

Н. И. КОВАЛЕНКО, В. И. КОВАЛЕНКО, Л. А. БЕЛЫХ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛАВЛЕНИЯ  
И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТОПАЗСОДЕРЖАЩИХ КВАРЦЕВЫХ  
КЕРАТОФИРОВ (ОНГОНИТОВ) В ПРИСУТСТВИИ  
ВОДЫ И РАСТВОРОВ ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТЫ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 12 II 1973)

В последнее время рядом авторов (<sup>1, 2</sup>) на основании детального рассмотрения природных объектов выдвинута гипотеза магматического происхождения редкометальных литий-фтористых гранитов. Обнаруженные в Монголии стекловатые топазсодержащие кварцевые кератофиры — онгониты (<sup>3</sup>), являющиеся субвуликаническими аналогами литий-фтористых гранитов, подтверждают возможность существования в природе магм состава литий-фтористых гранитов. В настоящей работе приведены результаты экспериментальных исследований режима плавления и кристаллизации онгонитов и условия стабильности слагающих их минералов. Онгониты представляются особенно интересным объектом для таких исследований, так как они сохранили в силу закалки их расплава большую часть летучих и редких элементов.

Химический состав онгонитов, выбранных для изучения, представлен в табл. 1.

Химический состав изучаемых онгонитов \*

Таблица 1

Оксид	Онгонит		Оксид	Онгонит		Оксид	Онгонит	
	0—1	0—2		0—1	0—2		0—1	0—2
SiO <sub>2</sub>	71,95	70,46	CaO	0,70	0,42	H <sub>2</sub> O	0,82	1,15
TiO <sub>2</sub>	0,08	Нет	Na <sub>2</sub> O	5,88	4,05	F	0,72	3,25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,02	17,18	K <sub>2</sub> O	2,93	3,19	$\Sigma$	100,14	101,81
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,21	0,42	Li <sub>2</sub> O	0,20	0,62	-F-O	0,30	1,36
FeO	0,28	0,1	Rb <sub>2</sub> O	0,16	0,29			
MnO	0,07	0,22	Cs <sub>2</sub> O	0,005	Не опр.			
MgO	0,12	0,43	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Сл.	0,03			
						$\Sigma$	99,84	100,45

\* Аналитик — В. А. Писарская.

Опыты с онгонитами проводили в золотых ампулах на установках с внешней поддержкой давления (<sup>4</sup>) в интервале температур 550—800° при давлении 500 и 1000 атм. Отношение веса шихты к весу раствора брали равным 1 : 5. Вес твердой фазы составлял 100, реже 200 мг. В качестве шихты использовали фракцию онгонитов или их стекол крупностью 0,05—0,16 мм. Опыты вели с дистиллированной водой, 1 и 4% водными растворами HF, приготовленными из стандартной плавиковой кислоты марки о.ч. Стабильность фазовых соотношений проверяли подходом к исследуемой точке «сверху» и «снизу». Изучение полученных в опытах фаз проводили оптическим и рентгенографическим методом на установке ДРОН-1 (Fe-излучение).

Таблица 2  
Результаты экспериментов

№ опыта	Состав исх. раствора	$T, {}^{\circ}\text{C}$	$P, \text{ атм.}$	$\tau, \text{ час.}$	рН раствора после опыта	Фазы	№ опыта	Состав исх. раствора	$T, {}^{\circ}\text{C}$	$P, \text{ атм.}$	$\tau, \text{ час.}$	рН раствора после опыта	Фазы
Онгонит 0-1							Онгонит 0-2						
5/64	H <sub>2</sub> O	600		240	2	Кв, Аб, КПШ, Топ*	8/39	H <sub>2</sub> O	550		384	4-5	Кв, Аб, КПШ, Топ*
15/24	"	650		264	2,5	Кв, Аб, КПШ, Топ, Ж1	5/71	"	600		240	2-3	Кв, Аб, КПШ, Топ, Ж1
5/82	"	700		240	1-2	Кв, Аб, КПШ, Ж1	1/33	*	650		120	-	Кв, Аб, КПШ, Ж1
6/78	"	800		144	1-2	Аб, Ж1	5/78	"	700		240	1-2	Аб, Ж1
12/26	1% HF	550		240	3,5	Кв, Аб, КПШ, Топ	13/46	"	750		96	1-2	Аб, Ж1
15/25	"	650	1000	264	2	Кв, Аб, Ж1	6/87	"	800		144	1-2	Ж1
13/56	"	750		96	1-2	Кв, Ж1	8/79	1% HF	550		384	3,5	Кв, Аб, КПШ, Топ
6/83	"	800		144	2	Ж1	15/23	"	650		264	2,5	Кв, Ж1
8/85	4% HF	550		144	1	Кв, Топ	13/41	"	750		96	1,5	Ж1
5/68	"	600		240	1	Кв, Топ	6/85	"	800		144	1,5	Ж1
15/26	"	650		264	1	Кв, Топ	8/80	4% HF	550		384	1	Кв, Топ
4/68	"	700		168	1	Кв, Топ, Ж1, Ж2	2/36	"	600		168	1	Кв, Топ
13/57	"	750		96	1	Кв, Топ, Ж1, Ж2	1/36	"	650		120	1	Кв, Топ
6/82	"	800		144	1	Ж1, Ж2	4/67	"	700		168	1	Кв, Топ
7/95	H <sub>2</sub> O	650	500	288	3	Кв, Аб, Топ, КПШ	13/51	"	750		96	1	Кв, Топ, Ж1, Ж2
10/12	"	700		360	2,5	Кв, Аб, КПШ, Ж1	6/84	"	800		144	1	Ж1, Ж2
							9/1	H <sub>2</sub> O	600		528	3	Кв, Аб, КПШ, Топ, Сл
							7/90	"	650	500	288	3	Кв, Аб, КПШ, Ж1
							10/9	"	700		360	1,5	Кв, Аб, Ж1

\* Возможно присутствие небольшого количества тончайших пластинок бесцветной слюды.

В продуктах опытов выявлены следующие фазы (табл. 2): кварц (Кв), альбит (Аб), калиевый полевой шпат (КПШ), топаз (Топ), расплав (Ж), флюидная фаза — водный раствор, иногда с продуктами закалки (Ф).

Кварц ( $n_g=1,546\pm 0,003$ ,  $n_p=1,542\pm 0,003$ ) образует формы, приближающиеся к гексагональным дипирамидам. Оптические свойства его близки к приводимым в справочниках. Содержание кварца в продуктах опыта и верхний температурный предел его стабильности возрастают с ростом концентрации HF в исходном растворе. В опытах с 4% растворами HF кварц по количеству становится ведущим минералом.

Альбит (97–100% альбитовой составляющей,  $n_g=1,542\pm 0,003$ ,  $n_p=-1,538\pm 0,003$ ,  $c:n_p'=0-10^\circ$ ) образует кристаллы удлиненно-таблитчатого облика. Части двойники. В противоположность кварцу максимальные количества альбита отмечаются в опытах с водой. С увеличением концентрации HF после кристаллизации альбита сужается.

Калиевый полевой шпат ( $n_g=1,530\pm 0,003$ ,  $n_p=1,523\pm 0,003$ ) имеет таблитчатую, иногда неправильную форму зерен, в табличках КПШ в виде включений встречаются кристаллы альбита. КПШ устойчив до температур ~650°. При более высоких температурах его количество становится незначительным.

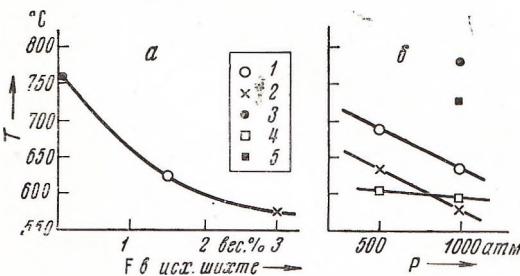
Топаз ( $n_g=1,615\pm 0,003$ ,  $n_p=1,607\pm 0,003$ ) образует игольчатые и длиннопризматические кристаллы с продольной штриховкой. В опытах с водой топаз неустойчив выше температур 600–650°. С ростом концентрации HF в исходном растворе количество его в продуктах опыта возрастает, а также повышается температура его устойчивости.

Стекло (Ж) с показателем преломления 1,481–1,487 появляется в опытах, где в качестве жидкой фазы брали воду, при температуре 575±25°. В опытах с 1% раствором HF показатель преломления стекла уменьшался

до  $1,475 \pm 0,003$ . При введении 4% раствора HF выше температуры ликвиду-са наблюдаются два расплава. Стекло 1 (Ж1) составляет по количеству 60% и имеет показатель преломления, близкий к 1,439. Стекло 2 (Ж2), распределенное в виде мелких шарообразных выделений в массе стекла 1, по показателю преломления ниже 1,408, но выше показателя преломления дистиллированной воды ( $n=1,333$ ). По-видимому, это фторидное стекло.

Состав флюидной фазы в связи с малым ее количеством не определялся химически. Измерение pH полученных после опыта растворов указывает на

Рис. 1. Зависимость температуры начала плавления гранита<sup>(4)</sup> и онгонитов от содержания фтора и давления флюида. В а  $P = 1000$  атм. 1 — онгонит 0—1, 2 — онгонит 0—2, 3 — точка плавления гранита<sup>(4)</sup>, 4 — точка плавления литий-фтористых пегматитов<sup>(7)</sup>, 5 — точка температурного минимума в системе Аб — Орт — Кв —  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>(8)</sup>



возрастание их кислотности от 3—4 до 1,5—2 с увеличением температуры с 600 до 800° в опытах с водой и 1% раствором HF. В опытах с 4% раствором HF растворы, полученные в конце, так же как и исходные, имеют pH значительно меньше единицы. В опытах с 4% раствором HF в процессе закалки из флюида выпадают твердые фазы. Судя по очень низким показателям преломления (~1,333) и характерным формам кристаллов в виде гексагональных базальных пластинок и изотропных дипирамид, их можно отнести к кремнефторидам натрия и калия типа малладрита ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ) и гиератита ( $\text{K}_2\text{SiF}_6$ ). При 800° в этих же растворах в виде продукта закалки отмечается аморфный кремнезем.

Результаты опытов, проведенных с дистиллированной водой (рис. 1а), показывают, что температура начала плавления онгонитов уменьшается с ростом содержания в них фтора. Увеличение давления воды от 500 до 1000 атм. также уменьшает температуру начала плавления онгонитов (рис. 1б). На рис. 2 показано влияние HF в растворе на фазовые соотношения в системах онгонит —  $\text{H}_2\text{O}$  и онгонит — растворы HF при общем давлении флюида 1000 атм. Для обоих изученных составов онгонитов при возрастании концентрации HF в исходном растворе растет количество кварца в продуктах кристаллизации и соответственно уменьшается содержание щелочных полевых шпатов. Это согласуется с данными по системам Аб—HF— $\text{H}_2\text{O}$  и Гр—HF— $\text{H}_2\text{O}$ <sup>(4—6)</sup>.

Повышение концентрации HF в исходном растворе до 1% уменьшает температуру начала плавления только для малофтористого онгонита (0—1). При 4% плавиковой кислоты в исходном растворе устойчивы только кварц и топаз вплоть до температур 750—800°. Выше 800° отмечается расслоение расплава на силикатную и фторидную жидкость.

Проведенные эксперименты показали возможность кристаллизации из расплава онгонитов ведущих и типоморфных минералов литий-фтористых гранитов: альбита, микроклина, кварца, топаза, слюды (в опытах при медленной кристаллизации расплава сверху от 800 до 600° диагностированы редкие кристаллы слюды гексагональной формы,  $n_m=1,5925$ ,  $2V_{np}=35^\circ$ ). Кристаллизация онгонитового расплава заканчивается при весьма низкой температуре ( $575 \pm 25^\circ$ ). Это указывает на низкоплавкий характер онгонитов по сравнению с известными температурами начала плавления гранитов (рис. 2). Температура плавления богатых фтором онгонитов сравнима только с таковой для литий-фтористого пегматита<sup>(1)</sup>. В связи с этим расплавы онгонитов вполне могут рассматриваться как остаточные при кристаллизации богатых фтором гранитных магм. В этом отношении важно подчерк-

нуть, что онгониты, как и вообще альбит-лепидолитовые граниты, по составу смешены в сторону обогащения альбитом на диаграмме Аб — Орт — Кв по сравнению с тройным минимумом (<sup>2</sup>, <sup>8</sup>). Поскольку эти онгонитовые составы характеризуются более низкой температурой начала плавления, можно предположить, что гранитная магма при наличии в ней высоких концентраций фтора не заканчивает кристаллизации в точке, по составу отвечающей гранитному минимуму, как это характерно для системы Аб — Орт — Кв —  $H_2O$ , а продолжает ее вплоть до достижения остаточным

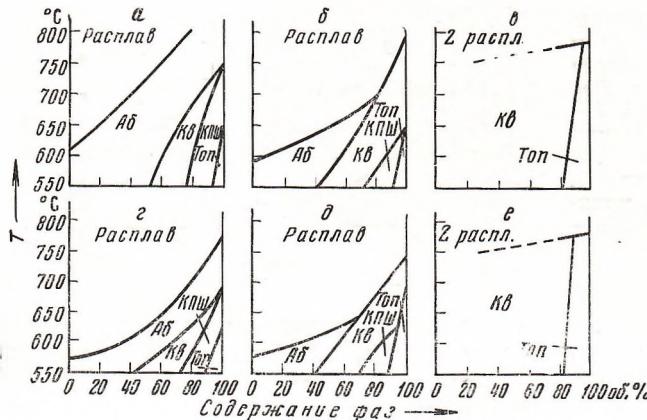


Рис. 2. Диаграмма последовательности кристаллизации минералов в онгонитах с водой и водными растворами HF. *a* — онгонит 0—1 +  $H_2O$ , *b* — онгонит 0—1 + 1% раствор HF, *c* — онгонит 0—1 + 4% раствор HF, *d* — онгонит 0—2 + 1% раствор HF, *e* — онгонит 0—2 + 4% раствор HF

расплавом состава наиболее низкотемпературного онгонита. Другими словами, кристаллизация богатых фтором онгонитовых расплавов осуществляется в условиях расширенного поля кварца так, что наиболее низкотемпературным оказывается состав, обедненный кварцем. В этом отношении онгонитовые расплавы могут рассматриваться как апоэвтектические подкисленные (<sup>9</sup>).

Судя по количественным соотношениям кристаллизующихся в экспериментах фаз (рис. 2), онгонитовый расплав с водой оказывается несколько более щелочным, чем он был в природных условиях (<sup>3</sup>). Об этом свидетельствует повышенное содержание кристаллов альбита в соответствующих опытах (рис. 2 $a$ ,  $g$ ). При концентрации HF в исходном растворе в 4% кислотность системы превышает таковую для природного онгонитового расплава, так как кристаллизуются исключительно кварц и топаз (рис. 2 $e$ ,  $f$ ). Ближе всего к кристаллизации природных онгонитов оказываются опыты с 1% HF в исходном растворе.

Полученные экспериментальные данные подтверждают возможность магматического происхождения литий-фтористых редкометальных гранитов и позволяют оценить некоторые стороны механизма этого процесса.

Авторы признательны Д. С. Глюку, Л. В. Чернышеву, В. К. Тароеву за помощь в проведении экспериментов.

Институт геохимии  
Сибирского отделения Академии наук СССР  
Иркутск

Поступило  
9 II 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> О. Д. Левицкий, В. В. Аристов и др., Тр. Инст. геол. рудн. месторожд., петрogr., минерал. и геохим. АН СССР, в. 100 (1963). <sup>2</sup> В. И. Коваленко, М. И. Кузьмин, Ф. А. Летников, ДАН, т. 190, № 2 (1970). <sup>3</sup> В. И. Коваленко, М. И. Кузьмин и др., ДАН, т. 199, № 2 (1971). <sup>4</sup> В. Н. Анфилогов, Д. С. Глюк, Л. Г. Труфанова, В кн.: Ежегодник-1970 СибГЕОХИ, Иркутск, 1971. <sup>5</sup> R. Wyllie, O. F. Tuttle, Am. J. Sci., v. 259, № 2 (1961). <sup>6</sup> R. Wyllie, O. F. Tuttle, Am. J. Sci., v. 262, № 7 (1964). <sup>7</sup> R. H. Jahns, C. W. Burnham, Bull. Geol. Soc. Am., v. 69, № 12, р. II (1958). <sup>8</sup> O. F. Tuttle, N. L. Bowen, Geol. Soc. Am. Mem., 74 (1958). <sup>9</sup> Д. С. Коржинский, В кн.: Магматизм и связь с ним полезных ископаемых, М., 1960.