

УДК 550.89

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ЦИРКОНА И ЛОПАРИТА В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Котельников А.Р., Коржинская В.С., Сук Н.И., Ван К.В., Вирус А.А.

Институт экспериментальной минералогии РАН (ИЭМ РАН), Черноголовка, Московская область
(kotelnik@iem.ac.ru; vkor@iem.ac.ru; sukni@iem.ac.ru)

EXPERIMENTAL STUDY OF ZIRCON AND LOPARITE SOLUBILITY IN SILICATE MELTS

Kotelnikov A.R., Korzhinskaya V.S., Suk N.I., Van K.V., Virus A.A.

Institute of Experimental Mineralogy RAS (IEM RAS), Chernogolovka Moscow district
(kotelnik@iem.ac.ru; vkor@iem.ac.ru; sukni@iem.ac.ru)

Abstract. The solubility of zircon in an aluminosilicate melt was experimentally investigated at $T = 1000^{\circ}\text{C}$ and $P=2$ kbar in the presence of water or a solution of 1M KF. In the experiments, zircon synthesized under hydrothermal conditions and previous melted aluminosilicate glasses with different al-pairity (from 0.81 to 2.5) were used. It is shown that with an increase in the al-pairity coefficient ($K = (\text{Na} + \text{K}) / \text{Al}$) of the melt, the solubility of zircon increases 10 or more times (with maximum al-pairity). The solubility of loparite in an aluminosilicate melt of different composition was studied experimentally at $T=1200$ and 1000°C and $P=2$ kbar in dry conditions and in the presence of 10 wt.% H_2O . The initial material was synthetic glass of malignite and eutectic albite-nepheline composition, as well as natural loparite of the Lovozero massif. It is established that the solubility of loparite depends on the composition of the aluminosilicate melt.

Keywords: silicate melt, zircon, loparite, solubility, experiment

Методика экспериментов

Растворимость циркона и лопарита в алюмосиликатном расплаве экспериментально исследовалась при $T = 1000^{\circ}\text{C}$ и $P = 2$ кбар на установке высокого газового давления (УВГД10000). Установка характеризуется точностью задания и определения температуры и давления, большим рабочим объемом, высокой производительностью и значительной длительностью опытов. Нагреватель с вольфрам-рениевой или молибденовой проволокой в качестве нагревательного элемента позволяет проводить опыты при температуре до 1400°C . Температура регулировалась и контролировалась Pt-PtRh10 термодарами с точностью $\pm 2^{\circ}\text{C}$, давление измерялось пружинным манометром с погрешностью $\pm 1\%$. Безградиентная зона составляет 50 мм, рабочий диаметр печи – 15 мм. Опыты вели в запаянных платиновых ампулах, куда помещалась навеска и при необходимости заливался исходный раствор.

Растворимость циркона изучалась в присутствии воды или раствора 1M KF. Продолжительность экспериментов составляла 5 суток. В опытах использовали синтезированный в гидротермальных условиях циркон и гранит (месторождение Орловка, скв. 42) следующего состава (мас. %): $\text{SiO}_2 - 72,10$; $\text{TiO}_2 - 0,01$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 16,14$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,68$; $\text{MnO} - 0,09$; $\text{CaO} - 0,30$; $\text{MgO} - 0,01$; $\text{Na}_2\text{O} - 5,17$; $\text{K}_2\text{O} - 4,28$; $\text{P}_2\text{O}_5 - 0,02$; $F - 0,32$; $\text{H}_2\text{O} - 0,18$, который предварительно плавили при атмосферном давлении и температуре 980°C . Также были подготовлены предварительно наплавленные алюмосиликатные стекла с различным коэффициентом ал-паритности $K_{\text{ал-п}} = (\text{Na} + \text{K}) / \text{Al}$: от 0.80 до 2.5. Опыты проводили в платиновых ампулах $7 \times 0.2 \times 50$ мм, в которые загружали около 50 мг гранитного стекла, 5 мг кристаллов циркона и около 15 мг воды или 1 M KF. Ампулы герметично заваривались и помещались в “газовую” бомбу для проведения эксперимента. Длительность таких опытов составляла 5 суток.

Растворимость лопарита изучалась в сухих условиях и в присутствии 10 мас.% H_2O . Продолжительность опытов составляла 1 сутки. Исходным материалом служили искусственные стекла малиньитового, уртитового и эвтектического альбит-нефелинового состава, предварительно наплавленные при $T=1450^{\circ}\text{C}$ в печи с хромит-лантановыми нагревателями в платиновых тиглях в течение 2 час., а также природный лопарит Ловозерского массива.

Составы всех образцов после экспериментов определялись методом электронно-зондового рентгеноспектрального анализа (ЭЗРСА) с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия), оснащенного системой для рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 450 с энерго-дисперсионным (INCAx-sight) и кристалл-дифракционным (INCA wave 700) рентгеновскими спектрометрами (Oxford Instruments, Англия) и программной платформой INCA Energy+.

**Растворимость циркона в алюмосиликатном расплаве
при $T = 1000^{\circ}\text{C}$, $P = 2$ кбар**

Для оценки растворимости циркона в алюмосиликатном расплаве использовалась методика измерения диффузионного профиля содержания ZrO_2 в закалочном стекле от границы кристалла циркона. На рис. 1 изображен выбранный диффузионный профиль, а на рис. 2 представлен пример измеренного профиля диффузионного распределения ZrO_2 при растворении циркона в гранитном расплаве в присутствии 1 М КФ. На рисунке хорошо видно, что на расстоянии ~ 200 мкм содержания ZrO_2 в стекле остаются постоянными, а затем начинают уменьшаться. Это дает основание принимать эти максимальные значения за растворимость ZrO_2 в расплаве.

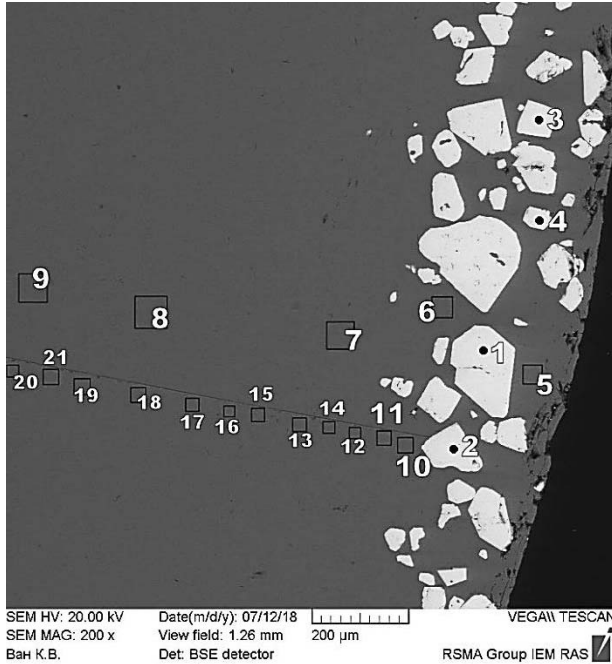


Рис. 1. Диффузионный профиль при изучении растворимости циркона в алюмосиликатном расплаве в присутствии 1 м КФ ($T=1000^{\circ}\text{C}$, $P=2$ кбар).

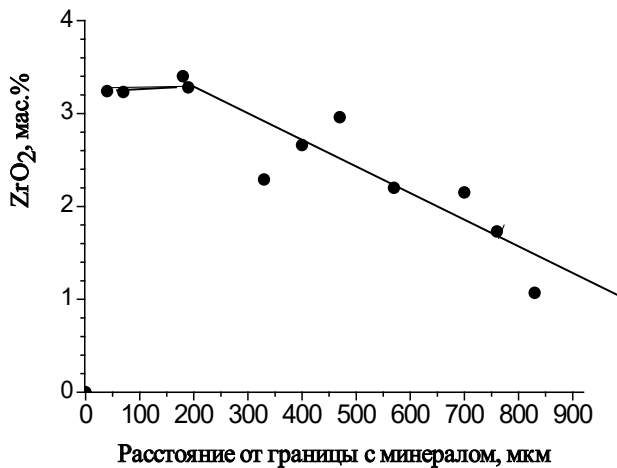


Рис. 2. Пример измеренного профиля диффузионного распределения ZrO_2 при растворении циркона в гранитном расплаве с 1 М КФ ($K_{\text{агр}} = 0.80$, $T = 1000^{\circ}\text{C}$, $P = 2$ кбар).

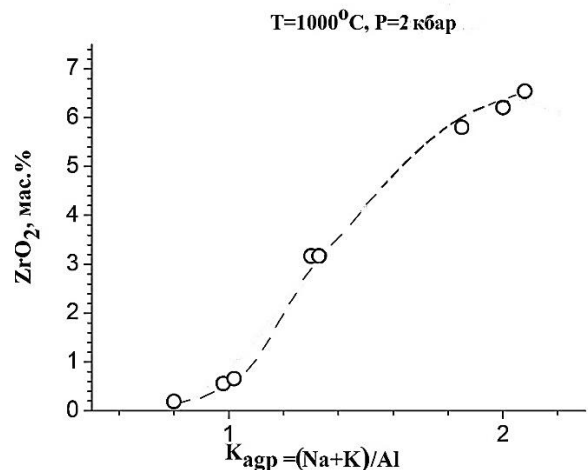


Рис. 3. Зависимость растворимости циркона в алюмосиликатном расплаве в присутствии воды от агапитности ($K_{\text{агр}} = (\text{Na}+\text{K})/\text{Al}$).

Для выяснения влияния агапитности на растворимость циркона в алюмосиликатном расплаве были проведены эксперименты в системах с различным $K_{\text{агр}} = (\text{Na}+\text{K})/\text{Al}$: от 0.80 до 2.5 в присутствии воды. Выявлена зависимость растворимости ZrO_2 в расплаве от агапитности: с ростом $K_{\text{агр}}$ от 0.8 до 2.08 растворимость ZrO_2 в стекле возрастает от 0,2 мас.% до 6.54 мас.%. (рис. 3).

Растворимость лопарита в алюмосиликатном расплаве при $T = 1000^{\circ}\text{C}$, $P = 2$ кбар

В процессе опытов алюмосиликатный расплав насыщался элементами, характерными для лопарита. При этом наблюдалось образование титано-силикатов редких земель, а в водосодержащих системах – нарастание на кристаллы лопарита каемок, обедненных титаном и обогащенных редкоземельными элементами. По-видимому, это может свидетельствовать об инконгруэнтном растворении лопарита.

Растворимость лопарита можно оценить путем определения суммы оксидов редких земель (La_2O_3 , Ce_2O_3 , Nd_2O_3) и оксидов элементов, присущих только лопариту (TiO_2 , Nb_2O_5 , SrO) в стекле, полученном в результате проведения эксперимента. Присутствие воды на растворимость лопарита влияния практически не оказывало. Установлено, что растворимость лопарита зависит от состава алюмосиликатного расплава (рис. 4, 5): она возрастает с ростом апгаитности расплава $((\text{Na}+\text{K})/\text{Al})$ и уменьшается с увеличением отношения $\text{Ca}/(\text{Na}+\text{K})$. По предварительным данным растворимость лопарита в расплаве малиньитового состава по проведенным оценкам в среднем составляет ~ 6.58 мас.%, в расплаве, соответствующем составу альбит-нефелиновой эвтектики – в среднем ~ 5.19 мас.%, а в расплаве, соответствующем составу уррита – 3.7.

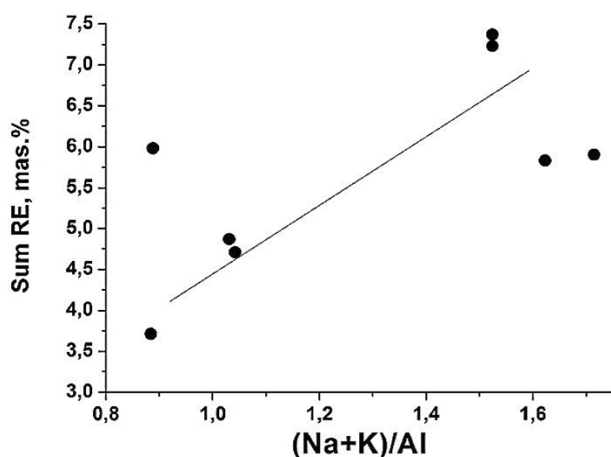


Рис. 4. Зависимость растворимости лопарита от апгаитности алюмосиликатного расплава $((\text{Na}+\text{K})/\text{Al})$. Sum RE = $\text{TiO}_2+\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{SrO}+\text{La}_2\text{O}_3+\text{Ce}_2\text{O}_3+\text{Nd}_2\text{O}_3$.

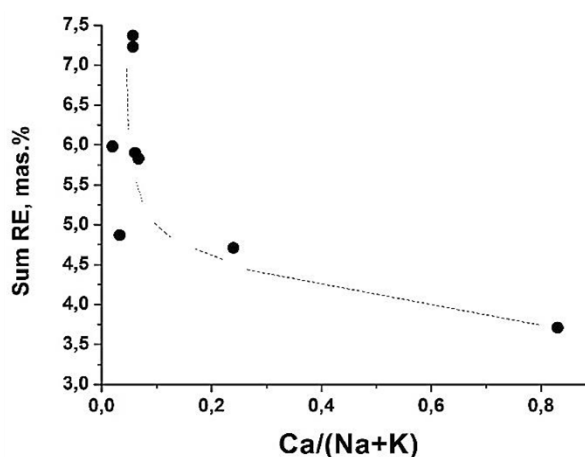


Рис. 5. Зависимость растворимости лопарита от $\text{Ca}/(\text{Na}+\text{K})$ алюмосиликатного расплава. Sum RE = $\text{TiO}_2+\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{SrO}+\text{La}_2\text{O}_3+\text{Ce}_2\text{O}_3+\text{Nd}_2\text{O}_3$.

Таких значений растворимости недостаточно для объяснения содержания лопарита в малиньитовом горизонте, к которому приурочены богатые лопаритовые руды. Содержание лопарита в малиньите достигает 20-25%. Полученные данные могут объяснять присутствие в породах аксессуарного лопарита.

В водосодержащих системах наблюдается также образование эмульсии, выражающейся в присутствии мелких капелек, обогащенных элементами, характерными для лопарита. По-видимому, это является проявлением титанатно-силикатной жидкостной несмесимости, которая была получена ранее в водосодержащих алюмосиликатных системах, содержащих рудные элементы (Ti, Nb, Sr, REE).

Таким образом, образование богатых лопаритовых руд можно объяснить только возникновением титанатно-силикатной несмесимости, в результате которой магматический расплав значительно обогащается рудными компонентами.

Литература

Сук Н.И. Экспериментальное исследование щелочных магматических алюмосиликатных систем в связи с генезисом редкоземельно-ниобиевых лопаритовых месторождений. // Докл. АН. 2007. Т. 414. № 2. С. 249-252.