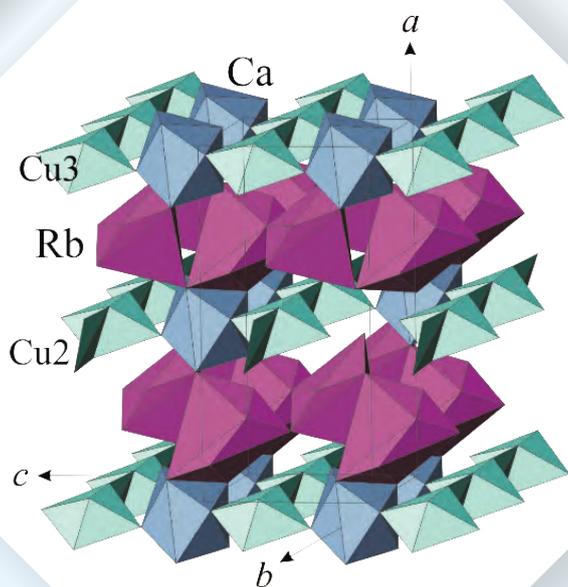


ТРУДЫ
ВСЕРОССИЙСКОГО
ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
МИНЕРАЛОГИИ,
ПЕТРОЛОГИИ
И ГЕОХИМИИ
(ВЕСЭМПГ-2018)



УДК 552.11;550.2

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ЛИТИЯ МЕЖДУ ФАЗАМИ ВО ФТОРСОДЕРЖАЩЕЙ ГРАНИТНОЙ СИСТЕМЕ**Щекина Т.И.¹, Русак А.А.¹, Алферьева Я.О.¹, Граменицкий Е.Н.¹, Котельников А.Р.², Зиновьева Н.Г.¹, Бычков А.Ю.¹, Ахмеджанова Г.М.²**¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, ²Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка (t-shchekina@mail.ru; aleks7975@yandex.ru)**DISTRIBUTION FEATURES OF RARE-METAL ELEMENTS AND LITHIUM BETWEEN PHASES IN THE FLUORINE-BEARING GRANITE SYSTEM****Shchekina T.I.¹, Rusak A.A.¹, Alferyeva Ya.O.¹, Gramenitskiy E.N.¹, Kotelnikov A.R.², Zinovieva N.G.¹, Bychkov A.Yu.¹, Akhmedzhanova G.M.²**¹Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow, ²Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka (t-shchekina@mail.ru; aleks7975@yandex.ru)

Abstract. The distribution of rare-earth elements, Y, Sc and Li between aluminosilicate (L) and aluminofluoride (LF) melts in the granite system with limiting fluorine concentrations at 700 and 800°C, 1 and 2 kbar pressure was studied. The water content was from 2.5 to 50 wt.%. It is shown that all rare-earth elements, Y, Sc and Li are distributed in favor of the aluminofluoride salt melt, regardless of the experiment conditions. However, the partition coefficients of the elements $Kd_{REE}^{(LF/L)}$ between these phases depend on the pressure, temperature and water content in the system. It is shown for the first time that an increase in pressure from 1 to 2 kbar at $T = 700-800^\circ\text{C}$ in the studied system causes a significant decrease in the $Kd_{REE}^{(LF/L)}$. An increase in the water concentration in the system usually causes an increase in $Kd_{REE}^{(LF/L)}$.

Keywords: distribution, partition, rare-earth elements, yttrium, scandium, lithium, aluminosilicate, aluminofluoride, immiscible melts, pressure effect

Целью данной работы является изучение распределения редкоземельных элементов, скандия, иттрия и лития между алюмосиликатным (L) и алюмофторидным (LF) расплавами в модельной гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H с предельными концентрациями фтора при температуре 700 и 800 °С, давлении 1 и 2 кбар и содержании воды от 2,5 до 50 мас.%. Поставлено две серии экспериментов с одним и тем же исходным составом твердой шихты (табл. 1): 1 серия экспериментов при $T=700^\circ\text{C}$, $P=1$ и 2 кбар и различным содержанием воды (5, 10, 30, 50 мас. %) и 2 серия при $T=800^\circ\text{C}$ и $P=1$ и 2 кбар с концентрацией воды (2,5, 5, 10, 30, 50 мас. %) от сухой навески исходной смеси.

Таблица 1. Исходный состав силикатно-солевой смеси для всех опытов (ат. %)

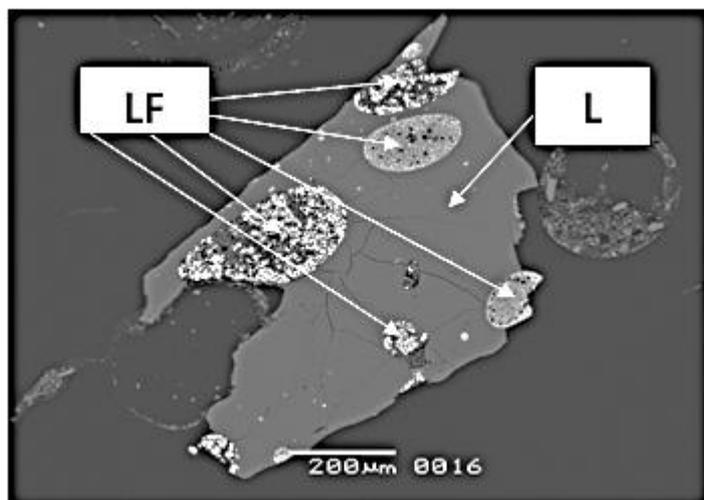
Si	Al	Na	K	Li	F	O	Sum
17,24	6,92	5,07	3,84	4,46	21,82	40,65	100

Исходный состав алюмосиликатной части шихты для опытов по главным компонентам - Si, Al, Na, K был близок к составу гранитной эвтектики с 1% F при 1 кбар H_2O (Manning, 1981). К нему в равных весовых соотношениях с силикатной была добавлена солевая составляющая, по составу отвечающая (Li, K, Na)-алюмофториду криолитовой стехиометрии. Этот состав силикатно-солевой смеси использовался в качестве опорного состава для всех опытов. Для приготовления исходных составов использовались следующие реактивы: LiF, K_2SiF_6 , NaF, AlF_3 , Al_2SiO_5 , Al_2O_3 , SiO_2 и дистиллированная вода. Редкоземельные элементы (РЗЭ) La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu, а также иттрий и скандий вводились в виде оксидов по 0,5 мас. %. Соотношения реактивов были подобраны таким образом, чтобы ожидаемый в продуктах опытов алюмосиликатный расплав, был близок к составам высокоэволюционированных Li-F и криолитсодержащих гранитов.

Эксперименты проводились на установке высокого газового давления («газовой бомбе») в институте экспериментальной минералогии РАН в Черноголовке (ИЭМ РАН) в платиновых ампулах. Размер ампул в длину составлял до 25 мм и с внешним диаметром - 3 мм, толщина

стенок – 0,2 мм. Точность контроля и регулировки температуры составляла ± 5 °С; давления ± 50 бар. Для каждой ампулы проводился контроль массы до и после проведения опыта. Опыт считался удачным, если расхождение массы было не больше 0,001г. Продукты эксперимента исследовались на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-6480LV (Япония) с энергодисперсионным INCA Energy-350 и кристалл-дифракционным INCA Wave-500 (Oxford Instrument Ltd., Великобритания) спектрометром в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии МГУ. Ускоряющее напряжение составляло 20 кэВ при токе 0,7 нА. Концентрации редкоземельных элементов и лития определялись методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе ICP MS в лаборатории кафедры геохимии МГУ.

В изучаемой модельной гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-H-O с предельным содержанием фтора (Алферьева и др., 2011) в интервале изученных температур и давлений, независимо от содержания введенной воды, равновесными фазами являются алюмосиликатный расплав (L), алюмофторидный расплав (LF), которые образуются в результате процесса жидкостной несмешиваемости, и флюид (F). Флюидная фаза наблюдалась при вскрытии ампул при исходном содержании воды более 10 мас.%. При более низких концентрациях она целиком растворялась в расплаве.



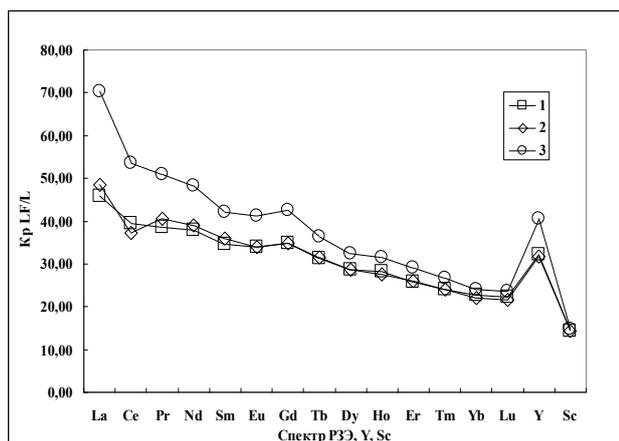
Продукты эксперимента (рис. 1) представлены алюмосиликатным стеклом с небольшим количеством закалочных фторидных фаз размером меньше 5-10 мкм; округлыми и овальными неоднородными глобулами щелочноалюмофторидного состава от 20 до 1000 мкм в поперечном сечении. Они сложены мелкими закалочными фазами: светло-серые участки глобул представлены богатым калием Na-K алюмофторидом, темно-серые – бедным калием K-Na алюмофторидом, а белые – фторидами редкоземельных элементов. Все фториды содержат Li.

Рис. 1. Алюмосиликатное стекло (L) и продукты закалки солевого алюмофторидного расплава (LF) эксперимента при 700°, 1 кбар с исходным содержанием воды 10 мас. %. Изображение в обратно-рассеянных электронах (BSE).

Для определения содержания редкоземельных элементов в фазах методом ICP MS из образцов были отобраны силикатные стекла с минимальным количеством закалочных фаз и солевые глобулы. Вес солевой фазы составлял обычно от 0,0005 до 0,0070 г.

В результате эксперимента было показано, что все редкоземельные элементы, иттрий, скандий и литий распределяются в пользу солевого алюмофторидного расплава, независимо от заданных условий эксперимента. Флюид является фазой, наиболее обедненной по всем вышеуказанным редким элементам и иттрию. Коэффициенты разделения элементов $K_{P33}^{(LF/L)}$ между алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами зависят от давления, температуры и содержания воды, что является новым, *впервые полученным* результатом для изучаемой системы. Коэффициенты разделения существенно снижаются от легких к тяжелым РЗЭ (рис. 2). На всех графиках спектров редкоземельных элементов имеются небольшие повышения коэффициентов разделения для Gd на фоне монотонно снижающихся значений, что может быть связано со скачком потенциала ионизации при заполнении электронами 4f -уровня в электронном строении седьмого атома Gd в ряду РЗЭ.

а



б

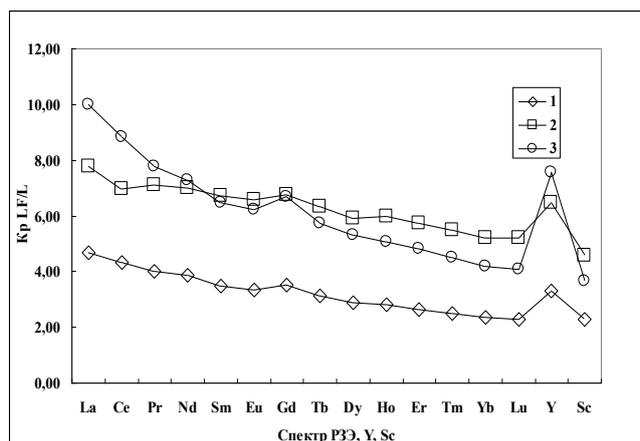


Рис. 2. Коэффициенты разделения РЗЭ, Y и Sc Кр(LF/L) между алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами: а - 800°C, 1 кбар, 1 - 2% H₂O, 2 - 5,4% H₂O, 3 - 10,3% H₂O; б - 800°C, 2 кбар, 1 - 2,5% H₂O, 2 - 5,2% H₂O, 3 - 12,5% H₂O.

Существенные повышения Кр наблюдаются для Y, который ведет себя в экспериментах подобно Sm, Eu, Gd (Граменицкий, Щекина, 2005; Veksler, 2005). Для скандия, напротив, характерны наиболее низкие коэффициенты разделения, близкие к таковым для тяжелых редких земель, особенно, для Lu. Как было показано ранее (Щекина, Граменицкий, 2008), Sc всегда распределяется в пользу алюмофторидного расплава, однако его невысокие значения Кр по сравнению с редкими землями, свидетельствуют об относительно более высоком сродстве Sc к алюмосиликатному расплаву, по сравнению с большинством РЗЭ. Кроме того, графики (рис. 2) свидетельствуют о влиянии воды на величину коэффициентов разделения, которая, как правило, возрастает с увеличением ее концентрации в системе.

Но главной особенностью поведения РЗЭ является выявленная в данной системе зависимость коэффициентов разделения Кр (LF/L) от давления (рис. 2), которые резко снижаются при повышении давления от 1 (рис.2а) до 2 кбар (рис. 2б).

При снижении температуры от 800 до 700°C также происходит уменьшение коэффициентов разделения РЗЭ (рис.3). Но характер зависимости их от давления сохраняется. На рис. 3 видно резкое уменьшение Кр (LF/L) при повышении давления.

Методом ICP MS было изучено и распределение лития между алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами при 800 и 700°C и давлении 1 и 2 кбар (рис. 4).

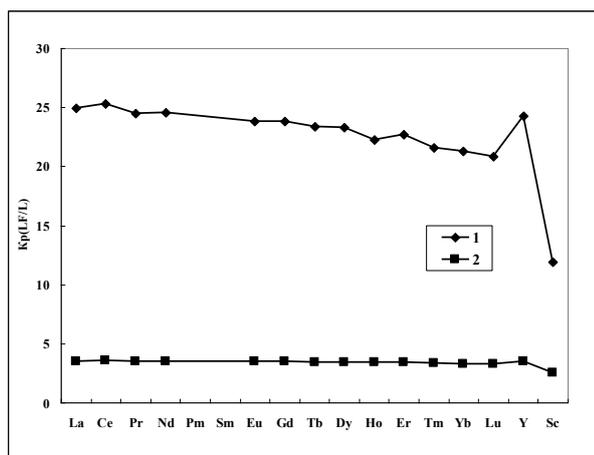


Рис. 3. Зависимость от давления коэффициентов разделения Кр(LF/L) РЗЭ, Y и Sc между алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами при 700°C (обобщенные данные для разных содержаний воды): 1 - 1 кбар, 2 - 2 кбар. Sm не был введен в систему).

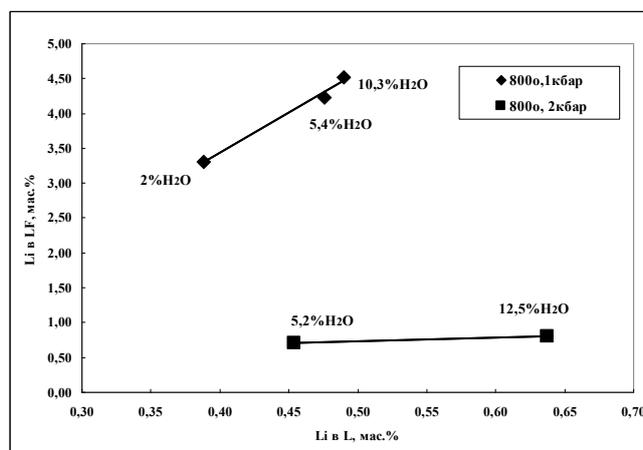


Рис. 4. Распределение лития между алюмосиликатным (L) и алюмофторидным (LF) расплавами при 800°C, давлении 1 и 2 кбар и различном содержании воды в системе.

Показано, что содержание лития в алюмосиликатном стекле почти на порядок ниже, чем в солевой фазе в опытах, проведенных при 1 кбар. При этом концентрация Li повышалась при большем содержании воды в системе. В экспериментах, проведенных при 2 кбар, содержание Li существенно понижалось в солевом расплаве и немного повышалось в силикатном. Обнаружено, что коэффициенты разделения лития K_r (LF/L) *значительно уменьшаются при повышении давления*, подобно тому, как это происходит для РЗЭ. Очевидно, что поведение редкоземельных элементов в системе неразрывно связано со свойствами лития, который, наряду с фтором, является фактором ликвации в данной системе, и который, вероятно, образует комплексные группировки с фтором, алюминием и редкими землями в обоих расплавах (L и LF). Несомненно, такие факторы, как растворимость воды, лития и редких элементов в расплавах и сосуществующем флюиде, их склонность к комплексообразованию, вызывают изменение свойств и силикатного, и фторидного расплавов в зависимости от условий эксперимента и приводят к изменению коэффициентов разделения элементов между фазами.

В результате проведенных исследований получены следующие **выводы**.

- 1) Независимо от заданных условий эксперимента все редкоземельные элементы и литий с большими коэффициентами разделения (в несколько раз) распределяются в солевой алюмофторидный расплав.
- 2) Коэффициенты разделения РЗЭ между солевым и алюмосиликатным расплавами зависят от температуры, давления и содержания летучих (воды) в системе.
- 3) Впервые получены данные, показывающие, что увеличение давления от 1 до 2 кбар, как при 700, так и при 800 °С приводит к снижению коэффициентов разделения редкоземельных элементов, лития, иттрия и скандия между солевым и алюмосиликатным расплавами.
- 4) Увеличение содержания воды в системе приводит к увеличению коэффициентов разделения между солевым алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами.

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

Литература

- Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. Экспериментальное изучение фазовых отношений в литийсодержащей богатой фтором гаплогранитной и нефелинсиенитовой системе // *Геохимия*. № 7. 2011. С. 713-728.
- Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. Поведение редкоземельных элементов и иттрия на заключительных этапах дифференциации фторсодержащих магм // *Геохимия*. № 1. 2005. С. 45-59
- Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н. К геохимии скандия в магматическом процессе по экспериментальным данным // *Геохимия*. № 4. 2008. С. 387-402.
- 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, pp. 206-215.
- Veksler I.V., Dorfman A.M., Kamenetsky M., Dulski P., Dingwell D.B. Partitioning of lanthanides and Y between immiscible silicate and fluoride melts, fluorite and cryolite and the origin of the lanthanide tetrad effect in igneous rocks // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2005. V. 69. P.2847-2860.