

Фазовые отношения в модельной гранитной системе с высокими содержаниями воды и фтора и распределение редкоземельных элементов (РЗЭ) между алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами

*м.н.с. Русак Александра Андреевна
Лаборатория геохимии мантии Земли*

Введение. Одной из геохимических проблем исследования вещества является проблема накопления редких и рудных компонентов в магматических процессах. На протяжении долгих лет поднимался вопрос: «Что является переносчиком рудного вещества?» Подобным вопросом занимался А.А. Маракушев, изучая термодинамику рудоносных магматических систем, которая позволила понять общие условия развития их рудообразующей способности. Особая роль в отношении концентрирования рудных элементов им отводилась процессам жидкостной несмесимости в расплавах. Он считал, что основным накопителем рудных компонентов является остаточный солевой расплав. В работах [1] и [2] показано, что возможным концентратором редкоземельных элементов (РЗЭ) является солевой расплав (LF), находившийся в равновесии с алюмосиликатным расплавом (L). Данное научное исследование подтвердило вышесказанное и дало новые результаты по фазовым отношениям в модельной гранитной системе и распределению РЗЭ между двумя равновесными расплавами. Главной целью экспериментальной работы являлось изучение модельной гранитной системы в широком интервале температур и давлений ($T = 800 - 400$ °С и $P = 1$ и 2 кбар) и характера распределения РЗЭ, Y, Sc и Li между фазами в системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H. Главной задачей было провести эксперименты и исследовать, как температура, давление и водный флюид влияют на фазовые отношения и распределение РЗЭ между расплавами (LF/L) в гранитной системе.

Методика. Всего было проведено 8 серий экспериментов при температурах 800, 700, 600, 550, 500 и 400 °С и давлении 1 и 2 кбар. В качестве опорного состава алюмосиликатного расплава для опытов использовался состав близкий к гранитной эвтектике Qtz-Ab-Or при $P = 1$ кбар и содержании F = 1 мас. % [3] и Li = 1,5 мас. %. Для приготовления исходных составов опытов использовались следующие реактивы: высушенный гель SiO₂, LiF, K₂SiF₆, NaF, AlF₃, Al₂SiO₅, Al₂O₃ и дистиллированная вода. Эксперименты проводились на установке высокого газового давления в ИЭМ РАН. Для опытов, поставленных при $T = 800$ и 700 °С и $P = 1$ кбар, редкоземельные элементы La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu, а также Y и Sc вводились в виде оксидов по 0,5 мас. % элемента. В опыты добавлялось от 0 до 50 мас. % дистиллированной воды в зависимости от массы навески. А для опытов, поставленных при $T = 600, 500$ и 400 °С и $P = 1$ кбар, оксиды РЗЭ вводились в систему определенными парами, чтобы на микроанализаторе не происходило перекрытие пиков РЗЭ: (1) Y₂O₃, La₂O₃; (2) Sm₂O₃, Gd₂O₃, Tb₂O₃; (3) CeO₂, Eu₂O₃ и Ho₂O₃; (4) Dy₂O₃; (5) Pr₂O₃, Lu₂O₃, Sc₂O₃; (6) Er₂O₃, Yb₂O₃; (7) Nd₂O₃, Tm₂O₃; (8) Sc₂O₃, Gd₂O₃ в количествах по 2 мас. % элемента от массы твердой шихты. Дистиллированная вода добавлялась в каждую ампулу по 5-15, в ряде опытов до 20-50 мас. % от массы навески. Продукты экспериментов исследовались на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-6480LV (Япония) с энерго-дисперсионным INCA Energy-350 и кристалл-дифракционным INCA Wave-500 (Oxford Instrument Ltd., Великобритания) спектрометром и главные и редкоземельные элементы в силикатных стеклах изучались на электронно-зондовом микроанализаторе Superprobe JXA-8230 (Япония) в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии и вулканологии МГУ. Концентрации РЗЭ, Y, Sc и Li для опытов при 800 и 700 °С определялись методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе ICP MS с двойной фокусировкой Element-2 в лаборатории экспериментальной геохимии кафедры геохимии геологического факультета МГУ. Определение редкоземельных элементов, Li, Sc и Y в алюмосиликатном стекле и в солевой фазе (800 и 700 °С, 1 и 2 кбар) в полированных образцах проводили также методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией в Аналитическом сертификационном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН (АСИЦ ИПТМ РАН).

Результаты. При понижении температуры в гранитной системе усиливаются процессы кристаллизации. При $T = 800$ °С и $P = 1$ кбар существует равновесие: алюмосиликатный расплав (L) + щелочной алюмофторидный солевой расплав (LF) + флюид, при содержании воды в системе больше 10 мас. % [4]. При уменьшении температуры на 100 °С из глобулей солевого расплава начинает кристаллизоваться K-Na CrI, при этом в них еще сохраняется большая доля жидкой фазы, насыщенной РЗЭ и Li. При $T = 600$ °С из алюмосиликатного расплава кристаллизуется кварц и полилитоинит, а из солевого расплава – Li-K-Na криолит, грейзит (LiF) и фториды РЗЭ, Y и Sc. При дальнейшем уменьшении температуры система всё больше приближается к солидусу. При $T = 550$ и 500 °С существуют: алюмосиликатный и солевой расплавы и водный флюид. В силикатном расплаве кристаллизуются крупные кристаллы кварца, которые являются аналогами горошковидного кварца в редкометальных гранитах. Внутри зерен кварца кристаллизуется Na- и Na-K

криолиты, подобно найденным в криолитсодержащих гранитах, что говорит об их магматической природе. В солевом расплаве кристаллизуется криолит, но ещё остается солевой расплав, насыщенный F, Li и PЗЭ. Новым фактом является кристаллизация двух разновидностей криолита – практически натриевого и натриево-калиевого. На границе силикатной и солевой фаз кристаллизуются шестоватые кристаллы полилитионита. Небольшие участки солевого расплава, занимающие промежутки между кристаллами криолита, сохраняются в образцах вплоть до 500 °С. Они сложены закалочными агрегатами фторидов и алюмофторидов Li и фторидов PЗЭ, Y и Sc. По предварительным данным при T = 400 °С и P = 1 кбар алюмосиликатный расплав сохраняется, но он находится в метастабильном состоянии. Все REE, Y, Sc и Li распределяются в пользу солевого расплава. Коэффициенты разделения (Kd) элементов REE, Y, Sc и Li между алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами зависят от давления, температуры и содержания воды. Увеличение давления в системе от 1 до 2 кбар приводит к уменьшению коэффициентов разделения REE, Y и Sc между соевым и алюмосиликатным расплавами [4]. Значения Kd увеличиваются при повышении содержания воды в системе от 2 до 10-13% и затем существенно уменьшаются в интервале 13% до 50%. При уменьшении температуры Kd уменьшаются.

Природа. Объектом исследования стал Салминский батолит в Карелии. Салминский батолит – природный объект анортозит-рапакивигранитного комплекса (АРГК) интрузивных пород, получивших широкое развитие на границе палео- и мезопротерозоя. В нем выделяют три фазы гранитов: граниты рапакиви с овоидами; равномернозернистые биотитовые граниты; неравномернозернистые граниты Li-F типа. Изучена петрография гранитов Li-F типа [5], и эти данные сопоставлены с полученными в эксперименте. В эксперименте проявляется тенденция разделения Na и K, проявленная в разрезе расслоенных пород 3-й фазы Салминского массива. Первой кристаллизующейся фазой в Li-F гранитах является кварц. Это происходит в связи с расширением поля его кристаллизации при возрастании концентрации фтора в расплаве, фиксирующей по увеличению фтористости биотита в гранитах. В наших экспериментах кварц также является первой ликвидусной фазой кристаллизации алюмосиликатного расплава при 600 °С. Особое внимание было уделено изучению Kd Nb и Ta в Li-F гранитах между слюдой и валовым составом породы [6]. Из экспериментальных работ по распределению Nb и Ta между LF и L [1] известно, что Ta всегда распределяется в пользу силикатного расплава, в то время, как Nb может входить в солевой расплав с коэффициентами разделения близкими к 1.

Выводы. При снижении температуры от 800 до 500 °С и приближении к солидусу в высокофтористой водонасыщенной модельной гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H сохраняется отделившийся солевой расплав, насыщенный фтором, литием и REE, который является средой, в которой накапливаются Li и REE и из которой затем кристаллизуются минералы редких земель. Коэффициенты разделения REE (LF/L) уменьшаются при увеличении давления и увеличиваются и при снижении температуры (при T = 700 и 800 °С и P = 1 и 2 кбар). Эксперименты позволяют предположить, что солевые расплавы, насыщенные Li и REE, могут представлять собой фазу, из которой кристаллизуются редкоземельные минералы и в природных криолитсодержащих гранитных массивах, богатых REE, таких как Улуг-Танзек, Катугин, Ивигтут, Мадейра и др.

Список литературы

1. 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.
2. Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Алферьева Я.О. Лейкократовые магматические расплавы с предельными концентрациями фтора: эксперимент и природные отношения. Петрология, 2013, том 21, № 5, с. 499-516.
3. 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.

Статьи, опубликованные по теме научной работы:

4. Щекина Т.И., Русак А.А., Алферьева Я.О. и др. 2020. Распределение REE, Y, Sc и Li между алюмосиликатным и алюмофторидным расплавами в модельной гранитной системе в зависимости от давления и содержания воды. // *Геохимия*, издательство Наука (М.), том 65, № 4, с. 343-361.
5. Русак А.А., Коньшев А.А., Алексеев И.А. 2019. Фазы-концентраторы редкоземельных элементов из высокодифференцированных гранитов Салминского батолита // Труды Кольского научного центра РАН, Издательство Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской академии наук» (Апатиты), с. 199-205.
6. Коньшев А.А., Алферьева Я.О., Аносова М.О. и др. 2019. Состав слюд Салминского батолита как индикатор формирования Nb-Ta минерализации. // *Вестник Московского университета*, серия 4, ГЕОЛОГИЯ, Изд-во Моск. ун-та (М.), № 3, с. 69-77.