

УДК 550.42.

ПЕРВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПО РАСПРЕДЕЛЕНИЮ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ АЛЮМОСИЛИКАТНЫМ И СОЛЕВЫМ РАСПЛАВАМИ И ВОДНЫМ ФЛЮИДОМ.

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

¹Геол. ф-т МГУ, ²ИЭМ РАН, Черноголовка (t-shchekina@mail.ru, kotelnik@iem.ac.ru)

FIRST RESULTS ON REE DISTRIBUTION BETWEEN ALUMINOSILICATE AND SALT MELTS AND AQUEOUS FLUID.

Shchekina T.I.¹, Kotelnikov A.R.², Rusak A.A.¹, Gramenitskiy E.N.¹, Alferyeva Ya.O.¹, Bychkov A.Yu.¹, Zinovyeva N.G.¹

¹Geol.dep MSU., Moscow, ²IEM RAS, Chernogolovka (t-shchekina@mail.ru, kotelnik@iem.ac.ru)

Abstract. A series of experiments in the model granite system Si-Al-Na-K-F-O-H with the maximum fluorine contents is carried out. The initial compositions of the system differed in ratio of Si, Al, and the proportions of alkalis and various water contents. Y and La were added to the system in amount of 1%, Li - in amount of 1-1,5% in some runs. Experiments were carried out on the equipment of high gas pressure at 800°, 1 kb. The new tasks of the experiments were: the study of the distribution of major and trace elements not only between aluminosilicate and the molten salt, but also - an aqueous fluid. It is shown that the phase ratio in the experiments with different water contents in the K-Na part of a system are similar to studied previously, namely, in the experiments with Li the aluminosilicate melt existed in equilibrium with the salt melt, in the absence of lithium – with K-Na-cryolite. It is found that the Y and La are distributed with large coefficients partition in favor of the salt melts compared with a silicate melt and aqueous fluid.

Keywords: granite system, aluminosilicate melt, salt melts, aqueous fluid, coefficients partition

Проведена серия экспериментов в модельной гранитной системе Si-Al-Na-K-F-O-H с предельными содержаниями фтора. Целью работы было изучение влияния воды на фазовые отношения в изучаемой системе с литием и без лития; изучение растворимости воды в системе, насыщенной фторидной фазой (солевым расплавом или криолитом); изучение характера распределения Y и La между алюмосиликатным, алюмофторидным расплавами и флюидной фазой. Составы твердой шихты для опытов задавались, исходя из состава алюмосиликатного расплава с разными соотношениями Si, Al, Na+K и фторидной фазы (криолита) в количестве, достаточном для насыщения ею алюмосиликатного расплава. Во всех случаях щелочные элементы были представлены Na и K, либо Na, K и Li. Состав задаваемого расплава для опытов 759, 761 соответствовал гранитной эвтектике системы Qtz-Ab-Or при 690°, 1 кбар H₂O, 1мас.% F [Manning, 1981] и содержал ~ 1 мас.% Li. Состав расплава опытов 769, 770 отвечал минимуму в системе Ne-Ks-Qtz при 750° и 1 кбар H₂O [Hamilton, Mackenzie, 1965]. Опыты 765 и 766 отличались от опытов 769, 770 тем, что в их состав было введено ~ 1 мас.% Li. Пары опытов 759 и 761, 769 и 770, 765 и 766 отличались содержанием воды, соответственно, 10 или 30%. Опыты проводились на установке высокого газового давления в ИЭМ РАН при температуре 800°C и давлении 1 кбар.

Изучение фазовых отношений и анализ твердых продуктов опытов проводился в Лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии геологического факультета МГУ с использованием двух

приборов: электронных микроскопов и микроанализаторов Superprobe JSM-6480 LV и Superprobe JXA-8230. Приносим благодарность Программе развития МГУ в связи с возможностью проведения исследований на этой аппаратуре. Анализ флюидной фазы проводился на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICP-MS2000 на кафедре геохимии геологического факультета МГУ.

В результате проведения экспериментов показано, что фазовые отношения в K-Na части системы при содержаниях воды 10 и 30 мас.% аналогичны изученным ранее при 4-7 мас.% воды, а именно, в части системы без Li они отвечают равновесию алюмосиликатный расплав (L) + K-Na-криолит (FP) (Рис. 1-1), в опытах с Li в равновесии с алюмосиликатным расплавом L существует солевой щелочноалюмофторидный расплав (LF) (Рис. 1-2)

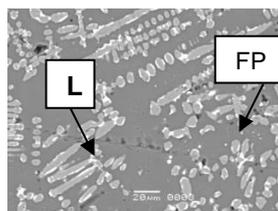


Рис.1-1. Структура образца (L+FP), опыт 769.

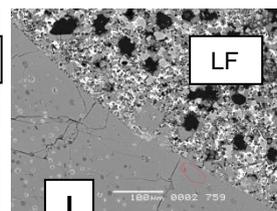


Рис.1-2. Граница солевого расплава LF с алюмо-силикатным (L), опыт 765.

Влияние большего количества воды выражается в увеличении пористости и размера пор в стеклах и солевых глобулях, а также в изменении их морфологии, размера закалочных фаз. Намечается прямая связь между количеством кислорода и фтора в стеклах и тенденция увеличения кислорода с количеством введенной в систему воды в тех опытах, где алюмосиликатные расплавы находились в равновесии с солевыми расплавами.

Редкоземельные элементы в опытах без Li входят в небольших количествах в состав алюмосиликатного расплава L (табл.1), а также образуют собственную фторсодержащую фазу в виде мелких кристаллов, приуроченных обычно к границе стекла и кристаллов криолита. В опытах с Li редкие земли концентрируются, главным образом, в солевых фазах LF (глобулях, сложенных ассоциацией закалочных фторидных и редкоземельных фаз), как это было показано ранее (Граменицкий и др., 2005). Закалочные редкоземельные фазы в солевых глобулях также представлены фторидами.

Таблица 1. Содержания Y и La в силикатном расплаве L и солевом расплаве LF

№оп., фаза	Y	La	№оп., фаза	Y	La
769 L	0.43	0.00	766LF	2.95	3.78
770 L	0.50	0.04	759L	0.16	0.00
765 L	0.00	0.00	759LF	5.34	4.11
765 LF	3.62	4.20	761 L	0.15	0.02
766 L	0.00	0.00	761LF	6.39	5.34

Впервые авторами работы была изучена флюидная фаза, находившаяся в равновесии с силикатным и солевым расплавами. После проведения опытов она была отмыта от твердых продуктов, подвергшихся закалке, и полученные растворы были исследованы методом ICP MS (табл.2).

Таблица 2. Содержания Y и La во флюидной фазе опытов 759 и 761

№ опыта	H ₂ O, %	Y, мас. %	La, мас. %
759	10	0.011	0.002
761	30	0.008	0.002

Как видно из таблицы 2, содержание Y во флюидной фазе больше, чем La в обоих опытах. Для Y оно достигает ~0,011%, а для La ~ 0,002%. Содержания Y и La в алюмосиликатном расплаве более, чем на порядок, превышают таковые во флюиде (таблицы 2, 3). В солевом расплаве содержания Y достигают 3.6-6.4 мас.%, а La – 3.8-5.3 мас.%, что значительно превышает содержания этих элементов в силикатном расплаве и флюиде.

Таблица 3. Распределение Y и La между тремя фазами- L, LF и FI

№ оп.	Kp Y	Kp La	Kp Y	Kp La	Kp Y	Kp La
	L/LF	L/LF	L/FI	L/FI	LF/FI	LF/FI
759	0.036	0.00	14.26			
759					398.2	1708.8
761	0.030	0.005	18.47	12.80		
761					443.7	2661.5

Выводы

1) При введении Li в систему Si-Al-Na-K-Li-F-O-H, в ней проявляется жидкостная несмесимость между алюмосиликатным и солевым расплавами. Изменение содержания воды в системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H не влияет на фазовые отношения, но сказывается на увеличении пористости, как алюмосиликатного, так и солевого расплавов, и морфологии фаз.

2) Обнаружена прямая зависимость между содержаниями фтора и кислорода в алюмосиликатном расплаве и тенденция увеличения содержания кислорода с увеличением содержания воды в системе.

3) Впервые изучено равновесие алюмосиликатного и солевого расплавов с флюидной фазой в изучаемой системе с предельными содержаниями фтора. Показано, что редкоземельные элементы (Y и La) распределяются, преимущественно, в солевую фазу, по сравнению с алюмосиликатным расплавом и флюидом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №16-05-0089).

Литература

- Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Девятова В.Н. 2005. Фазовые отношения во фторсодержащей гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами.- М.: Геос
- Hamilton, D.L., MacKenzie W. S. Phase equilibrium studies in the system NaAlSiO₄-KAlSiO₄-SiO₂-H₂O. Mineral Mag., 34, 214-231, 1965.
- Manning D. The effect of Fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz-Ab-Or with excess water at 1 kb. 1981. Contrib. Mineral. Petr. V. 76. P. 206-215