

Распределение REE, Nb, Ta, Ba и Sr между несмешивающимися фазами в силикатно-карбонатных системах (эксперимент)

Н.И. Сук

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

sukni@iem.ac.ru

Экспериментально исследована жидкостная несмесимость и распределение REE, Nb, Ta, Ba и Sr между несмешивающимися фазами в силикатно-карбонатных системах при 1100 и 1250°C и P=2 кбар. Показано, что Ba и Sr обогащают карбонатный расплав, а Nb и Ta – силикатный расплав. Показано, что коэффициенты разделения ($K=C_{\text{карб.}}^{\text{REE}}/C_{\text{сил.}}^{\text{REE}}$) REE между несмешивающимися силикатной и карбонатной фазами зависят от исходного состава магматического расплава и коррелируют с составом сосуществующего силикатного расплава: наблюдается увеличение K_{REE} с ростом отношения (Al+Si)/(Na+K+Ca) и уменьшением отношений Ca/(Na+K) и Ca/(Si+Al) в силикатном расплаве.

Ключевые слова: эксперимент, жидкостная несмесимость, силикатно-карбонатные системы, коэффициент разделения

Ссылка: Сук, Н.И. (2012), Распределение REE, Nb, Ta, Ba и Sr между несмешивающимися фазами в силикатно-карбонатных системах (эксперимент), *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG.

Возможная роль жидкостной несмесимости при образовании карбонатитов и связанных с ними пород отмечалась многими авторами [*Koster van Groos, Wyllie, 1966, 1973; Wyllie, Tuttle, 1960; Kjarsgaard, Hamilton, 1988 и др.*]. Проведенные экспериментальные исследования выявили существование широкой области несмесимости карбонатных расплавов с силикатными расплавами при различных температурах и давлениях [*Koster van Groos, 1975; Wedlandt, Harrison, 1979; Freestone, Hamilton, 1980; Hamilton et al., 1989; Kjarsgaard, Hamilton, 1988 и др.*].

Нами проводилось экспериментальное исследование силикатно-карбонатного расслаивания расплавов при 1100, 1250°C и 2 кбар, что соответствует надликвидусной области существования расплава. В настоящей работе существенное место уделяется изучению характера разделения некоторых элементов (REE, Ba, Sr, Nb, Ta) между несмешивающимися фазами.

Опыты проводились при T=1100 и 1250°C и P=2 кбар в заваренных платиновых ампулах диаметром 3 мм на установке высокого газового давления в течение 6 час. с последующей закалкой. Исследовались сухие системы, исходная шихта для которых готовилась из природных минералов (альбита, диопсида, калиевого полевого шпата, нефелина) в различных соотношениях с добавками щелочного карбоната Na₂CO₃, или смеси его с кальцитом (Na₂CO₃ + CaCO₃). Рудные элементы вводились в систему путем добавления окислов La₂O₃, CeO₂, Y₂O₃, Nb₂O₅, Ta₂O₅ и карбонатов BaCO₃ и SrCO₃. Исходная навеска составляла 100 мг и перед опытом высушивалась при T=100°C в течение 18–20 час. Полученные образцы анализировались на рентгеновском микроанализаторе Camebax с энергодисперсионной приставкой Link, а также на цифровом электронном сканирующем микроскопе Tescan Vega TS5130MM.

Экспериментальное исследование силикатно-карбонатного расслаивания расплавов при T=1100 и 1250°C и P=2 кбар выявило широкую область расщепления исходных силикатно-карбонатных расплавов на две жидкости – силикатную и карбонатную [*Сук, 2001, 2003*]. Отмечаются четкие фазовые границы между расплавами, которые могут образовывать слои и капли одной жидкости в другой, а также флюидальные текстуры (рис. 1). Полученные экспериментально взаимоотношения карбонатного и силикатного расплавов моделируют текстурные особенности, наблюдаемые в природных карбонатитовых комплексах. Устанавливается неоднородность полученных карбонатных жидкостей, проявляющаяся в

СУК: РАСПРЕДЕЛЕНИЕ REE, Nb, Ta, Ba И Sr

разделении карбонатной фазы на щелочную (преимущественно натровую) и щелочно-известковую (преимущественно кальциевую) фракции.

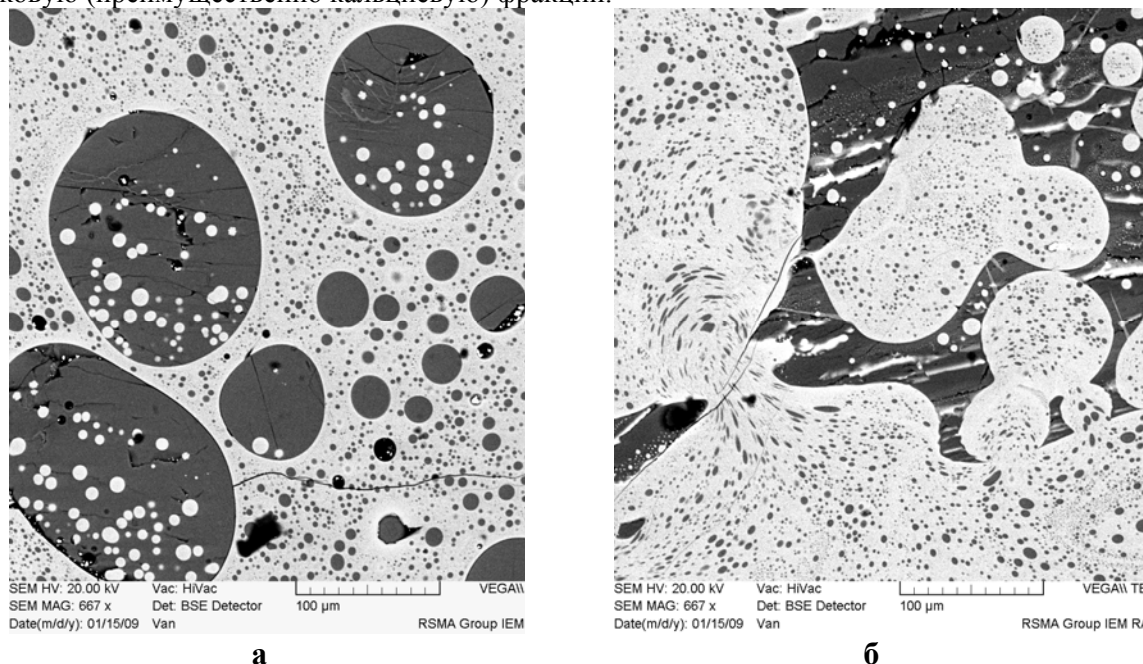


Рис. 1. Жидкостное расслоение силикатно-карбонатных расплавов при $T=1100^{\circ}\text{C}$ и $P=2$ кбар: а – со структурами «капля в капле», б – с флюидальными текстурами (светлое – силикатный расплав, темное – карбонатный расплав). Фотографии сделаны в отраженных электронах.

Сопоставление предшествующих экспериментальных данных с нашими результатами показывает хорошую сходимость и подтверждает, что расширению области расслаивания расплавов способствует повышение давления и снижение температуры.

Предшествующими экспериментальными исследованиями [Koster van Groos, 1975; Veksler et al., 1998] было показано, что Ba и Sr концентрируются в карбонатном расплаве, а ряд редких элементов, таких как Nb, Ta, Zr, Hf, обогащают силикатный расплав относительно карбонатного [Veksler et al., 1998]. Также было показано, что REE обогащают карбонатный расплав при снижении температуры [Hamilton et al., 1989], повышении давления [Hamilton et al., 1989; Jones et al., 1995] и увеличении степени полимеризации сосуществующего силикатного расплава [Hamilton et al., 1989]. Однако распределение редких и редкоземельных элементов изучалось только в узкой области наиболее щелочных составов. Мы изучали распределение ряда рудных элементов в широком диапазоне составов, охватывающих всю область несмесимости расплавов.

Наши экспериментальные исследования также выявляют зависимость характера разделения редких земель от температуры. При $T=1250^{\circ}\text{C}$ и $P=2$ кбар выявляется их преимущественное концентрирование силикатным расплавом. При $T=1100^{\circ}\text{C}$ и $P=2$ кбар характер их экстракции зависит от исходного состава расплавов.

Поскольку составы сосуществующих карбонатного и силикатного расплавов связаны между собой, представляется правомерным рассмотреть зависимость коэффициентов разделения REE ($K=C_{\text{карб.}}^{\text{REE}}/C_{\text{сил.}}^{\text{REE}}$) от состава силикатного расплава, сосуществующего с карбонатным и коррелирующего с исходным составом системы. Для этого был построен ряд диаграмм. При 1100°C наблюдается увеличение K_{REE} с ростом отношения $(\text{Al}+\text{Si})/(\text{Na}+\text{K}+\text{Ca})$ (рис. 2в), которое в целом отражает соотношение катионов-сеткообразователей и катионов-модификаторов [Галахов, Варшал, 1969] в расплаве, а также степень полимеризации расплава, на которую указывал Гамильтон [Hamilton et al., 1989]. Однако более четкая зависимость K_{REE} наблюдается от кальциевости исходной системы ($\text{Ca}/(\text{Na}+\text{K})$ и $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$), с которой коррелирует состав сосуществующего силикатного расплава (рис. 2а, б). При $T=1100^{\circ}\text{C}$ и $P=2$ кбар в щелочных силикатно-карбонатных системах (где в силикатном расплаве $\text{Ca}/(\text{Na}+\text{K}) < 0.5$, а $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al}) < 0.25$) легкие редкие земли (La, Ce) накапливаются в карбонатных фазах: коэффициенты их разделения (K_{REE}) больше 1. При этом устанавливается преимущественное их

СУК: РАСПРЕДЕЛЕНИЕ REE, Nb, Ta, Ba И Sr

концентрирование в кальциевых разностях карбонатных расплавов, в то время как натровые фракции редких земель практически не содержат. В известковых силикатно-карбонатных системах (где в силикатном расплаве $Ca/(Na+K) > 0.5$, а $Ca/(Si+Al) > 0.25$) наблюдается обратная закономерность: редкие земли концентрируются в силикатном расплаве (рис. 2). Для иттрия (который в данном случае рассматривается в качестве модели тяжелых (HREE) редкоземельных элементов) коэффициенты разделения становятся большими единицы только в системах, где $Ca/(Na+K)$ ниже ~ 0.05 , а $Ca/(Si+Al)$ ниже ~ 0.03 (рис. 2б,в). Для сравнения полученных данных по распределению редкоземельных элементов между силикатным и карбонатным расплавами на соответствующие графики (рис. 2) нанесены также экспериментальные данные Гамильтона и др. [Hamilton et al., 1989] для La, Ce, Yb и Gd (1150°C и 2 кбар) и Векслера и др. [Veksler et al., 1998] для La и Y (для 965°C и ~ 940 бар и 1015°C и ~ 850 бар). Полученные результаты хорошо согласуются.

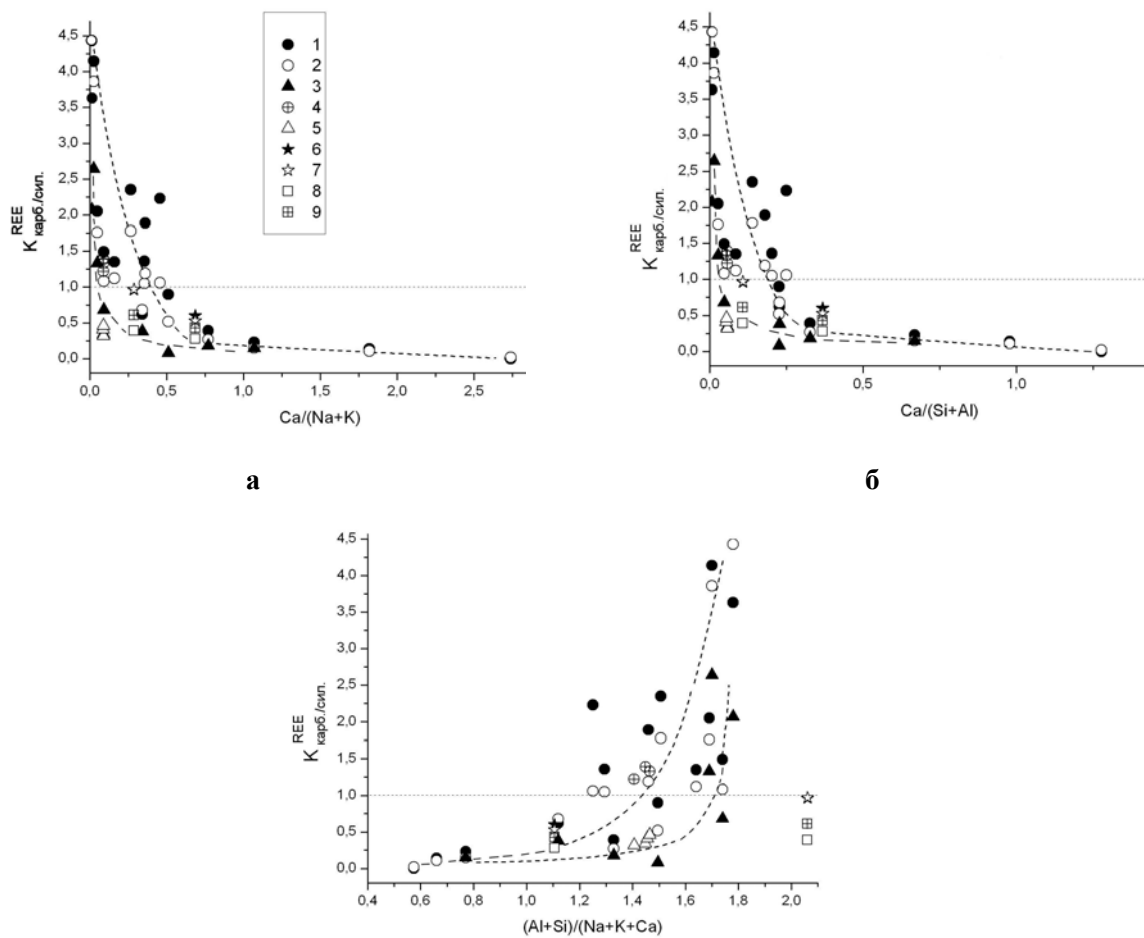


Рис. 2. Коэффициенты разделения ($K = C_{\text{карб.}}/C_{\text{сил.}}$) REE между силикатным и карбонатным расплавами в зависимости от состава сосуществующего силикатного расплава. а – $Ca/(Na+K)$, б – $Ca/(Si+Al)$ и в – $(Al+Si)/(Na+K+Ca)$ в силикатном расплаве. Наши данные: 1 – La, 2 – Ce, 3 – Y (при $T=1100^\circ\text{C}$ и $P=2$ кбар); литературные данные: 4 – La, 5 – Y [Veksler et al., 1998]; для 965°C и ~ 940 бар и 1015°C и ~ 850 бар); 6 – La, 7 – Ce, 8 – Yb, 9 – Gd ([Hamilton et al., 1989]; для 1150°C и 2 кбар)

При $T=1250^\circ\text{C}$ и $P=2$ кбар наблюдается преимущественное концентрирование редких земель силикатным расплавом: коэффициенты их разделения ($K = C_{\text{карб.}}^{\text{REE}}/C_{\text{сил.}}^{\text{REE}}$) меньше 1. Однако для легких REE (LREE) прослеживается аналогичная зависимость (K_{REE}) от $Ca/(Na+K)$ и $Ca/(Si+Al)$. Для иттрия зависимости коэффициента разделения от этих отношений практически не наблюдается.

Наши экспериментальные исследования показали, что Nb и Ta в изученных системах при $T=1100$ и 1250°C концентрируются в силикатном расплаве, а барий и стронций при $T=1250^\circ\text{C}$ и

СУК: РАСПРЕДЕЛЕНИЕ REE, Nb, Ta, Ba И Sr

P=2 кбар накапливаются в карбонатных фазах [Сук, 2001, 2003]. Это хорошо согласуется с предшествующими экспериментальными исследованиями [Koster van Groos, 1975; Veksler et al., 1998]. Однако в целом намечается зависимость коэффициентов разделения Nb и Ta от исходного состава системы, аналогичная описанной выше для REE.

Наши экспериментальные результаты при T=1100°C и P=2 кбар по распределению REE между несмешивающимися фазами в щелочных системах, показывающие их концентрацию карбонатными расплавами, позволяют сделать вывод о возможности формирования карбонатитовых месторождений редких земель исключительно в связи с щелочным (агпайтовым) магматизмом.

Литература

Галахов, Ф. Я., Б. Г. Варшал (1969). О причинах ликвации в простых силикатных системах, *Ликвационные явления в стеклах*. Л.: Наука, сс. 6–11.

Сук, Н. И. (2001). Экспериментальное исследование несмесимости силикатно-карбонатных систем, *Петрология*, т. 9, № 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.

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.

Jones, J. H., et al. (1995). Experimental investigations of Nb, Mo, Ba, Ce, Pb, Ra, Th, Pa and U between immiscible carbonate and silicate liquids, *Geochim. Cosmochim. Acta*, V. 59, N 7, pp. 1307–1320.

Hamilton, D. L., et al. (1989). The behavior of trace elements in the evolution of carbonatites, *Carbonatites. Genesis and evolution" Bell K., Ed.*, London: Unwyn Hyman, pp. 405–427.

Kjarsgaard, B. A., D. L. Hamilton (1988). Liquid immiscibility and the origin of alkali-poor carbonatites, *Miner. Magaz*, V. 52, pp. 43–55.

Koster van Groos, A. F., P. J. Wyllie (1966). Liquid immiscibility in the system Na₂O–Al₂O₃–SiO₂–CO₂ at pressures up to 1 kilobar, *Amer. Jour. Sci.*, V. 264, pp. 234–255.

Koster van Groos, A. F. (1975). The distribution of strontium between coexisting silicate and carbonate liquids at elevated pressures and temperatures, *Geochim. Cosmochim. Acta*, V. 39, pp. 27–34.

Veksler, I. V. et al. (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.

Wendlandt, R. F., W. J. Harrison (1979). Rare earth partitioning between immiscible carbonate and silicate liquids and CO₂ vapor: results and implications for the formation of light rare earth-enriched rocks, *Contrib. M. Petrol.*, V. 69, pp. 409–419.

Wyllie, P. J., O. F. Tuttle (1960). The system CaO–CO₂–H₂O and origin of carbonatites, *Jour. Petrol.*, V. 1, pp. 1–46.