

Жидкостная несмесимость в щелочных силикатных системах, содержащих Ti, Nb, Sr, REE и Zr (эксперимент)

Н. И. Сук

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

Ключевые слова: жидкостная несмесимость, щелочные магматические системы, флюид.

Ссылка: Сук, Н. И. (2011), Жидкостная несмесимость в щелочных силикатных системах, содержащих Ti, Nb, Sr, REE и Zr (эксперимент), *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6093, doi:10.2205/2011NZ000223.

Настоящие экспериментальные исследования были поставлены с целью их приближения к природным условиям развития магматизма и рудообразования, неразрывно связанных с флюидным воздействием на магматические системы, роль которого неоднократно отмечалась разными авторами [Летников и др., 1977; Когарко, 1977; Маракушев и др., 1983].

Чтобы выявить эффект флюидного воздействия на магматические системы, проводились параллельные эксперименты при $T=1200$ и 1250°C , $P=2$ кбар без участия летучих компонентов (в «сухих» условиях), под давлением водного флюида (количество которого по отношению к навеске составляло 10 мас.%), а также в присутствии флюида щелочного состава (10% и 27% раствора NaOH, 1 М раствора Na_2CO_3 или 0.5 мол раствора NaF, количество которого составляло ~17% от массы навески). В этих режимах были исследованы алюмосиликатные щелочные магматические системы, содержащие Ti, REE (La, Ce, Y), Nb, Sr и Zr. Исходная шихта готовилась из природных минералов (или гелей) альбита и нефелина. Содержание альбита в силикатной части системы составляло 60–62 мас.%. Рудные элементы вводились в систему путем добавления окислов TiO_2 , La_2O_3 , CeO_2 , Y_2O_3 и Nb_2O_5 , иногда добавлялись CaO, SrCO_3 или ZrO_2 . Набор рудных элементов варьировал, при этом суммарное содержание добавочных окислов в системе менялось от 10 до 25 мас.%. Эксперименты проводились в заваренных платиновых ампулах диаметром 3 мм на установке высокого газового давления продолжительностью 1 сутки с последующей закалкой. Полученные образцы анализировались на микрозонде.

В сухих системах, содержащих Ti, REE (La, Ce, Y), Sr и Nb, наблюдалось образование кристаллов лопарита в силикатной матрице (рис. 1а). В этих же системах под давлением водного флюида были получены принципиально иные результаты [Сук, 2007], определенные расслоением расплава на две жидкости: (1) алюмосиликатную, образующую матрицу, и (2) богатую Ti, REE (La, Ce, Y), Sr и Nb с примесью силикатной составляющей, образующую капли (рис. 1б). При 1200°C иногда образовывались также кристаллы лопарита или титанониобатов редких земель, что, вероятно, связано с исходной концентрацией и набором вводимых рудных компонентов. В системах, содержащих щелочной флюид (10% раствор NaOH), получено аналогичное капельное расслоение на силикатную матрицу и капли, обогащенные Ti, REE (La, Ce, Y), Sr и Nb. В щелочной среде растворимость рудных металлов в силикатном расплаве возрастает, поэтому кристаллов лопарита не образуется. Таким образом, содержание в системе раствора NaOH оказывает положительное влияние на возникновение несмесимости. В экспериментах при $T=1250^{\circ}\text{C}$ и $P=2$ кбар в присутствии флюида (водного или щелочного) кристаллов не образуется, и в системе присутствуют только две расслоенные фазы: алюмосиликатный расплав, образующий матрицу, и расплав, обогащенный Ti, REE (La, Ce, Y), Sr и Nb, образующий капли, при этом последний может отжиматься к краям образца и образовывать тонкий слой (рис. 1в).

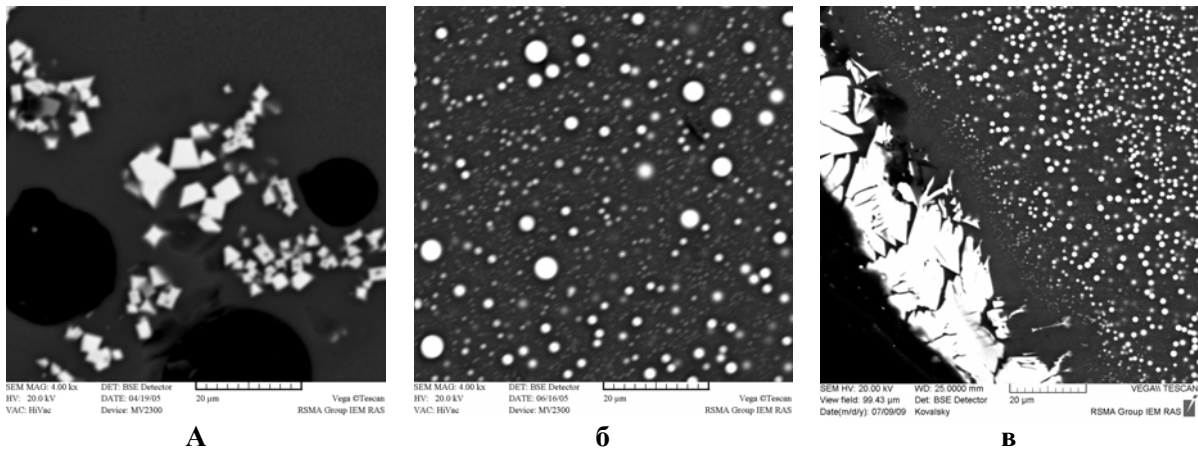


Рис. 1. Кристаллы лопарита в алюмосиликатной матрице, образовавшиеся без участия летучих компонентов (а), и капельное расслоение в этой же системе под давлением водного флюида при $T=1200^{\circ}\text{C}$, $P=2$ кбар (б) и при $T=1250^{\circ}\text{C}$, $P=2$ кбар (в). Фотографии сделаны в отраженных электронах

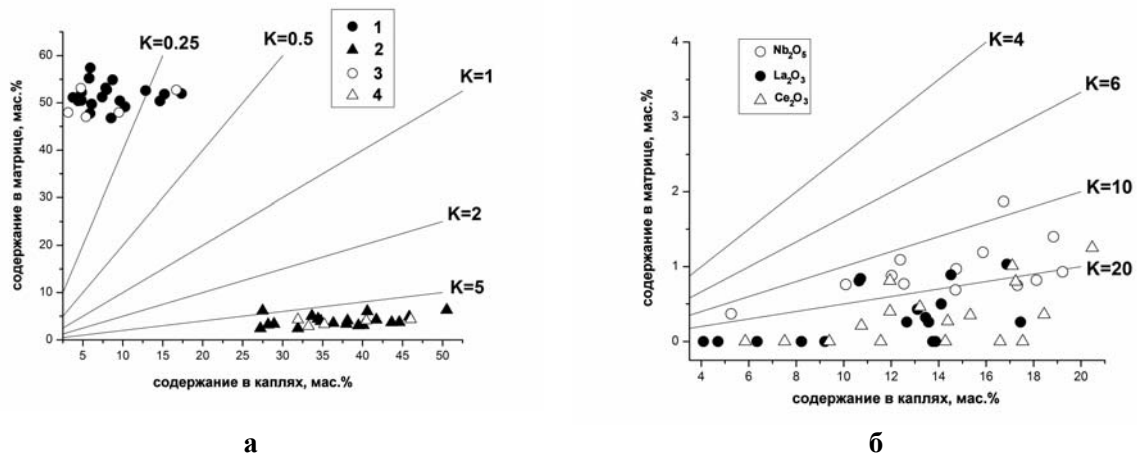


Рис. 2. Коэффициенты разделения ряда элементов между расслоенными фазами в изученных системах: а – для SiO_2 (1, 3), для TiO_2 (2, 4), залитые значки – для $T=1200^{\circ}\text{C}$, незалитые значки – для $T=1250^{\circ}\text{C}$; б – для Nb_2O_5 , La_2O_3 и Ce_2O_3 при $T=1200^{\circ}\text{C}$ в присутствии водного или щелочного флюида

На основании полученных составов расслоенных фаз при 1200 и 1250°C и $P=2$ кбар в присутствии как водного, так и щелочного флюида построены графики разделения ряда элементов между расслоенными фазами (рис. 2). Полученные данные показывают резкое обогащение расплава капель титаном, редкоземельными элементами и ниобием и обеднение его кремнием и алюминием. Приведенные диаграммы (рис. 2) позволяют примерно оценить коэффициенты разделения этих элементов между расплавом капель и алюмосиликатным расплавом матрицы ($K=C_{\text{кап}}/C_{\text{сил}}$). Для TiO_2 коэффициенты разделения больше 5, для SiO_2 – меньше 0.35, для Nb_2O_5 приблизительно составляют 10–20, а для REE – больше 15.

В системах, содержащих Ti, REE (La, Ce), Ca и Zr, под давлением водного флюида наряду с кристаллами ZrO_2 (иногда с примесью REE и Ti) присутствовали микрокапли, обогащенные рудными компонентами. Аналогичная микроэмульсия наблюдалась также в системах, содержащих 10% раствор NaOH или 0.5 мол раствор NaF. Исследования в аналогичной системе при $T=1250^{\circ}\text{C}$, $P=2$ кбар показали возможность возникновения при указанных параметрах капельного расслоения без образования кристаллов. При этом содержания циркония в составе расплава капель были значительны (до 6.5 мас.%). На основании полученных анализов составов расслоенных фаз в присутствии как водного, так и щелочного флюида построены графики разделения ряда элементов между расслоенными фазами (рис. 3). Полученные данные показывают возможность концентрирования циркония совместно с титаном и редкоземельными элементами в результате процесса жидкостной несмесиМОСТИ этого типа. Приведенная диаграмма (рис. 3) позволяет примерно

СУК: ЖИДКОСТНАЯ НЕСМЕСИМОСТЬ В ЩЕЛОЧНЫХ СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ

оценить коэффициент разделения ZrO_2 между расплавом капель и алюмосиликатным расплавом матрицы ($K=C_{\text{кап.}}/C_{\text{сил.}}$), который составляет от ~3.5 до 9.

Исследованные в настоящей работе в присутствии водного флюида алюмосиликатные щелочные системы, содержащие рудные металлы, относятся к системам, в которых расслаивание, по-видимому, обусловлено несмесимостью фаз, возникающих при разделении катионов-сеткообразователей и катионов-модификаторов [Варшал, 1981; Галахов, Варшал, 1969] в структуре расплава. Содержание в системе оксидов Na, Ca, Sr, REE оказывает положительное влияние на возникновение несмесимости. Флюид (водный или щелочной) в этих системах является фактором разделения расплава на несмешивающиеся фазы, понижая температуру ликвидуса и повышая деполимеризацию расплава.

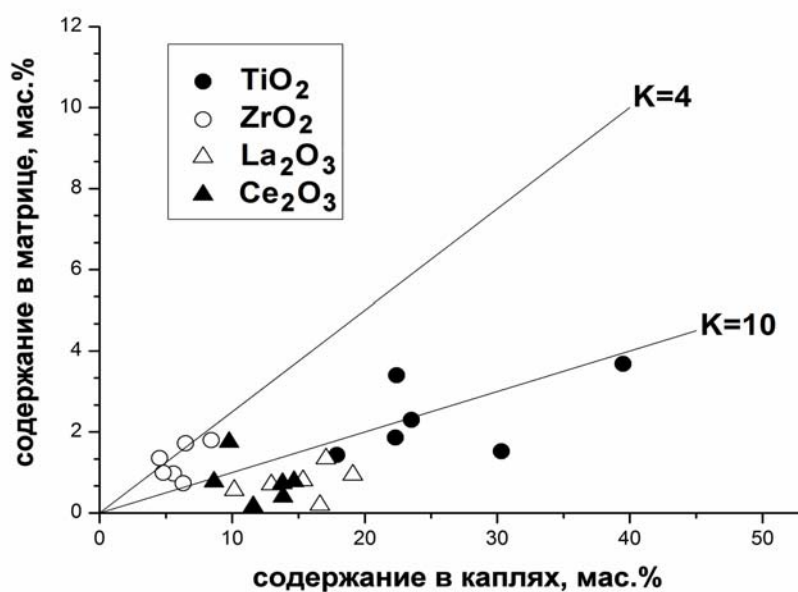


Рис. 3. Коэффициенты разделения ряда элементов между расслоенными фазами в системах, содержащих ZrO_2 , при $T=1200$ и $1250^\circ C$ и $P=2$ кбар в присутствии водного или щелочного флюида

Полученное капельное расслаивание на две несмешивающиеся жидкости, одна из которых имеет алюмосиликатный состав, а другая состав, близкий к составам лопаритов, может моделировать образование лопаритового оруденения на магматическом этапе и иметь большое значение для объяснения генезиса редкоземельно-ниобиевых (лопаритовых) месторождений. В то же время эксперименты показывают возможность концентрирования циркония совместно с титаном и редкоземельными элементами в результате процесса жидкостной несмесимости этого типа. Это может иметь важное значение для объяснения генезиса эвдиалитового оруденения.

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

Литература

Летников, Ф. А., И. К. Карпов, А. И. Киселев, Б. О. Шкандрий (1977) *Флюидный режим земной коры и верхней мантии*. М.: Наука. 216 с.

Когарко, Л. Н. (1977) *Проблемы генезиса агнаитовых магм*. М.: Наука, 294 с.

Маракушев, А. А., Е. Н. Граменицкий, М. Ю. Коротаев (1983) Петрологическая модель эндогенного рудообразования. *Геология рудных месторождений*, № 1, сс. 3–20.

Сук, Н. И. (2007) Экспериментальное исследование щелочных магматических алюмосиликатных систем в связи с генезисом редкоземельно-ниобиевых лопаритовых месторождений. *Докл. АН*, Т. 414, № 2, сс. 249–252.

СУК: ЖИДКОСТНАЯ НЕСМЕСИМОСТЬ В ЩЕЛОЧНЫХ СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ

Варшал, Б. Г. (1981) Химические аспекты ликвационных явлений в силикатных и алюмосиликатных расплавах. В кн.: *«Исследования структуры магматических расплавов»*. Свердловск. сс. 41–51.

Галахов, Ф. Я., Б. Г. Варшал (1969) О причинах ликвации в простых силикатных системах. В кн.: *«Ликвационные явления в стеклах»*. Сб. Л.