilicate melt in equilibrium with cryolite, villiomite, topaz and salt aluminofluoride melt formed due to liquid immiscibility. It was shown that the introduction of lithium into the system leads to a significant expansion of the field of the salt aluminofluoride melt.

The distribution of lithium between aluminosilicate and alkali-alumina-fluoride salt melts in a granite system with the limiting contents of water and fluorine at temperatures of 700 - 800^{0}C and pressures of 1-5 kbar has been experimentally studied. It is shown that lithium is distributed in favor of the salt melt under all conditions.

The experiments carried out made it possible to study the influence of temperature, pressure and water concentration in the Si-Al-Na-K-Li-F-O-H system on the phase relations and distribution of Li between the phases - aluminosilicate and salt melts and the quench fluid.

Conclusions.

1. It has been experimentally shown that in granite melts with a limiting content of fluorine of more than 3 wt.% and lithium of more than 1 wt.%, liquid immiscibility phenomena arise, as a result of which the separation of the salt melt from the aluminosilicate melt occurs.

2.The distribution of lithium between aluminosilicate and alkali-alumina-fluoride salt melts in a granite system with the limiting contents of water and fluorine at temperatures of 700 - 800^{0}C and pressures of 1-5 kbar has been experimentally studied. It is shown that lithium is distributed in favor of the salt melt

under all conditions. An increase in the water content in the system by more than 20wt.% and a pressure from 1 to 5 kbar leads to a decrease in the partition coefficients of lithium between the salt and aluminosilicate melts by 2-4 times.

3. During the differentiation of granite melts in nature, the accumulation of F and Li is possible, which will lead to the formation and separation of salt melts from aluminosilicate ones. Crystallization of cryolite-bearing granites and pegmatites is possible from such magmas. Magmas can have both agpaitic and plumasite compositions.

4. The ability of fluoride lithium-containing salt melts to concentrate rare elements such as W, Nb, Hf, Sc, U, Th and, especially, REE has been experimentally proven, which suggests an important role of these melts in the formation of rare-metal-rare-earth deposits.

Физико-химические эксперименты в гранитной системе с участием фтора проводились многими исследователями (Коваленко, 1979; Когарко, Кригман, 1981; Manning, 1981; Webster, 1990; Webster et al., 1997; Dolejs, Barker, 2007). Гранитная система с участием лития изучалась менее подробно, но и по этой системе имеются основательные экспериментальные работы (Труфанова, Глюк, 1986; Veksler, 2005). В них была обнаружена область несмесимости между силикатными и солевыми расплавами. Однако в большей части указанных работ изучались отдельные разрезы систем типа алюмосиликат-соль, но не система в целом. Недостаточно подробно был изучен состав образующихся расплавов и кристаллических фаз.

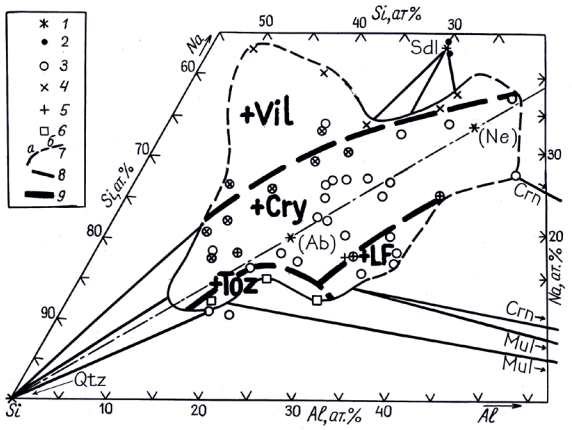

Рисунок 1. *Фазовые отношения в гранитной системе Si-Al-Na-K-F-O-H при 800 и 1 кбар, проекция на основание призмы Si-Al-Na.1- фигуративные точки составов возможных кристаллических фаз; 2 – содалита; 3 – точки состава алюмосиликатного расплава L, равновесного с фторидными фазами (3- с криолитом Cry; 4 – с виллиомитом Vil; 5 – с алюмофторидным расплавом LF); 7 – границы предела состава алюмосиликатного расплава (а – установленные, б – предполагаемые); 8 – конноды между составов расплава L и оксидными фазами; 9 – границы между полями составов расплава L и фторидными фазами.*

Рассмотрим влияние фтора на фазовые отношения в гранитной системе. Наиболее полное и систематическое изучение фазовых отношений в насыщенной фтором гаплогранитной и нефелин сиенитовой системе как в агпаитовой, так и в плюмазитовой части, было проведено в серии работ Е.Н.Граменицкого и соавторов (Граменицкий и др., 2005). Получены фазовые отношения для изотермического сечения 800 и давления 1кбар в экспериментальной системе Si-Al-Na-F-H2O в условиях насыщения фтором и водой (рис. 1). Установлено, что при значениях коэффициента агпаитности алюмосиликатного расплава, близких к единице (как в агпаитовой, так и плюмазитовой области), он сосуществует с криолитом. При высоких значениях коэффициента агпаитности алюмосиликатного расплава существенно больших единицы (>2) он равновесен с виллиомитом. Существенно плюмазитовые

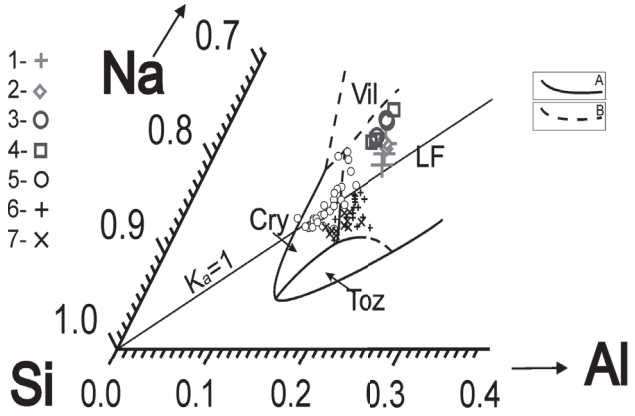

Рисунок 2. *Фазовые отношения в системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H при 800 при вхождении в систему Li. Условные обозначения. Области и точки состава алюмосиликатного расплава, равновесного с фторидными фазами – криолитом Cry, топазом Toz, солевым расплавом LF при: 1-700°C 1кб; 2-700°C 2кб; 3-800°C 1 кб; 4-800°C 2 кб; 5 – точки составов криолит-содержащих гранитов; 6 - топаз-содержащих гранитов; 7-онгонитов; А-обоснованные границы; В-границы, требующие уточнения.*

силикатные расплавы равновесны с топазом. Предполагается, что отделению щелочного алюмофторидного расплава и от насыщенной фтором силикатной магмы и кристаллизации криолита, предшествовало появление в магме октаэдрических комплексов AlF63+, которые были обнаружены в структуре в алюмосиликатных расплавов методом Raman спектроскопии (Mysen, Virgo, 1985). Изменение структуры расплава ведет к отделению алюмофторидной жидкости. Растворимость фтора в расплаве зависит от состава системы – соотношения суммы щелочей (Na+K) к Al и соотношения кремния к сумме катионов Si/(Si+Al+Na+K+Li). В расплавах с Кагп.=от 0,5 - 1 до 1,7 растворимость F составляет 5-10 мас.%, при более высоких Кагп. растворимость F достигает 18 мас.%. Растворение фтора в силикатном расплаве значительно увеличивает его кислотность (Коваленко, 1979; Когарко, Кригман, 1981; Труфанова, Глюк, 1986), вследствие чего увеличивается поле кристаллизации кварца, и он кристаллизуется первым в модельных системах и в высоко фтористых гранитах в природе. Совместно с кварцем по нашим экспериментальным данным в системе при 800 начинает кристаллизоваться и криолит, который выделяется как из силикатного, так и солевого расплава. Совместная кристаллизация кварца и криолита, заключенного внутри зерен кварца, описана в редкометальных гранитах (Lenharo et al., 2003). Эти данные свидетельствуют о реальности образования криолитсодержащих гранитов с выделением криолита на магматической стадии.

Рассмотрим роль лития в гранитной системе с предельными содержаними фтора. Если системе, не содержащей литий, поле равновесия силикатного и солевого расплавов в гранитной системе было обнаружено только в плюмазитовой, бедной кремнием области в изучаемой системе, то при введении в систему лития фазовые отношения существенно изменяются. Вхождение лития в систему в количестве более 1масс.% (Граменицкий и др.,2005; Алферьева и др., 2011; Щекина и др., 2013) приводит к значительному увеличению поля существования алюмофторидного солевого расплава (рис. 2) за счет сокращения поля стабильности криолита. Этот солевой расплав находится в равновесии с кварц и нефелин нормативными силикатными расплавами, имеющими коэффициент агпаитости (Кагп) от 0,7до 1,4. Необходимо отметить, что добавление Li в гранитную систему в отсутствии фтора также приводит к появлению несмесимости, но отделяющиеся солевые расплавы имеют не алюмофторидный, а мета- или дисиликатный состав типа Li2Si2O5 (Труфанова, Глюк, 1986). Область несмесимости в присутствии Li включает широкий спектр составов гранитной системы, близких к реальным породам.

Литий является важным элементом гранитов, сиенитов и нефелиновых сиенитов. В гранитоидах количество лития увеличивается по мере возрастания SiO_2 и щелочности, достигая содержания 210 г/т в Li-F гранитах. В редкометальных литий-фтористых гранитах и щелочных гранитах, а также в пегматитах литий приобретает значение породообразующего элемента (Сырицо, 2002), входя в состав литиевых слюд, фторидов щелочей, сподумена. Содержание лития в 1,5 - 2 раза возрастает от ранних фаз интрузивных тел к поздним при формировании гранитных и щелочных комплексов пород. В пегматитах литий, по сравнению с материнскими породами, концентрируется в десятки и сотни

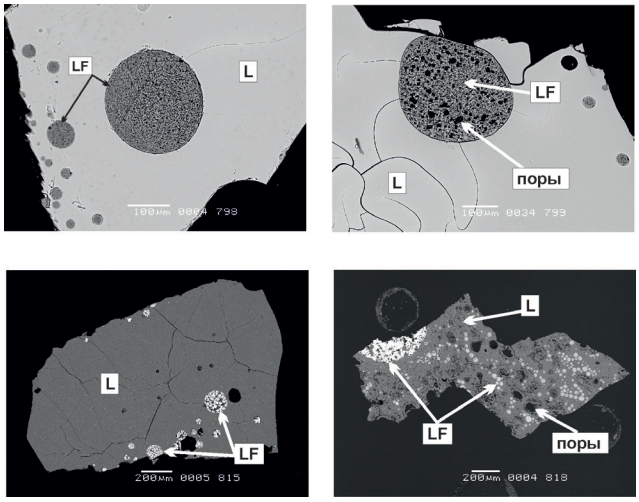

Рисунок 3. *Глобули алюмофторидного солевого расплава в алюмосиликатном расплаве в модельной гранитной системе при температуре 800°С, давлении 1, 2 и 3 кбар при разных содержаниях воды. L – алюмосиликатный расплав (стекло); LF - алюмофторидный расплав (полифазные солевые глобули): а – 1 кбар, 20% H_2O; б – 1 кбар, 40% H_2O; в– 3 кбар, 5,5% H_2O; г– 3 кбар, 50% H_2O. Светло-серый цвет глобулей (в BSE) на рис.1 в,г обусловлен присутствием в них тяжелых редкоземельных фаз. Видно увеличение пористости в фазах опытов с большим содержанием воды.*

раз. Между содержаниями лития и фтора в магматических породах наблюдается прямая корреляция, как было показано в отношении онгонитов (Коваленко, 1977). Нередко при кристаллизации расплавов Li и F входят в состав одних и тех же минералов, таких как литиевые слюды, алюмофториды (криолититнит и др.,), фосфаты, карбонаты. Реальность существования солевых расплавов в природе, компонентами которых являются фтор и литий, подтверждается многочисленными работами по исследованию расплавных включений в породах кислого состава (Соловова, Андреева и др., 2007; Перетяжко, Савина, 2010; Баданина и др., 2010; Андреева и др., 2018; Thomas et al., 2005). Генезис силикатно-солевых систем с явлениями жидкостной несмесимости, по-видимому, тесно связан с режимом декомпрессии при формировании магматических пород в коллизионных зонах земной коры. Данный аспект поведения флюидно-магматических систем обсуждался в работах (Котельников и др., 2019; Шаповалов и др, 2019). В этих работах были рассмотрены и экспериментально смоделированы различные механизмы реализации жидкостной несмесимости при снижении давления (при декомпрессии) флюидно-магматических систем. Силикатно-солевые системы в присутствии воды являются системами PQ- типа, для которых характерна сильная зависимость фазовых соотношений от давления. Именно поэтому мы решили провести исследования в широком интервале давления от 1 до 5 кбар.

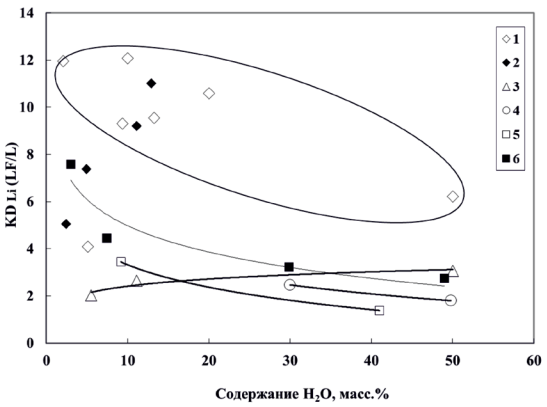

Рисунок 4. *Зависимость коэффициентов разделения Li (KDLi(LF/L) от содержания воды в системе в мас. %. 800°C: 1 - 1 кбар; 2 – 2 кбар; 3 – 3 кбар; 4 – 5 кбар; 700°C: 5 – 1кбар; 6 – 2 кбар.*

Ниже рассмотрены эксперименты, проведенные с одним из составов, близком к гранитной эвтектике при 1% фтора, с целью изучения влияния температуры, давления и концентрации воды в системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H на фазовые отношения и распределение Li между фазами - алюмосиликатным и солевым расплавами и закалочным флюидом.

Техника и методика эксперимента. В качестве исходной шихты использовалась силикатно-солевая смесь реактивов: SiO_2, NaF, LiF, AlF_3, Al_2O_3, K_2SiF_6, отвечающих гранитному эвтектическому составу, и солевой составляющей $(Na,K,Li)_3AlF_6$ в соотношении масс 1:1. В шихту были введены REE, Y, Sc в виде оксидов в количестве 0,5-2 масс. % элемента, Li -1,5 масс.%. Опыты проводились на установке высокого газового давления с внутренним нагревом при температуре 500-1250°C и давлении 1 кбар, ряд опытов - при 700-800°C и при 1, 2, 3 и 5 кбар. Летучесть кислорода в опытах отвечала создаваемой буфером NNO. Для диагностики фаз и определения их состава в отношении породообразующих элементов, фтора и кислорода использовался сканирующий электронный микроскоп Jeol JSM-6480LV (Jeol, Япония) с энерго-дисперсионным спектрометром Oxford X-MaxN (Oxford Instrument Ltd., Великобритания) и электронно-зондовый микроанализатор Superprobe JXA-8230 (Jeol, Япония), (приобретенный за счет средств Программы развития Московского Университета), в Лаборатории локальных методов исследования кафедры петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ. Для определения содержания лития в силикатных и фторидных фазах и редкоземельных элементов в тех фазах, где их концентрация была очень низкой, применялись методы масс-спектрометрии. Полированные образцы изучались с помощью метода лазерной абляции в Институте проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН. Измерения проводили на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой XSeries II (Thermo Scientific, США) с приставкой для лазерной абляции UP266 MACRO (New Wave Research, США). Валовой состав силикатных, солевых фаз и флюида и исследовали путем перевода

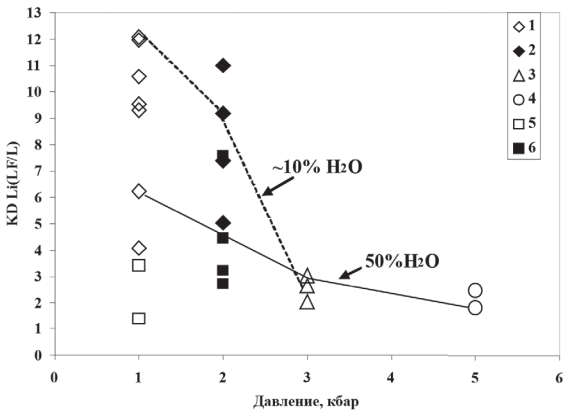

Рисунок 5. *Зависимость коэффициентов разделения Li (KDLi(LF/L) от давления. Линии соответствуют равным содержаниям воды в опытах при 800°С: пунктирная - ~10 мас.% при1, 2 и 3 кбар; сплошная – 50% при 1, 3 и 5 кбар.*

материала опыта в раствор на масс-спектрометре Element-2 кафедры геохимии МГУ.

Результаты эксперимента

В серии при 800°С применялось давление 1, 2, 3 и 5 кбар, в серии при 700°С – 1 и 2 кбар. Содержания воды, введенные в систему в этих сериях опытов, составляли около 2, 5,10, 20 30 и 50 мас.%. Во всех приведенных экспериментах (рис.3) наблюдались две главные фазы - стекло, представляющее собой закаленный алюмосиликатный расплав (L), составляющий матрицу образца, и погруженные в стекло глобули щелочноалюмофторидного состава (LF), в условиях эксперимента представлявшие собой солевой расплав (LF). После закалки он представлял собой мелкозернистый агрегат (Li, K, Na) алюмофторидов - литийсодержащего криолита Na3AlF6, криолитионита Li3Na3Al2F12 и симмонсита Na2LiAlF6, а также фторида лития грайсита LiF. На электронных фотографиях (рис. 4), сделанных в режиме обратно рассеянных электронов (BSE), видно, что увеличение содержания воды в системе способствует существенному увеличению пористости и увеличению размеров пор. Особенно заметно это в солевых глобулях при 1 кбар (рис. 3 а-б) и в силикатном стекле – при 5 кбар (рис.3 в-г). Повышение давления до 5 кбар приводит к более однородному распределению закалочных фаз в глобулях. Содержания Li в силикатной фазе составляют от~0,27 до 1,27 мас.%, а солевой - от 1,1 до 6,3 мас.%. Литий во всех опытах накапливался в солевой фазе (LF). Коэффициенты разделения лития между солевым и силикатным расплавами KDLi(LF/L) при содержании воды в системе от 2 до 20 мас.% в большинстве опытов при температуре 800°С находятся в интервале от 9 до 12 (рис. 4). При наиболее высоком содержании воды 50 мас.% коэффициент разделения лития межлу солевым (LF) и силикатным (L) расплавами KDLi(LF/L) при 1 кбар уменьшается до 6. В опытах, проведенных при 2-х кбар при той же температуре и содержаниях воды в системе (11-13%), значения KDLi (LF/L) близки величинам, полученным при 1 кбар (рис. 4). При содержаниях воды от 2,5 до 5 они не превышают 7. При 2-х кбар во всем интервале содержаний воды от 2 до 13% есть тенденция повышения KDLi (LF/L) при увеличении содержания воды в системе. В целом значения KDLi (LF/L) при 800°С, 1 и- 2 кбар не ниже 4-6 при любых содержаниях воды в системе. При увеличении давления до 3 и 5 кбар коэффициенты разделения лития уменьшаются до величин, близких к 2 (рис. 4). При давлении 3 кбар наблюдается слабая тенденцией увеличения KDLi (LF/L) при возрастании количества воды (от 1,77 при 5% H2O до 1,83% при 50% H2O). При 5 кбар имеются данные только для высоких содержаний воды. Значения KDLi (LF/L) уменьшается от 2,5 до 1,8 при увеличении содержания воды от 30 до 50%. Значения коэффициентов разделения лития для опытов, проведенных при 700°С при давлениях 1, 2 кбар и содержаниях воды до 10 мас.%, достаточно высоки от ~4 до ~8, но ниже, чем KDLi (LF/L) при 800°С в тех же условиях. При более высоких со-

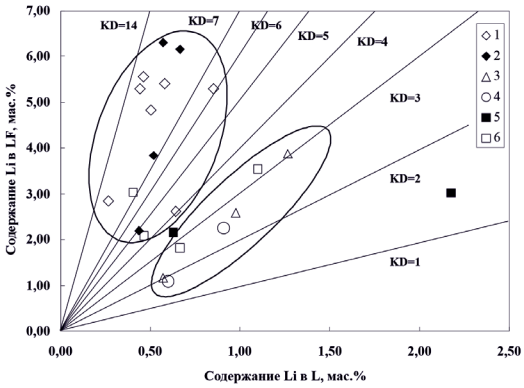

Рисунок 6. *Распределения Li между щелочноалюмофторидным LF и алюмосиликатным L расплавами при T=800°С и 700 °С и P=1-5 кбар. Условные обозначения те же, что и на рисунке 2.*

держаниях воды 30 и 50% они уменьшаются от 3,2 до 2,7. При сравнении коэффициентов разделения лития при температурах 700°С и 800°С наблюдаются относительно близкие значения KDLi (LF/L) в опытах с небольшими содержаниями воды. При высоких концентрациях воды происходит существенное уменьшение KDLi (LF/L) при обеих температурах и давлении как при 1, так и 2 кбар. Влияние давления на коэффициенты разделения лития более наглядно представлены на графике (рис. 5). Хорошо видно, что наиболее высокие KDLi(LF/L) характерны для опытов, проведенных при 800°С и 1 кбар, более низкие для опытов при 800°С и 2 кбар и самые низкие для опытов при 800°С и 3 и 5 кбар. Линии на рисунке 5 представляют собой изолинии, соединяющие точки значений KDLi (LF/L) при 800°С и 1, 2 и 3 кбар в опытах при 10% воды (пунктир) и точки значений KDLi (LF/L) при 800°С и 1, 3 и 5 кбар - при 50% воды (сплошные линии). Данные для опытов, проведенных при 700°С, имеются только для двух давлений. Они подтверждают выявленную тенденцию, хотя при 2 кбар наблюдается небольшое перекрытие в области значений KDLi (LF/L) = 5-8 с данными при 800°С. На рис. 3 видно, что KDLi (LF/L) большинства опытов, проведенных при 700°С, 1 и 2 кбар ниже, чем при тех же давлениях в опытах при 800°С. Увеличение содержания воды действует в том же направлении, что и давление, о чем можно судить по результатам серии опытов при 800°С , 1 кбар и при 700°С, 2 кбар, при содержании воды от 5 до 50% . Таким образом, коэффициенты разделения (рис. 6), образуют две группы, одна из которых характеризуется преобладающими значениями KDLi(LF/L) от

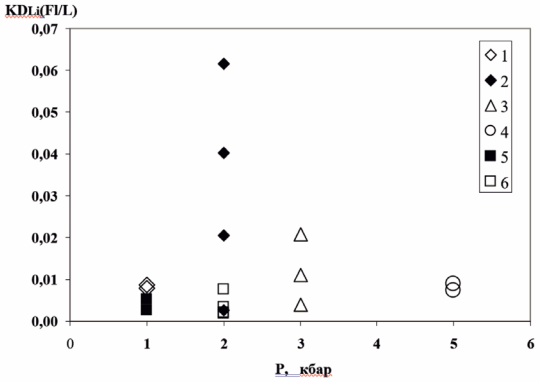

Рисунок 7. *Изменение коэффициента разделения лития между флюидом и алюмосиликатным расплавом (стеклом) KDLi(Fl/L) в зависимости от давления (б). Условные обозначения те же, что и на рис. 4.*

4 до 12 и другая – от 2 до 4, Они отвечают уже выше выявленным группам, одна из которых соответствует опытам при 800°С, 1 и 2 кбар и другая - при 3-5 кбар. Точки, отвечающие опытам при 700°С, 1 и 2 кбар попадают в обе области. Эти наблюдения свидетельствуют о некотором радикальном изменении соотношения Li в сосуществующих фазах, приводящем, соответственно, и к изменению KDLi (LF/L). Они связаны, прежде всего, с изменением давления. Можно полагать, что повышение давления более 1-2 кбар препятствует вхождению Li в состав солевого расплава и способствует его большему вхождению в алюмосиликатный расплав.

Экспериментально нами было показано, что солевые расплавы способны концентрировать такие элементы, как REE,Sc,Y, W, Nb, Hf, Ca, Mg и др (Гранменцкий и др.,2005; Щекина и др., 2013; Veksler et al., 2005).

Одной из задач эксперимента было оценить, какое количество лития содержится во флюидной фазе, присутствовавшей в тех опытах, где исходное содержание воды превышало 10 мас.%. Водная фаза была видна при вскрытии ампул. Она была собрана и проанализирована методом ICP MS. Разумеется, полученная жидкая (закалочная) фаза не могла полностью отвечать по составу флюиду, равновесному с силикатным и солевым расплавами, существовавшими в условиях проведения опытов. Но ее состав дает представление о содержаниях Li, которые составляют от 22 до 118 ppm, и других элементов в закалочном флюиде. Они значительно ниже концекнтраций Li в алюмосиликатного стекле, содержавшем от 4040 до 21800 ppm Li. По-видимому, определенное нами содержание лития во флюиде меньше, чем оно было в условиях эксперимента. Об этом отчасти можно судить по ограниченным данным о растворимости фторидных фаз в воде. Для криолита растворимость при 100°С составляет 0,13г/100г, для грайсита при 50°С - 0,135г/100 г раствора. Известно, что в интервале от 0 до 100°С растворимость этих соединений увеличивается с повышением температуры. Потери содержаний Li могли произойти при оседании осадка на стенках ампулы и твердом образце при охлаждении флюида. Данных по растворимости этих соединений и других Li-содержащих фаз при бо-

лее высоких температурах не удалось найти. Коэффициенты разделения Li между флюидом и силикатной фазой (рис. 7) очень малы и составляют от 0,002 до 0,006. В большинстве опытов KDLi (Fl/L) практически не зависит ни от первоначального содержания воды в системе, ни от давления (рис. 7). Лишь в опытах при 800^{0}C и 2 кбар при содержаниях воды в системе меньше 10масс.% наблюдаются наиболее высокие значения KDLi (Fl/L), равные 0,02-0,06. Причина этого максимума пока неясна.

Обсуждение результатов.

Нами была рассмотрена зависимость KDLi(LF/L) от различных факторов: (1) содержания воды в системе; (2) давления; (3) температуры.

(1) Влияние содержания воды в системе. Проверка зависимости коэффициентов разделения от содержания воды в условиях недосыщения и насыщения расплавов водой методами статистики показала, что для 1,2, 3 и 5 кбар не получается значимых зависимостей. Можно заключить, что на уровне доверительной вероятности 0,95 содержание воды в системе (при 1 кбар и 800°C в области насыщения системы водой) не оказывает влияния на распределения лития между силикатным и алюмофторидным расплавами. Для более низкого уровня доверительной вероятности 0,9 намечается тенденция уменьшения коэффициентов разделения лития между солевым и силикатным расплавами KDLi(LF/L) в области насыщения системы водой. Однако это предположение требует дополнительного экспериментального подтверждения путем оценки содержаний воды в изучаемых фазах.

(2) Влияние давления. Зависимости lnKDLi(LF/L)) от давления (для опытов при 800°C) описываются уравнением: lnKDLi(LF/L)) = 2.582-0.404*(P). Влияние давления достаточно велико: при 1 кбар среднее значение ln(KDLi (LF/L)) равно 2.18, при 5 кбар составляет 0.56, примерно в 4 раза меньше. Без логарифмов значения KDLi (LF/L) в среднем при 1 кбар равны ~ 8.85, при 5 кбар ~1.75 (800°C). То есть мы наблюдаем увеличение перераспределения лития в алюмофторидную солевую фазу (относительно алюмосиликатной) при снижении давления.

(3) Влияние температуры. Есть возможность сравнить только данные, полученные при давлении 1 кбар для температур 700 и 800°C. Уменьшение температуры на 100°C приводит к снижению коэффициента разделения лития KDLi (LF/L)) от 8.85 до 3.35. Это эквивалентно увеличению давления примерно на 2.5 кбар. Зависимость коэффициента разделения лития между солевым и силикатным расплавами от давления в системе может объясняться различными причинами, например, изменением структуры расплава и др.

(1) Изменение содержания воды в системе приводит к изменению фазовых отношений. При содержаниях воды в системе выше 10 мас.% в системе появляется третья фаза – свободный флюид, в состав которого должна входить часть лития. Вероятно, тенденция понижения KDLi (LF/L) при увеличении количества воды, степени насыщения ею силикатного и солевого расплавов на фоне повышения давления связана с перераспределением Li во флюидную фазу. При определенных T и P в условиях соблюдения равновесия химические потенциалы Li должны быть равны во всех трех фазах – силикатной, солевой и флюидной. Активность Li (и химический потенциал Li) будут меняться в зависимости от давления и растворимости воды в силикатном и солевом расплавах. Ранее было показано, что в подобной системе с содержанием воды не более 10%. (Алферьева и др., 2018), растворимость воды в алюмосиликатной фазе составляет 7-8 масс.% при 800^{0}C и 1 кбар, а в солевой фазе по расчетным данным- 15-19% масс.%. В опытах, включенных в рассмотрение в настоящей работе и содержавших в исходной шихте до 50% воды, пока не определены концентрации воды в алюмосиликатной и солевой фазах. Можно предполагать, что в условиях недосыщенности системы водным флюидом и в условиях ее насыщения, возможно изменение коэффициентов разделения Li между фазами.

(2) Увеличение давления также может влиять на растворимость воды в обоих расплавах (Baker, Alletti, 2012), а следовательно, и на распределение лития между ними. Известно, что давление оказывает влияние не только на фазовые равновесия, но и на распределение компонентов между фазами.

(3) Изменение содержания алюминия в силикатном расплаве (увеличение при повышении давления) может изменять свойства алюмосиликатного расплава и влиять на изменение коэффициента межфазового разделения лития. Таким образом, экспериментальные данные
в гранитной системе показывают, что давление оказывает существенное влияние на фазовые отношения и распределение компонентов между фазами. Об этом свидетельствуют и закономерности, выявленные в природе. Например, классификация пегматитов, связанных с редкометальными гранитами, основана на представлениях о глубинности их формирования. Имеются в виду данные о T-P-условиях образования литиевых минералов - сподумен-петалит-эвкриптита (London, 2008; Загорский и др. 1997: 2003), являющихся индикаторными минералами Li-пегматитов. Литиевые, высокофтористые слюды лепидолит и полилитионит также являются характерными, реперными минералами редкометальных пегматитов. Наши данные подтверждают, что вхождение Li в гранитную систему действует в том же направлении, как фтор и вода, обеспечивая, уменьшение вязкости расплава и понижение температуры его кристаллизации. Все эти параметры, по-видимому, оказывают существенное влияние на характер распределения лития между солевым и силикатным расплавами.

Выводы.

1. Экспериментально показано, что в гранитных расплавах с предельными содержаниями фтора более 3 масс.% и лития более 1масс.% при 800^{0}C возникают явления жидкостной несмесимости, в результате которых происходит отделение солевого расплава от алюмосиликатного.

2. При охлаждении из алюмосиликатных расплавов кристаллизуются кварц, полевые шпаты, лепидолит и полилитионит, из сосуществующих солевых расплавов - алюмофториды Na, K - криолит, эльпасолит и фториды Li -криолитионит, симмонсит, грайсит.

3.Повышение давления от 1 до 5 кбар приводит к понижению коэффициентов разделения лития между солевым и алюмосиликатным расплавами в 2-4 раза. При насыщении гранитной системы водой проявляется та же тенденция.

4.При дифференциации гранитных расплавов в природе возможно накопление F и Li, которое приведет к образованию и отделению солевых расплавов от алюмосиликатных. Из таких магм возможна кристаллизация криолитсодержащих гранитов и пегматитов. Магмы могут иметь как агпаитовый, так и плюмазитовый состав.

5.Экспериментально доказана способность фторидных литийсодержащих солевых расплавов концентрировать редкие элементы, такие как W, Nb, Hf, Sc, U, Th и, особенно, REE, что позволяет предположить важную роль этих расплавов при формировании редкометально-редкоземельных месторождений.

«Работа выполнена в рамках НИР кафедры петрологии по теме «Режимы петрогенеза внутренних геосфер Земли» и при поддержке государственного задания ГЕОХИ РАН». Лабораторные исследования поддержаны грантом РФФИ (проект № 16-05-00859)

Список литературы

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

2. Алферьева Я.О., Щекина Т.И, Граменицкий Е.Н. Предельные содержания фтора и воды в гранитных высокоэволюционированных расплавах // Вест. Моск. ун-та. Серия 4: Геология. 2018. №3. С. 70-76.

3. Андреева И.А., Коваленко В.И., Ярмолюк В.В., Листратова Е.Н., Кононкова Н.Н. Несмесимость силикатных и солевых (Li, Na, F) расплавов в комендитах проявления Дзарта-Худук (центральная Монголия): данные изучения расплавных включений // ДАН . 2007. Т. 414. № 4. С. 528-534.

4. Баданина Е.В., Сырицо Л.Ф., Волкова Е.В., Томас Р., Трамболл Р.Б. Состав расплава Li-F гранитов и его эволюция в процессе формирования рудоносного Орловского массива в Восточном Забайкалье // Петрология. 2010. Т. 18. №2. С. 139-167.

5. Волков, А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. // Мн.: Современная школа. 2005. 163 с..

6. 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.

7. Загорский В.Е., Макагон М.В., Шмакин Б.М. Редкометальные пегматиты. Новосибирск: Наука. Сиб. предпр. РАН. 1997. 285 с. М.: Наука. 1979.152 с.

8. Загорский В.Е., Макагон В.М., Шмакин Б.М. Систематика гранитных пегматитов // Геология и геофизика. 2003. Т. 44. № 5. С. 422-435.

9. Когарко Л.Н., Кригман Л.Д. Фтор в силикатных расплавах и магмах. М.:Наука. 1981.126 с.

10. Коваленко В.И. Петрология и геохимия редкометальных гранитов. Новосибирск: Наука. 1977. 206 с.

11. Коваленко Н.И. Экспериментальное исследование образования редкометальных литий-фтористых гранитов М.:Наука. 1979. 152 с.

12. Котельников А.Р., Сук Н.И., Коржинская В.С., Котельникова З.А., Шаповалов Ю.Б. Межфазовое разделение редких и редкоземельных элементов в силикатно-фторидных системах при Т = 800-1200оС и 1-2 кбар (экспериментальные исследования) // ДАН. 2019. Т. 484. № 5. С. 595-599.

13. Перетяжко И.С., Савина Е. А. Тетрад-эффекты в спектрах распределения редкоземельных элементов гранитоидных пород как индикатор процессов фторидно-силикатной жидкостной несмесимости в магматических системах // Петрология. 2010. Т. 18. № 5. С. 536–566.

14. Соловова И.П., Гирнис Ф.А., Коваленко В.И. Жидкостная несмесимость в системе пантеллеритовый расплав-F-Cl // ДАН. 2010. Т. 433. № 3. С. 390-393.

15. Сырицо Л.Ф. Мезозойские гранитоиды Восточного Забайкалья и проблемы редкометального рудообразования //СПб.: Изд-во С.Петерб. ун-та. 2002. 360 с.

16. Шаповалов Ю.Б., Котельников А.Р., Сук Н.И., Коржинская В.С., Котельникова З.А. Жидкостная несмесимость и проблемы рудогенеза (по экспериментальным данным) // Петрология. 2019. Т. 27. № 5. с. 577-597.

17. Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Алферьева Я.О. Лейкократовые магматические расплавы с предельными концентрациями фтора: эксперимент и природные отношения // Петрология. 2013.Т. 21, № 5. С. 499–516.

18. Baker D.R., Alletti M. Fluid saturation and volatile partitioning between melts and hydrous fluids in crustal magmatic systems: The contribution of experimental measurements and solubility models // Earth-Science Reviews. 2012. № 114. P.298-324.

19. Dolejs›, D., Baker, D. R. Liquidus equilibria in the system: K2O-Na2O-Al2O3-SiO2-F2O1-H2O to 100 MPa: I.Silicate-fluoride liquid immiscibility in anhydrous systems. //Journal of Petrology 48, p.785-806.

20. London D. Pegmatites. Canad. Mineral. Special Publication, (10), 2008. 368 p.

21. Thomas R., Foerster H.J., Rickers K., Webster J.D. Fotmation of extremely F-rich hydrous melt fractions and hydrothermaj fluids during differentiation of highly-evolted tin-granite magmas: a melt/fluid inclusion study // Contrib. Mineral. Petrol. 2005. V.148. P.582-601.

22. Manning D.A.C. The effect of fluorine on liquidus phase relationship in the system Qz-Ab-Or with excess water at 1 kb. //Contrib. Mineral.Petrol. 1981.V.76. P.206-215.

23. Mysen B.O., Virgo D. Structure and properties of fluorine-bearing aluminosilicate melts: the system Na2O-Al2O3-SiO2-F at 1 atm. //Contrib. Mineral. Petrol. 1985.V.91. № 3. P.205-220.

24. Shchekina T.I., Rusak A.A., Alferyeva Y.O., Kotelnikov A.R., Zinovieva N.G., Khvostikov V.A. Behavior of lithium in the liuidus part of a high-fluorine granite system at pressures from 100 to 500 MPa // ISSN 0145-8752, Moscow University Geology Bulletin, 2021, Vol. 76, No. 4, pp. 423–435. © Allerton Press, Inc., 2021.

25. Veksler I.V., Dorfman A.M., Kamenetsky M., Dulski P. Dingwell D.B. Partitioning of lanthanides and Y between immiscible silicate and fluoride melts, fluorite and cryolite and the origin of the lanthanide tetrad effect in igneous rocks // Geochim. Cosmochim. Acta. 2005. Vol. 69. № 11. P. 2847-2860.

26. Webster J.D. Partitioning of F betweeh H2O and CO2 fluids and topas rhyolite melts. //Contrib. Mineral.Petrol. 1990.V.104. P.424-428.