

УДК 550.89:550.42

## МЕЖФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СИЛИКАТНО-ФТОРИДНЫХ СИСТЕМАХ ПРИ $T = 800–1200^{\circ}\text{C}$ И $P = 1–2$ кбар (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ)

А. Р. Котельников<sup>1,\*</sup>, Н. И. Сук<sup>1,\*\*</sup>, В. С. Коржинская<sup>1</sup>,  
З. А. Котельникова<sup>2</sup>, член-корреспондент РАН Ю. Б. Шаповалов<sup>1</sup>

Поступило 26.12.2017 г.

Экспериментально исследовано плавление в системе алюмосиликатный (гранитный) расплав — фторидный солевой расплав при  $T = 800–1200^{\circ}\text{C}$  и  $P = 1–2$  кбар. Приведены данные о фазовом составе силикатно-солевых систем и характере межфазового распределения рудных компонентов. Получены коэффициенты разделения РЗЭ между гранитным расплавом и фторидной фазой при  $900–1200^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1–2$  кбар. Показано, что РЗЭ обогащают фторидную фазу относительно силикатного расплава. Элементы групп (V, Nb, Ta), (Ti, Zr, Hf) практически всегда предпочитают силикатный расплав относительно фторидного.

*Ключевые слова:* эксперимент, коэффициент разделения, алюмосиликатный расплав, фторидный расплав, гранит.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524845595-599>

Экспериментально исследовано плавление в системе алюмосиликатный (гранитный) расплав — фторидный солевой расплав при  $T = 800–1200^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1–2$  кбар. Цели исследования: 1) изучение фазовых равновесий во флюидно-магматической системе в присутствии фторидов Na и воды (при  $T = 800$ ;  $900$ ; и  $1200^{\circ}\text{C}$ ;  $P = 1–2$  кбар); 2) оценка межфазового разделения рудных элементов Ti, Zr, Hf; V, Nb, Ta; Y, La, Ce, Gd, Dy во фторсодержащей флюидно-магматической системе при указанных  $PT$ -параметрах.

В качестве стартовых материалов применяли порошок гранита (месторождение Орловка, скв. 42), предварительно наплавленный при  $1200^{\circ}\text{C}$ , 4 кбар в течение 6 ч, и реактив NaF. Состав гранитного стекла, мас. %: SiO<sub>2</sub> 72,1; TiO<sub>2</sub> 0,01; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 16,14; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,68; MnO 0,09; CaO 0,3; MgO 0,01; Na<sub>2</sub>O 5,17; K<sub>2</sub>O 4,28; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,02; ППП 0,95;  $\Sigma = 99,75$ ; H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> 0,18; F 0,32. В качестве рудных компонентов в навеску загружали по 1 мг

оксидов РЗЭ: La, Ce, Y, Gd, Dy; или Nb, Ta, Ti, или Zr, Hf, V. Применяли два типа загрузки в ампулы: 1) большую часть опытов проводили со стартовой смесью 50 мг стекла гранита + 5 мг NaF + 5 мг H<sub>2</sub>O + (3–5) мг оксидов рудных элементов; 2) в части опытов при  $1200^{\circ}\text{C}$  использовали смесь со стартовым составом: 40 мг стекла гранита + 20 мг NaF + 6 мг H<sub>2</sub>O + (3–5) мг оксидов рудных элементов. Опыты вели на установке высокого газового давления в различных режимах: 1) первоначальная выдержка 1 ч при  $T = 1250^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 5$  кбар, затем снижение параметров до необходимых условий опыта с длительностью в течение 5 ч; 2) проведение опытов при необходимых параметрах в течение 1 сут [1–3]. Продукты опытов анализировали на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия), оснащённом системой для рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 450, с энергодисперсионным (INCAx-sight) рентгеновским спектрометром (Oxford Instruments, Англия) и программной платформой INCA Energy+.

Фазовый состав продуктов опытов в табл. 1.

При  $800^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1$  кбар в равновесии с алюмосиликатным расплавом присутствуют кристаллические фазы. В опытах с РЗЭ встречены силикаты РЗЭ: примерная формула в пересчёте на

<sup>1</sup> Институт экспериментальной минералогии им. Д. С. Коржинского Российской Академии наук, Черноголовка Московской обл.

<sup>2</sup> Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской Академии наук, Москва

\* E-mail: kotelnik@iem.ac.ru

\*\* E-mail: sukni@iem.ac.ru

Таблица 1. Фазовый состав продуктов опытов при  $T = 800; 900; 1200^\circ\text{C}$  и  $P = 1\text{--}2$  кбар

$P$ , кбар	Загрузка	Фазовый состав продуктов опытов
$T = 800^\circ\text{C}$		
1	(1) (Y,...Dy)	Силикатное стекло (F)* + кв-NaF + кристаллические силикаты P3Э
1	(1) (V, Nb,Ta)	Силикатное стекло (F) + кв-NaF + кристаллы пироклора
1	(1) (Ti, Zr, Hf)	Силикатное стекло (F) + кристаллы циркона, гафнона, бадделеита
$T = 900^\circ\text{C}$		
1	(1) (Y,...Dy)	Силикатное стекло (F) + кв-NaF + кристаллы криолита(?)
1	(1) (V, Nb,Ta)	Силикатное стекло (F) + криолит
1	(1) (Ti, Zr, Hf)	Силикатное стекло (F) + кв-NaF
2	(1) (Y,...Dy)	Силикатное стекло (F) + кв-NaF
2	(1) (V, Nb,Ta)	Силикатное стекло (F) + кв-NaF
2	(1) (Ti, Zr, Hf)	Силикатное стекло (F) + кв-NaF
$T = 1200^\circ\text{C}$		
1	(1) (Y,...Dy)	Силикатное стекло (F) + кв-NaF
1	(1) (V, Nb,Ta)	Силикатное стекло (F)
1	(1) (Ti, Zr, Hf)	Силикатное стекло (F)
2	(1) (Y,...Dy)	Силикатное стекло (F) + кв-NaF
2	(1) (V, Nb,Ta)	Силикатное стекло (F) + кв-NaF
2	(1) (Ti, Zr, Hf)	Силикатное стекло (F)
2	(2) (Y,...Dy)	Силикатное стекло (F) + кв-NaF + кристаллы фторидов
2	(2) (V, Nb,Ta)	Силикатное стекло (F) + кв-NaF + кристаллы фторидов
2	(2) (Ti, Zr, Hf)	Силикатное стекло (F) + кристаллы фторидов

Примечание. \* Силикатное стекло (F) — фторсодержащее стекло гранитного состава; кв-NaF — каплевидные выделения NaF.

3 атома (O):  $[\text{Na}_{0,16}\text{Ca}_{0,05}(\text{P3Э})_{0,97}]_{1,18}\text{Si}_{0,71}\text{O}_3$ . Рассчитаны коэффициенты разделения элементов  $K_i = (C_i^{\text{P3Э-sil}})/(C_i^{\text{AlSi-melt}})$ , где  $C_i$  — содержание элемента в мас.%; P3Э-sil — силикаты P3Э, AlSi-melt — алюмосиликатный расплав. Показано, что Na, Si обогащают расплав, в то время как Ca, Y, P3Э концентрируются в кристаллических силикатах P3Э. Для группы P3Э  $K_i = (C_i^{\text{P3Э-sil}})/(C_i^{\text{AlSi-melt}})$  нарастает в ряду  $\text{Y} \rightarrow \text{Dy} \rightarrow \text{Gd} \rightarrow \text{La} \rightarrow \text{Ce} = 4,14 \rightarrow 7,84 \rightarrow 13,91 \rightarrow 20,30 \rightarrow 21,06$ . Наличие в продуктах опытов фазы-насытителя по группе P3Э позволяет на основе микронного анализа стекла определить предельные содержания оксидов P3Э в алюмосиликатном стекле (при  $800^\circ\text{C}$ ,  $P = 1$  кбар):  $\text{Y}_2\text{O}_3$  1,61 мас.%;  $\text{La}_2\text{O}_3$  0,86;  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  0,94;  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  1,49;  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  1,40.

В опытах с добавками оксидов V, Nb, Ta в продуктах опытов в равновесии с алюмосиликатным расплавом встречен пироклор (микролит), содержащий значительное количество Ta, и мелкие ( $< 1\text{--}2$  мкм) обособления фторидного расплава. Формула пироклора в пересчете на 4 катиона:  $(\text{Na}_{0,72}\text{K}_{0,10}\text{Ca}_{0,92})_{1,74}(\text{V}_{0,10}\text{Nb}_{1,33}\text{Ta}_{0,82})_{2,25}\text{O}_6[\text{F}_{0,41}(\text{OH})_{1,5}]_{1,91}$ . Были рассчитаны коэффициенты разделения ряда элементов между пироклором и алюмосиликатным расплавом. Na, K распределены в пользу

алюмосиликатного расплава, коэффициенты разделения  $K_i = (C_i^{\text{Pchl}})/(C_i^{\text{AlSi-melt}})$  равны 0,64 и 0,18 соответственно. F, Ca, V, Nb, Ta обогащают пироклор (микролит) относительно расплава. Величины  $K_i = (C_i^{\text{Pchl}})/(C_i^{\text{AlSi-melt}})$  нарастают в ряду  $\text{V} \rightarrow \text{F} \rightarrow \text{Nb} \rightarrow \text{Ta} \rightarrow \text{Ca} = 2,07 \rightarrow 2,24 \rightarrow 34,47 \rightarrow 73,31 \rightarrow 90,11$ . Концентрации оксидов Nb, Ta в алюмосиликатном расплаве, находящемся в равновесии с фазой-насытителем — пироклором (микролитом) 1,11 и 0,55 мас.% соответственно. В опытах с загрузкой оксидов Ti, Zr, Hf в продуктах опытов встречены фазы  $\text{ZrSiO}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfSiO}_4$ . Определены предельные концентрации в силикатном расплаве оксидов Zr и Hf в присутствии фаз-насытителей 1,35 и 2,47 мас.%.

При  $T = 900^\circ\text{C}$  фазовый состав в опытах с P3Э представлен силикатным стеклом с содержанием F 2,45 мас.% при  $P = 1$  кбар, F 1,57 мас.% при  $P = 2$  кбар и фторидными расплавами фазами, чаще всего следующего состава:  $(\text{NaF})_{0,21}\text{Cry}_{0,20}\text{Flu}_{0,05}[(\text{P3Э})\text{F}_3]_{0,54}$ , где Cry — криолит ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), Flu — флюорит ( $\text{CaF}_2$ ). При параметрах опытов эта фаза — расплав, сосуществующий с алюмосиликатным (рис. 1, табл. 2). Присутствуют также отдельные кристаллы состава  $(\text{P3Э})\text{F}_3$ .

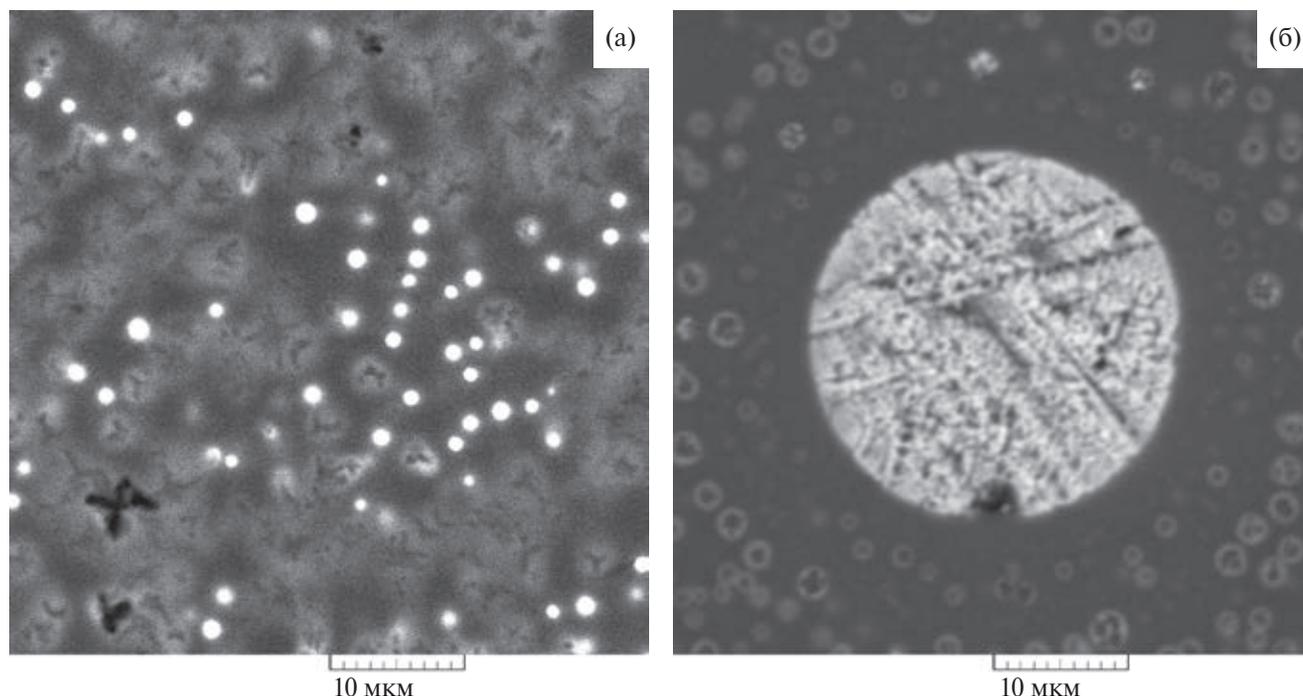


Рис. 1. Фазовый состав продуктов опытов в системе гранитный расплав — фторид Na при  $T = 900^\circ\text{C}$ ,  $P = 1$  кбар (а) и  $P = 2$  кбар (б). При повышении давления наблюдается укрупнение фаз фторидного расплава.

Таблица 2. Распределение РЗЭ между силикатным расплавом (стекло) и фтор-содержащей фазой (F-фаза) при  $900^\circ\text{C}$ ,  $P = 1$  и 2 кбар

Элементы, мас.%	$T = 900^\circ\text{C}$ , $P = 1$ кбар			$T = 900^\circ\text{C}$ , $P = 2$ кбар		
	Стекло, мас.%( <sup>1</sup> )	F-фаза, мас.%( <sup>1</sup> )	$K_i$ ( <sup>2</sup> )	Стекло, мас.%( <sup>1</sup> )	F-фаза, мас.%( <sup>1</sup> )	$K_i$ ( <sup>2</sup> )
F	2,45	35,63	14,5	1,57	34,06	21,7
Na	7,67	6,48	0,84	8,01	11,75	1,47
Al	6,50	1,06	0,16	7,03	1,78	0,25
Ca	0,06	1,39	23,2	0,04	0,83	20,7
Y	0,75	9,24	12,3	0,67	7,51	11,2
La	0,74	14,23	19,2	1,13	13,25	11,7
Ce	0,58	7,74	13,3	1,13	11,85	10,5
Gd	1,42	15,71	11,1	1,20	10,15	8,46
Dy	1,41	8,55	6,1	1,70	8,82	5,13

Примечание. <sup>1</sup>) сумма приведена к 100 мас.%; <sup>2</sup>) коэффициенты разделения РЗЭ между силикатным расплавом (стекло) и F-фазой:  $K_i = C_i^{(F-ф)}/C_i^{(стекло)}$ .

Для опытов с загрузкой РЗЭ были рассчитаны коэффициенты разделения РЗЭ между фторидными (F-ф) и (AlSi-melt) расплавами:  $K_i = (C_i^{F-ф}) / (C_i^{AlSi-melt})$  (рис. 2, табл. 2). Получены следующие значения (опыты проведены при  $900^\circ\text{C}$  и 1 кбар; в скобках приведены данные для 2 кбар): для Y 12,3 (11,2); La 19,2 (11,7); Ce 13,3 (10,5); Gd 11,1 (8,46); Dy 6,10 (5,13). В среднем коэффициент разделения  $\Sigma(\text{РЗЭ}) = (\Sigma K_i/n)$  при 1 кбар

примерно на 20% выше, чем при 2 кбар (12,4 и 10,3 соответственно).

В опытах с V, Nb, Ta встречено только фторсодержащее алюмосиликатное стекло ( $F \leq 1,0$  мас.%) — при  $P = 1$  кбар, или стекло, не содержащее F (при 2 кбар) и кристаллы криолита. В экспериментах с Ti, Zr, Hf выявлено наличие силикатного стекла с небольшим содержанием фтора ( $F 0,8$  при  $P = 1$  кбар и  $F 0,2$  мас.% при  $P = 2$  кбар) и расплавная фторидная фаза,

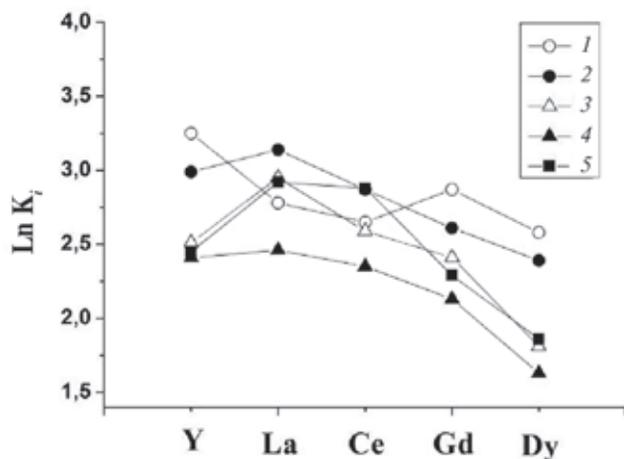


Рис. 2. Распределение РЗЭ между F-содержащей фазой (капли) и силикатным стеклом.  $K_i = (C_i^{F-фаза}) / (C_i^{стекло})$ , где  $C_i$  — концентрация элемента. 1 — 1200°C, 1 кбар (загрузка 1); 2 — 1200°C, 2 кбар (загрузка 1); 3 — 900°C, 1 кбар; 4 — 900°C, 2 кбар; 5 — 1200°C, 2 кбар (загрузка 2).

состоящая из смеси NaF, криолита и небольшого количества флюорита, которая не содержит элементов данной группы.

При 1200°C в опытах с загрузкой 1 при  $P = 1$  кбар образовались две расплавные фазы: алюмосиликатный расплав и фторидный

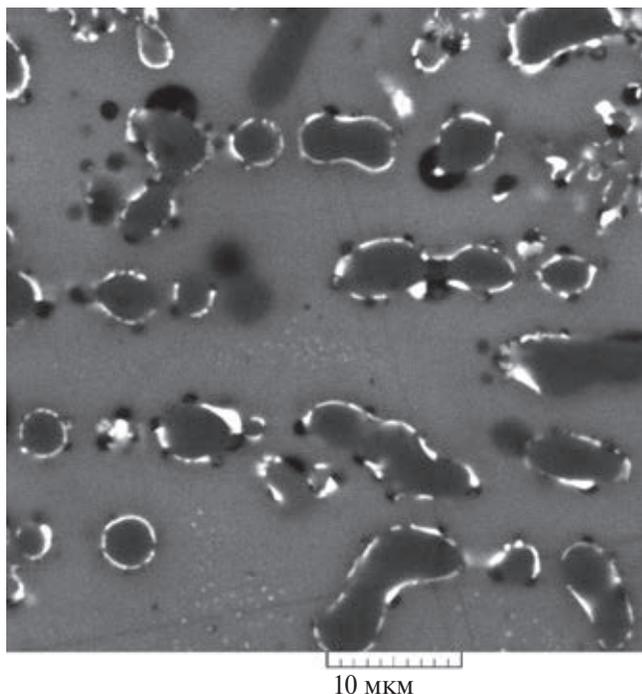


Рис. 3. Обособления фторидной фазы в алюмосиликатной матрице в системе гранитный расплав — фторид Na при  $T = 1200^\circ\text{C}$ ,  $P = 2$  кбар.

расплав, содержащий РЗЭ (рис. 3). Величины  $K_i = (C_i^{F-ф}) / (C_i^{AlSi-melt})$  для группы РЗЭ практически не зависят от давления (рис. 2), их усреднённые значения составляют: для Y 17,7; La 19,1; Ce 15,5; Gd 14,4; Dy 10,4. Сравнение этих данных со значениями, полученными при 900°C, показывает, что коэффициенты разделения для La, Ce практически не меняются, в то время как для группы тяжёлых редких земель, включая Y, значения  $K_i = (C_i^{F-ф}) / (C_i^{AlSi-melt})$  увеличились в среднем на 37 отн. %.

В опытах с добавлением других групп элементов (V, Nb, Ta) и (Ti, Zr, Hf) при  $P = 1$  кбар и загрузке 1 расплавные фазы фторидов в равновесии с алюмосиликатным расплавом отсутствуют, а при 2 кбар фторидная расплавная фаза (смесь расплава виллиомита и криолита) присутствует только в опыте с V, Nb, Ta (загрузка 1). Эта фторидная фаза не содержит элементов данной группы. В опытах, проведённых при  $P = 2$  кбар (загрузка 2) с рудными элементами групп (V, Nb, Ta) и (Ti, Zr, Hf), фторидная фаза представлена расплавом виллиомита (NaF) и не содержит указанных групп элементов.

В заключение сделаем следующие выводы.

1. Изучен фазовый состав продуктов опытов в системе гранитный расплав — фторид Na при  $T = 800\text{--}1200^\circ\text{C}$ ,  $P = 1\text{--}2$  кбар.

2. Получены коэффициенты разделения РЗЭ между гранитным расплавом и фторидной фазой при  $T = 900\text{--}1200^\circ\text{C}$  и  $P = 1\text{--}2$  кбар. Показано, что РЗЭ обогащают фторидную фазу относительно силикатного расплава.

3. Элементы групп (V, Nb, Ta) и (Ti, Zr, Hf) практически всегда предпочитают силикатный расплав относительно фторидного расплава.

**Источник финансирования.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15–05–03393-а.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котельников А.Р., Сук Н. И., Коржинская В.С., Котельникова З. А., Шаповалов Ю. Б. В сб.: Тр. Всерос. ежегодного семинара по эксперим. минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2017). 18–19 апр. 2017 г. М., 2017а. С. 60–63.
2. Kotelnikov A.R., Suk N. I., Korzhinskaya V.S., Kotelnikova Z.A., Shapovalov Yu. B. // Exp. Geosci. 2017b. V. 23. № 1. P. 138–141.
3. Kotelnikov A.R., Korzhinskaya V.S., Suk N.I., Kotelnikova Z., Shapovalov Yu. B. Abstracts IX Intern. Symp. "Mineral Diversity: Research and Preservation". 16–18 October 2017. Sofia: Earth and Man National Museum, 2017в. P. 6.

## INTERPHASE DISTRIBUTION OF RARE AND RARE EARTH ELEMENTS IN SILICATE-FLUORINE SYSTEMS AT $T = 800\text{--}1200^\circ\text{C}$ AND $P = 1\text{--}2$ kbar (EXPERIMENTAL INVESTIGATION)

A. R. Kotelnikov<sup>1</sup>, N. I. Suk<sup>1</sup>, V. S. Korzhinskaya<sup>1</sup>, Z. A. Kotelnikova<sup>2</sup>,  
Corresponding Member of the RAS Yu. B. Shapovalov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of Russian Academy of Sciences,  
Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation

<sup>2</sup>Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry  
of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Received December 26, 2017

The melting in the system of aluminosilicate (granite) melt — fluoride salt melt at  $T = 800\text{--}1200^\circ\text{C}$  and  $P = 1\text{--}2$  kbar was experimentally investigated. The data on the phase composition of silicate-salt systems and the character of the interphase distribution of ore components are presented. The partition coefficients of rare-earth elements between the granite melt and fluoride phase at  $900\text{--}1200^\circ\text{C}$ ,  $P = 1\text{--}2$  kbar were obtained. It is shown that REE enrich the fluoride phase with respect to the silicate melt. Elements of the (V, Nb, Ta), (Ti, Zr, Hf) groups almost always prefer a silicate melt relative to fluoride.

*Keywords:* experiment, partition coefficient, aluminosilicate melt, fluoride melt, granite.