

**Экспериментальное изучение распределения REE, Ba и Sr между силикатным расплавом и низкоконцентрированным водно-солевым флюидом при T=1250°C и P=2 кбар**

Н. И. Сук, А. Р. Котельников

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка  
[sukni@iem.ac.ru](mailto:sukni@iem.ac.ru), факс: 8 (496) 524 4425, тел.: 8 (496) 524 4425

*Ключевые слова:* щелочные магматические системы, водно-солевой флюид, расплав.

**Ссылка:** Сук, Н. И., А. Р. Котельников (2011), Экспериментальное изучение распределения REE, Ba и Sr между силикатным расплавом и низкоконцентрированным водно-солевым флюидом при T=1250°C и P=2 кбар, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6092, doi:10.2205/2011NZ000222.

В настоящее время остается актуальным изучение процесса селективной концентрации рудного вещества в магматических системах. В предшествующих работах на примере гранитных систем было показано, что роль гидротермальных растворов в формировании рудных месторождений недостаточно эффективна [Маракушев и др., 1983; Чевычелов, 1992], в то время как важную рудогенерирующую роль приобретают плотные солевые фазы, которые возникают при эволюции флюидных систем, отделяясь в результате развития в них жидкостной неоднородности.

В настоящей работе представлены результаты изучения системы щелочной силикатный расплав – низкоконцентрированный водно-солевой (карбонатный, сульфатный, фторидный) флюид, а также распределения рудных металлов (Ba, Sr, REE) между сосуществующими фазами при T=1250°C и P=2 кбар. Опыты проводились в системе альбит – диопсид и альбит – нефелин с добавлением BaCO<sub>3</sub> и SrCO<sub>3</sub> (или SrO) или CaO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и флюидов (растворов: 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> или 0.5M NaF) в заваренных платиновых ампулах на установке высокого газового давления с последующей закалкой.

Образованное после опытов алюмосиликатное стекло анализировалось на микрозонде. Водно-солевой флюид собирался и анализировался атомно-абсорбционным методом (на содержание Na, Sr и Ba), эмиссионным методом (на содержание Ca и Mg) и методом ICP-MS (на содержание REE).

Изученные системы относятся к многокомпонентным системам вода – соль P-Q типа (какими являются сульфаты) – силикат [Равич, 1974; Валяшко, 1990]. Это говорит о том, что при магматических параметрах флюидная фаза в этих системах может быть гетерогенной с образованием двух (или более) фаз.

В изученных экспериментальных системах, содержащих флюид, в процессе опытов алюмосиликатное стекло существенно обогащается Na и обедняется Si и в небольшой степени Al, Ca и Mg по сравнению с исходным составом шихты. Полученный после опытов раствор имеет pH, близкий к нейтральному, что связано с понижением концентрации Na и, вероятно, с некоторым повышением концентрации Al и Si в составе раствора.

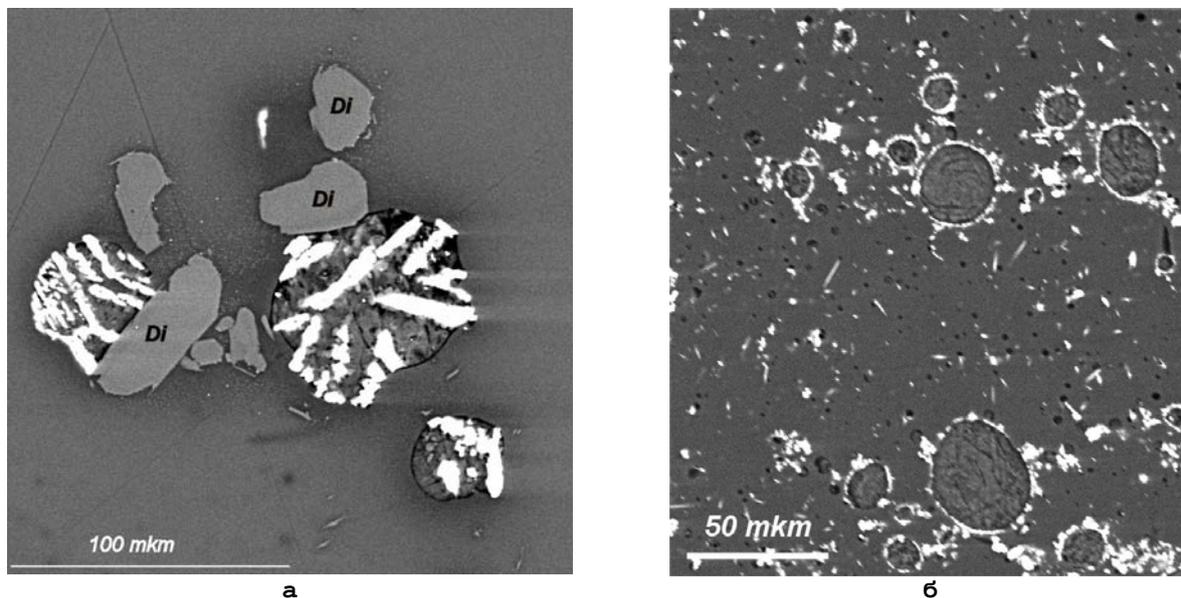
В системе щелочной силикатный расплав – водно-карбонатный флюид содержания Sr, Ca и Mg в растворе незначительны (0.010, 0.063 и 0.007 мас.% соответственно), а Ba используемыми методами не выявляется. В стекле средние содержания BaO составляют 3.35 мас.%, а SrO – 3.80 мас.%. Наблюдается также микрокристаллическая фаза, вероятно, состоящая из карбонатов этих элементов. Это свидетельствует о том, что Ba, Sr, Ca и Mg преимущественно обогащают силикатный расплав относительно флюида.

В системе щелочной силикатный расплав – водно-фторидный флюид, содержания REE (La, Ce, Y, Dy) в растворе низки (соответственно 0.00022, 0.00032, 0.00008, 0.000084 мас.%). В стекле содержания REE незначительны (на уровне фоновых). Наблюдается также мелкокристаллическая фаза, состоящая, по-видимому, из силикатов и фторидов этих элементов. Исследование распределения Sr и Ba между фазами в аналогичных системах показывает, что силикатный расплав отличается высокими содержаниями этих элементов: до ~3.3 мас.% SrO и до ~3.9 мас.% BaO. Оценки баланса масс соответственно свидетельствуют о том, что низко концентрированный водно-фторидный флюид не содержит значительных концентраций Sr и Ba.

В системе силикатный расплав – водно-сульфатный флюид при параметрах экспериментов наблюдается существование трех фаз: алюмосиликатный расплав, низкоконцентрированная водная

## СУК И КОТЕЛЬНИКОВ: СИЛИКАТНЫЙ РАСПЛАВ И ВОДНО-СОЛЕВОЙ ФЛЮИД

фаза, а также сульфатный расплав, образующий капли в силикатной матрице (рис. 1). Это свидетельствует о том, что флюид при данных параметрах находился в гетерогенном состоянии. В этих системах, содержащих REE, ни сульфатная фаза, ни низкоконцентрированный водно-сульфатный флюид не содержат значительных концентраций редких элементов, которые концентрируются в мелкокристаллической фазе, содержащейся в силикатном расплаве (рис. 1б). В растворе содержания REE в среднем составляют: La – 0.015 мас.%, Ce – 0.017 мас.%, Y – 0.0076 мас.%, Dy – 0.0085 мас.%.



**Рис.1.** Сульфатные капли в алюмосиликатной матрице, полученные экспериментально в системе силикатный расплав – водно-сульфатный флюид при  $T=1250^{\circ}\text{C}$  и  $P=2$  кбар: а – в системе с Ba и Sr; б – в системе с REE. Фотографии сделаны в отраженных электронах

В системах с водно-сульфатным флюидом, содержащих Ba и Sr, в растворе концентрация Sr незначительно ( $\sim 0.034$  мас.%), а Ba не выявляется совсем. В стекле средние содержания BaO составляют 2.97 мас.%, а SrO – 2.22 мас.%. В образце присутствуют также кристаллы диопсида. В каплях наблюдается неоднородность, которая выражается в присутствии кристаллических выделений сульфата бария и стронция, находящихся в матрице, имеющей щелочной состав (сульфат натрия) (рис. 1а). Валовые составы капель характеризуются средними содержаниями BaO 14.06 мас.%, а SrO – 7.65 мас.%. Именно сульфатная фаза и является концентратором Sr и Ba. Коэффициент разделения сульфатная фаза/силикатный расплав для Sr в среднем составляет 3.45, а для Ba – 4.7. Полученные результаты свидетельствуют об эффективности сульфатной рудной экстракции для извлечения из расплава таких рудных элементов, как Sr и Ba.

Полученные результаты в системах низкоконцентрированный водно-карбонатный, водно-сульфатный и водно-фторидный флюиды при  $T=1250^{\circ}\text{C}$  и  $P=2$  кбар свидетельствуют о том, что низкоконцентрированные флюиды изученных составов не могут быть эффективными концентраторами и транспортерами таких элементов, как Sr, Ba и REE. Однако наши эксперименты выявляют эффективность плотной сульфатной фазы для извлечения из расплава таких элементов, как Sr и Ba.

В предшествующих работах исследовалась жидкостная несмесимость в щелочных силикатно-фосфатных и силикатно-карбонатных системах. Была выявлена экстракция REE и Ti фосфатным расплавом [Сук, 1997] и экстракция Ba, Sr и при определенных условиях REE карбонатным расплавом [Freestone, Hamilton., 1980; Kjarsgaard, Hamilton, 1988; Veksler et al, 1998; Сук, 2001, 2003 и др.]. Исследование равновесия расплавов гранитного состава с расплавами солей, в частности с фторидами [Маракушев, Шановалов, 1994], выявило эффективность фторидной рудной экстракции для извлечения из расплавов таких рудных элементов, как вольфрам и редкие земли.

Все это подтверждает недостаточно эффективную роль низкоконцентрированных растворов в формировании рудных месторождений, в то время как важную рудогенерирующую роль приобретают плотные солевые фазы, возникающие при развитии жидкостной неоднородности флюидно-магматических систем.

## СУК И КОТЕЛЬНИКОВ: СИЛИКАТНЫЙ РАСПЛАВ И ВОДНО-СОЛЕВОЙ ФЛЮИД

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 07-05-00217 и НШ-3634.2010.5.*

### **Литература**

- Маракушев, А. А., Е. Н. Граменицкий, М. Ю. Коротаяев. (1983) Петрологическая модель эндогенного рудообразования. *Геология рудн. месторождений*. № 1, сс. 3–21.
- Чевычелов, В. Ю. (1992) Распределение полиметаллов между гранитоидным расплавом, флюидо-солевой и флюидной фазами. *Докл. РАН*. Т. 325, № 2, сс. 378–381.
- Равич, М. И. (1974) *Водно-солевые системы при повышенных температурах и давлениях*. М.: «Наука».
- Валяшко, В. М. (1990) *Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем*. М.: «Наука». 270 с.
- Сук, Н. И. (1997) Поведение рудных элементов (W, Sn, Ti и Zr) в расслаивающихся силикатно-солевых системах. *Петрология*. Т. 5, N 1, сс. 23–31.
- Freestone, J. C., D. L. Hamilton (1980) The role of liquid immiscibility in the genesis of carbonatites - An experimental study. *Contrib. Mineral. Petrol.* V. 73, N 3, pp.105–117.
- Kjarsgaard, B. A., D. L. Hamilton (1988) Liquid immiscibility and the origin of alkali-poor carbonatites. *Miner. Magaz.* V. 52, pp. 43–55.
- Veksler, I. V., C. Petibon, G. A. Jenner, A. M. Dorfman, D. B. Dingwell (1998) Trace Element Partitioning in Immiscible Silicate-Carbonate Liquid Systems: an Initial Experimental Study Using a Centrifuge Autoclave. *Journal of Petrology*. V. 39, N 11&12, pp. 2095–2104.
- Сук, Н. И. (2001) Экспериментальное исследование несмесимости силикатно-карбонатных систем. *Петрология*. Т. 9, N 5, сс. 547–558.
- Сук, Н. И. (2003) Экспериментальное исследование карбонатно-силикатной несмесимости в связи с образованием барий-стронциевых карбонатитов. *Петрология*. Т. 11, № 4, сс. 443–448.
- Маракушев, А. А., Ю. Б. Шаповалов (1994) Экспериментальное исследование рудной концентрации во фторидных гранитных системах. *Петрология*. Т. 2, № 1, сс. 4–23.