УРАЛЬСКАЯ МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ШКОЛА

Екатеринбург
2018

Российская академия наук
Уральское отделение
Институт геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого
Уральский государственный горный университет
Российское минералогическое общество
Российский фонд фундаментальных исследований

УРАЛЬСКАЯ МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ШКОЛА - 2018

Сборник статей студентов,
аспирантов, научных сотрудников
академических институтов
и преподавателей ВУЗов геологического профиля

Екатеринбург
2018

ПОВЕДЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ЛИТИЯ ВО ФТОРСОДЕРЖАЩЕЙ ГРАНИТНОЙ СИСТЕМЕ Si-Al-Na-K-Li-F-O-H

Русак А.А.[1], Щекина Т.И.[1], Граменицкий Е.Н.[1], Алферьева Я.О.[1], Котельников А.Р.[2], Зиновьева Н.Г.[1], Бычков А.Ю.[1], Ахмеджанова Г.М.[2]

[1]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, aleks7975@yandex.ru, t-shchekina@mail.ru

[2]Институт экспериментальной минералогии РАН им. академика Д.С. Коржинского, Черноголовка, kotelnik@iem.ac.ru

Введение. В расплавах гранитного состава имеет широкое распространение явление жидкостной несмесимости. Оно проявляется из-за низкой растворимости солевых компонентов в кислом расплаве. По экспериментальным данным, солевая фаза, находящаяся в равновесии с силикатной, является концентратором рудных компонентов [Граменицкий и др., 2005].

Суммарное накопление или рассеяние всей группы редкоземельных элементов (РЗЭ), изменения отношений между их подгруппами, появление аномалий в распределении отдельных элементов являются чувствительными индикаторами сложных процессов минералообразования. Количественная характеристика процессов требует экспериментальных данных о распределении элементов между фазами кристаллизующейся магмы: кристаллами, расплавом и флюидом. Для исследования поведения редких элементов на магматическом и постмагматическом этапах эволюции гранитных расплавов и образовании концентраций элементов необходимо также изучение их распределения между этими фазами и солевым расплавом [Граменицкий и др., 2005]. Отделение солевого расплава на заключительных стадиях дифференциации играет большую роль в перераспределении редкоземельных элементов [Граменицкий и др., 2004].

Недостаточно изучена равновесная с расплавами флюидная фаза, ее влияние на фазовые отношения, а также растворимость в ней редких элементов. Предполагается, что при изучении преимущественно водной части системы проявится более полная картина фазовых равновесий, реализующаяся на завершающих этапах кристаллизации магматического расплава при участии в системе солевых расплавов и водных растворов солей. В результате возможно образование существенно водно-силикатной фазы, содержащей одновременно высокие концентрации соли и редких элементов. Подобные исследования являются необходимыми для понимания сущности перехода магматического процесса к гидротермальному и определения фаз экстракторов рудных компонентов. В связи с этим, были поставлены следующие цели и задачи экспериментов: изучение распределения редких элементов, редких земель и лития между тремя фазами (алюмосиликатным и алюмофторидным расплавами и водным **флюидом**) при температуре от 700 до 800°С, давлении от 1000 до 2000 бар и содержании воды от 2,5 до 50 мас. %.

Методика и результаты экспериментов. В системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H были проведены серии опытов с исходным составом силикатно-солевой смеси А-40/11 (табл. 1). Исходный состав по главным компонентам - Si, Al, Na, K- отвечает гранитной эвтектике с 1% F при 1 кб H_2O [Manning, 1981]. К нему в равных соотношениях был добавлен состав солей, отвечающий Li, K, Na фториду криолитовой стехиометрии. Для приготовления исходных составов использовались следующие реактивы: LiF, K_2SiF_6, NaF, AlF_3, Al_2SiO_5, Al_2O_3, SiO_2, дистиллированная вода. Редкие элементы (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, а также Y и Sc) вводились в виде оксидов по 0.5 мас. %.

Большую часть опытов проводили на установке высокого газового давления (УВГД, или «газовой бомбе») в институте экспериментальной минералогии РАН. Некоторые опыты проводились на гидротермальной установке высокого давления (УВГД) с воздушной закалкой в лаборатории экспериментальной и технической петрографии МГУ. Продукты эксперимента исследовались на сканирующем электронном микроскопе

Superprobe JSM-6480LV (Япония) с энерго-дисперсионным INCA Energy-350 и кристалл-дифракционным INCA Wave-500 (Oxford Instrument Ltd., Великобритания) спектрометром и на электронно-зондовом микроанализаторе Jeol JXA-8230 в лаборатории локальных методов исследований вещества МГУ. Полученные продукты опытов и флюид исследовались методом ICP-MS в лаборатории кафедры геохимии МГУ.

Таблица 1. Состав исходной силикатно-солевой смеси (на 100%). Опорный состав для всех серий опытов.

Ат. %							
Si	**Al**	**Na**	**K**	**Li**	**F**	**O**	**Sum**
17.24	**6.92**	**5.07**	**3.84**	**4.46**	**21.82**	**40.65**	**100.00**
Вес. %							
Si	**Al**	**Na**	**K**	**Li**	**F**	**O**	**Sum**
23.76	**9.19**	**5.74**	**7.37**	**1.54**	**20.40**	**32.00**	**100.00**

В модельной гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H с предельным содержанием фтора в интервале изученных температур и давлений, независимо от содержаний введенной воды, равновесными фазами являются алюмосиликатный расплав (L), алюмофторидный расплав (LF) и флюид (Fl) (рис. 1). Флюид наблюдался при вскрытии ампул при исходном содержании воды больше 10 мас. %. По предварительным экспериментальным данным, максимальное количество воды, которое растворяется в кислом фторсодержащем расплаве, не превышает 7.5 мас. % [Алферьева и др., 2018а, б].

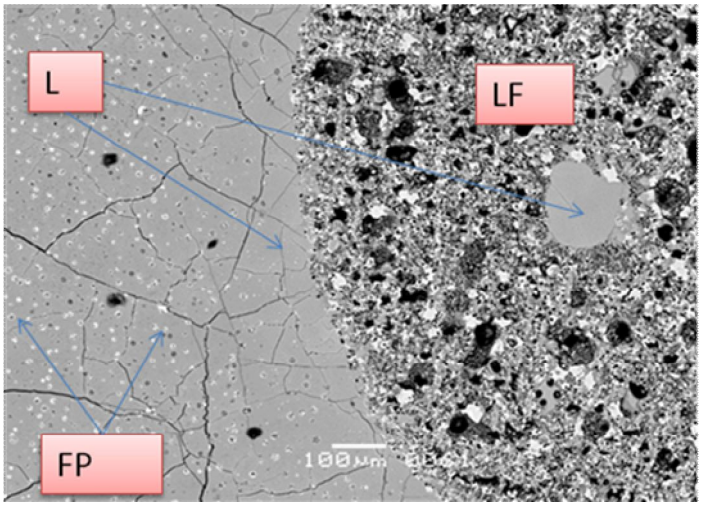
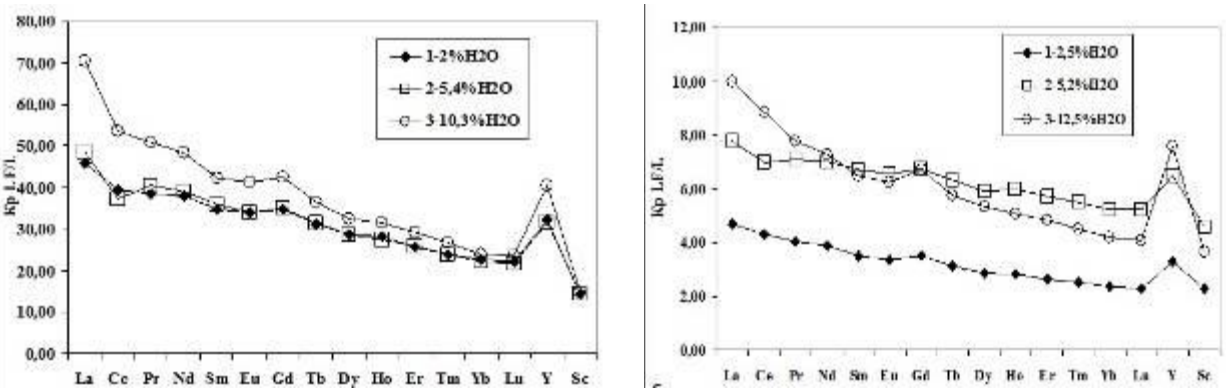


Рис. 1. Граница между алюмосиликатным стеклом с мелкими закалочными фазами и алюмофторидным глобулем.

В результате проведенных экспериментов показано, что все редкоземельные элементы, скандий, иттрий и литий входят в солевой алюмофторидный расплав независимо от условий эксперимента. Показано, что увеличение давления от 1 до 2 кбар при 700 и 800°С вызывает уменьшение коэффициентов разделения РЗЭ между алюмофторидным и силикатным расплавами [Shchekina et al, 2018]. Увеличение концентрации воды в системе приводит к увеличению $Кр_{РЗЭ}^{(LF/L)}$ (рис. 2а,б). Иттрий ведет себя подобно легким редкоземельным элементам и преимущественно входит в солевой расплав, в то время как у скандия коэффициенты разделения между LF и L значительно ниже, хотя и остаются значительно больше единицы. Это показывает, большее сродство скандия к алюмосиликатному расплаву по сравнению с редкоземельными элементами и иттрием.



а б

Рис. 2. а - Спектры коэффициентов разделения РЗЭ, иттрия и скандия (алюмофторидный расплав/алюмосиликатный) с разными содержаниями воды при 800 °С и 1 кбар; б - Спектры коэффициентов разделения РЗЭ, иттрия и скандия (алюмофторидный расплав/ алюмосиликатный) с разными содержаниями воды при 800 °С и 2 кбар.

По данным ICP-MS показано, что литий ведет себя подобно редкоземельным элементам и концентрируется в алюмофторидном расплаве. Литий с большими коэффициентами разделения перераспределяется в пользу алюмофторидной фазы (рис. 3).

При введении воды от 2.5 до 50 мас. % не обнаружено изменений фазовых отношений, но проявлена прямая зависимость размера глобулей и содержания воды: чем больше воды, тем больше глобули. Все РЗЭ лучше перераспределяются в пользу алюмофторидного расплава, чем во флюид независимо от условий эксперимента.

Экспериментально показана тенденция к возрастанию коэффициентов разделения между солевым и алюмосиликатным расплавами при увеличении концентрации воды в системе.

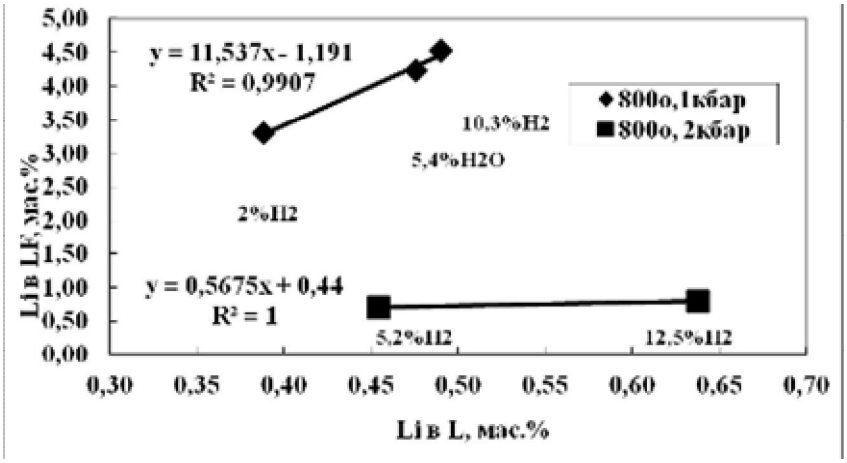


Рис. 3. Распределение Li между алюмосиликатным (L) и солевым (LF) расплавами при 800 °С, 1 и 2 кбар и различном содержании воды в системе.

Обсуждение результатов и выводы. Новым результатом наших исследований поведения редкоземельных элементов, иттрия, скандия и лития является существенное уменьшение коэффициентов разделения алюмофторидный/алюмосиликатный расплав при увеличении давления от 1000 до 2000 бар и температуре 700 и 800°С и содежании воды от 2.5 до 50 мас. %. Также видна прямая зависимость коэффициентов разделения и содержания воды в системе: при увеличении концентрации воды увеличиваются $Кр_{РЗЭ}^{(LF/L)}$. Причины зависимости поведения РЗЭ, лития, скандия и иттрия от давления и содержания воды в системе связаны, вероятно, с изменением структуры расплава и растворимости воды в алюмосиликатном и солевом расплавах при различных условиях эксперимента. В работе поставлены важные петролого-минералогические проблемы и получены новые экспериментальные данные по распределению редких и редкоземельных

элементов. Однако работа продолжается, и многие проблемы ждут своего дальнейшего разрешения экспериментальным путем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 16-05-00859.

Литература

1. Алферьева Я.О., Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н. Растворимость воды в модельных гранитных расплавах с высоким содержанием фтора. Инновации в геологии, геофизике и географии-2018. Материалы 3-ей международной научно-практической конференции. Москва. Издательство «Перо», 2018. С. 14-15.

2. Алферьева Я.О., Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Русак А.А. Количественное определение воды в кислых стеклах методом Рамановской спектрометрии. Вестник Московского государственного университета. Серия 4. Геология. 2018. № 3. С. 70-76.

3. Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. Поведение редкоземельных элементов и иттрия на заключительных этапах дифференциации фторсодержащих магм // Геохимия, 2004, № 11, С. 1-15.

4. Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Девятова В.Н. Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами (экспериментальное исследование). М..: ГЕОС, 2005. 188 с.

5. Manning D. The effect of Fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz-Ab-Or with excess water at 1 kb // Contrib. Mineral. Petr. V. 76. 1981, P. 206-215.

6. Shchekina T.I., Rusak A.A., Alferyeva Y.O., Gramenitskiy E.N., Kotelnikov A.R., Zinovieva N.G., Bychkov A.Yu. Influence of pressure on distribution of Rare-Earth Elements between phases in the granite system with the maximum Fluorine concentration. 2018. 16th International Conference on “Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry”, June 17-21, 2018. Abstract. P. 119. Clermont-Ferrand, France.