



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ, ПЕТРОГРАФИИ, МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИГЕМ РАН)

ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ,
ПРОВОДИМАЯ В РАМКАХ МЕРОПРИЯТИЙ,
ПОСВЯЩЁННЫХ 300-ЛЕТИЮ РАН



МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИЕ СИСТЕМЫ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНЫХ
МЕТАЛЛОВ: ДОСТИЖЕНИЯ И
ПЕРСПЕКТИВЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

ЭЛЕКТРОННОЕ ИЗДАНИЕ

Москва 2023

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и
геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН)**

**Всероссийская конференция, проводимая
в рамках мероприятий, посвященных 300-летию РАН**

**МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИЕ СИСТЕМЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ
ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ: ДОСТИЖЕНИЯ И
ПЕРСПЕКТИВЫ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Москва, 29 ноября – 1 декабря 2023 г.

Материалы конференции

УДК 553+552+548/549+550.4+550.3+502/504+550.93

ББК 26.3

М61

Минералообразующие системы месторождений высокотехнологичных металлов: достижения и перспективы исследований. Всероссийская конференция, проводимая в рамках мероприятий, посвященных 300-летию РАН. Москва, 29 ноября – 1 декабря 2023 г. Материалы конференции [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. (1 файл: 33.3 Мб). – М.: ИГЕМ РАН, 2023. – 1 Электрон. опт. диск (CD-ROM); 12 см. (Электронная книга). – Систем. требования: Pentium 3; операционные системы: MacOS/Linux/Windows (XP-10); программные средства: Adobe Acrobat Reader или другое программное обеспечение для просмотра pdf-файлов – Загл. с экрана. – ISBN 978-5-88918-073-9.

В сборнике представлены материалы конференции по геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии, геохимии, геоэкологии, радиогеоэкологии, изотопной геохимии, геодинамике, рудообразованию, радиогеологии. Предназначен для научных работников и специалистов геологов.

Ответственные редакторы: академик РАН Н.С. Бортников, чл.-корр. РАН В.А. Петров.

Ответственные составители: академик РАН Л.Я. Аранович, чл.-корр. РАН А.В. Волков, д.г.-м.н. Б.Т. Кочкин, д.г.-м.н. А.В. Лаломов, д.г.-м.н. А.А. Носова, д.г.-м.н. А.Н. Перцев, чл.-корр. РАН А.В. Самсонов, академик РАН И.В. Чернышев, чл.-корр. РАН С.В. Юдинцев.

Редакционная коллегия: д.г.-м.н. И.А. Чижова, к.г.-м.н. А.А. Бочнева, к.г.-м.н. Р.М. Чефранов.

ISBN 978-5-88918-073-9

© Коллектив авторов, 2023

© ИГЕМ РАН, 2023

Алюмофториды щелочных элементов в гранитах как индикаторы редкометального петро- и рудогенеза

Щекина Т.И.¹, Русак А.А.², Зиновьева Н.Г.¹, Алферьева Я.О.¹

¹МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, t-shchekina@mail.ru; ²ГЕОХИ РАН, Москва, aleks7975@yandex.ru

Редкометальные граниты обладают рядом петрохимических особенностей, среди которых важным в петрологическом отношении является соотношение щелочных элементов Na, K, Li с Al и F. В рассматриваемой работе, основанной на экспериментальных данных по гранитной системе с предельными содержаниями фтора, особое внимание уделяется таким фазам, как алюмофториды щелочей, к которым относятся криолит Na_3AlF_6 и другие K-Na- и K-Na-Li алюмофториды. Объектом исследования являлись также криолитсодержащие редкометальные граниты, в которых криолит, криолитионит, томсенолит и другие алюмофториды составляют 1-5 мас. % и иногда могут быть отнесены к главным породообразующим минералам. Подобных геологических объектов в природе немного (Щекина и др., 2013), но все они заслуживают особого внимания, т.к. помимо важного для промышленности минерала криолита, сопровождаются редкометальными рудопроявлениями или месторождениями. Изучались образцы гранитов известных криолитсодержащих редкометальных месторождений Восточной Сибири – Улуг-Танзекского, Зашихинского и Катугинского, отобранные из коллекции музея ВИМСа. Геологическое строение, возраст и состав гранитов представлены в большом числе работ 20-го века (Солодов и др., 1991) и последних лет (Бескин, 2014; Складов и др., 2016; Донская и др., 2018; Толмачева, Великославинский, 2020). Для этих месторождений характерными чертами являются высокие содержания редких металлов: Li, Nb, Ta, Zr, Hf, U, Th, REE и др. Содержание фтора в гранитах, вмещающих эти месторождения, нередко составляет от долей процентов до 4-7 мас.%, содержание Li – до 1,5 мас.%.

В работе предпринята попытка связать процессы петро- и рудогенеза на месторождениях подобного типа с закономерностями, установленными при изучении фазовых отношений

(Щекина и др., 2013) в гранитной системе, насыщенной в отношении алюмофторидных фаз и с высокими содержаниями лития. Опыты проводились на установке высокого газового давления с внутренним нагревом. Длительность опытов составляла 5-7 суток. Условия проведения экспериментов: температура 500-800°C и давление 100, 200, 300 и 500 МПа. Опыты проведены с определенным опорным составом модельного гранита, близким по составу гранитной эвтектике при 1 кбар и 4 мас.% F, в условиях насыщения H_2O . Изучение фазовых отношений и химического состава твердых продуктов опытов проводили в Лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ. Электронные изображения получены в режиме отраженных электронов (BSE). Анализы главных элементов и фтора в фазах проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV (Япония) с энергодисперсионным Oxford X-Max^N и кристалл-дифракционным INCA Wave-500 (Oxford Instrument Ltd., Великобритания) спектрометрами и с помощью электронно-зондового микроанализатора Superprobe JXA-8230 (Япония), приобретенного за счет средств Программы развития Московского Университета, в лаборатории локальных методов исследования кафедры петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ. Анализ редкоземельных элементов, Y, Sc и Li проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в лаборатории экспериментальной геохимии кафедры геохимии геологического факультета МГУ и с помощью метода лазерной абляции в Институте проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН.

Экспериментальные исследования показали, что при содержаниях в системе фтора более 3 мас.% и Li более 1,5 мас.% при 800°C и в интервале давлений 100-500 МПа в гранитной системе в равновесии с силикатными расплавами (L) образуются солевые щелочные алюмофторидные расплавы (LF). При понижении температуры до 700°C, в объеме шарообразных глобул солевого расплава начинается кристаллизация криолита (CrI). При этом остаточные солевые расплавы (L_{res}), еще более обогащенные литием по сравнению с силикатными, устойчивы вплоть до 500°C. В остаточном солевом расплаве, формирующемся в пределах глобул, происходит накопление ряда редких элементов (рис. 1, 2). Особенно ярко это проявлено в отношении Li, REE, Y, Sc, Th, U и W. Содержание Li в остаточных расплавах достигает 3-4%, фтора 20-30%, содержание REE до 10-20%.

Из солевых остаточных расплавов при охлаждении системы кристаллизуются Li-содержащие фазы – грайзит LiF , симмонсит NaLi_2F_6 , криолитионит $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$. На контакте силикатного расплава с солевыми фазами образуются оторочки Li слюды – полилитионита (рис. 2). Известно, что на некоторых месторождениях, например, Улуг-Танзек, концентратом Li является именно полилитионит $\text{KLi}_2\text{Al}(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH}, \text{F})_2$. Многие редкие элементы, введенные в гранитную систему, такие как REE, Y, Sc, W, Th, U распределяются в пользу солевых Li-содержащих фторидных расплавов с высокими коэффициентами разделения $KD_{\text{LF/L}} \gg 1$ между солевым LF и силикатным L расплавами, с коэффициентами $KD_{\text{LF/L}}$ около 0,5 - Mo, Nb, Hf.

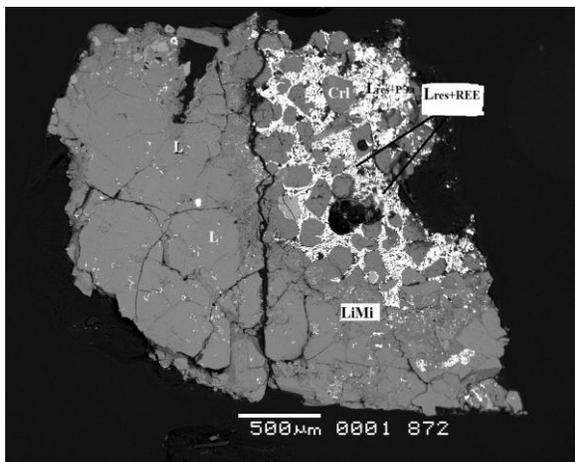


Рис. 1. В алюмосиликатном стекле (закаленном расплаве L) находятся глобулы солевого расплава LF с закристаллизовавшимся криолитом (CrI) и остаточным солевым расплавом L_{res} , насыщенным Li и фазами REE (Er, Yr) при 600°C и 100 МПа. На контакте L и глобула образуется кайма полилитионита LiMi.

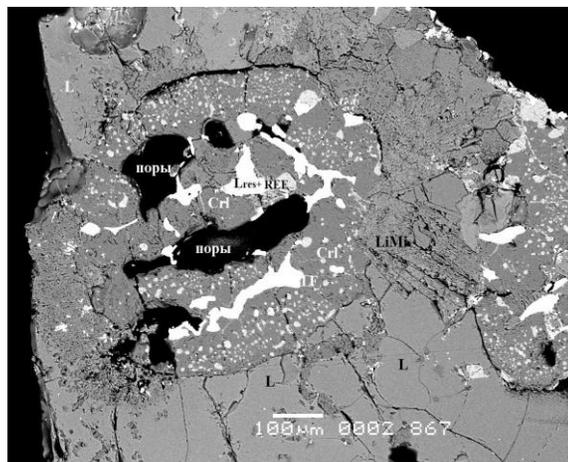


Рис. 2. Контакт алюмосиликатного стекла L с солевым глобулом с кристаллами криолита CrI и остаточным солевым расплавом L_{res} при 600°C и 100 МПа.

Изучение пород гранитных массивов всех трех месторождений под электронным микроскопом подтверждает предположения, высказанные нами на основании экспериментальных данных в отношении «модели» формирования рудопроявлений редких элементов (редкометалльных месторождений). В шлифах криолитсодержащих гранитов всех трех месторождений наблюдался парагенезис алюмофторидов Na, Ca, Li (криолита, томсенолита, гагаринита), Li-слюд и минералов редких элементов: колумбита, пирохлора, торита, торианита, гагаринита и др. (рис. 4). Реальность существования алюмофторидных фаз доказана при изучении расплавных включений в гранитах массива Ары-Булак (Перетяжко, Савина, 2010). Минералы редких и редкоземельных элементов – колумбит, пирохлор, гагаринит, торит и фторид тория (ThF_4), бастнезит, полилитионит и др. совместно с алюмофторидами Na, K, Li, Ca образуют обособленные скопления среди главных породообразующих минералов – кварца, альбита и микроклина (рис. 4), подобные обособлениям солевых расплавов, насыщенных фазами редких элементов. Естественно предположить их близко одновременную или синхронную кристаллизацию в гранитном алюмосиликатном и равновесном с ним солевым расплавом. Одним из доказательств магматической природы криолита является его одновременная кристаллизация с кварцем как в природной, так и в экспериментальной гранитной системе (рис. 3).

На основании экспериментальных данных по фазовым отношениям в изучаемой гранитной системе можно утверждать, что солевые алюмофторидные расплавы равновесно сосуществуют с алюмосиликатными и являются эффективными концентраторами редких элементов. Поэтому необходимо учитывать возможность участия солевых расплавов на последних стадиях дифференциации богатых фтором гранитов и связанных с ними редкометалльных месторождений. Можно полагать, что в эксперименте воспроизводится процесс петрогенеза, заключающийся в

формировании сосуществующих алюмосиликатных и солевых алюмофторидных расплавов. Он сопровождается процессом рудогенеза, заключающимся в концентрировании редких элементов в солевых расплавах с последующим образованием руды. Таким образом, появление криолита и других Na-K-Li алюмофторидов щелочных и щелочноземельных элементов в гранитах позволяет считать эти минералы индикаторами петро- и рудогенеза, или реперными минералами в отношении редкометалльного рудообразования.

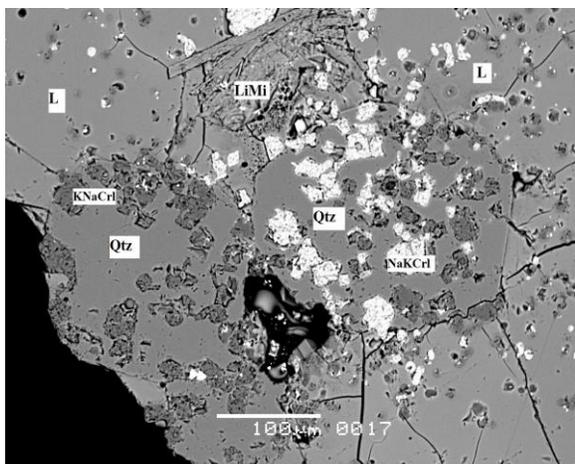


Рис. 3. Совместная кристаллизация кристаллов кварца и KNa- и NaK-криолита в алюмосиликатном расплаве.

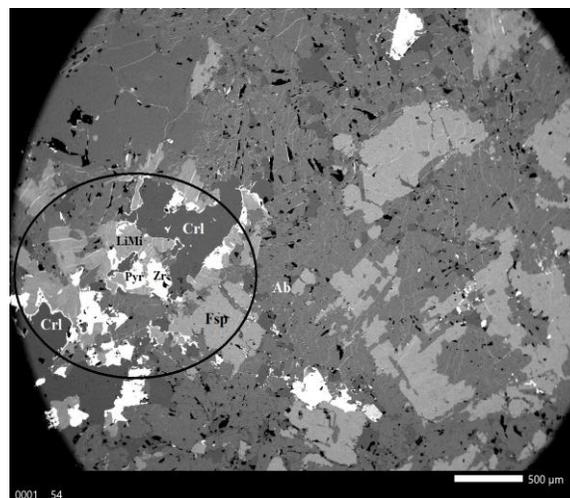


Рис. 4. Обособление ассоциированных фаз редких элементов (пирохлора Pyr и циркона Zrn) с криолитом и полилитионитом (LiMi) среди полевых шпатов (альбита Ab и калиевого полевого шпата Fsp) в граните Улуг-Танзека.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания МГУ имени М.В.Ломоносова и ГЕОХИ РАН. При выполнении исследований использовалось оборудование, приобретенное за счет средств Программы развития Московского университета.

1. Бескин С.М. Геология и индикаторная геохимия тантал-ниобиевых месторождений России. М.: Научный мир. 2014. 111с.
2. Донская Т.В., Гладкочуб Д.П., Сляров Е.В., Котов А.Б., Ларин А.М., Старикова А.Е., Мазукабзов А.М., Толмачева Е.В., Великославинский С.Д. Петрогенезис и источники расплавов раннепротерозойских гранитов Катугинского массива // Петрология. 2018. Т. 26. № 1. С. 52–71.
3. Перетяжко И.С., Савина Е.А. Флюидно-магматические процессы при образовании пород массива Ары-Булак (Восточное Забайкалье) // Геология и геофизика, 2010, т. 51, № 10, с. 1423—1442.
4. Сляров Е.В., Гладкочуб Д.П., Котов А.Б., Старикова А.Е., Шарыгин В.В., Великославинский С.Д., Ларин А.М., Мазукабзов А.М., Толмачева Е.В., Хромова Е.А. Генезис Катугинского редкометалльного месторождения: магматизм против метасоматоза // Тихоокеанская геология. 2016. Т. 35. № 3. С. 9–22.
5. Солодов Н.А., Усова Т.Ю., Осокин Е.Д., Павлова В.Н., Семенов Е.И., Скосырева М.В., Солодова Ю.П., Торикова М.В., Цыганов Ф.Е. Нетрадиционные типы редкометалльного минерального сырья. М.: Недра. 1991. С. 247.
6. Толмачева Е.В., Великославинский С.Д. Несмесимость фторидно-натриевого и алюмосиликатного расплавов в щелочных гранитах Катугинского массива (Алданский щит): петрологические и металлогенические следствия // Труды к 90-летию ИГЕМ РАН. Научно-электронное издание. М. 2020, с.226-230.
7. 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.