

4. Gale J., Rohl A. Molecular Simulations. 2003. 291 p.
5. Gasparik T Transformation of enstatite – diopside – jadeite pyroxenes to garnet. Contrib Mineral Petrol. 1989. V.102. P. 389–405
6. Harte B., Cayzer N. Decompression and unmixing of crystals included in diamonds from the mantle transition zone. // Phys. Chem. Mineral. 2007. V. 34. P. 647–656.
7. Klein-BenDavid O., Izraeli E., Hauri E., Navon O. Fluid inclusions in diamonds from the Diavik mine, Canada and the evolution of diamond-forming fluids // Geochim. Cosmochim. Acta. 2007. V. 71. P. 723–744.
8. McKenna N., Gurney J., Klump J., Davidson J. Aspects of diamond mineralisation and distribution at the Helam Mine, South Africa. / Lithos. 2004. V. 77. P. 193–208
9. Moore R., Gurney J. Pyroxene solid solution in garnets included in diamonds. // Nature. 1985. V. 318. P. 553–555
10. Sobolev N., Kuznetsova I., Zyuzin N. The petrology of grosspyrope xenoliths from the Zagadochnaya kimberlite pipe in Yakutia // J. Petrol. 1968. V. 9. P. 253–280.
11. Stachel T. Diamonds from the asthenosphere and the transition zone. // Eur J Mineral. 2001. V. 13. P. 883–892
12. Stachel T., Harris J., Brey G., Joswig W. Kankan diamonds (Guinea) I: from the lithosphere down to the transition zone. // Contrib Mineral Petrol. 2000. V. 140. P. 1–15
13. Vinograd V., Winkler B., Gale J., Physics and Chemistry of Minerals. 2007. V. 34. P. 713.

ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ И РАСТВОРИМОСТЬ F В СИСТЕМЕ SI-AL- NA-O-F ПРИ T=750°C И P=0,1 ГПА

Зубков Егор Сергеевич

Геологический факультет МГУ, Москва, eszubkov@gmail.com

Аннотация. В работе исследовались фазовые отношения и растворимость фтора в алюмосиликатном расплаве в модельной гранитной и нефелин-сиенитовой системах при 750 °C и 700 °C и давлении 0,1 ГПа. Установлены границы пределов составов алюмосиликатного расплава, насыщенного фтором, в равновесии с оксидными фазами. Показано значительное уменьшение поля расплава в сравнении с аналогичными опытами при температуре 800 °C. Установлено максимальное содержание фтора в расплаве, равновесном с чистым альбитом (3 мас. %). Выше этого значения альбит нестабилен. Исследована растворимость фтора в алюмосиликатном расплаве, закономерно возрастающая с уменьшением кремнекислотности от 2,5 до 25 мас. %.

Техника и методика эксперимента. Опыты проводились на установках высокого давления с внешним нагревом и холодным затвором УВД-10000 геологического факультета МГУ. Часть экспериментов была проведена на установке высокого давления с быстрой закалкой в ИЭМ РАН. Продолжительность опытов составляла 7 суток. Точность поддержания давления и температуры составляла ± 50 бар и $\pm 5^\circ$ С соответственно. Исходные составы готовили из высушенных стехиометричных гелей и помещали в платиновые ампулы, затем в опыты вводилось 7 мас. % воды, и ампулы герметично заваривались. Согласно литературным данным (Dolejs&Baker, 2004), при таком содержании система насыщена водой. Полученные образцы делились на две части. Первая заливалась в эпоксидные шашки и исследовалась на микрозонде (CAMSCAN MV 2300 в ИЭМ РАН и прибор на базе растрового электронного микроскопа «Jeol ISM-6480LV» с комбинированной системой рентгеноспектрального микроанализа, объединяющей энергодисперсионный «INCA-Energy 350» на кафедре петрологии МГУ). Вторая растиралась для рентгенофазового анализа (прибор типа ДРОН, ИЭМ РАН и кафедра кристаллографии МГУ). Это позволило уточнить состав фаз. В частности, это позволило определить виллиомит, который растворяется при полировке шашек в водной среде, а также топаз и корунд, образующие мелкие игольчатые кристаллы, недоступные для микрозондового анализа.

Результаты эксперимента. Образующиеся фазы и их морфология. Продукты опытов содержат следующие фазы: алюмосиликатное стекло, криолит, виллиомит, топаз, кварц, корунд, содалит. Наличие всех кристаллических фаз подтверждено рентгенофазовым анализом.

Алюмосиликатное стекло во многих случаях составляет матрицу синтезированных фаз. Для каждого опыта производилось не менее 3 определений состава стекла. Анализы стекол проводились либо расфокусированным зондом, либо сканированием по квадратным площадкам со стороной квадрата 20 мкм и более. Такая методика анализа позволяет избежать эффекта занижения концентрации натрия при анализе стекол и, кроме того, позволяет проводить съемку стекла вместе с закалочными фазами, что ближе отражает состав алюмосиликатного расплава в условиях эксперимента. Составы стекловатой фазы изменяются в очень широких пределах: от кварц-нормативных до нефелин-нормативных, включая составы, близкие к альбитовой стехиометрии. Среди этих групп выделяются как составы «нормальной щелочности» с отношением Na/Al, близким к единице, так и пересыщенные натрием («агпаитовые») и глиноземом («плюмазитовые»). Содержание фтора при различных соотношениях кремния, алюминия и натрия в стеклах меняется от 2 до 25 мас. %. Относительная ошибка измерения была взята из работы Девятовой и др.(2005), поскольку анализы выполнялись на одних и тех же приборах. В этой работе ошибка определения в наиболее представительных образцах (для опытов с опорными составами, порядка 30 опытов с каждым из 4

составов) оценена по воспроизводимости результатов на разных электронных микроанализаторах или по сходимости - на каждом приборе. Для SiO_2 ошибка близка к 2 относительным %; для Al_2O_3 она составляет 3-4%; для Na_2O около 10%; и для F – от 10 до 40%.

Совместно с наиболее кремнекислыми расплавами образуется кварц. Как правило, кварц образует достаточно хорошо ограненные изометричные кристаллы шестиугольной формы, нередко со скругленными краями, реже ксеноморфные выделения кляксообразной формы. В изображениях в обратно – отраженных электронах (BSE) кварц имеет светло-серый цвет, более светлый, чем сосуществующие с ним алюмосиликатный расплав и фторидные фазы. Выделения имеют размер от 5 до 130 мкм в поперечнике, наиболее частый размер – 30-50 мкм.

В наиболее глиноземистой части системы стабилен корунд. Он часто образует игольчатые кристаллы длиной 5-15 мкм, наиболее частый размер – 7-10 мкм, которые имеют субмикронный поперечник. В редких случаях встречаются достаточно крупные кристаллы, до 20 мкм в длину и до 5 мкм в поперечнике. В некоторых опытах кристаллы корунда образуют своеобразную «сетку» из огромного числа игольчатых субмикронных кристаллов со стеклом в интерстициях между ними. В BSE корунд имеет светло-серый, практически белый цвет, значительно светлее сосуществующих с ним фторидов.

Криолит кристаллизуется совместно с расплавами широко меняющихся от кварц- до нефелин- нормативных составов. Он образует изометричные, иногда слегка удлинённые выделения овальной или круглой формы от 10 до 200 мкм в поперечнике. Наиболее частый размер – 50-70 мкм. В BSE криолит имеет светло-серый цвет, чуть более светлый, чем окружающее его алюмосиликатное стекло.

Виллиомит кристаллизуется совместно с криолитом в широком диапазоне бедных глиноземом расплавов. Он образует округлые или овальные выделения размером от 30 до 200 мкм, наиболее частый размер 80-100 мкм. В BSE виллиомит имеет темно-серый цвет, темнее алюмосиликатного стекла и всех без исключения сосуществующих с ним кристаллических фаз.

В бедной натрием части системы кристаллизуется топаз. Как правило, топаз образует мелкие, игольчатые кристаллы субмикронного размера. В BSE топаз имеет светло-серый цвет, светлее стекла.

Принципиально новым результатом стал синтез фтор-содалита в магматической системе. По литературным данным, впервые фтор-содалит был получен в ходе низкотемпературных гидротермальных опытов (Feron et al., 1994). Данные о его кристаллизации из расплава в литературе отсутствуют, равно как и сведения о его находках в природе. Однако в микрозондовых анализах содалита из виллиомит содержащих пород Ловозерского массива нами совместно с сотрудниками ИЭМ РАН А.Р.Котельниковым и Н.И. Сук были обнаружены значительные (до 10 отн. % в анионной группе) содержания фтора.

Расчет параметров элементарной ячейки для синтезированных нами содалитов дал следующие результаты: $a=9,04-9,08 \text{ \AA}$, $V=738,736-748,613$.

В кварц-нормативной области в части экспериментов при $T=750 \text{ }^{\circ}\text{C}$ в продуктах опытов, поставленных на установке УВД-10000 на кафедре петрологии МГУ, были обнаружены призматические кристаллы альбита. Однако эксперименты с аналогичными составами на установке с быстрым охлаждением показали закалочный характер этих образований. С целью уточнения области стабильности альбита в зависимости от содержания фтора в системе была проведена серия опытов с составами, в различной степени недосыщенными фтором на установке с быстрой закалкой в ИЭМ РАН. Всего были исследованы 6 составов. Выяснилось, что чистый альбит стабилен при содержании фтора в стекле не более 2,5 масс. %

Обсуждение результатов. Наиболее важным полученным результатом стало определение фазовых отношений в системе и границ стабильности алюмосиликатного расплава с фтором, а также сравнение результатов с ранее полученными опытами при $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Наиболее наглядно и строго изображение полученных фазовых отношения в призме, где основанием служит треугольник $(\text{Si-Al-Na})_{x,y}$, а высота представляет собой изменение кислород-фтор $(\text{O-F})_z$. При таком представлении системы нижний треугольник призмы будет чисто кислородным $(\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O})$, а верхний – чисто фтористый $(\text{SiF}_4\text{-AlF}_3\text{-NaF})$. В связи со сложностью работы с трехмерным изображением, мы пользуемся проекцией на основание призмы (Si-Al-Na) , при этом сосуществующие с силикатным расплавом насыщающие фторидные фазы показаны как +фаза (+Cry; +Vil; +LF; +Toz) (рис. 1). К сожалению, недостаточность данных для $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ пока не позволяет корректным образом выполнить рисовку диаграммы для этой температуры.

На рис.1 видно значительное уменьшение площади, занимаемой алюмосиликатным расплавом, насыщенным фтором, при снижении температуры эксперимента с 800 до $750 \text{ }^{\circ}\text{C}$. В бедной кремнеземом части системы нами не был получен фторидный расплав LF, известный для опытов при $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Состав этого расплава близок по стехиометрии к хиолиту $(\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14})$. Вместо этого расширяется поле кристаллизации топаза. Перестает кристаллизироваться муллит. С целью удостовериться в том, что альбит и нефелин нестабильны в условиях опыта, были поставлены опыты с альбитовым и нефелиновым составом расплава, равновесного с криолитом. Именно такие составы расплава и были получены, что однозначно свидетельствует о нестабильности указанных фаз в условиях эксперимента. Неясным остается вопрос о стабильности андалузита. Вместе с тем, границы между полями составов алюмосиликатного расплава, равновесного с различными фторидными фазами, в целом остаются достаточно близкими для обеих температур.

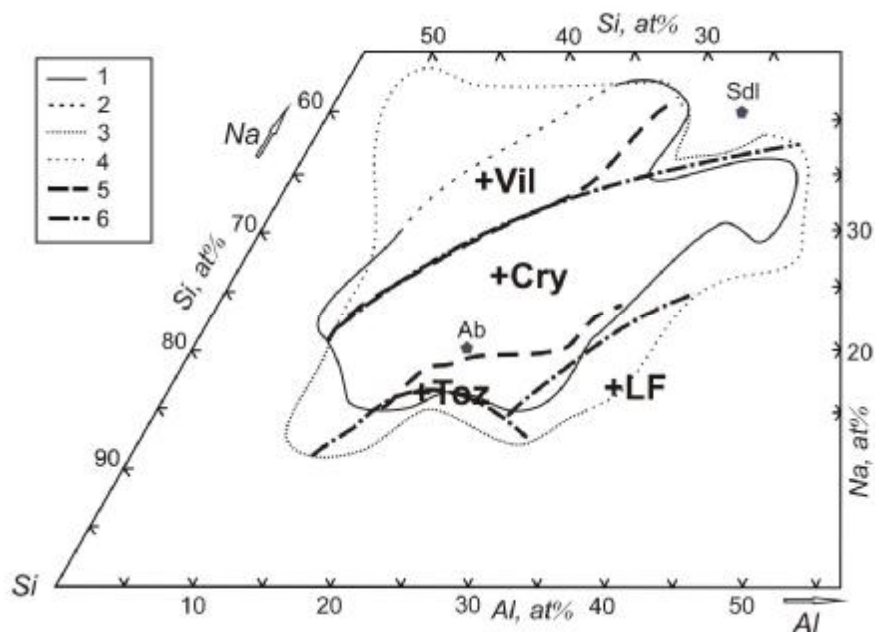


Рис.1 Фазовые отношения при температуре 750-800 °С и давлении воды 1 килобар, проекция на основание призмы Si-Al-Na. Обозначены границы пределов состава алюмосиликатного расплава при 750С (1-достоверные, 2-предполагаемые) и 800 °С (3-достоверные, 4-предполагаемые), и границы между полями составов алюмосиликатного расплава, равновесного с различными фторидными фазами (5-750 °С, 6-800 °С).

Растворимость фтора в алюмосиликатном расплаве для обеих температур ведет себя сходно – происходит снижение растворимости от нефелин нормативной области (до 25 мас.%) к кварц-нормативной (не более 2,5 мас.%) с незначительным максимумом в районе альбит-нефелиновой эвтектики.

Автор выражает глубокую признательность своему многолетнему научному руководителю, д.г.-м.н. Граменицкому Е.Н. за всестороннюю поддержку на всех этапах работы.

Литература:

1. Dolejs D., Don R. Baker. Thermodynamic analysis of the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{F}_2\text{O}$: Stability of fluorine-bearing minerals in felsic igneous suites. *Contrib.Mineral.Petrol.* v. 146, p. 762-768, 2004.
2. B. Feron, J.L. Guth, and N. Mimouni-Erddalane. Influence of the presence of NaF on the crystallization of zeolite A (LTA): First evidence of the existence of fluorosodalite, the missing end-member of the halosodalite series. *ZEOLITES*, 1994, Vol 14, March, p.177-181.
3. 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.