

УДК 550.89:553.062

МЕЖФАЗОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В СИЛИКАТНО-ФОСФАТНЫХ СИСТЕМАХ

Сук Н.И.

Институт экспериментальной минералогии РАН (ИЭМ РАН), Черноголовка, Московская область (sukni@iem.ac.ru)

INTERPHASE DISTRIBUTION OF ELEMENTS IN SILICATE-PHOSPHATE SYSTEMS

Suk N.I.

Institute of Experimental Mineralogy RAS (IEM RAS), Chernogolovka, Moscow district (sukni@iem.ac.ru)

Abstract. The results of an experimental study of liquid immiscibility occurring in alkaline silicate-phosphate systems at $T = 1250^{\circ}\text{C}$ and $P=2$ kbar under water pressure are presented. The experiments were carried out in high gas pressure vessel. The distribution of petrogenic and ore elements between silicate and phosphate melts was studied. It is shown that the phosphate melt concentrates Ca, Mg and Na, the nature of the separation of Al and K between silicate and phosphate melts depends on the initial composition of the system, decreasing with increasing ratios $(\text{Ca} + \text{Mg}) / (\text{Na} + \text{K})$ and $(\text{Ca} + \text{Mg}) / (\text{Si} + \text{Al})$ of silicate melt. High efficiency of phosphate extraction was revealed in relation to REE, Ti, Nb, Ta, W, Sn. The partition coefficients of zirconium vary from 2.15 to 0.76, decreasing with an increase in the ratio $\text{Ca} / (\text{Na} + \text{K})$ and $\text{Ca} / (\text{Si} + \text{Al})$ and an increase in aluminosity $((\text{Na} + \text{K}) / \text{Al})$ of silicate melt.

Keywords: liquid immiscibility, silicate melt, phosphate melt, experiment, elements distribution

Экспериментально исследована жидкостная несмесимость, возникающая в щелочных силикатно-фосфатных системах, и распределение петрогенных и рудных элементов между силикатным и фосфатным расплавами.

Опыты проводились на установке высокого газового давления при $T=1250^{\circ}\text{C}$ и $P=2$ кбар в сухих условиях и в присутствии воды (12 мас.% от навески). Составы модельных систем задавались смесями природных минералов (нефелина, альбита, диопсида, калиевого полевого шпата, апатита) и NaPO_3 . Рудные компоненты добавлялись в виде оксидов редкоземельных элементов, Ti, Zr, Nb, Ta, а также Na_2SnO_4 и Na_2WO_4 . Полученные образцы анализировались на рентгеновском микроанализаторе Camebax (Cameca, Франция) с энергодисперсионным спектрометром Link AN-10000 (Oxford Instruments, Англия).

В изученных системах установлены широкие области расслоения на две несмешивающиеся жидкие фазы – силикатный и щелочно-фосфатный расплавы, которые образуют либо капли одного расплава в другом, либо выделяются в виде слоя с четкой фазовой границей между расплавами (рис. 1). Эксперименты, проведенные в сухих и водосодержащих системах, демонстрируют инверсию плотностей: растворение флюида в фосфатном расплаве приводит к уменьшению его удельного веса по сравнению с силикатным расплавом, в результате чего наблюдается «всплывание» солевого расплава, который в этом случае располагается в верхней части образца (рис. 1).

Составы сосуществующих жидкостей хорошо иллюстрируются диаграммой в координатах $(\text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3) - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$. На рис. 2 приводятся области жидкостной несмесимости расплавов для различных изученных систем (Сук, 1993). Приведенные данные отражают сужение области жидкостного расслаивания при добавлении к щелочному расплаву CaO и MgO в составе диопсида, что свидетельствует о возрастании взаимной растворимости фосфатного и алюмосиликатного расплавов (рис. 2а, в) и согласуется с данными (Делицына и др., 1989). Такая же тенденция наблюдается и при добавлении в систему первых процентов TiO_2 (рис. 2б). Наблюдается закономерное изменение составов сосуществующих расплавов: чем больше солевого компонента содержит система, тем более кислый состав имеет отщепляемая силикатная фаза.

В результате происходит разделение элементов между фазами, при этом Ca, Mg, Na концентрируются в фосфатном расплаве.

В системах $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ фосфатный расплав обогащается глиноземом (Сук, 1991). Коэффициент разделения ($K = C_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{ф}} / C_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{с}} > 1$), в зависимости от состава системы варьирует от 1.1 до 13.6.

Добавление в систему Ca, Mg и Ti способствует перераспределению Al в силикатную жидкость ($K = C_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{ф}} / C_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{с}} < 1$). Коэффициент разделения в зависимости от состава системы варьирует от 0.98 до 0.1. Таким образом, выявляется зависимость коэффициента разделения Al_2O_3

между силикатным и фосфатным расплавами от исходного состава системы, который коррелирует с составами образующихся несмешивающихся фаз. Коэффициенты разделения уменьшаются с увеличением отношений $(Ca+Mg)/(Na+K)$ и $(Ca+Mg)/(Si+Al)$ силикатного расплава (рис. 3), а также с ростом апатитности. Эти зависимости можно описать следующими уравнениями:

$$K_{Al} = \exp(1.28687(\pm 0.044) - 20.01268(\pm 1.578) * X),$$

где $X = (Ca+Mg)/(Na+K)$, а погрешность оценки K_{Al} этим уравнением составляет $E_x = 0.053$;

$$K_{Al} = \exp(1.57304(\pm 0.041) - 119.42(\pm 11.374) * X), \text{ где } X = (Ca+Mg)/(Si+Al), E_x = 0.078.$$

Эти уравнения хорошо работают при значимых содержаниях CaO и MgO , до $K_{Al} \approx 5$.

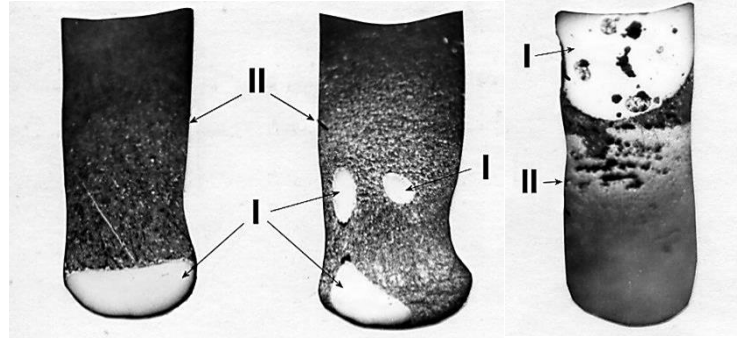


Рис. 1. Жидкостная несмешиваемость в силикатно-фосфатной системе ($T=1250^\circ C$, $P=2$ кбар) с образованием слоев: а – под давлением воды; б – в сухой системе. I – силикатный расплав, II – фосфатный расплав. Толщина образца 2.8 мм.

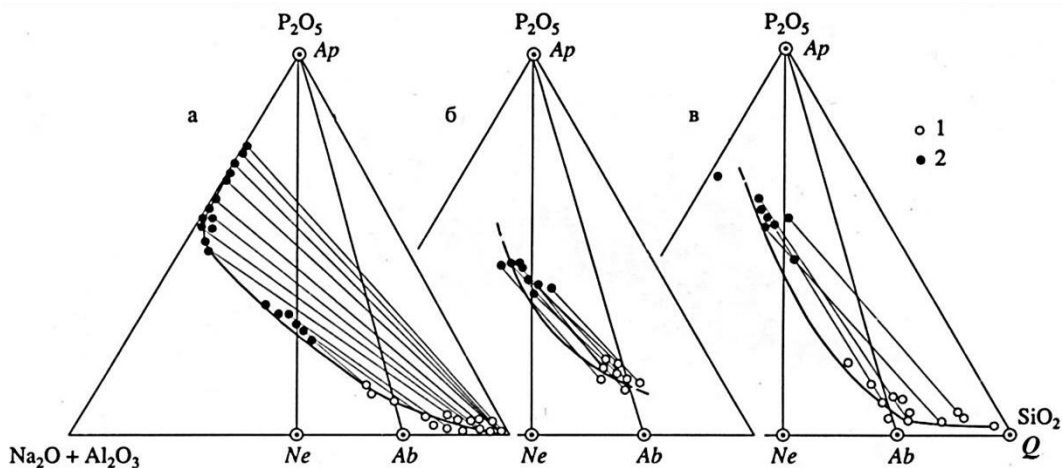


Рис. 2. Область жидкостной несмешиваемости в системах:

- (а) – альбит – апатит – $NaPO_3 - H_2O$; (б) – альбит – апатит – $TiO_2 - NaPO_3 - H_2O$;
(в) – альбит – диопсид – $NaPO_3 - H_2O$ по экспериментальным данным при $T=1250^\circ C$, $P=2$ кбар (мас. %).
1, 2 – составы сосуществующих расплавов.

Концентрация Al_2O_3 в силикатной жидкости сопровождается увеличением относительного содержания в ней Na_2O и некоторым снижением количества SiO_2 . Такой характер разделения, по-видимому, связан со структурной позицией Al в сосуществующих расплавах: в силикатном расплаве Al, замещая Si в кремнекислородном тетраэдре, находится в четверной координации, а в фосфатном расплаве он также присутствует и в шестерной (Делицына, Делицын, 1991).

В калийсодержащих системах наблюдается закономерное разделение K и Na между сосуществующими расслоенными фазами (Сук, 1991). При расслаивании исходного расплава на силикатную и фосфатную составляющие (в системах $SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O - K_2O - P_2O_5$, когда $K = C_{Al_2O_3}^f / C_{Al_2O_3}^c > 1$) происходит концентрация K и Na в фосфатном расплаве ($K = C_{Na_2O}^f / C_{Na_2O}^c$ и $K = C_{K_2O}^f / C_{K_2O}^c > 1$). В системах, содержащих Ca, Mg и Ti, где $K = C_{Al_2O_3}^f / C_{Al_2O_3}^c < 1$, калий преимущественно переходит в алюмосиликатную жидкость (с коэффициентом разделения $K = C_{K_2O}^f / C_{K_2O}^c < 1$), а Na – в фосфатную, где $K = C_{Na_2O}^f / C_{Na_2O}^c > 1$. Таким образом, натрий во всех случаях преимущественно концентрируется в фосфатном расплаве, а характер разделения калия зависит от исходного состава системы, который коррелирует с составами образующихся

несмешивающихся фаз. Коэффициенты разделения уменьшаются с увеличением отношений $(Ca+Mg)/(Na+K)$ и $(Ca+Mg)/(Si+Al)$ силикатного расплава (рис. 4), а также с ростом агапитности. Эти зависимости можно описать следующими уравнениями:

$$K_K = 35.75413(\pm 5,047) \cdot \exp[X/(-0,01296)(\pm 0.001)] + 0,4748(\pm 0.170),$$

где $X = (Ca+Mg)/(Na+K)$, $E_x = 0.411$;

$$K_K = 8.31295(\pm 0.561) \cdot \exp[X/(-0.0043)(\pm 0.0007)] + 0.68958(\pm 0.248),$$

где $X = (Ca+Mg)/(Si+Al)$, $E_x = 0.176$. Эти уравнения применимы при значимых содержаниях CaO и MgO , до $K_K \approx 5$.

Изучение распределения вольфрама и олова между расслоенными фазами проводилось при $T = 1100$ и $1250^\circ C$ и $P = 2$ кбар в присутствии воды (12 мас.% от массы навески). Результаты показывают, что фосфатный расплав отличается более высокими содержаниями W (рис. 5), чем силикатный (Сук, 1997). Коэффициент разделения W в зависимости от исходного состава системы варьирует от 7.7 до 28.8.

В распределении Sn между фазами наблюдаемая контрастность не такая резкая, как в случае W : коэффициент разделения $K = C_{SnO_2}^{фосф.}/C_{SnO_2}^{сил.}$ составляет 1.36–4.63.

Исследование поведения титана в расслаивающихся силикатно-фосфатных системах при $T = 1250^\circ C$, $P = 2$ кбар в «сухих» и водосодержащих системах показывает преимущественное извлечение титана в фосфатный расплав (рис. 6). По экспериментальным данным $K = C_{TiO_2}^{ф.}/C_{TiO_2}^{с.}$ составляет 2–3.4, что подтверждает тесную парагенетическую связь фосфора с титаном.

Данные по распределению редкоземельных элементов между несмешивающимися силикатной и фосфатной фазами при $T = 1250^\circ C$, $P = 2$ кбар показывают, что редкие земли (La , Ce) концентрируются в фосфатном расплаве (рис. 7а) (Сук, 1997). При этом их коэффициенты разделения ($K = C_{REE}^{фосф.}/C_{REE}^{сил.}$) много больше единицы.

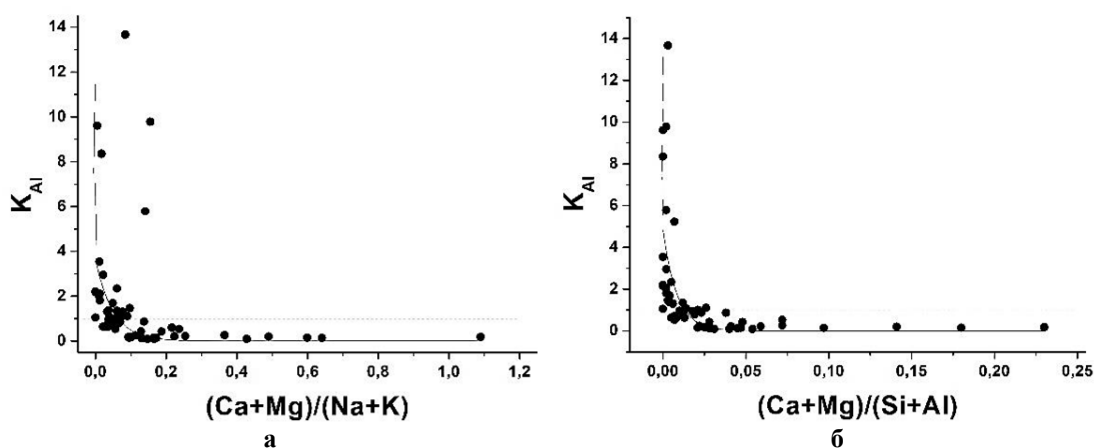


Рис. 3. Зависимость коэффициента разделения алюминия (K_{Al}) от $(Ca+Mg)/(Na+K)$ (а) и $(Ca+Mg)/(Si+Al)$ (б) силикатного расплава.

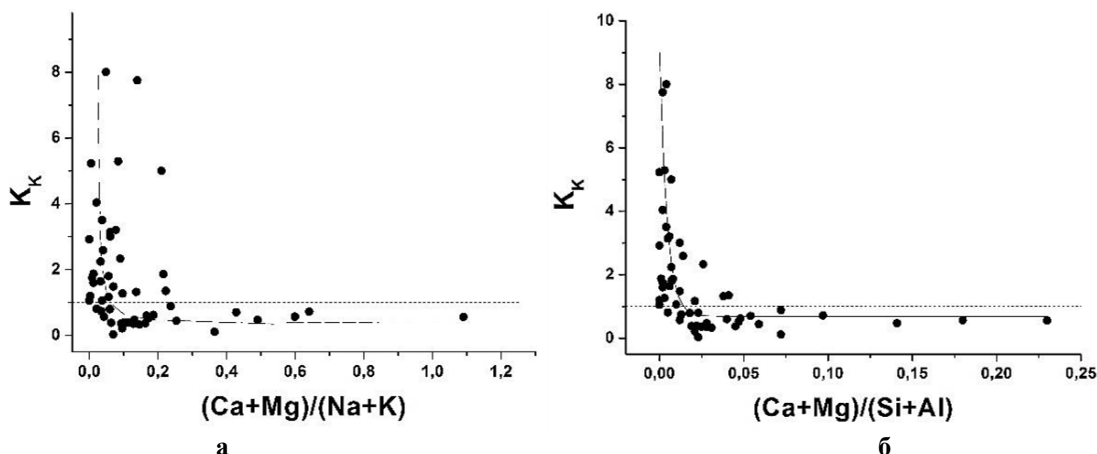


Рис. 4. Зависимость коэффициента разделения калия (K_K) от $(Ca+Mg)/(Na+K)$ (а) и $(Ca+Mg)/(Si+Al)$ (б) силикатного расплава.

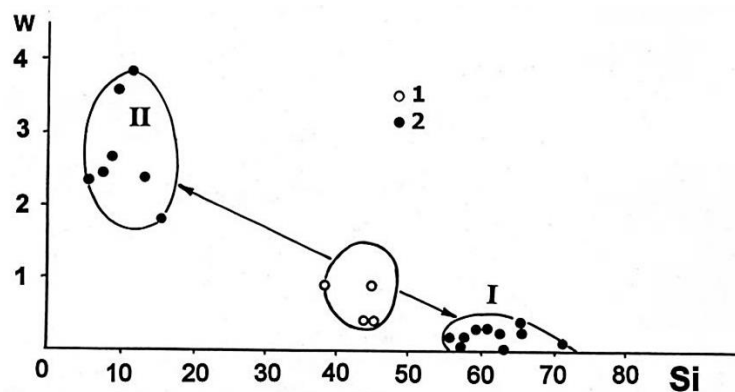


Рис. 5. Распределение вольфрама и кремния между расслоенными фазами в силикатно-фосфатных системах (ат.%).

1 – исходные составы образцов, 2 – составы расслоенных фаз.

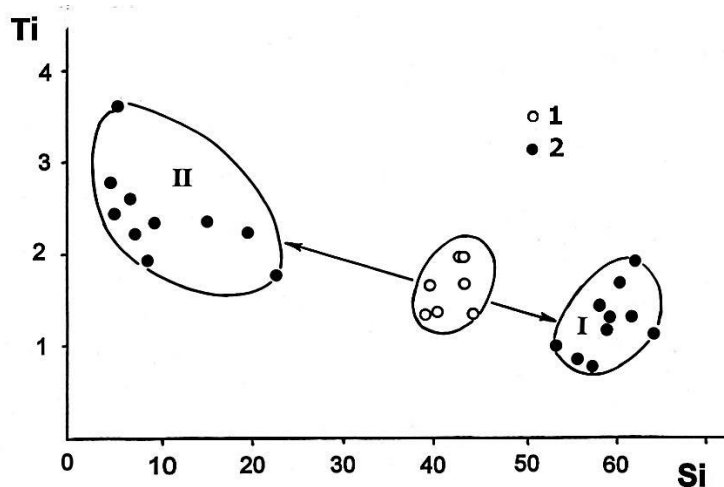


Рис. 6. Распределение титана и кремния между расслоенными фазами в силикатно-фосфатных системах (ат.%).

1 – исходные составы образцов, 2 – составы расслоенных фаз.

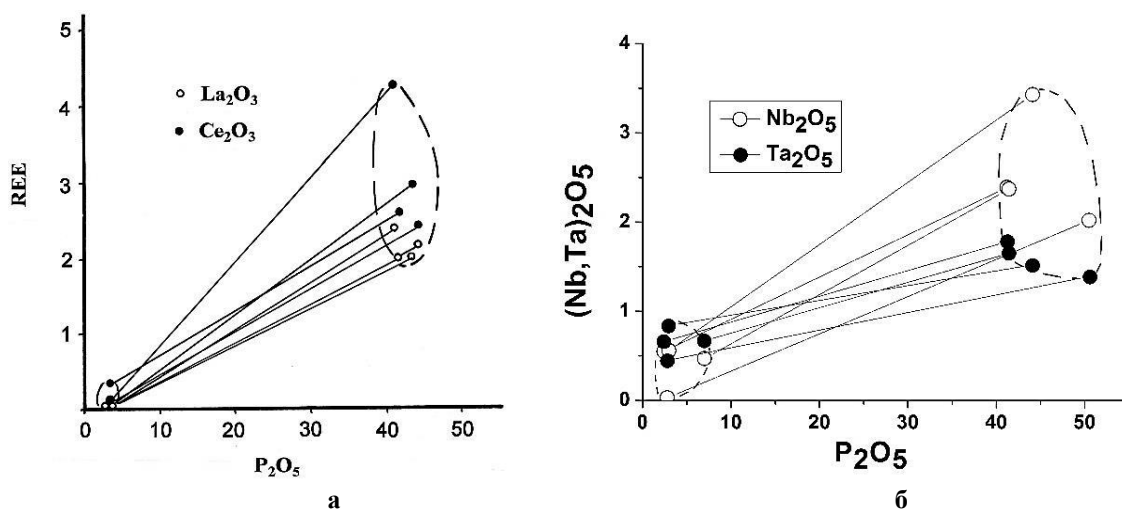


Рис. 7. Распределение редкоземельных элементов и фосфора (а) и ниобия, тантала и фосфора (б) между расслоенными фазами в силикатно-фосфатных системах (мас %).

Распределение ниобия и тантала изучалось в «сухой» системе $Ab - Di - NaPO_3 - Nb_2O_5 - Ta_2O_5$ при $T=1250^\circ C$, $P=2$ кбар. Результаты экспериментов показывают, что ниобий и тантал

преимущественно концентрируются в фосфатной фазе (рис. 76), коэффициенты их разделения ($K = C^{\text{фосф.}}/C^{\text{сил.}}$) всегда больше единицы (Сук, 1998а): для Nb – от 4 и выше, для Ta – 1.8-3.1.

Распределение циркония изучалось в «сухой» системе Ab – Di – NaPO_3 – ZrO_2 при $T=1250^\circ\text{C}$, $P=2$ кбар при различных соотношениях минералов в исходной шихте. Выявляется зависимость коэффициента разделения Zr между силикатным и фосфатным расплавами от исходного состава системы, который коррелирует с составами образующихся несмешивающихся фаз. Коэффициенты разделения ($K_{\text{Zr}} = C_{\text{Zr}}^{\text{фосф.}}/C_{\text{Zr}}^{\text{сил.}}$) варьируют от 2.15 до 0.76, уменьшаясь с увеличением отношений $\text{Ca}/(\text{Na} + \text{K})$ и $\text{Ca}/(\text{Si} + \text{Al})$ и ростом апатитности $((\text{Na} + \text{K})/\text{Al})$ силикатного расплава. Эти зависимости можно описать следующими уравнениями (Сук, 2017):

$$K_{\text{Zr}} = 2.84376(\pm 0.236) - 37.06152(\pm 6.618) \cdot X, \text{ где } X = \text{Ca}/(\text{Na} + \text{K}),$$

а погрешность оценки K_{Zr} этим уравнением составляет $E_x=0.154$;

$$K_{\text{Zr}} = 2.7646(\pm 0.136) - 138.78862(\pm 15.063) \cdot X, \text{ где } X = \text{Ca}/(\text{Si} + \text{Al}), \text{ а } E_x=0.094.$$

Выводы

1. Показано, что фосфатный расплав концентрирует Ca, Mg и Na, характер разделения Al и K между силикатным и фосфатным расплавами зависит от исходного состава системы, уменьшаясь с увеличением отношений $(\text{Ca} + \text{Mg})/(\text{Na} + \text{K})$ и $(\text{Ca} + \text{Mg})/(\text{Si} + \text{Al})$ силикатного расплава.

2. Выявлена высокая эффективность фосфатной экстракции в отношении REE, Ti, Nb, Ta, W, Sn. Коэффициенты разделения циркония варьируют от 2.15 до 0.76, уменьшаясь с увеличением отношений $\text{Ca}/(\text{Na} + \text{K})$ и $\text{Ca}/(\text{Si} + \text{Al})$ и ростом апатитности $((\text{Na} + \text{K})/\text{Al})$ силикатного расплава.

Литература

- Делицына Л.В., Делицын Л.М., Павлов Е.Г. и др. Несмесимость жидких фаз в системе $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} - \text{SiO}_2 - \text{NaF} - \text{CaO} - \text{MgO}$ и ее значение в генезисе апатитовых руд. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. № 1. С. 162-166.
- Делицына Л.В., Делицын Л.М. Несмесимость жидких фаз в системе $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} - \text{SiO}_2 - \text{NaF} - \text{Al}_2\text{O}_3$ и ее значение в генезисе апатитовых месторождений. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 317. № 4. С. 963-967.
- Сук Н.И. Экспериментальные исследования жидкостной несмесимости фосфорсодержащих фельдшпатоидных расплавов. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 316. N 6, С. 1461-1464.
- Сук Н.И. Жидкостная несмесимость в фосфорсодержащих расплавах в связи с генезисом апатитовых месторождений (экспериментальные исследования). // Петрология. 1993. Т. 1. N 3. С. 282-291.
- Сук Н.И. Поведение рудных элементов (W, Sn, Ti и Zr) в расслаивающихся силикатно-солевых системах. // Петрология, 1997. Т. 5. N 1. С. 23-31.
- Сук Н.И. Жидкостная несмесимость в щелочных магматических системах. 2017. М.: «КДУ», «Университетская книга». 238 с.