

УДК 550.89

ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРЕНИЯ ЛОПАРИТА В АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ)

© 2024 г. Н. И. Сук^{a,*}, А. Р. Котельников^{a,**}, А. А. Вирюс^a

^aИнститут экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН (ИЭМ РАН),
ул. Акад. Осипьяна, 4, г. Черноголовка Московской обл., 142432 Россия

*e-mail: sukni@iem.ac.ru

**e-mail: kotelnik1950@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.08.2023 г.

После доработки 08.11.2023 г.

Принята к публикации 18.11.2023 г.

Растворимость лопарита $(\text{Na}, \text{Ce}, \text{Ca})_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6$ в алюмосиликатных расплавах различного состава экспериментально изучалась при $T = 1200$ и 1000°C и $P = 2$ кбар в сухих условиях и в присутствии 10 мас. % H_2O на установке высокого газового давления продолжительностью 1 сут. Исходным материалом служили предварительно наплавленные искусственные стекла малиньитового, уртитового и эвтектического альбит-нефелинового состава, а также природный лопарит Ловозерского массива. Выявлена зависимость растворимости лопарита от состава алюмосиликатного расплава $(\text{Ca}/(\text{Na} + \text{K}))$, $(\text{Na} + \text{K})/\text{Al}$. Оценены коэффициенты разделения ряда элементов (Ti, Nb, Sr, REE) между силикатным расплавом и кристаллами лопарита ($K_i = C_i^{\text{melt}}/C_i^{\text{crp}}$).

Ключевые слова: лопарит, растворимость, алюмосиликатный расплав, эксперимент

DOI: 10.31857/S0016752524040056, **EDN:** KLMBIS

ВВЕДЕНИЕ

Растворимость рудных компонентов (Nb, Ta, Ti, Ce, La, Zr, Hf, W) в силикатном расплаве изучалась ранее рядом авторов (Чевычелов и др., 2007, 2010; Бородулин и др., 2009; Бородулин, 2011; Чевычелов и др., 2020; Linnen, 1998; Linnen, Kerpler, 1997). Опыты проводились в водосодержащих гранитных расплавах в интервале температур $650\text{--}850^\circ\text{C}$ и давлении от 0.5 до 4 кбар. В работе (Linnen, Kerpler, 1997) был разработан способ изучения растворимости Ta, Nb методом насыщения расплава рудным компонентом. В дальнейшем был использован способ оценки растворимости методом диффузии (Чевычелов и др., 2007). Полученные ими данные свидетельствуют о низком содержании рудных элементов, как правило, не превышающем первые проценты (в зависимости от состава расплава). Было показано (Чевычелов и др., 2020), что в кислых магматических расплавах различной щелочности лопарит неустойчив. Он может кристаллизоваться только из недосыщенных кремнеземом расплавов (Сук и др., 2013). Экспериментальные исследования фазовых равновесий в системе лувритовый расплав – лопарит (Векслер и др., 1989) показали широкие поля кристаллизации лопарита в агпаитовом расплаве. Лопарит известен как акцессорный минерал щелочных магматических пород и пегматитов, связанных с щелочными породами. Лопарит

встречается в России (Кольский полуостров; Северное Прибайкалье; Алдан), в Бразилии, Гренландии, Канаде, Китае, Норвегии, США, ЮАР и др. В Ловозерском щелочном массиве лопарит является главным минералом, слагающим редкоземельно-ниобиевые руды. Он встречается практически во всех породах, но в рассеянном состоянии. Лопаритовое оруденение приурочено главным образом к горизонтам уртитов, малиньитов, реже лувритов дифференцированного комплекса массива. В малиньитах содержания лопарита гораздо выше, в них отмечаются очень богатые руды. В настоящее время механизм их формирования остается дискуссионным. Наибольшее распространение получила гипотеза кумулятивного формирования лопаритовых руд (Kogarko, 2022). Однако существуют и альтернативные точки зрения: образование месторождения лопарита с участием процессов жидкостной несмесимости (Сук, 2012, 2017). Ликвационная точка зрения высказывалась в отношении образования целого ряда рудных месторождений, таких как хромитовые, магнетитовые и титаномагнетитовые. Эти работы подробно рассматриваются в монографии Л.М. Делицына (2010).

Поэтому были проведены экспериментальные исследования растворимости лопарита в алюмосиликатных расплавах малиньитового, уртитового

состава, а также состава альбит-нефелиновой эвтектики с целью оценки устойчивости лопарита в магматических расплавах различного состава.

Ранее экспериментально были получены температуры полного плавления пород Ловозерского массива в условиях давления воды, равного 1 кбар, которые варьируют от 1010°C для уртитов до 800°C для фойяитов, обогащенных летучими компонентами – F и Cl (Когарко, Романчев, 1977). Для среднего состава дифференцированного комплекса Ловозерского массива температура полного плавления оценивалась в 1070°C (для сухих условий) и в 910°C (при давлении воды 1 кбар). Для Хибинского щелочного массива, обобщая результаты, полученные по методу Л.Л. Перчука и В.И. Ваганова, авторы расчетов (Зырянов, Козырева, 1981) оценивают температуру начала кристаллизации расплавов, образовавших хибиниты, ливчорриты и фойяиты, в 1085–1100°C, а расплавов, образовавших рихчорриты, ийолит-уртиты и апатит-нефелиновые породы, – в 1100–1200°C. Базарова Т.Ю. установила нижний предел давления летучих компонентов в условиях высоких температур на примере Ловозерского массива примерно в 1.5 кбар (Базарова, 1969). На основе барометрических данных по включениям в нефелинах сделан вывод (Когарко, 1977) о том, что кристаллизация пород Хибинского и Ловозерского массивов происходила при давлениях 1.5–2 кбар. Эти данные обусловили выбор параметров экспериментов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Растворимость лопарита в алюмосиликатных расплавах различного состава экспериментально изучалась при $T = 1200$ и 1000°C и $P = 2$ кбар в сухих условиях и в присутствии 10 мас. % H_2O на установке высокого газового давления продолжительностью 1 сут. Исходным материалом служили порошки искусственных стекол малиньитового, уртитового и эвтектического альбит-нефелинового ($\text{Ab}_{72.5}\text{Ne}_{27.5}$) состава, которые были получены в результате плавления соответствующих смесей, составленных из оксидов, при $T = 1450^\circ\text{C}$ в печи с хромит-лантановыми нагревателями в платиновых тиглях в течение 2 часов. Составы малиньитового и уртитового стекол соответствовали средним составам соответствующих пород Ловозерского массива по (Герасимовский и др., 1966). Использовались также кристаллы природного лопарита размером до 0.5 мм (общая формула $(\text{Na}, \text{Ce}, \text{Ca})_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6$) Ловозерского массива. Условия опытов представлены в табл. 1.

Составы образцов после экспериментов определяли методом электронно-зондового рентгено-спектрального анализа (ЭЗРСА) на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU (Чехия), оснащенный энергодисперсионным (INCAx-sight) и кристалл-дифракционным (INCA wave) рентгеновскими спектрометрами (Англия, Оксфорд). Использовалась программа качественного и количественного анализа INCA Energy 450.

Таблица 1. Условия проведения экспериментов по растворимости лопарита в расплавах

№ образца	Состав навески, мг	H_2O , мкл	T , °C	P , кбар	Продолжительность опыта, сут
LOP-4	Mal 100, Lop 40	14	1000	2	1
LOP-5	Mal 100, Lop 40	–	1000	2	1
LOP-6	Ab-Ne 40, Lop 20	–	1000	2	1
LOP-7	Ab-Ne 40, Lop 20	6	1000	2	1
LOP-12	Mal 60, Lop 12	8	1000	2	1
LOP-13	Urt 40, Lop 8	5	1000	2	1
LOP-14	Ab-Ne 30, Lop 6	4	1000	2	1
LOP-15	Mal 60, Lop 12	–	1000	2	1
LOP-16	Mal 70, Lop 12	8	1200	2	1
LOP-17	Ab-Ne 40, Lop 8	5	1200	2	1
LOP-18	Mal 70, Lop 19	–	1200	2	1
LOP-19	Ab-Ne 40, Lop 9	–	1200	2	1

Примечания. Mal – стекло малиньитового состава, Ab-Ne – стекло состава альбит-нефелиновой эвтектики, Urt – стекло уртитового состава, Lop – природный лопарит.

Составы исходных стекол (мас. %): малиньит: SiO_2 – 55.20; Al_2O_3 – 13.70; FeO – 14.27; MgO – 1.39; CaO – 2.97; Na_2O – 9.96; K_2O – 2.50; уртит: SiO_2 – 47.82; Al_2O_3 – 26.54; FeO – 5.05; MgO – 0.48; CaO – 1.71; Na_2O – 14.12; K_2O – 4.34; Ne+Ab эвтектика: SiO_2 – 64.23; Al_2O_3 – 22.25; Na_2O – 13.52.

Анализ образцов выполняли с использованием как энергодисперсионного (на основные породообразующие элементы), так и кристалл-дифракционного (на Sr, Nb, La, Ce, Nd) спектрометров. Условия анализа при использовании только энергодисперсионного спектрометра были следующие: ускоряющее напряжение на вольфрамовом катоде 20 кВ, ток поглощенных электронов на Co 0.3 нА, время анализа в точке 70 с. При использовании кристалл-дифракционного спектрометра совместно с энергодисперсионным условия анализа были другими: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток поглощенных электронов на Co 20 нА, общее время анализа в точке 170 с. Используемые при ЭЗРСА аналитические линии, стандарты, кристаллы-анализаторы (для кристалл-дифракционного спектрометра) приведены в табл. 2. При использовании кристалл-дифракционного спектрометра фон измеряли симметрично с двух сторон от аналитической линии, время набора импульсов на пике аналитической линии – 20 с, время набора импульсов в области фона – по 10 с.

Количественный рентгеноспектральный анализ выполняли с помощью программы INCA Energy 450, в основе которой лежит более совершенный по сравнению с ZAF и PhiRho-Z метод учета матричных эффектов – ХРР-метод (Pouchou et al., 1990), повышающий правильность анализа. Также для повышения правильности анализа вместо виртуальной базы данных стандартов и профилей аналитических линий, предлагаемых программой INCA, использовали базу данных стандартов и профилей аналитических линий, созданную на основе реальных стан-

дартов, которые приведены в табл. 2. Использование базы данных, основанной на реальных стандартах, позволило лучше учитывать наложение аналитических линий определяемых элементов в энергодисперсионном рентгеновском спектре и уменьшить значение коэффициентов матричной коррекции, тем самым повысить правильность анализа.

Содержание определяемых элементов в исследуемых образцах в большинстве случаев не превышало 1 мас. %.

Полированные образцы напылялись углеродом. Анализ стекол выполняли сканированием области размером 18–20 мкм. Анализ составов полученных стекол проводился вблизи кристаллов лопарита, т.к. ранее на примере построения диффузионных профилей при растворении циркона в расплаве было показано (Котельников и др., 2020), что на расстоянии ~200 мкм от кристалла содержание рудного компонента остается постоянным, а затем начинает уменьшаться, что дает основание принимать эти максимальные значения за его растворимость в расплаве. Это принималось во внимание в данной работе. В водосодержащих системах составы стекол оставались постоянными по всему образцу, что может свидетельствовать о достижении равновесия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После опытов в образце наблюдалось стекло с кристаллами лопарита (рис. 1). В процессе опытов алюмосиликатный расплав насыщался элементами, характерными для лопарита. Составы полученных

Таблица 2. Аналитические линии, стандарты, кристалл-анализаторы, используемые при ЭЗРСА минералов

Определяемый элемент	Стандарт	Аналитическая линия	Спектрометр*	Кристалл-анализатор**
Si	SiO ₂	SiK $\alpha_{1,2}$	ЭДС	–
Al	Al ₂ O ₃	AlK $\alpha_{1,2}$	ЭДС	–
Ti	Ti металл	TiK $\alpha_{1,2}$	КДС-ВДС	PET
Fe	Fe металл	FeK $\alpha_{1,2}$	ЭДС	–
Na	Альбит	NaK $\alpha_{1,2}$	КДС-ВДС	ТАР
Ca	Волластонит	CaK $\alpha_{1,2}$	КДС-ВДС	PET
Sr	SrF ₂	SrL $\alpha_{1,2}$	КДС-ВДС	PET
Nb	Nb металл	NbL $\alpha_{1,2}$	КДС-ВДС	PET
La	LaPO ₄	LaL $\alpha_{1,2}$	КДС-ВДС	LiF
Ce	CePO ₄	CeL $\alpha_{1,2}$	КДС-ВДС	LiF
Nd	NdPO ₄	NdL $\alpha_{1,2}$	КДС-ВДС	LiF

* ЭДС – энергодисперсионный спектрометр, КДС-ВДС – кристалл-дифракционный спектрометр.

** Для кристалл-дифракционного спектрометра.

стекло представлены в табл. 3 и 4. Составы кристаллов лопарита в полученных образцах представлены в табл. 5 и 6.

При этом в малиньитовом расплаве при $T = 200^\circ\text{C}$ и $P = 2$ кбар наблюдалось образование на кристаллах лопарита каевок, отличающихся по составу от лопарита (рис. 2а, б). В водосодержащих системах кайма выражена лучше, чем в сухих системах. В каймах уменьшаются содержания Na_2O , SrO , Nb_2O_5 , в меньшей степени TiO_2 . За счет этого увеличиваются относительные содержания редкоземельных элементов (табл. 6). Это свидетельствует о том, что из лопарита в щелочной расплав Ti , Na , Sr , Nb мигрируют легче, чем REE. Об этом также свидетельствуют и оценки коэффициентов разделения элементов между кристаллами лопарита и расплавом ($K_i = C_i^{\text{melt}}/C_i^{\text{lop}}$, где C_i – концентрации оксидов в мас. %). Для более корректных расчетов использовались значения, полученные в результате пересчетов анализов стекол для сухих систем на 100 мас. %, а анализов водосодержащих стекол – на 95 мас. %. Для всех систем в расплаве малиньитового и альбит-нефелинового состава при $T = 1000^\circ\text{C}$ и $P = 2$ кбар средние значения коэффициентов разделения для TiO_2 одинаковы (~ 0.067), а для SrO отличаются незначительно: соответственно 0.315 (в расплаве малиньитового состава) и 0.328 (в расплаве

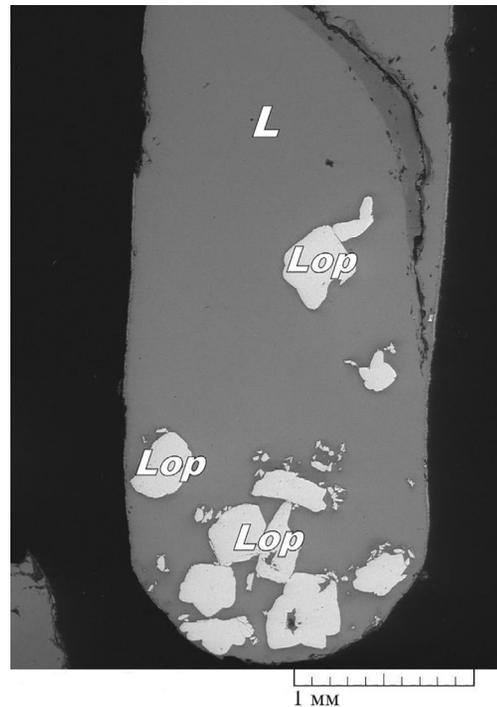


Рис. 1. Алюмосиликатное стекло с кристаллами лопарита после опыта при $T = 1000^\circ\text{C}$, $P = 2$ кбар. L – расплав, Lop – лопарит. Обр. LOP-12 (водосодержащая система).

Таблица 3. Составы стекол, полученных при $T = 1000^\circ\text{C}$ и $P = 2$ кбар

Компонент	LOP-5	LOP-15	LOP-4	LOP-12	LOP-6	LOP-7	LOP-14	LOP-13
SiO_2	49.86	48.02	48.92	50.55	53.61	51.43	53.93	45.77
Al_2O_3	14.40	15.65	14.59	16.73	20.51	20.05	21.93	25.93
TiO_2	2.97	3.54	2.82	2.13	2.47	2.46	3.64	1.65
MgO	0.88	0.90	0.84	0.60	0.12	0.25	0.21	0.13
Na_2O	13.37	12.81	12.74	14.27	12.91	12.47	11.77	11.76
K_2O	2.50	2.56	2.52	2.31	0.13	0.15	0.11	3.30
CaO	1.66	1.50	1.75	1.56	0.57	0.74	0.43	2.08
MnO	0.30	0.42	0.32	0.20	–	0.09	0.18	0.13
FeO	9.21	7.42	8.34	5.25	1.44	1.62	0.08	1.11
SrO	1.07	1.06	1.13	1.35	1.37	1.27	1.33	1.07
Nb_2O_5	0.53	0.90	0.53	0.69	0.29	0.44	0.24	0.48
La_2O_3	0.39	0.49	0.38	0.26	0.16	0.20	0.23	0.15
Ce_2O_3	0.72	0.94	0.75	0.47	0.33	0.41	0.42	0.28
Nd_2O_3	0.22	0.30	0.22	0.11	0.09	0.09	0.12	0.08
Сумма	98.08	96.51	95.85	96.48	94.00	91.67	94.62	93.92

Таблица 3. (Окончание)

Компонент	LOP-5	LOP-15	LOP-4	LOP-12	LOP-6	LOP-7	LOP-14	LOP-13
Коэффициенты в пересчете на 50 атомов O								
Si	15.860	15.474	15.863	15.963	16.422	16.234	16.240	14.460
Al	5.398	5.943	5.576	6.226	7.404	7.459	7.783	9.654
Ti	0.710	0.858	0.688	0.506	0.569	0.584	0.824	0.392
Mg	0.417	0.432	0.406	0.282	0.055	0.118	0.094	0.061
Na	8.245	8.003	8.009	8.736	7.667	7.631	6.871	7.203
K	1.014	1.052	1.042	0.931	0.051	0.060	0.042	1.330
Ca	0.566	0.518	0.608	0.528	0.187	0.250	0.139	0.704
Mn	0.081	0.115	0.088	0.053	—	0.024	0.046	0.035
Fe	2.450	1.999	2.261	1.386	0.369	0.428	0.020	0.293
Sr	0.197	0.198	0.212	0.247	0.243	0.232	0.232	0.196
Nb	0.076	0.131	0.078	0.099	0.040	0.063	0.033	0.069
La	0.046	0.058	0.045	0.030	0.018	0.023	0.026	0.017
Ce	0.084	0.111	0.089	0.054	0.037	0.047	0.046	0.032
Nd	0.025	0.035	0.025	0.012	0.010	0.010	0.013	0.009
$K_{\text{оп}}$	1.715	1.524	1.623	1.553	1.042	1.031	0.888	0.884

Примечания. Прочерки здесь и в следующих таблицах означают отсутствие компонента или его содержание меньше предела обнаружения. $K_{\text{оп}}$ – коэффициент апайтности.

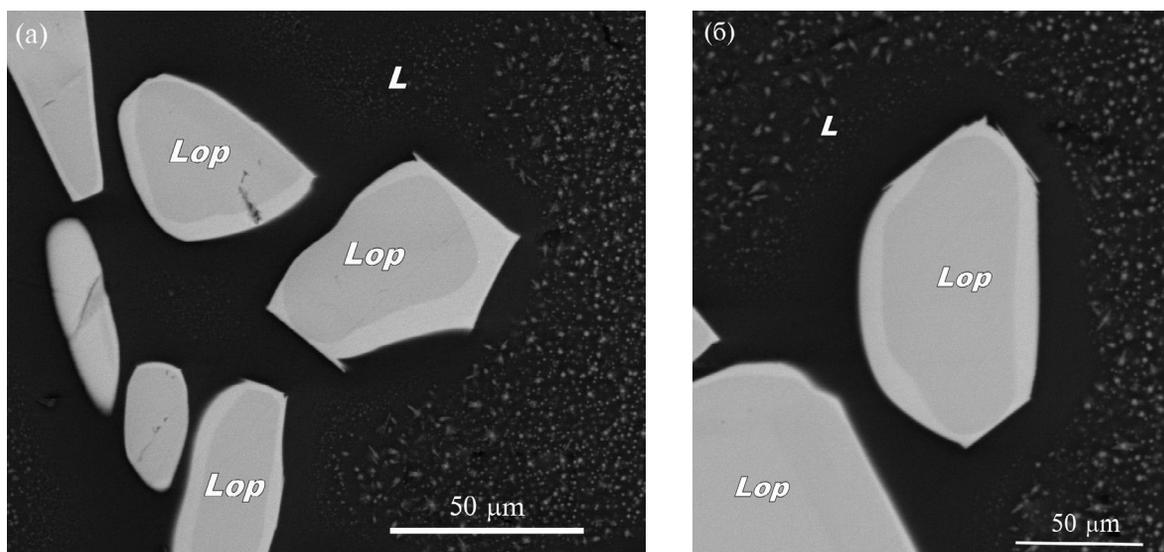


Рис. 2. Каймы, образованные на кристаллах лопарита в экспериментах с водосодержащим малиньитовым расплавом при $T = 1200^\circ\text{C}$ и $P = 2$ кбар (а, б). Обр. LOP-16. L – расплав, Lop – лопарит.

альбит-нефелинового состава). Для Nb_2O_5 , La_2O_3 , Ce_2O_3 и Nd_2O_3 средние значения коэффициентов разделения значительно меньше в экспериментах с расплавом, соответствующим составу альбит-нефелиновой эвтектики: $K_{Nd_2O_3} = 0.039(0.080)$, $K_{La_2O_3} = 0.024(0.045)$, $K_{Ce_2O_3} = 0.023(0.043)$, $K_{Nb_2O_5} = 0.022(0.053)$. В скобках приводятся значения для экспериментов с расплавом малиньитового состава.

В экспериментах с расплавом уртитового состава коэффициенты разделения для оксидов La, Ce и Nd близки к значениям в расплавах, отвечающих составу альбит-нефелиновой эвтектики (0.018, 0.016 и 0.017 соответственно), значения коэффициентов разделения для TiO_2 (0.038) и SrO (0.276) меньше, а для Nb_2O_5 — больше (0.057), чем для расплавов, отвечающих составу альбит-нефелиновой эвтектики.

При $T = 1200^\circ C$ и $P = 2$ кбар наблюдается аналогичная закономерность. Средние значения коэффициентов разделения уменьшаются в расплавах, отвечающих составу альбит-нефелиновой эвтектики: $K_{TiO_2} = 0.071(0.103)$, $K_{SrO} = 0.112(0.122)$, $K_{Nb_2O_5} = 0.052(0.092)$, $K_{La_2O_3} = 0.006(0.013)$, $K_{Ce_2O_3} = 0.023(0.051)$, $K_{Nd_2O_3} = 0.016(0.039)$. В скобках приводятся значения для экспериментов с расплавом малиньитового состава.

В расплаве, по составу отвечающем альбит-нефелиновой эвтектике, наблюдалось образование кристаллов титаносиликатов редких земель (рис. 3), а иногда и титанониобатов редких земель, нарастающих на кристаллы лопарита (табл. 7). По-видимому, образование таких кристаллов, а также каемок вокруг зерен лопарита может свидетельствовать об инконгруэнтном растворении лопарита в расплавах.

Растворимость лопарита можно оценить путем определения суммы оксидов элементов, присущих только лопариту (TiO_2 , Nb_2O_5 , SrO, La_2O_3 , Ce_2O_3 , Nd_2O_3) в стекле, полученном в результате проведения эксперимента. Здесь также использовались значения, полученные в результате пересчетов анализов стекол для сухих систем на 100 мас. %, а анализов водосодержащих стекол — на 95 мас. %. Присутствие воды на растворимость лопарита влияния практически не оказывало. По проведенным оценкам, растворимость лопарита в расплаве малиньитового состава при $T = 1000^\circ C$ и $P = 2$ кбар в среднем составляет ~6 мас. %, в расплаве, соответствующем составу альбит-нефелиновой эвтектики, — в среднем ~5.3 мас. %, а в расплаве, соответствующем составу уррита, ~3.7 мас. %. При $T = 1200^\circ C$ и $P = 2$ кбар в малиньитовом расплаве это значение в среднем составляет ~6.7 мас. %, а в расплаве, соответствующем составу альбит-нефелиновой эвтектики, ~4.6 мас. %. Таких значений растворимости недостаточно для объяснения содержания лопарита в малиньитовом горизонте, к которому

Таблица 4. Составы стекол, полученных при $T = 1200^\circ C$ и $P = 2$ кбар

Компонент	LOP-16	LOP-18	LOP-17	LOP-19
SiO_2	45.53	44.76	52.33	52.57
Al_2O_3	15.39	14.86	22.03	22.33
TiO_2	3.73	4.34	3.45	2.64
MgO	0.72	0.76	0.16	—
Na_2O	13.35	12.81	12.83	12.61
K_2O	2.45	2.31	0.14	0.02
CaO	1.50	1.76	0.49	0.55
MnO	0.32	0.24	—	—
FeO	7.76	7.41	—	—
SrO	0.46	0.39	0.46	0.33
Nb_2O_5	0.66	0.87	0.44	0.42
La_2O_3	0.07	0.15	0.02	0.07
Ce_2O_3	0.69	0.95	0.18	0.56
Nd_2O_3	0.14	0.23	0.02	0.10
Сумма	92.77	91.84	92.55	92.20

Коэффициенты в пересчете на 50 атомов O

Si	15.245	15.167	16.055	16.178
Al	6.073	5.934	7.966	8.098
Ti	0.939	1.106	0.796	0.611
Mg	0.359	0.384	0.073	—
Na	8.666	8.415	7.631	7.523
K	1.046	0.998	0.055	0.008
Ca	0.538	0.639	0.161	0.181
Mn	0.091	0.069	—	—
Fe	2.173	2.100	—	—
Sr	0.089	0.077	0.082	0.059
Nb	0.100	0.133	0.061	0.058
La	0.009	0.019	0.002	0.008
Ce	0.085	0.118	0.020	0.063
Nd	0.017	0.028	0.002	0.011
$K_{огр}$	1.599	1.586	0.965	0.930

Таблица 5. Составы лопаритов из экспериментальных образцов ($T = 1000^\circ\text{C}$ и $P = 2$ кбар)

Компонент	LOP-4	LOP-5	LOP-15	LOP-12	LOP-6	LOP-7	LOP-14
TiO ₂	43.30	43.41	45.46	42.93	44.63	43.89	43.28
Na ₂ O	8.17	8.03	7.09	7.87	7.15	5.90	4.18
CaO	4.77	4.75	5.38	5.29	5.12	5.11	4.55
SrO	3.66	3.47	3.64	4.04	4.04	4.11	4.45
Nb ₂ O ₅	8.61	8.48	9.22	7.60	8.30	8.60	9.27
La ₂ O ₃	8.51	8.86	8.72	8.04	8.06	8.45	8.92
Ce ₂ O ₃	17.62	17.85	16.19	17.49	17.46	17.73	17.50
Pr ₂ O ₃	1.22	1.01	–	1.67	0.95	1.90	1.70
Nd ₂ O ₃	4.35	4.13	3.88	5.10	4.14	4.36	6.13
Сумма	100.22	100	100.04	100.04	99.85	100.04	99.98

Коэффициенты кристаллохимических формул (на 6 атомов O)

Ti	1.585	1.595	1.667	1.590	1.652	1.671	1.714
Na	0.771	0.761	0.670	0.752	0.682	0.579	0.427
Ca	0.249	0.249	0.281	0.279	0.270	0.277	0.257
Sr	0.103	0.098	0.103	0.115	0.115	0.121	0.136
Nb	0.189	0.187	0.203	0.169	0.185	0.197	0.221
La	0.153	0.160	0.157	0.146	0.146	0.158	0.173
Ce	0.314	0.319	0.289	0.316	0.315	0.328	0.337
Pr	0.022	0.018	–	0.030	0.017	0.035	0.033
Nd	0.076	0.072	0.068	0.090	0.073	0.079	0.115

Таблица 6. Составы лопаритов из экспериментальных образцов ($T = 1200^\circ\text{C}$ и $P = 2$ кбар)

Компонент	LOP-16		LOP-18		LOP-17	LOP-19
	<i>Lop</i>	кайма	<i>Lop</i>	кайма	<i>Lop</i>	<i>Lop</i>
TiO ₂	42.98	40.13	40.67	40.46	45.28	44.56
Na ₂ O	7.65	5.59	8.00	6.29	3.71	5.46
CaO	5.44	4.83	4.33	5.26	5.49	4.99
FeO	–	3.29	0.60	3.00	–	–
SrO	3.78	1.27	3.50	1.29	3.61	3.83
Nb ₂ O ₅	8.41	4.11	9.32	3.58	8.68	8.84
La ₂ O ₃	8.87	10.63	9.03	10.28	8.81	9.06
Ce ₂ O ₃	17.09	22.79	17.22	21.51	18.24	17.58
Pr ₂ O ₃	1.03	1.86	1.60	2.23	1.23	0.98
Nd ₂ O ₃	4.43	5.48	5.46	5.53	4.30	4.22
Сумма	99.68	99.98	99.73	99.43	99.35	99.52

Таблица 6. (Окончание)

Компонент	LOP-16		LOP-18		LOP-17	LOP-19
	<i>Lop</i>	кайма	<i>Lop</i>	кайма	<i>Lop</i>	<i>Lop</i>
Коэффициенты кристаллохимических формул (на 6 атомов O)						
Ti	1.594	1.613	1.524	1.605	1.784	1.705
Na	0.732	0.579	0.773	0.643	0.377	0.539
Ca	0.287	0.277	0.231	0.297	0.308	0.272
Fe	–	0.147	0.025	0.132	–	–
Sr	0.108	0.039	0.101	0.039	0.110	0.113
Nb	0.188	0.099	0.210	0.085	0.206	0.203
La	0.161	0.210	0.166	0.200	0.170	0.170
Ce	0.309	0.446	0.314	0.415	0.350	0.327
Pr	0.019	0.036	0.029	0.043	0.023	0.018
Nd	0.078	0.105	0.097	0.104	0.080	0.077

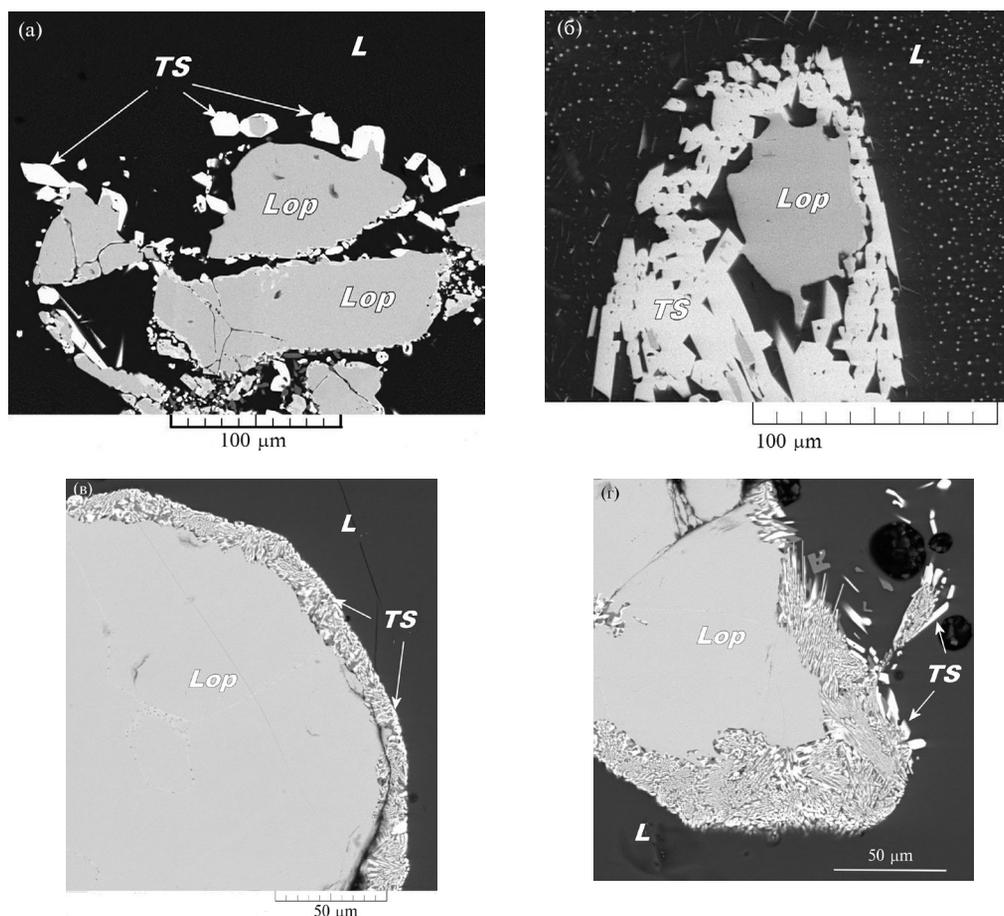


Рис. 3. Образование кристаллов титаносиликатов редких земель вокруг зерен лопарита в расплаве, отвечающем составу альбит-нефелиновой эвтектики при $T = 1000^\circ\text{C}$ и $P = 2$ кбар (а) и при $T = 1200^\circ\text{C}$ и $P = 2$ кбар (б, в, г). а – обр. LOP-7 (водосодержащая система); б – LOP-17 (водосодержащая система); в, г – обр. LOP-19 (сухая система). *L* – расплав, *Lop* – лопарит, *TS* – титаносиликаты редких земель.

Таблица 7. Составы новообразованных кристаллов в стеклах Ab-Ne системы

Компонент	$T = 1000^\circ\text{C}$ и $P = 2$ кбар				$T = 1200^\circ\text{C}$ и $P = 2$ кбар		
	LOP-6	LOP-6	LOP-6	LOP-7	LOP-17	LOP-17	LOP-19
SiO ₂	10.75	1.63	0.72	10.60	10.74	0.86	11.31
Al ₂ O ₃	2.37	–	0.31	2.34	3.31	–	4.10
TiO ₂	19.08	30.56	40.68	20.45	21.05	28.98	18.71
MgO	–	–	–	–	–	–	–
Na ₂ O	–	–	4.24	–	–	–	–
K ₂ O	–	–	–	–	–	–	–
CaO	–	0.46	2.64	–	0.09	–	–
MnO	0.35	–	0.26	–	–	–	–
FeO	1.83	–	1.56	0.73	–	–	–
SrO	–	–	1.09	0.32	–	–	–
Nb ₂ O ₅	7.91	25.76	4.02	6.78	7.04	26.87	8.46
La ₂ O ₃	17.66	8.74	12.20	17.78	17.17	8.07	15.26
Ce ₂ O ₃	31.17	23.43	24.30	31.98	31.17	23.99	29.96
Pr ₂ O ₃	1.92	1.40	1.94	2.11	2.05	2.71	3.28
Nd ₂ O ₃	6.94	8.04	6.01	7.01	6.72	7.97	8.32
Сумма	99.95	100.01	99.96	100.07	99.34	99.45	98.40

приурочены богатые лопаритовые руды Ловозерского щелочного массива. Содержание лопарита в малиньите достигает 20–25 об. %. Полученные данные могут объяснять присутствие в породах только аксессуарного лопарита.

Установлено, что растворимость лопарита зависит от состава алюмосиликатного расплава: она возрастает с ростом агапитности расплава ((Na+K)/Al) и с увеличением отношения Ca/(Na+K). Для того чтобы провести более корректное сравнение, составы полученных экспериментальных стекол были пересчитаны на формулы в пересчете на 50 атомов кислорода. На рис. 4 представлены зависимости содержаний элементов, присущих лопариту, от состава алюмосиликатного расплава. Содержания $\Sigma(\text{RE}+\text{Ti}) = (\text{Ti} + \text{Nb} + \text{Sr} + \text{La} + \text{Ce} + \text{Nd})$ в стекле немного возрастают при повышении температуры. Полученные зависимости можно описать линейными уравнениями:

$$1000^\circ\text{C}: \Sigma(\text{RE} + \text{Ti})(\text{ф.е.}) = 0.75969 + 6.51123X; \\ n = 6, r = 0.62, S_x = 0.14; \quad (1)$$

$$1200^\circ\text{C}: \Sigma(\text{RE} + \text{Ti})(\text{ф.е.}) = 0.60698 + 12.28012X; \\ n = 4, r = 0.96, S_x = 0.08, \quad (2)$$

где $X = \text{Ca}/(\text{Na}+\text{K})$, здесь и далее n – количество точек, r – коэффициент корреляции, S_x – среднеквадратическое отклонение.

$$1000^\circ\text{C}: \Sigma(\text{RE} + \text{Ti})(\text{ф.е.}) = 0.41259 + 0.46083X; \\ n = 6, r = 0.73, S_x = 0.14; \quad (3)$$

$$1200^\circ\text{C}: \Sigma(\text{RE} + \text{Ti})(\text{ф.е.}) = 0.19059 + 0.73398X; \\ n = 4, r = 0.92, S_x = 0.11, \quad (4)$$

где $X = (\text{Na}+\text{K})/\text{Al}$.

Аналогичным образом ведут себя содержания титана и ниобия (рис. 5) в расплаве, увеличиваясь с ростом температуры. Для них также были рассчитаны уравнения зависимостей содержания рудных компонентов в расплаве от его состава ((Na+K)/Al) и Ca/(Na+K):

$$1000^\circ\text{C}: \text{Ti}(\text{ф.е.}) = 0.47699 + 3.56961X; \\ n = 6, r = 0.49, S_x = 0.11; \quad (5)$$

$$1200^\circ\text{C}: \text{Ti}(\text{ф.е.}) = 0.51737 + 8.22919X; \\ n = 4, r = 0.91, S_x = 0.09, \quad (6)$$

где $X = \text{Ca}/(\text{Na}+\text{K})$;

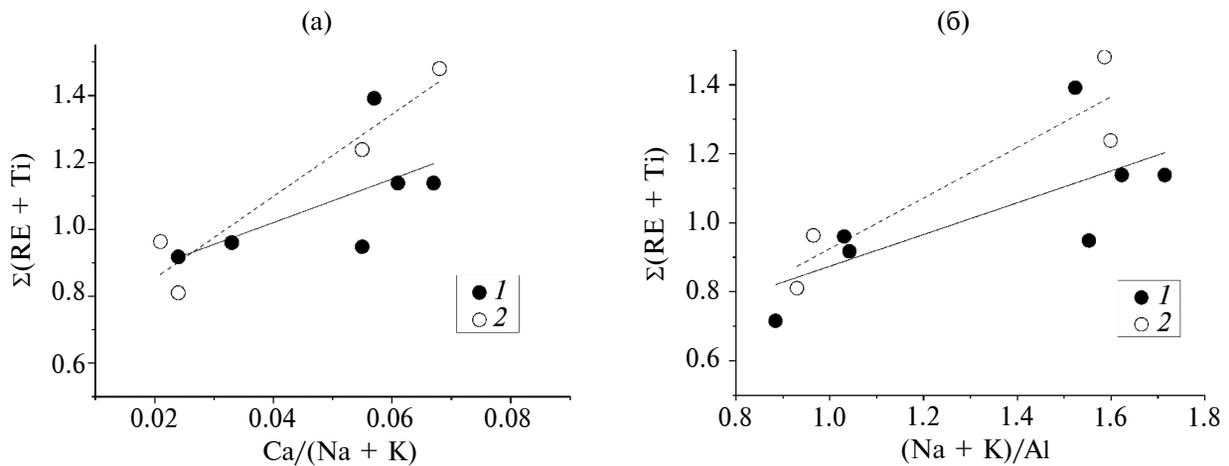


Рис. 4. Зависимость растворимости лопарита от $\text{Ca}/(\text{Na} + \text{K})$ алюмосиликатного расплава (а) и от агаптитности $(\text{Na} + \text{K})/\text{Al}$ алюмосиликатного расплава (б). $\Sigma(\text{RE} + \text{Ti}) = \text{Ti} + \text{Nb} + \text{Sr} + \text{La} + \text{Ce} + \text{Nd}$, форм. ед. 1 – $T = 1000^\circ\text{C}$, 2 кбар; 2 – $T = 1200^\circ\text{C}$, 2 кбар. Сплошная и пунктирная линии обозначают тренды содержаний рудных компонентов в расплаве при 1000 и 1200°C соответственно.

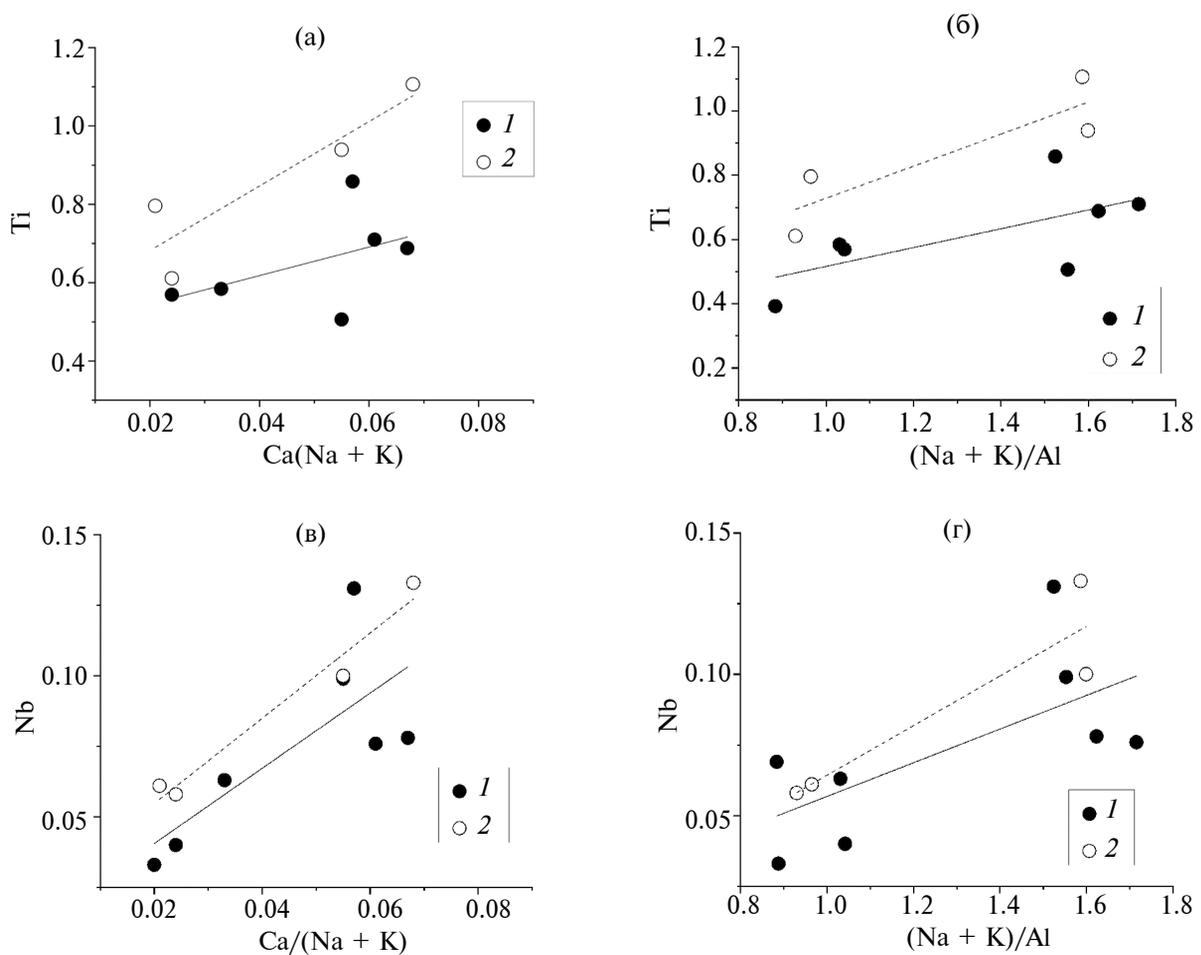


Рис. 5. Зависимость содержаний титана (а, б) и ниобия (в, г) от $\text{Ca}/(\text{Na} + \text{K})$ и агаптитности $(\text{Na} + \text{K})/\text{Al}$ алюмосиликатного расплава (форм. ед.). 1 – $T = 1000^\circ\text{C}$, 2 кбар; 2 – $T = 1200^\circ\text{C}$, 2 кбар. Сплошная и пунктирная линии обозначают тренды содержаний рудных компонентов в расплаве при 1000 и 1200°C соответственно.

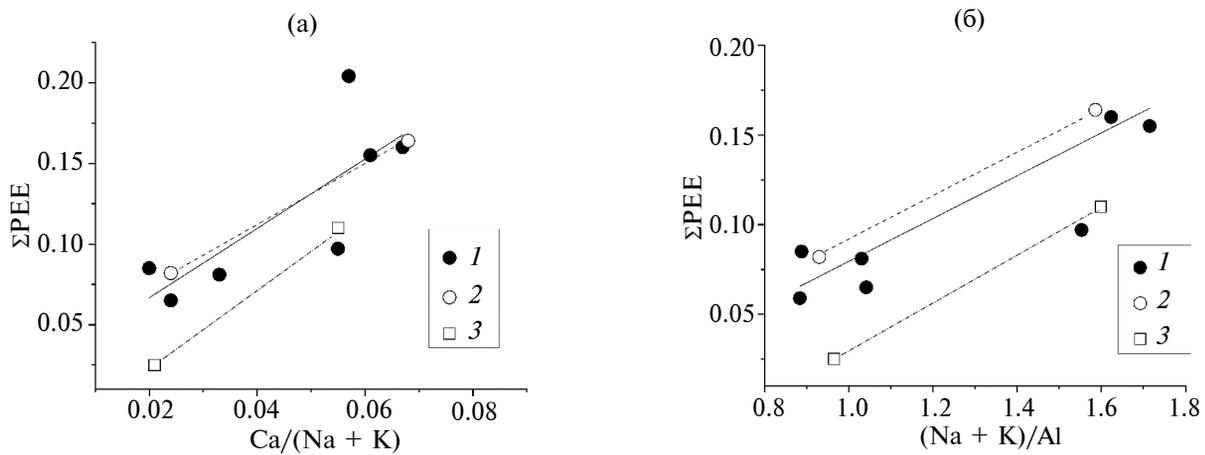


Рис. 6. Зависимость содержаний суммы редкоземельных элементов (ΣREE) от $\text{Ca}/(\text{Na}+\text{K})$ алюмосиликатного расплава (а) и от агпаитности ($(\text{Na}+\text{K})/\text{Al}$) алюмосиликатного расплава (б) (форм. ед.). 1 – $T = 1000^\circ\text{C}$, 2 кбар; 2 – $T = 1200^\circ\text{C}$, 2 кбар (сухие системы); 3 – $T = 1200^\circ\text{C}$, 2 кбар (водосодержащие системы). Сплошная и пунктирная линии обозначают тренды содержаний рудных компонентов в расплаве при 1000 и 1200°C (для сухих систем) соответственно. Штрихпунктирная линия обозначает тренд содержаний рудных компонентов в расплаве при 1200°C (для водосодержащих систем).

$$1000^\circ\text{C}: \text{Ti}(\text{ф.е.}) = 0.22308 + 0.29294X; \quad (7)$$

$$n = 7, r = 0.65, S_x = 0.11;$$

$$1200^\circ\text{C}: \text{Ti}(\text{ф.е.}) = 0.22940 + 0.49891X; \quad (8)$$

$$n = 4, r = 0.88, S_x = 0.10,$$

где $X = (\text{Na}+\text{K})/\text{Al}$.

$$1000^\circ\text{C}: \text{Nb}(\text{ф.е.}) = 0.013908 + 1.33327X; \quad (9)$$

$$n = 7, r = 0.75, S_x = 0.02;$$

$$1200^\circ\text{C}: \text{Nb}(\text{ф.е.}) = 0.02453 + 1.51118X; \quad (10)$$

$$n = 4, r = 0.98, S_x = 0.006,$$

где $X = \text{Ca}/(\text{Na}+\text{K})$;

$$1000^\circ\text{C}: \text{Nb}(\text{ф.е.}) = -0.002831 + 0.0596145X; \quad (11)$$

$$n = 8, r = 0.67, S_x = 0.021;$$

$$1200^\circ\text{C}: \text{Nb}(\text{ф.е.}) = -0.02355 + 0.087835X; \quad (12)$$

$$n = 4, r = 0.92, S_x = 0.013,$$

где $X = (\text{Na}+\text{K})/\text{Al}$.

Содержания $\Sigma\text{REE} = (\text{La} + \text{Ce} + \text{Nd})$ в стекле при 1000°C и в сухих системах при 1200°C практически одинаковы, однако в водосодержащих расплавах при 1200°C они уменьшаются (рис. 6). Вероятно, это связано с более интенсивным образованием

кристаллов титаносиликатов редких земель. Полученные зависимости можно описать следующими уравнениями:

$$1000^\circ\text{C}: \Sigma\text{REE}(\text{ф.е.}) = 0.023674 + 2.14915X; \quad (13)$$

$$n = 7, r = 0.79, S_x = 0.03;$$

$$1200^\circ\text{C}(\text{сухие системы}): \Sigma\text{REE}(\text{ф.е.}) =$$

$$= 0.037273 + 1.86364X; \quad n = 2; \quad (14)$$

$$1200^\circ\text{C}(\text{водосодержащие системы}): \Sigma\text{REE}(\text{ф.е.}) =$$

$$= -0.0275 + 2.5X; \quad n = 2, \quad (15)$$

где $X = \text{Ca}/(\text{Na}+\text{K})$;

$$1000^\circ\text{C}: \Sigma\text{REE}(\text{ф.е.}) = -0.040293 + 0.119819X; \quad (16)$$

$$n = 8, r = 0.80, S_x = 0.03;$$

$$1200^\circ\text{C}(\text{сухие системы}): \Sigma\text{REE}(\text{ф.е.}) =$$

$$= -0.03425 + 0.125X; \quad n = 2; \quad (17)$$

$$1200^\circ\text{C}(\text{водосодержащие системы}): \Sigma\text{REE}(\text{ф.е.}) =$$

$$= -0.10438 + 0.13407X; \quad n = 2; \quad (18)$$

где $X = (\text{Na}+\text{K})/\text{Al}$.

Этот факт, по-видимому, может объяснять повышенные содержания лопарита в более щелочных породах Ловозерского массива (малиньитах, лувьритах) по сравнению с фойяитами.

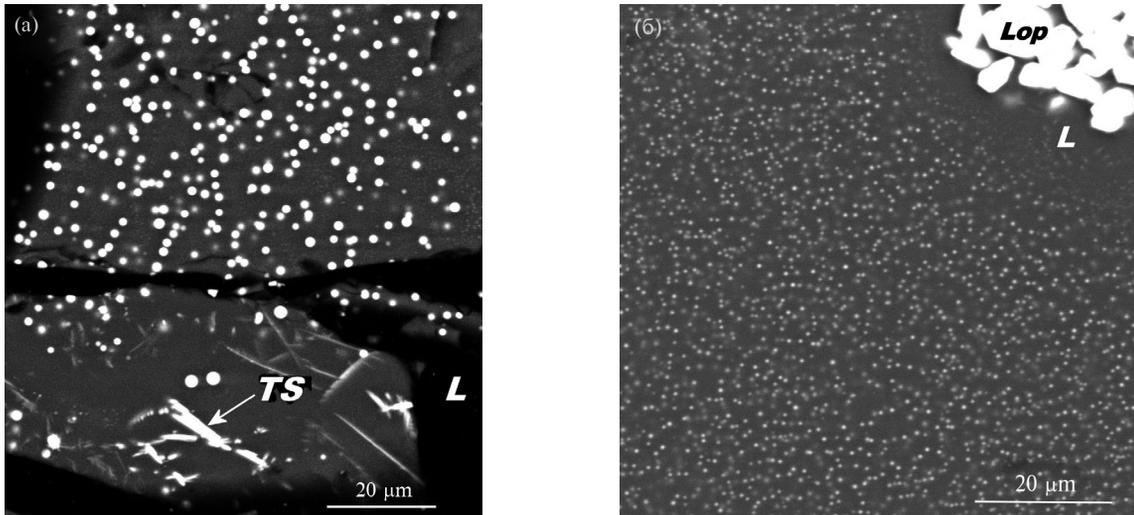


Рис. 7. Микроэмульсионные образования в водосодержащем расплаве расплава. (а) – при $T = 1200^\circ\text{C}$, 2 кбар (LOP-17); (б) – при $T = 1000^\circ\text{C}$, 2 кбар (LOP-14). *L* – расплав, *Lop* – лопарит, *TS* – титаносиликат редких земель.

В водосодержащих системах постоянно наблюдалось образование микроэмульсии, выражающейся в присутствии мелких капелек, обогащенных элементами, характерными для лопарита (рис. 7). Наличие эмульсии затрудняло проведение анализа стекол, составы которых определялись в наиболее чистых участках расплава. По-видимому, это является проявлением титанатно-силикатной жидкостной несмесимости, которая была получена ранее (Сук, 2007, 2012) в водосодержащих алюмосиликатных системах, содержащих рудные элементы (Ti, Nb, Sr, REE), и выражена более четко с каплями размером до 3 мкм. Аналогичная несмесимость была получена также в результате плавления природного малиньита при $T = 1250^\circ\text{C}$ и $P = 3$ кбар (Сук, 2017). Титанатно-силикатная несмесимость возникает, когда содержания титана превосходят его предельную растворимость в расплаве, и только (как было показано в экспериментах) во флюидосодержащих системах. В экспериментах данной работы и в работах (Сук, 2007, 2012) содержания TiO_2 в расплаве составляли 3–5 мас. % в зависимости от состава расплава. В малиньитах его содержания гораздо выше, в них отмечают очень богатые руды. По данным Власова и др. (1959), содержание TiO_2 в малиньитах составляет 10–11 мас. %. То есть количества TiO_2 , растворенного в расплаве, недостаточно для образования лопаритов в малиньитах путем прямой кристаллизации из расплава. Такой механизм может объяснять присутствие акцессорного лопарита в породах. Полученное титанатно-силикатное расхождение хорошо объясняет образование богатых лопаритом пород за счет совместной кристаллизации двух расплавов: алюмосиликатного и титанатного. Плавление самой породы (малиньита) показало возникновение несмесимости такого типа (Сук,

2017). Это хорошо подтверждает экспериментальные результаты в модельных системах и позволяет рассматривать жидкостную несмесимость в качестве необходимого механизма образования богатых редкоземельно-ниобиевых (лопаритовых) руд.

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что богатые лопаритовые руды не могут образоваться путем прямой кристаллизации лопарита из алюмосиликатного расплава. Их образование можно объяснить только дифференциацией исходного магматического расплава с возникновением титанатно-силикатной несмесимости, в результате которой в алюмосиликатном расплаве образуется эмульсия из капель с повышенным содержанием компонентов, присущих лопариту, за счет чего отдельные порции дифференцированного магматического расплава значительно обогащаются рудными компонентами. Именно из них образуются малиньиты и рудные скопления лопарита.

ВЫВОДЫ

1. Изучена растворимость лопарита в алюмосиликатных расплавах различного состава при $T = 1200$ и 1000°C и $P = 2$ кбар в сухих условиях и в присутствии 10 мас. % H_2O . Установлено, что растворимость лопарита зависит от состава алюмосиликатного расплава: она возрастает с ростом апгаитности расплава $((\text{Na}+\text{K})/\text{Al})$ и с увеличением отношения $\text{Ca}/(\text{Na}+\text{K})$. Ее рост также наблюдается при повышении температуры.

2. Оценены коэффициенты разделения ряда элементов между силикатным расплавом и кристаллами лопарита ($K_i = C_i^{\text{melt}}/C_i^{\text{lop}}$). Для Nb_2O_5 , La_2O_3 , Ce_2O_3 и Nd_2O_3 средние значения коэффициентов

разделения выше в расплавах малиньитового состава и уменьшаются в расплавах, отвечающих составу альбит-нефелиновой эвтектики.

3. В водосодержащих системах установлено проявление титанатно-силикатной жидкостной несмесимости, в результате которой в алюмосиликатном расплаве образуется эмульсия из капель с повышенным содержанием компонентов, присутствующих в лопариту, за счет чего отдельные порции дифференцированного магматического расплава значительно обогащаются рудными компонентами. Именно из них образуются малиньиты и рудные скопления лопарита.

Авторы благодарны научному редактору А. В. Боброву и рецензентам за конструктивные замечания.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН № АААА-А18-118020590151-3 и № FMUF-2022-0004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Базарова Т. Ю. (1969) Термодинамические условия формирования некоторых нефелин-содержащих пород. М.: Наука.
- Бородулин Г. П., Чевычелов В. Ю., Зарайский Г. П. (2009) Экспериментальное исследование распределения тантала, ниобия, марганца и фтора между водным фторсодержащим флюидом и гранитным и щелочным расплавами. *ДАН*. **427**(2), 233–238.
- Бородулин Г. П. (2011) Дифференциация Ta и Nb в процессе гранитоидного магматизма: экспериментальные исследования. Автореф. дисс. канд. геол.-мин. наук. Москва: МГУ, 30 с.
- Власов К. А., Кузьменко М. В., Еськова Е. М. (1959) Ловозерский щелочной массив. М.: Изд. АН СССР. 623 с.
- Векслер И. В., Когарко Л. Н., Кригман Л. Д., Сенин В. Г. (1989) Кристаллизация лопарита из луювритового расплава в сухих и водонасыщенных условиях. *Геохимия*. (2), 181–191.
- Герасимовский В. И., Волков В. П., Когарко Л. Н., Поляков А. И., Сапрыкина Т. В., Балашов Ю. А. (1966) Геохимия Ловозерского щелочного массива. М.: Наука. 396 с.
- Делицын Л. М. (2010) Ликвационные явления в магматических системах. М.: ГЕОС. 222 с.
- Зырянов В. Н., Козырева Л. В. (1981) Температурные условия формирования Хибинского щелочного массива. *Известия АН СССР, серия Геологическая*. (12), 35–46.
- Когарко Л. Н. (1977) Проблемы генезиса агапитовых магм. М.: Наука. 294 с.
- Когарко Л. Н., Романчев Б. П. (1977) Температура, давление, окислительно-восстановительные условия минеральных равновесий агапитовых нефелиновых сиенитов и апатит-нефелиновых пород. *Геохимия*. (2), 199–216.
- Котельников А. Р., Коржинская В. С., Сук Н. И., Ван К. В. (2020) Экспериментальные исследования растворимости циркона и гафнона в силикатных расплавах. *Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2020)*. ГЕОХИ РАН. Москва. С. 153–156.
- Сук Н. И. (2007) Экспериментальное исследование щелочных магматических алюмосиликатных систем в связи с генезисом редкоземельно-ниобиевых лопаритовых месторождений. *ДАН*. **414**(2), 249–252.
- Сук Н. И. (2012) Жидкостная несмесимость во флюидно-магматических алюмосиликатных системах, содержащих Ti, Nb, Sr, REE и Zr (эксперимент). *Петрология*. **20**(2), 156–165.
- Сук Н. И. (2017) Жидкостная несмесимость в щелочных магматических системах. М.: «КДУ», «Университетская книга». 238 с.
- Сук Н. И., Котельников А. Р., Вирюс А. А. (2013) Кристаллизация лопарита в щелочных флюидно-магматических системах (по экспериментальным и минералогическим данным). *Геология и геофизика*. **54**(4). 569–588.
- Чевычелов В. Ю., Зарайский Г. П., Бородулин Г. П. (2007) Экспериментальное исследование влияния щелочности расплава, температуры и давления на растворимость редких металлов (Nb, Ta) в гранитоидном расплаве. *«Щелочной магматизм Земли и его рудоносность» (Материалы международного (стран СНГ) совещания 10–16 сентября 2007 г., г. Доинец)*. Киев. С. 259–263.
- Чевычелов В. Ю., Бородулин Г. П., Зарайский Г. П. (2010) Растворимость колумбита (Mn, Fe)(Nb, Ta)₂O₆ в гранитоидных и щелочных расплавах при 650–850°C и 30–400 МПа: экспериментальные исследования. *Геохимия*. (5), 485–495.
- Chevychelov V. Y., Borodulin G. P., Zaraisky G. P. (2010) Solubility of columbite, (Mn, Fe)(Nb, Ta)₂O₆ in granitoid and alkaline melts at 650–850°C and 30–400 MPa: an experimental investigation. *Geochem. Int.* **48**(5), 456–491.
- Чевычелов В. Ю., Вирюс А. А., Шаповалов Ю. Б. (2020) Распределение Nb, Ta, Ti, Ce и La между гранитоидными магматическими расплавами и минералами. *Доклады Российской Академии наук. Науки о Земле*. **495**(1), 19–25.
- Kogarko L. N. (2022) Peculiarities of the Formation of Loparite Ores: The Lovozero Rare Metal Deposit, East Fennoscandia. *Doklady Earth Sciences*. **505**(2), 524–526.
- Linnen R. L. (1998) The solubility of Nb-Ta-Zr-Hf-W in granitic melts with Li and Li+F: constraints for mineralization in rare metal granites and pegmatites. *Econ. Geol.* **93**. 1013–1025.
- Linnen R. L., Keppler H. (1997) Columbite solubility in granitic melts: consequences for the enrichment and fractionation of Nb and Ta in the Earth's crust. *Contrib. Mineral. Petrol.* **128**. 213–227.
- Pouchou J. L., Pichoir F., Boivin D. (1990) The XPP procedure applied to quantitative EDS X-ray analysis in the SEM. *Microbeam Analysis*. San Francisco Press. 120–126.

FEATURES OF LOPARITE DISSOLUTION IN ALUMINOSILICATE MELTS (EXPERIMENTAL INVESTIGATION)

N. I. Suk^{a,*}, A. R. Kotel'nikov^{a,**}, A. A. Viryus^a

^a*Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS (IEM RAS),
Acad. Osipyan st., 4, Chernogolovka, Moscow district, 142432 Russia*

**e-mail: sukni@iem.ac.ru*

***e-mail: kotelnik1950@yandex.ru*

Received: August 10, 2023

Revised: November 8, 2023

Accepted: November 8, 2023

The solubility of loparite (Na, Ce, Ca)₂(Ti, Nb)₂O₆ in aluminosilicate melts of various compositions was experimentally studied at $T = 1200$ and 1000°C and $P = 2$ kbar under dry conditions and in the presence of 10 wt. % H₂O in a high gas pressure vessel with a duration of 1 day. The initial material was previously melted glasses of malignite, urtite and eutectic albite-nepheline composition, as well as natural loparite of the Lovozero massif. The dependence of the solubility of loparite on the composition of the aluminosilicate melt (Ca/(Na + K), (Na + K)/Al) has been revealed. Partition coefficients of a number of elements (Ti, Nb, Sr, REE) between silicate melt and loparite crystals ($K_i = C_i^{\text{melt}}/C_i^{\text{lop}}$) were estimated.

Keywords: loparite, solubility, aluminosilicate melt, experiment