

**Особенности состава.** Наиболее широкий диапазон различных по составу и примесям цирконов присутствует в измененной жильной породе. Наиболее узкий диапазон наблюдается в цирконе из питерлита по 1 фазе гранитов А. Во многих цирконах наблюдается примесь Се, Th, Yb и REE. В измененной жильной породе происходит обособление REE в собственные минеральные фазы – ксенотим и монацит, находящиеся во внутренних зонах или по периферии кристаллов циркона. Содержание в цирконах Hf варьирует от 0,29 в наименее измененной пробе питерлита по 1-ой фазе до 3,51% в цирконах из наиболее сильно измененной породы. При повышении степени трещиноватости, с которой сопряжены изменения цирконов, содержание Hf соответственно увеличивается. В наиболее трещиноватых и измененных зонах появляются примеси Al, Ca и Fe с содержаниями до 2% и выше.

**Особенности анатомии.** В подавляющем большинстве кристаллов каждой породы в катодоллюминесцентном и изображении в обратно отраженных электронах наблюдаются следы изменений и деформаций, выраженные в повышенной трещиноватости, в нарушенной, прерывистой первичной зональности роста, иногда полностью отсутствующей ввиду изменений и в частичной резорбции обычно внутренних частей кристалла с последующей регенерацией. Обнаружено двухфазное строение кристаллов циркона из всех отобранных проб. Во внутренней зоне (ядре) наблюдаются раскристаллизованные расплавные включения, что подтверждает магматическую природу цирконов. Внешняя оболочка характеризуется отсутствием расплавных включений при наличии газово-жидких, свидетельствующих о ее постмагматическом происхождении.

**Заключение и выводы.** В результате проведенных исследований, становится очевидным, что цирконы из различных разновидностей питерлитов характеризуются широким диапазоном изменений морфологии и внутреннего строения. Особенности их анатомии свидетельствуют о неоднократной резорбции кристаллов с последующей регенерацией. В зависимости от степени изменения, в цирконах повышается содержание примесей Al, Ca, Fe, Th и REE (Ce и Yb групп). Это характерно для всех исследованных пород, что говорит об однотипных процессах их преобразования. Кроме того, исходя из проведенного анализа становится очевидной необходимость детальных исследований особенностей цирконов из типичных неизмененных выборгитов и типичных разновидностей гранитов Б (второго комплекса).

Работа поддержана грантом CRDF ST-015-2

Автор благодарит за помощь и содействие в написании работы с.н.с. Н.Г.Бережную и с.н.с. Е.В.Толмачеву, ЦИИ ВСЕГЕИ; с.н.с. В.А.Михайлова, ОГУМРЭ ВСЕГЕИ за предоставление материалов и выражает особую признательность своим учителям проф. М.А.Иванову и проф. Ю.Б.Марину, СПГТИ(ТУ).

#### ЛИТЕРАТУРА

- Бескин С.М., Лишнеvский Э.Н., Диденко М.Н. Строение Питкярантского массива в Северном Приладожье (Карелия). М: Известия Академии Наук. Серия геологическая № 3, (1983), с. 19-26.
- Эволюция докембрийского магматизма (на примере Карелии). Под ред. Л.П.Свириденко. Л.: Наука, (1985), 256 с.
- Amelin Yu.V., Larin A.M., Tucker R.D. Chronology of multiphase emplacement of the Salmi rapakivi granite-anorthosite complex, Baltic Shield: implications for magmatic evolution, Contrib Mineral Petrol (1997) 127: 353-368.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ КВАРЦА ВО ФТОРИДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 200°C И 50-150 МПа И РАСЧЕТ СОДЕРЖАНИЙ ВОЗМОЖНЫХ ЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЕМА

Коньшев А.А., Аксюк А.М.

ИЭМ РАН, г. Черногoловка, [konyshhev@iem.ac.ru](mailto:konyshhev@iem.ac.ru)

Фтор - один из распространенных компонентов природных магматических и гидротермальных флюидов. Наиболее высокие концентрации фтора характерны для редкометальных месторождений, где они могут достигать 2 моль/кг H<sub>2</sub>O во флюидах, связанных с формированием Li-F гранитов (Аксюк, 2002). Такие высокие концентрации F являются своеобразным индикатором благоприятных условий для формирования танталовых и других редкометальных месторождений. Фторсодержащие растворы играют особенно заметную роль в переносе кремнезема и формировании кварцевых жил и околожильных метасоматитов на грейзеновых и редкометальных пегматитовых месторождениях. В данной работе обсуждаются результаты экспериментального изучения кварца при 200°C и давлениях 50-150 МПа (0,5-1,5 кбар) и расчетов возможного состава водно-фторидных частиц кремнезема во фторидных растворах по программе HCN Ю.В. Шварова (1999).

Растворимость кварца изучена экспериментально при 200°C и давлениях 50-150 МПа.

**Техника и методика эксперимента.** Эксперименты проводились в автоклавных печах с автоматической регулировкой температуры и заданием требуемого давления в автоклаве путем заполнения его расчетным количеством воды. Опыты велись в герметичных платиновых ампулах. Растворимость кварца определялась по потере веса монокристалла. В опытах использовались цилиндрики, вырезанные из оптически прозрачного

природного кварца из ядра пегматовой жилы. Образец кварца массой 0,2 - 0,6 г помещался в ампулу вместе с 1,7 - 3,0 мл раствора. Исходные концентрации HF в растворах менялись от чистой воды до 2 моль HF на 1 кг воды. Количество растворившегося кварца определялось по потере веса. Концентрация растворенного кремнезема в растворе после опыта рассчитывалась по соотношению:  $m_{Si}(aq) = \Delta SiO_2 / 60,0843 V_{aq}$ , где  $m_{SiO_2}(aq)$  – молярная концентрация Si в растворе, моль/кг H<sub>2</sub>O;  $\Delta SiO_2$  - потери массы кристалла кварца, мг;  $V_{aq}$  – масса раствора, г. Принималось, что молекулярная масса кремнезема равна 60,0843, плотность разбавленных растворов близка к плотности чистой воды, равной при комнатных условиях 1 г/см<sup>3</sup>. Изменение плотности раствора в ходе опыта не учитывалось. Длительность опытов составляла от трёх до четырёх недель. **Результаты опытов** представлены в таблице 1.

**Обсуждение результатов экспериментов.** Результаты опытов (Таблица 1 и рис. 1) показывают, что растворимость кварца в водных растворах с низкой концентрацией HF (до 0,01  $m_{HF}$ ), остаётся на уровне растворимости в чистой воде (Manning, 1994). Хотя результаты наших экспериментов в воде требуют уточнений из-за «вялой» кинетики процесса растворения и, по-видимому, недостаточной длительности наших опытов. «Излом» изотермы наблюдается свыше 0,01  $m_{HF}$ . Что связано с возрастанием роли кремнезём-гидроксофторидных комплексов в этих растворах.

Таблица 1. Условия и результаты опытов при 200°C

200°C			
50 МПа	100 МПа	150 МПа	log $m_{HF}$
log $m_{SiO_2}$			
-0,08602	-0,09031	-0,28643	0,371068
-0,15354	-0,17749	-0,20341	0,373293
-0,46137	-0,40966	-0,50159	0,20412
-0,56771	-0,6408	-0,68087	-0,0324
-0,96625	-0,96418	-0,90119	-0,32651
-1,7029	-1,65421	-1,54805	-1,00132
-1,9791	-1,9147	-1,68553	-1,31784
-2,12028	-2,04586	-1,76619	-1,87461
-2,15907	-2,14719		-2,50708
-2,13768	-2,27609		H <sub>2</sub> O
-2,36588	-2,33645	-2,31208	H <sub>2</sub> O (Manning, 1994)

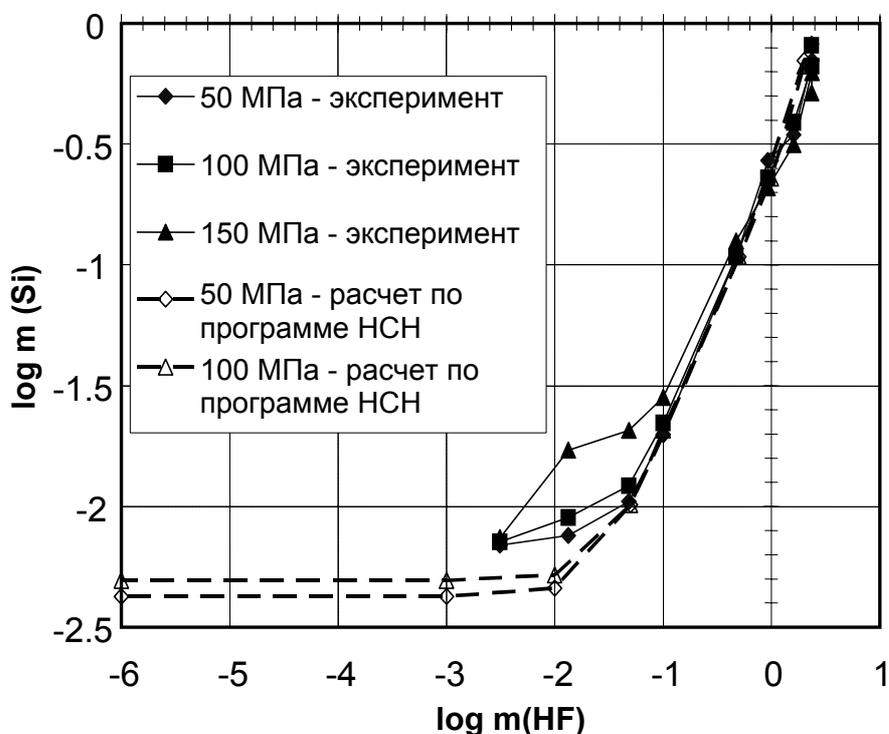


Рис. 1. Растворимость кварца при 200°C и 50 – 150 МПа.

При концентрации  $m_{\text{HF}}$  около 0.1 происходит резкое возрастание растворимости кварца и уже при концентрации около 0.5  $m_{\text{HF}}$  все три изотермы имеют очень близкие значения и разница между растворимостью при различных давлениях становится малой. Высокую растворимость кварца во фторсодержащем водном флюиде по сравнению с чистой водой объясняют образованием в растворе фторсодержащих комплексов кремнезема: при 15°C и 1 атм - комплекса  $[\text{SiF}_5^-]$  (Буслаев, 1960); при 600°C и 1 кбар -  $\text{SiF}_3(\text{OH})$  (Haselton, 1984); при 300-600°C и 1 кбар - комплекса  $\text{SiF}(\text{OH})_2$  или образованием суммарного «кажущегося» комплекса близкого к  $\text{SiF}(\text{OH})_2$  (при 500-700°C и 1 кбар) (Аксюк, Жуковская, 1998).

**Расчет состава раствора и распределение возможных Si-F-OH комплексов.** Расчет состава раствора при растворимости кварца во фторидных растворах сделан по программе Ю.В. Шварова HCH (Shvarov, 1999). Результаты расчетов для давлений 50 и 100 МПа приведены в таблицах 2 и 3 и на рис. 1 и 2.

Таблица 2. Формы нахождения Si в растворе равновесном с кварцем при 200°C

log $m_{\text{SiO}_2}$ (200°C 100МПа)							
$\text{H}_3\text{SiO}_4^-$	$\text{H}_4\text{SiO}_4$	$\text{Si}(\text{OH})_2\text{F}_2$	$\text{SiF}_4$	$\text{SiF}_5^-$	$\text{SiF}_6^{2-}$	Суммарная lg m (Si)aq	log $m_{\text{HF}}$
-8,91624	-2,67722	-0,17887	-8,69852	-6,12658	-4,31811	-0,17746	0.30103
-9,12147	-2,95525	-0,64291	-9,34858	-6,7925	-5,01023	-0,64078	0
-8,67977	-2,72584	-0,97174	-10,2356	-7,74346	-6,04935	-0,96415	-0,30103
-7,85251	-2,30792	-1,80186	-12,3138	-10,2356	-8,58509	-1,68398	-1
-7,71514	-2,30761	-2,28201	-13,2744	-11,0974	-9,75946	-1,99359	-1,30103
-7,38129	-2,30733	-3,5488	-15,8083	-13,9309	-12,9077	-2,28311	-2
-6,86825	-2,30726	-5,60105	-19,9128	-18,5486	-18,0527	-2,30703	-3
-5,45402	-2,30725					-2,30694	H2O

Таблица 3. Формы нахождения Si в растворе равновесном с кварцем при 200°C

log $m_{\text{SiO}_2}$ (200°C 50МПа)							
$\text{H}_3\text{SiO}_4^-$	$\text{H}_4\text{SiO}_4$	$\text{Si}(\text{OH})_2\text{F}_2$	$\text{SiF}_4$	$\text{SiF}_5^-$	$\text{SiF}_6^{2-}$	Суммарная lg m (Si)aq	log $m_{\text{HF}}$
-9.07129	-2.6982	-0.15476	-9.44549	-6.824	-4.99398	-0.15351	0.30103
-9.16907	-2.88585	-0.56979	-10.0879	-7.48582	-5.68725	-0.56769	0
-8.99565	-2.87378	-0.97163	-10.9037	-8.34458	-6.60717	-0.96622	-0,30103
-8.12794	-2.43708	-1.79137	-12.9798	-10.6156	-9.1076	-1.70284	-1
-7.91545	-2.37246	-2.22769	-13.9171	-11.6551	-10.2579	-1.99304	-1,30103
-7.58192	-2.37218	-3.46968	-16.4013	-14.427	-13.3319	-2.3388	-2
-7.07271	-2.37211	-5.49678	-20.4556	-18.9856	-18.4087	-2.37178	-3
-5.60689	-2.3721					2.37185	H2O

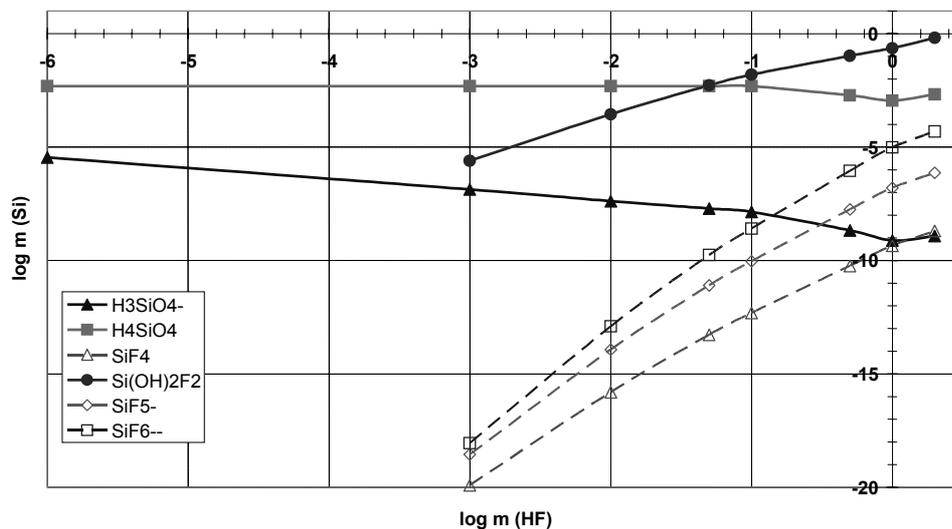


Рис. 2. Распределение частиц кремния в растворе, равновесном с кварцем, при 200°C и 100 МПа.

Сравнение величин общих концентраций кремния в растворах, полученных в ходе экспериментов и расчетов, показывает, что они оказываются очень близкими для растворов, где концентрации были больше 0,1m HF и несколько различаются для меньших концентраций. Расчетные растворимости оказались ниже экспериментальных значений, как и данные для более высоких (150 МПа) давлений.

Определенные по НСН программе устойчивые в растворе кремний содержащие частицы и их содержания приведены в таблицах 2 и 3.

**Обсуждение результатов расчетов.** Согласно расчетам, в растворах могут присутствовать как незаряженные частицы:  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Si}(\text{OH})_2\text{F}_2$ ,  $\text{SiF}_4$ , так и заряженные частицы:  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ,  $\text{SiF}_5^-$  и  $\text{SiF}_6^{2-}$ .

Уровень и распределение частиц при различных давлениях остаются близкими. На рис. 2 показаны данные для давления 100 МПа. Из рисунка видно, что до концентраций 0,01м HF в растворе преобладает комплекс  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , типичный для чисто водного раствора. При концентрациях выше 0,1м HF наибольшую концентрацию в растворе уже имеет нейтральная частица  $\text{Si}(\text{OH})_2\text{F}_2$ , т.е. начинает преобладать Si-частица также с четверной координацией, но где половина (ОН)-групп замещено фтором.

Содержания других комплексов в растворе, равновесном с кварцем при 200°C и в диапазоне концентраций от чистой  $\text{H}_2\text{O}$  до 1м HF, остаются очень низкими, менее  $10^{-5}\text{м}$ , т.е. пренебрежимо малы. Причем, согласно расчетным данным содержание заряженного комплекса  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ , не содержащего в своем составе F, уменьшается с ростом концентрации HF в растворе. Содержание других F-содержащих частиц:  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiF}_5^-$  и  $\text{SiF}_6^{2-}$  напротив, - резко возрастает с увеличением концентрации HF в растворе. Но даже при 2м HF в растворе их концентрации остаются заметно ниже концентраций  $\text{Si}(\text{OH})_4$  и тем более  $\text{Si}(\text{OH})_2\text{F}_2$ .

Если сравнить результаты расчетов с экспериментальными данными, когда «валовой», суммарной, кажущейся частицей остается частица  $\text{Si}(\text{OH})_3\text{F}$ , то тогда следует предположить распределение наиболее устойчивых частиц в растворе при этих параметрах:  $\text{Si}(\text{OH})_4$  и  $\text{Si}(\text{OH})_2\text{F}_2$ , как 1/1, согласно соотношению:  $2 \text{Si}(\text{OH})_3\text{F} = \text{Si}(\text{OH})_2\text{F}_2 + \text{Si}(\text{OH})_4$ .

Работа поддержана грантами РФФИ № 06-05 64980 и НШ-7650.2006.05

#### ЛИТЕРАТУРА

- Аксюк А.М. (2002) Экспериментально обоснованные геофториметры и режим фтора в гранитных флюидах // Петрология. Т. 10, № 6, с. 630-644.
- Аксюк А.М., Жуковская Т.Н. (1998) Растворимость кварца в водных растворах фтористоводородной кислоты при температурах 500-1000°C и давлениях 100-500 МПа // ДАН, 301, № 2, с. 244-247.
- Буслаев Н. С. и др. (1960) // Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук. Т.10, с. 57-63.
- Haselton H. T. (1984) // Amer. Geophys. Union Trans. vol. 65. P. 308.
- Manning C. E. (1994) The solubility of quartz in the lower crust and upper mantle // Geochim. Cosmochim. Acta. 58, No 22. P. 4831-4839.
- Shapovalov Yu.B., Balashov V.N. (1990) Quartz solubility in hydrofluoric acid solutions at temperatures between 300 and 600°C and 1000 bar pressure // Experiment-89. Informative volume. M.: Nauka, 1990, p. 72-74.
- Shvarov Yu. V. (1999) Algorithmization of the numeric equilibrium modeling of dynamic geochemical processes // Geochemical International. V. 37. P. 571-576

### **ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА НА СОДЕРЖАНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В КВАРЦЕ**

Котова Е.Н.

*Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, [enkotova@geo.komisc.ru](mailto:enkotova@geo.komisc.ru)*

Результаты работы базируются на радиоспектроскопическом изучении жильного кварца и горного хрусталя приполярноуральской кварцевожильно-хрусталеносной провинции. Задачей настоящих исследований являлись выявление и оценка содержания наиболее распространенных структурных примесей алюминия в основных промышленных и потенциально промышленных типах жильного кварца. К таковым относятся гигантозернистый молочно-белый и прозрачный жильный кварц, в том числе его высокопрозрачные разновидности, гранулированный кварц, первично-мелкозернистый кварц, а также горный хрусталь. В рабочую коллекцию было включено около сотни образцов кварца, отобранных на месторождениях (Желанное, Николайшор, Центральная Лапча, Центральный и Верхний Парнук) и некоторых кварцевожильных проявлениях Верхнекожимского района.

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) порошковых препаратов кварца регистрировались на серийном спектрометре X-диапазона SE/X-2547 (RadioPAN, Польша). Содержание структурных примесей алюминия в кварце оценивалось по стандартной методике на основе измерения концентраций связанных с ними парамагнитных центров (Экспрессное..., 1991). Такие центры образуются при радиационном облучении кварца и обусловлены возникновением областей с локальным избытком электрического заряда при изоморфном замещении примесью алюминия ионов кремния в структуре минерала. Для выявления примесных парамагнитных алюминиевых центров и оценки их концентраций нами использована следующая методика. Сначала образцы отжигались при 530°C и облучались дозой  $\gamma$ -лучей