

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ REE, Y, Sc И Li МЕЖДУ АЛЮМОСИЛИКАТНЫМ И АЛЮМОФТОРИДНЫМ РАСПЛАВАМИ В МОДЕЛЬНОЙ ГРАНИТНОЙ СИСТЕМЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДАВЛЕНИЯ И СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ

© 2020 г. Т. И. Щекина^{a, *}, А. А. Русак^a, Я. О. Алферьева^{a, **}, Е. Н. Граменицкий^a,
А. Р. Котельников^b, Н. Г. Зиновьева^a, А. Ю. Бычков^a, Я. В. Бычкова^a, В. А. Хвостиков^c

^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет
Ленинские горы, Москва, 119991 Россия

^bИнститут экспериментальной минералогии РАН
ул. Академ. Осипьяна, д. 4, Черноголовка, 142432 Россия

^cИнститут проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН
ул. Академ. Осипьяна, д. 6, Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: t-shchekina@mail.ru

**e-mail: yanaalf@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.02.2019 г.

После доработки 25.07.2019 г.

Принята к публикации 04.10.2019 г.

Экспериментально изучено распределение редкоземельных элементов, Y, Sc и Li между алюмосиликатным (L) и алюмофторидным (LF) расплавами в гранитной системе с предельными концентрациями фтора при 800°C и 1, 2 кбар и содержании воды от 2 до 13 мас. %. Показано, что все редкоземельные элементы, Y, Sc и Li распределяются в пользу солевого алюмофторидного расплава, независимо от заданных условий эксперимента. Коэффициенты разделения элементов $Kd_{REE} = C_{REE}^{LF} / C_{REE}^L$ между этими фазами зависят от давления. Впервые показано, что увеличение давления от 1 до 2 кбар при температуре 800°C вызывает существенное уменьшение Kd_{REE} . Коэффициенты разделения между расплавами монотонно снижаются от легких к тяжелым REE как при 1, так и при 2 кбар. Не обнаружено четкой зависимости между значениями Kd_{REE} и концентрацией воды в системе. Показана ключевая роль лития в распределении редкоземельных элементов, Y и Sc, поскольку литий, наряду с фтором, является фактором ликвации в изучаемой системе и способствует концентрации REE, Y и Sc в солевых расплавах. Во всех экспериментах наблюдается прямая корреляция коэффициентов разделения Kd_{Li} и $Kd_{REE, Y, Sc}$ между солевым и силикатным расплавами. Причины зависимости поведения REE от давления в системе связаны, вероятно, с изменением структуры расплавов при растворении в них воды и фтора и процессами комплексообразования при различных условиях эксперимента.

Ключевые слова: гранитная система, редкоземельные элементы, литий, коэффициент разделения, алюмосиликатный, алюмофторидный, солевой расплавы, содержания воды, давление

DOI: 10.31857/S001675252004010X

ВВЕДЕНИЕ

В основе работы лежат экспериментальные исследования равновесных соотношений фаз в ликвидусной части насыщенной фтором гранитной системы. В предшествующих работах авторов в системе Si–Al–Na–K–Li–H–O–F была обнаружена область несмесимости при 800°C, 1 кбар и 4–7 мас. % воды (Граменицкий и др., 2005; Деятова и др., 2007; Алферьева и др., 2011). Отделяющийся от силикатного солевой расплав имеет щелочной алюмофторидный состав. Наиболее широкое поле несмесимости относится к литиевой

части системы и соответствует составам литий-фтористых топаз- и криолитсодержащих гранитов, онгонитов, эльванов и пегматитов (Алферьева и др., 2011; Щекина и др., 2013). Установлено, что солевая фаза эффективно экстрагирует многие рудные компоненты, в частности, все редкоземельные элементы (REE), Y, Sc и Li (Shchekina, Gramenitskiy, 1997; Gramenitskiy, Shchekina, 2002; Граменицкий и др., 2005; Граменицкий, Щекина, 2005). В группу редкоземельных элементов, следуя классификации В.И. Вернадского (1954), включены 15 элементов от La до Lu, а Y и Sc рас-

смаатриваются отдельно. Эти результаты были подтверждены экспериментальными работами И.В. Векслера с соавторами (2005; 2012) в сухих условиях при 1100 и 1200°C при атмосферном давлении и в присутствии водного флюида при 700 и 800°C и 1 кбар. В конце 1990-х—начале 2000-х годов к работам в этой области возрос интерес в связи с тем, что солевым и, в частности, фторидным расплавам и флюидам стали придавать особое значение в процессах дифференциации гранитных магм, метасоматоза и рудообразования (Маракушев и др., 1983; Царева и др., 1991; Candela, Piccoli, 1995; Badanina et al., 2006; Андреева и др., 2007; Соловова и др., 2010; Перетяжко и др., 2010). Они были получены в искусственных включениях в минералах (Котельникова, Котельников, 2008). Солевым расплавам стала отводиться определяющая роль в аномальном поведении REE в богатых фтором гранитоидах и гранитных пегматитах (Ясныгина, Рассказов, 2008; Скублов, 2005; Перетяжко, Савина, 2010; Гусев А.И., Гусев А.А., 2011; Zheng-Hang Lv et al., 2018). Имеются в виду необычные отношения $Y/No < 15$ в породах и проявление тетрад-эффекта М-типа в спектрах REE, нормированных на содержание REE в хондрите. Особый характер распределения редкоземельных элементов объясняется (Вау, 1996; Irbeg, 1999) влиянием высокофтористого водного флюида, способного образовывать фторидные комплексы с REE. Согласно (Takahashi et al., 2002) распределение W-типа REE присуще водным фторидным средам, в которых комплексобразование имеет большое значение.

Для обозначения богатых фтором жидких фаз, промежуточных по свойствам между расплавами и концентрированными водными флюидами или растворами, использовали разнообразные термины: рудные магмы, расплавы-рассолы, тяжелые флюиды, флюидные расплавы и др. В англоязычной литературе наиболее употребителен термин “brine”.

Используемых в настоящее время в экспериментах закалочных методов не достаточно для изучения сложных фазовых отношений в системе: силикатный расплав — солевой фторидный расплав — флюид, особенно, для определения составов сосуществующих фаз. Мало также данных о растворимости солевых фторидных фаз (FP) типа $(Li, Na, K)AlF_6$ и соединений редкоземельных элементов в водных флюидах при высоких температурах и давлениях. Опубликованные в литературе экспериментальные и расчетные величины (Балашов, 1976; Кравчук и др., 1989; 1995; Naas et al., 1995; Абрамов, 2004; Луканин, Дернов-Пегарев, 2010), показывают, что коэффициенты разделения $Kd_{REE} (Fl/L)$ между водно-хлоридной, водно-фторидной или чисто водной флюидными фазами (Fl) с одной стороны, и гранитным рас-

плавом (L) — с другой, всегда намного меньше единицы. Повышение их при увеличении солевой составляющей мы склонны связывать (Граменицкий и др., 2005) с анализом гетерогенного флюида, одна из фаз которого обогащена солевыми компонентами, растворяющими редкие элементы, гораздо в большей степени, чем разбавленный флюид.

Нерешенные вопросы заставляют продолжать экспериментальные работы во фторсодержащей гранитной системе. Нами была расширена область условий экспериментов в сторону более высокого давления до 2 кбар и более широкого интервала содержаний вводимой в систему воды. Предполагалось изучить влияние воды (от недо-сыщенного до пересыщенного водой состояния) на фазовые отношения в модельной гранитной системе с предельными содержаниями фтора (насыщенной избыточными фторидными фазами) и характер распределения редкоземельных элементов между алюмосиликатным и солевым расплавами, а также по возможности провести оценку содержаний редкоземельных элементов во флюидной фазе.

МЕТОДИКА

Исходные материалы

Для экспериментов был выбран один исходный состав алюмосиликатного расплава, близкий по составу к гранитной эвтектике Qtz-Ab-Or при 690°, 1 кбар H_2O , 1 мас. % F, но содержащий ~1.5 мас. % Li. Соотношение атомных количеств главных элементов в этом составе составляло Si : Al : (Na + K + Li) = 70 : 15 : 15. Соотношение щелочных элементов Na : K : Li соответствовало 7.5 : 2.5 : 5. К этому силикатному составу добавляли алюмофторидную составляющую (отвечавшую по стехиометрии соединению $(Na, K, Li)_3AlF_6$ в количестве, достаточном для насыщения ею алюмосиликатного расплава и выделения обособленной алюмофторидной фазы (табл. 1). Расчет основан на результатах изучения системы в предыдущих работах авторов. Обращаем внимание читателя на то, что исходный состав системы рассчитан на 100%, учитывая все компоненты, включая добавляемые REE и H_2O .

Содержание воды в системе составляло от 2 до 13 мас. %. В качестве исходных материалов для приготовления шихты использовались следующие реактивы и соединения: высушенный гель SiO_2 , NaF, LiF, AlF_3 , Al_2O_3 , K_2SiF_6 . Редкоземельные элементы La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, а также Y и Sc вводились в систему в виде оксидов количестве 0.5 мас. % элемента (табл. 1). Все исходные вещества тщательно смешивали в яшмовой ступке в атмосфере спирта

и помещали в платиновые ампулы, куда вводили дистиллированную воду.

Аппаратура и методика экспериментов

Опыты проводились на установке высокого газового давления с внутренним нагревом при температуре 800°C и давлении 1 и 2 кбар. Погрешность измерения температуры составляла $\pm 5^\circ\text{C}$, давления ± 10 бар. Летучесть кислорода в опытах отвечала создаваемой буфером $\text{NNO} + 3.5$ (Berndt et al., 2005). Скорость закалки на установке составляла 150–200 градусов в минуту. Длительность опытов составляла 5–7 суток.

В качестве контейнеров для вещества опытов использовали платиновые ампулы диаметром 3 мм, с толщиной стенки 0.2 мм и высотой 25–30 мм. В них загружали смеси исходных твердых веществ и заливали дистиллированную воду в количестве от 2 до 15 мас. % от массы навески шихты. Ампулы заваривали с помощью электродуговой сварки. Опыт считался успешно проведенным, если разница массы ампулы до и после опыта не превышала 0.001 г.

После опыта ампулы вскрывали и вместе с содержимым помещали в специальные пробирки, куда заливали дистиллированную воду в количестве 40–50 мл. Пробирки выдерживали в ультразвуковой ванне для лучшего отделения кристаллических фаз и продуктов закалки флюида от стенок ампул. Затем из этих пробирок отбирали аликвоту в количестве 10 мл, пропускали этот раствор через специальный тонкий фильтр в пробирку меньшего размера. Отфильтрованный раствор заливали смесью кислот HNO_3 и HCl и затем анализировали с помощью метода ICP MS. Платиновая ампула и образец промывали на фильтре дистиллированной водой и высушивали. Затем образцы изучали под биноклем. Часть образца, состоящего обычно из полупрозрачного силикатного стекла и включенных в него округлых выделений (глобулей) солевой фазы, отделяли для изучения фазовых отношений на электронном микроскопе и химического анализа состава фаз на микрозонде. Из оставшегося образца с максимально возможной чистотой отбирали стекло и глобулы солевой фазы, сложенные сахаровидным веществом белого цвета. Часто эти глобулы сами отделялись от стекла. После этого каждая их этих фаз – матрица стекла и глобулы солевой фазы проходили ту же процедуру обработки кислотами, как и флюидная фаза для анализа методом ICP MS.

Методы анализа вещества

Методы электронной микроскопии и микрозондового анализа. Изучение структуры образцов, морфологии фаз, фазовых отношений и химического состава твердых продуктов опытов проводили

в Лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии геологического факультета МГУ. Электронные изображения получены в режиме отраженных электронов (BSE). Определение главных элементов и фтора в фазах проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV (Япония) с энергодисперсионным Oxford X-Max^N и кристалл-дифракционным INCA Wave-500 (Oxford Instrument Ltd., Великобритания) спектрометрами. Условия съемки: напряжение 20 kV, ток 0.7 nA. Точность оценки главных элементов в составе синтезированных фаз составляла 2–5 отн. %. Приборная погрешность при измерении фтора составила $\pm 1\%$ от концентрации элемента.

В ряде образцов главные и редкоземельные элементы в силикатных стеклах изучались с помощью электронно-зондового микроанализатора Superprobe JXA-8230 (Япония). Для предотвращения разрушения стекол анализы проводили в режиме расфокусированного пучка (до 10 μm) при ускоряющем напряжении 10 кВ и силе тока 10 нА. При времени измерения интенсивности пика и фона (30/15 с) дисперсия измерения Si, Al и O составляла 0.8 отн. %, K – 1.5 отн. %, Na – 2 отн. %, а F – 2 отн. %. Определение редкоземельных элементов проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе 30 нА. Время накопления для различных редкоземельных элементов подбиралось таким образом, чтобы предел их обнаружения не превышал 0.01%.

Метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (для анализа микроэлементов из силикатных образцов). Определение редкоземельных элементов, Y, Sc и Li проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в лаборатории экспериментальной геохимии кафедры геохимии геологического факультета МГУ.

Вскрытие образцов осуществляли по методике кислотного разложения, подробно описанной в (Бычкова и др., 2016). Навеску порошка пробы, истертой до консистенции пудры, массой 1–10 мг (в зависимости от количества отобранной фазы) разлагали в тefлоновых виалах Savillex в смеси концентрированных кислот: плавиковой и азотной (5 : 1) 1.5 ml и соляной 0.5 ml. Разложение производили в микроволновой печи Вольта в режиме быстрого нагрева (150 W) в течение 3 мин и последующего длительного воздействия микроволнового излучения (50 W) в течение 35 мин. Фториды металлов разрушали путем трехкратного выпаривания пробы в концентрированной соляной кислоте под лампами до сухих солей. Затем к пробе добавляли 1 мл соляной кислоты, после чего в препарат добавляли 0.5 н HNO_3 до объема 50 мл. Разбавление производили весовым способом. Конечная концентрация азотной кислоты

Таблица 1. Средние составы закаленных алюмосиликатных (L) и алюмофторидных (LF) расплавов (мас. %) и коэффициенты разделения элементов Kd между ними при температуре 800°C, давлении 1 и 2 кбар и различных содержаниях воды в системе

Компоненты	№ опыта; давление; содержание воды, мас. %															
	776; 1 кбар; 2.06				778; 1 кбар; 5.12				777; 1 кбар; 9.34				775**; 1 кбар; 13.27			
	исх. состав	L(8)*	LF(4)	Kd	исх. состав	L(7)	LF(4)	Kd	исх. состав	L(4)	LF(4)	Kd	исх. состав	L(8)*	LF(4)	Kd
Si	21.49	27.66	0.35	0.01	20.87	27.50	0.35	0.01	20.01	26.75	0.57	0.02	19.20	27.06	3.46	0.13
Al	8.31	7.30	8.87	1.21	8.07	7.62	9.05	1.19	7.74	7.35	7.73	1.05	7.44	7.49	3.94	0.53
Na	5.19	2.66	14.12		5.04	3.16	14.42	4.56	4.83	3.10	14.75	4.77	4.64	3.07	15.23	4.96
K	6.67	7.44	5.77		6.47	7.37	5.91	0.80	6.21	7.31	5.51	0.75	5.96	7.33	4.01	0.55
Li	1.39	0.83	8.55	10.35	1.36	0.85	11.23	13.24	1.30	0.98	9.04	9.23	1.24	0.50	5.03	9.97
F	18.45	15.32	45.49	2.97	17.92	19.62	48.89	2.49	17.17	17.47	48.27	2.76	16.49	17.57	60.05	3.42
H	0.21	н.о.	н.о.	н.о.	0.53	н.о.	н.о.	н.о.	0.95	н.о.	н.о.	н.о.	1.37	н.о.	н.о.	н.о.
REE	6.30	0.17	5.92	»	6.11	0.19	7.61	»	5.86	0.20	6.74	»	5.63	0.24	5.28	»
O	31.98	40.10	3.25	»	33.63	39.11	1.94	»	35.91	38.60	2.71	»	38.04	39.10	6.13	»
Сумма	100.00	101.47	92.30	»	100.00	105.42	99.39	»		101.74	95.32	»	100.00	102.36	103.12	»
Содержание REE, Y, Sc, ppm																
La	4518	66	3703	56	4418	71	4818	68	4208	59	4319	73	4040	35	3035	87
Ce	2264	43	2090	48	2214	52	2750	52	2108	44	2463	56	2024	20	1402	69
Pr	4527	70	3305	47	4427	76	4324	57	4217	73	3845	53	4048	42	2508	60
Nd	4464	72	3346	46	4366	79	4327	55	4158	76	3816	50	3992	48	2952	62
Sm	4491	92	3879	42	4392	100	5046	50	4183	102	4451	44	4016	62	3460	56
Eu	4500	93	3867	41	4401	104	4979	48	4191	104	4459	43	4024	59	3048	52
Gd	4518	85	3610	42	4418	95	4674	49	4208	93	4119	44	4040	58	3523	61
Tb	4446	103	3946	38	4348	115	5056	44	4141	120	4529	38	3976	68	3586	52
Dy	4464	113	3968	35	4366	125	5035	40	4158	135	4524	34	3992	80	3779	47
Ho	4473	105	3617	34	4375	118	4567	39	4166	125	4097	33	4000	67	3228	48
Er	4473	139	4377	31	4375	154	5616	36	4166	164	4975	30	4000	96	4086	43
Tm	4482	137	4013	29	4383	153	5147	34	4175	165	4567	28	4008	94	3760	40
Yb	4491	127	3519	28	4392	144	4466	31	4183	155	3867	25	4016	97	3294	34
Lu	4500	137	3719	27	4401	157	4739	30	4191	169	4148	25	4024	93	3369	36
Y	4509	117	4575	39	4410	133	5931	45	4200	125	5248	42	4032	67	3991	60
Sc	4455	212	3709	18	4357	230	4644	20	4150	258	3960	15	3984	177	3752	21

Таблица 1. Окончание

Компоненты	№ опыта; давление; содержание воды, мас. %															
	785**, 2 кбар; 2.44				786; 2 кбар; 4.94				787; 2 кбар; 11.11				784**, 2 кбар; 12.89			
	исх. состав	L (7)	LF (4)	Kd	исх. состав	L (4)	LF(4)	Kd	исх. состав	L(8)*	LF (4)	Kd	исх. состав	L (7)	LF (4)	Kd
Si	21.12	27.68	0.59	0.02	20.91	28.22	0.62	0.02	19.65	26.53	1.04	0.04	19.28	26.96	0.92	0.03
Al	8.28	7.27	9.50	1.31	8.10	7.20	9.74	1.35	7.60	7.57	8.07	1.07	7.46	7.25	9.86	1.36
Na	5.17	2.65	14.41	5.44	5.05	2.51	14.46	5.77	4.75	3.25	13.48	4.15	4.66	2.94	14.70	5.01
K	6.64	7.17	6.25	0.87	6.49	7.04	6.74	0.96	6.09	7.00	5.26	0.75	5.98	7.00	5.55	0.79
Li	1.39	0.44	2.22	5.07	1.34	1.11	4.66	4.20	1.26	2.17	5.35	2.47	1.24	0.57	4.44	7.86
F	18.38	14.91	44.11	2.96	17.96	13.37	45.30	3.39	16.88	18.48	46.00	2.49	16.55	16.90	46.84	2.77
H	0.25	н.о.	н.о.	н.о.	0.51	н.о.	н.о.	н.о.	1.15	н.о.	н.о.	н.о.	1.33	н.о.	н.о.	н.о.
REE	6.27	0.74	1.54	»	6.13	2.58	4.26	»	5.76	0.50	5.56	»	5.65	0.33	7.08	»
O	32.18	40.67	3.36	»	33.52	41.60	3.02	»	36.87	37.49	3.19	»	37.85	38.96	2.87	»
Сумма	100.00	101.50	81.96	»	100.00	100.87	81.96	»	100.00	102.99	82.95	»	100.00	102.21	92.25	»
Содержание REE, Y, Sc, ppm																
La	4502	21	1073	52	4427	128	2693	21.10	4159	189	3697	19.52	4081	105	3936	37
Ce	2255	14	457	34	2218	82	1557	18.88	2084	126	2178	17.29	2045	65	1801	28
Pr	4511	27	906	34	4436	121	2331	19.24	4167	211	3217	15.22	4090	124	3406	27
Nd	4448	29	981	34	4374	128	2434	18.96	4109	232	3303	14.22	4033	145	3775	26
Sm	4475	41	1083	27	4401	158	2884	18.20	4134	306	3869	12.64	4057	188	4493	24
Eu	4484	39	909	23	4409	154	2738	17.80	4143	304	3702	12.20	4065	172	4011	23
Gd	4502	39	951	24	4427	142	2599	18.32	4159	273	3575	13.07	4081	188	4830	26
Tb	4430	42	847	20	4357	164	2812	17.13	4093	337	3776	11.22	4017	220	5063	23
Dy	4448	48	972	20	4374	170	2714	16.01	4109	346	3605	10.41	4033	227	4994	22
Ho	4457	47	767	16	4383	162	2621	16.20	4118	346	3425	9.90	4041	216	4887	23
Er	4457	60	1184	20	4383	202	3124	15.50	4118	431	4080	9.46	4041	277	6041	22
Tm	4466	60	1003	17	4392	195	2898	14.88	4126	428	3773	8.81	4049	266	5445	20
Yb	4475	59	934	16	4401	178	2513	14.15	4134	390	3201	8.21	4057	263	4491	17
Lu	4484	61	887	14	4409	191	2696	14.11	4143	425	3402	8.00	4065	250	4904	20
Y	4493	43	1396	33	4418	186	3273	17.60	4151	312	4621	14.82	4073	199	5618	28
Sc	4439	112	1063	9	4365	217	2687	12.40	4101	312	2223	7.13	4025	407	3105	8

Примечания. н.о. — не определялось. * в скобках число определений; ** определения Li, REE, Y, Sc получены с помощью метода лазерной абляции.

составляла 0.5 н. На этапе последнего разбавления в 50 раз пробу в качестве внутреннего стандарта добавляли раствор индия в таком количестве, чтобы в препарате его концентрация составляла 10 ppb. Для разложения и разбавления проб использовали кислоты, перегнанные из исходных реактивов квалификации о. с. ч. и разбавленные дважды дистиллированной водой.

Измерения проводили на масс-спектрометре с ионизацией в индуктивно-связанной плазме с двойной фокусировкой Element-2. Детектирование ионов производится электронным умножителем сохраняющим линейность в диапазоне $1 \dots 1 \times 10^{10}$ ионов в секунду. Для расчета концентраций элементов использовалась серия градуировочных растворов с концентрациями 0.03, 0.3, 3, 10 нг/г, приготовленных из стандартного 68-элементного раствора ICP-MS-68A, NPS (A и B). Пределы обнаружения элементов составляли от 0.01 нг/г для тяжелых и средних по массе элементов с возрастанием до 1 нг/г для легких элементов. Погрешность измерения составляла 1–3 отн. %.

В связи с малым количеством анализируемого вещества концентрации пересчитывали на содержание в фазах алюминия, заблаговременно определенные микронзондовым анализом.

Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией. Определение редкоземельных элементов, Li, Sc и Y в алюмосиликатном стекле и в солевой фазе в полированных образцах проводили также методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией в Аналитическом сертификационном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН (АСИЦ ИПТМ РАН). Измерения проводили на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой X Series II (Thermo Scientific, США) с приставкой для лазерной абляции UP266 MACRO (New Wave Research, США) при следующих рабочих параметрах: *масс-спектрометр* – выходная мощность ВЧ-генератора 1200 Вт, расход плазмообразующего потока аргона 13 л/мин, вспомогательного – 0.90 л/мин, расход несущего газа He 0.6 л/мин с последующим смешиванием с Ar 0.6 л/мин, разрешение 0.4 и 0.8 М; *приставка для лазерной абляции* – длина волны лазера 266 нм, частота повторения импульсов 10 Гц, энергия импульса 3 мДж, длительность импульса 4 нс, диаметр кратера 60 мкм. Время одного измерения составляло 10 с. Если размеры образца позволяли, лазерный луч сканировали по поверхности со скоростью 20 мкм/с, в противном случае использовали режим абляции “в точке”. На каждом образце проводили до 5 измерений (в зависимости от размеров образца) и результаты усредняли. При этом значения, резко отличающиеся от других из той же выборки, от-

брасывались в соответствии с критерием Смирнова–Граббса (с доверительной вероятностью 90%). Внешнюю калибровку проводили с помощью стандартных образцов силикатного стекла NIST SRM-610–616. В качестве внутреннего стандарта использовали кремний. Кроме того проводили дополнительную коррекцию матрицы, учитывая что элементы основы фазы стекла находятся в ней в форме оксидов, а солевой фазы – в виде фторидов.

Пределы определения элементов, найденные с использованием 3σ -критерия (с доверительной вероятностью $P = 0.95$), для РЗЭ составляют от 1×10^{-7} до 1×10^{-6} мас. %; относительно высокий предел для Sc 2×10^{-4} мас. % обусловлен полиатомными интерференциями: ^{45}Sc ($^{28}\text{Si}^{17}\text{OH}$, $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Фазовые отношения и распределение породообразующих и редкоземельных элементов рассматриваются по результатам двух серий экспериментов в системе Si–Al–Na–K–Li–F–O–H, проведенных с одним и тем же опорным отношением главных компонентов и содержаниями редких элементов, при одинаковой температуре 800°C , но при различных давлениях и содержаниях воды: 1) $P = 1$ кбар, (2.06); (5.12); (9.34) и (13.27) мас. % H_2O ; 2) $T = 800^\circ\text{C}$, $P = 2$ кбар, (2.44); (4.94); (11.11) и (12.89)% H_2O от всей массы системы.

Изучение продуктов проведенных опытов методом электронной микроскопии подтвердило результаты изучения фазовых отношений в системе (Алферьева и др., 2011). При температуре 800°C , давлении 1 и 2 кбар и различном содержании воды стабильно воспроизводится равновесие двух расплавов – алюмосиликатного (L) и алюмофторидного (солевого LF). Условия эксперимента, исходный состав системы, средние составы главных равновесных фаз и содержания редкоземельных элементов в этих фазах приведены в табл. 1.

Фазовый состав продуктов опытов

800°C , 1 кбар. Основу образцов составляет алюмосиликатное стекло (закаленный расплав L), в которое погружены крупные солевые глобулы, представляющие собой закаленный солевой щелочноалюмофторидный расплав (LF). Количество солевого расплава по объему составляет около 20–25%. Стекло (рис. 1а, 1б) представлено однородным веществом серого цвета (в BSE) с мелкими выделениями Li–Na–K алюмофторидных фаз (FP) разных оттенков и различно й формы, иногда обладающих элементами огранки. Эти фазы мы считаем закалочными вследствие малого размера (2–10 мкм в диаметре) и неоднородности.

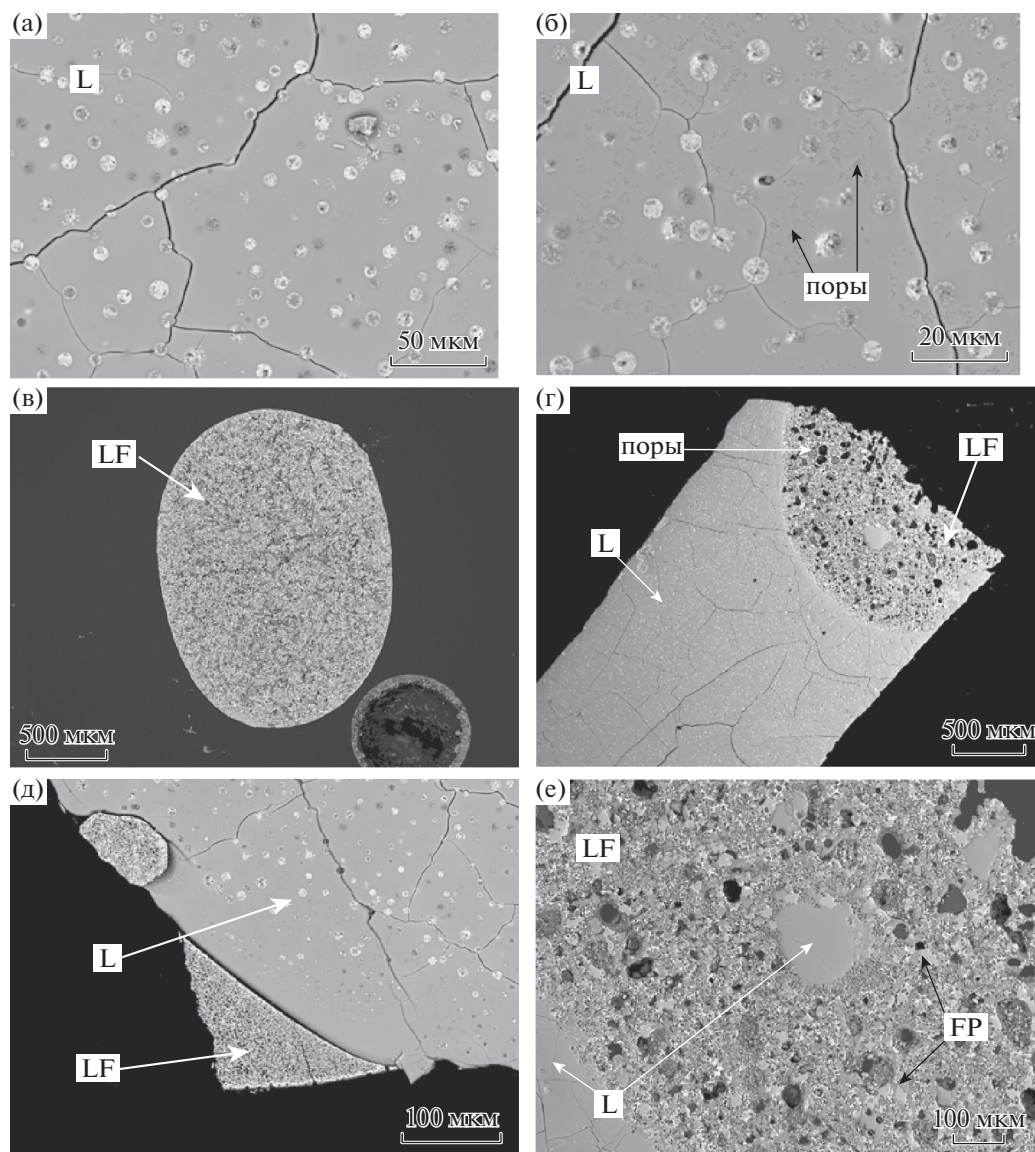


Рис. 1. Фазовые отношения алюмосиликатного расплава (стекла L) и закаленного алюмофторидного расплава (полифазного глобуля LF) в опытах при 800°C, 1 кбар при содержаниях воды 2.06%, опыт 776 (а, в, д) и 13.27%, опыт 775 (б, г, е).

родности их состава, выраженной в соотношении Al, F, K, Na и, вероятно, Li. Анализ стекла (матрицы) на микрозонде проводили по большим площадям (0.008 до 0.02 мм²), включающим эти закалочные фазы (табл. 1). Такие фрагменты стекла с мелкими закалочными фторидными фазами, представляющие валовой состав силикатного расплава, с одной стороны, и крупные солевые глобулы, отражающие безводный валовой состав солевого расплава, с другой, отбирали под бинокляром для анализа на редкоземельные элементы методом ICP MS.

Глобулы (LF) округлой и овальной формы диаметром от 20 до 1000 мкм имеют четкие границы с силикатной матрицей. Солевым расплав при за-

калке кристаллизуется и образует полифазный агрегат мелких кристаллов фторидов и алюмофторидов Li, Na, K размером от 2–3 до 5–7 мкм. Анализ солевой фазы также проводили по большим площадям, включающим все закалочные фазы глобулей (табл. 1). Солевые глобулы, помимо Li-, K-, Na-алюмофторидов и LiF, богаты фторидами REE, Y и Sc, образующимися при закалке солевого расплава. В их составе нередко присутствуют первые проценты Na и K. Они образуют микроскопические светлые (в BSE) кристаллы, ярко выделяющиеся на фоне фторидов щелочей. Часто они равномерно распределены в объеме солевых глобулей, но иногда группируются в более крупные агрегаты кристаллов в их краевых частях. Не-

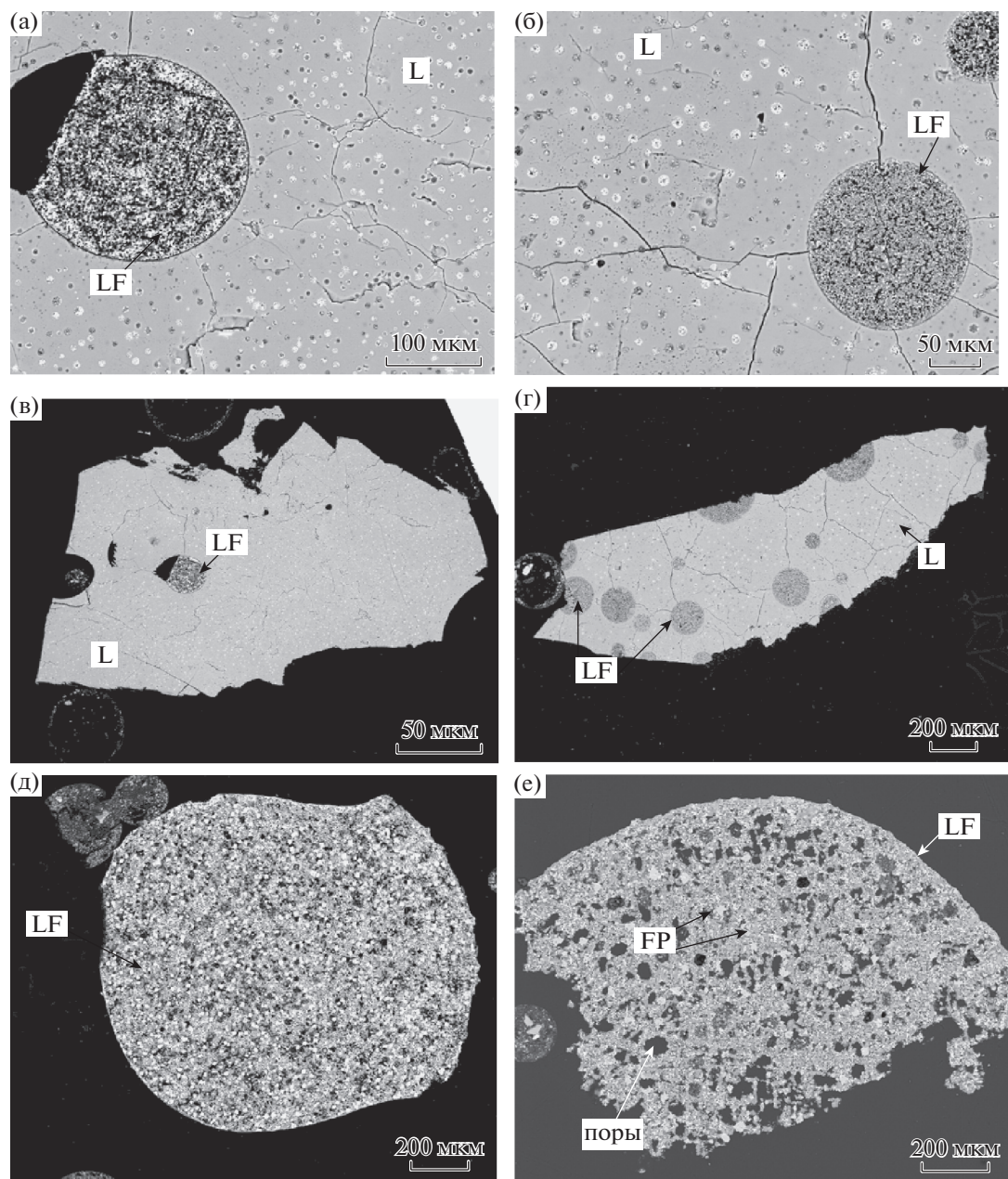


Рис. 2. Фазовые отношения алюмосиликатного расплава (стекла L) и закаленного алюмофторидного расплава (полифазных глобулей LF) в опытах при 800°C, 2 кбар при содержаниях воды 2.44%, опыт 785 (а, в, д) и 12.89%, опыт 784 (б, г, е).

редко фториды REE образуют прерывистые тонкие (1–3 мкм) каймы на границы матрицы стекла и солевых глобулей. Эти каймы не было возможности проанализировать, не захватив при этом материал матрицы и глобулей. В силикатном стекле фториды редкоземельных элементов не встречаются. В пределах крупных глобулей нередко наблюдаются выделения силикатного стекла в виде капель (рис. 1е).

В силикатных стеклах образцов в зависимости от условий присутствует различное количество

мелких пор, характеризующих потерю воды расплавом в процессе закалки. В стеклах опытов с небольшим исходным содержанием воды (2.06%) количество пор составляет менее 1% (рис. 1а). В солевых глобулях (рис. 1в, 1д) небольшое количество мельчайших пор. В стеклах опытов в более богатой водой части системы (13.27%) отмечаются мелкие поры ≤ 1 мкм (рис. 1б), часто образующие гирлянды вокруг выделений фторидов. В крупных глобулях опытов с большим содержанием воды (рис. 1г, 1е) пористость значительно увеличивает-

ся: размер пор возрастает до 50 мкм, их количество примерно до 5%.

800°C, 2 кбар. Фазовый состав образцов, полученных при 2 кбар, подобен тому, что наблюдается в опытах при 1 кбар (рис. 2). Во всех опытах присутствуют те же две главные фазы – алюмосиликатное стекло в виде матрицы и солевые фазы в виде глобулей. Редкоземельные фториды иногда образуют небольшие скопления или тонкие каймы на границе этих двух фаз. По электронномикроскопическим снимкам видно, что в образцах, особенно, в глобулях солевых фаз, наблюдается большее количество пор, чем было замечено в опытах при меньшем давлении 1 кбар. Размер пор более крупный в опыте с более высоким содержанием воды (опыт 784, 12.89% H₂O, рис. 2е), чем в опыте 785 с 2.44% H₂O (рис. 2в, 2д).

Химический состав и распределение главных компонентов между фазами в системе при 800°C, 1 и 2 кбар

Принципиальных отличий состава фаз в отношении порообразующих компонентов в опытах, проведенных при различных давлениях и содержаниях воды, в системе не наблюдается. Нарушение баланса для этих элементов между исходным и измеренным количеством элемента обычно не превышает точности анализа. Величины стандартного отклонения для Si, Al, Na, K не превышают первых десятых процента. Они возрастают для F до 0.5–5% и кислорода до 0.5–3%. Во всех опытах по коэффициентам разделения элементов отмечается преимущественное распределение Na, Al и F в пользу алюмофторидной (солевой) фазы и K, Si и O – в пользу алюмосиликатной (табл. 1). При этом Kd_{Al} и Kd_K солевая/силикатная фаза близки к 1. Лишь для одного из опытов (775) коэффициенты разделения заметно отличаются от других, что можно связать с большей неоднородностью фторидной фазы. Оценка изменения относительных количеств фаз в опытах показала, что при увеличении содержания воды в системе количество фторидной солевой фазы относительно силикатной уменьшается (от ~15 до ~8% при 1 кбар и от ~17 до ~9% при 2 кбар). Количество кислорода в закалочном силикатном стекле превышает необходимое для насыщения зарядов катионов. Оно в большей степени может относиться к растворенной в расплаве воде. Отчасти в связи с этим при анализе стекла на микрозонде получаются суммы, превышающие допустимые (100 ± 2 мас. %) при анализе. Суммы, превышающие 102% появляются в стеклах с содержанием фтора, превышающим 15%. Очевидно, для выявления причин этого явления и улучшения анализа требуется дополнительная методическая работа, которую предстоит провести. Заниженные суммы в анализах солевых фаз связаны, по-видимому, с

высокой пористостью фаз, высокими неоднородностью их состава и необычно высокими содержаниями фтора (40–60%), не столь точно определяемым в солевой фазе на микрозонде, как главные компоненты.

Распределение Li между алюмосиликатным и солевым расплавами в системе. Содержание Li в исходном составе опытов 1.26–1.38 мас. % с учетом его низкой атомной массы позволяет считать его одним из главных компонентов. Ранее (Граменицкий и др., 2005; Алферьева и др., 2011) было показано, что даже небольшое количество лития существенно влияет на фазовые отношения в системе. Если в безлитиевой области составов в богатых фтором условиях реализуется равновесие расплав L-криолит, то добавление ~1 мас. % Li приводит к формированию солевого алюмофторидного расплава LF с большим полем его существования (L + LF) и, соответственно, уменьшению поля (L + CrI). В проведенных при давлении 1 кбар экспериментах Li концентрируется преимущественно в солевом расплаве от 8.55 до 11.23 мас. %, но также входит в состав алюмосиликатного расплава в количестве 0.83–0.98 мас. % (табл. 1, рис. 3). Коэффициенты разделения между солевым и силикатным расплавами $Kd_{Li} = C_{Li}^{LF} / C_{Li}^L$ при 1 кбар составляют от 9.23 до 13.24 (табл. 1, рис. 3). В опытах, проведенных при 2 кбар, поведение Li изменяется. Концентрация Li в алюмофторидном расплаве в большинстве опытов и коэффициенты разделения Kd_{Li} уменьшаются до значений 1.7–7.86 (табл. 1, рис. 3). На рис. 3 на примере опыта 785 (точки 5 и 6) видно, что содержания Li, полученные двумя методами отличаются незначительно, но они приводят к существенному изменению Kd_{Li} . Однако это не изменяет тенденции уменьшения $Kd_{Li}(LF/L)$ при увеличении давления в системе. Наибольшие коэффициенты разделения характерны для обеих величин давления при содержании воды в системе более 5 мас. %.

Распределение REE, Y и Sc при 800°C, 1 кбар. Во всех опытах содержания редкоземельных элементов, иттрия и скандия в солевом расплаве более, чем на порядок, выше, чем в силикатном (табл. 1, рис. 4). В табл. 1 большая часть приведенных данных по редким элементам относится к полученным методом ICP MS путем анализа из растворов. Однако для опытов 775 и 784, в материале которых не удалось отобрать глобулы солевой фазы, сделаны анализы REE, Y, Sc и Li методом лазерной абляции в аншлифах. Для опыта 785 также приведены данные, полученные с помощью лазерной абляции, имеющие лучший баланс вещества, чем сделанные путем анализа из раствора. Содержания элементов в силикатном стекле повышаются в рядах в зависимости от атомного номера от La до Lu, но не монотонно. Для всех опы-

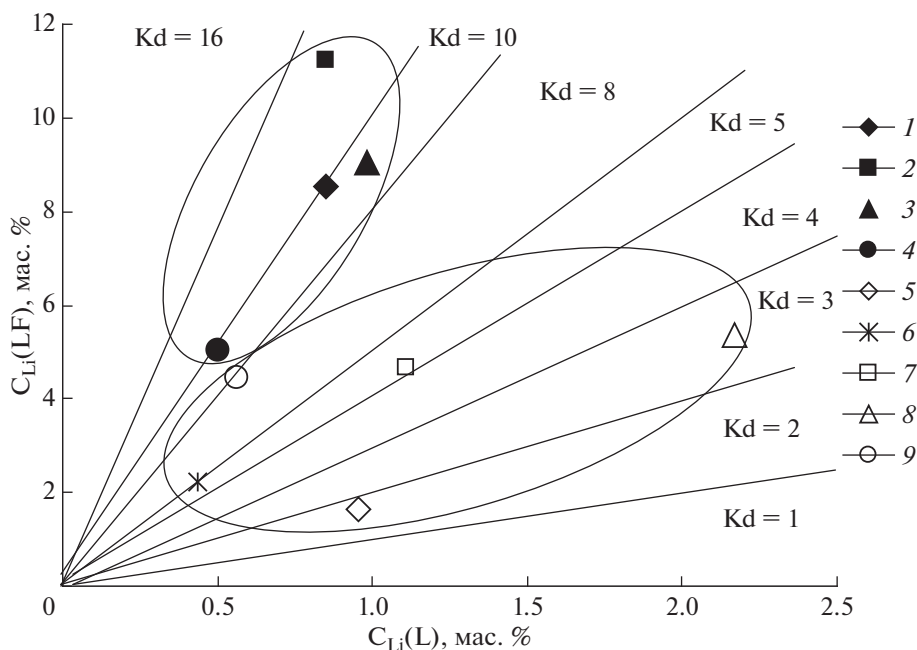


Рис. 3. Распределение Li между алюмосиликатным (L) и солевым (LF) расплавами при 800°C и давлении 1 и 2 кбар. Условные обозначения: 1, 2, 3, 4 – опыты 775–778 при 1 кбар; 5, 6, 7, 8, 9 – опыты 785–787 при 2 кбар. Содержание воды в системе, соответственно, 2,06; 5,12; 9,34; 13,27; 2,44; 4,94; 11,11; 12,89 мас. %. Составы определены методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой: 1, 6, 9 – с помощью приставки для лазерной абляции; 2, 3, 4, 5, 7, 8 путем растворения проб. Линии соответствуют коэффициентам разделения (LF/L), равным от 1 до 16.

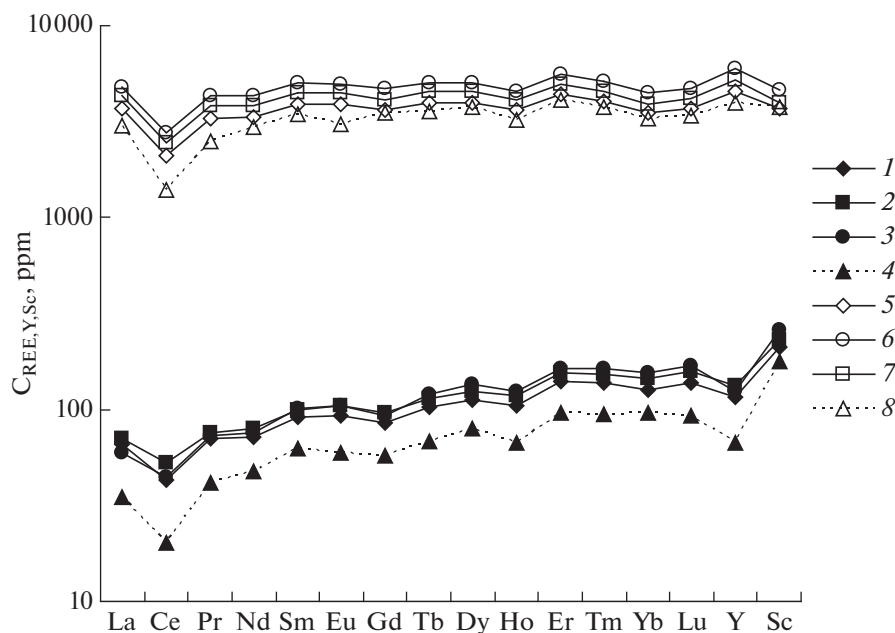


Рис. 4. Различия содержаний $C_{\text{REE,Y,Sc}}$ (ppm) в силикатном L (1–4) и солевом расплаве LF (5–8) при 800°C, 1 кбар и различных концентрациях воды (мас. %). Условные обозначения: 1, 5 – 2,06%, опыт 776; 2, 6 – 4,12%, опыт 778; 3, 7 – 9,34%, опыт 777; 4, 8 – 13,27%, опыт 775. Пунктирные линии построены по данным метода лазерной абляции.

тов содержание Ce, Gd, Ho меньше, а Eu, Dy, Er – больше, чем у соседних элементов. Содержания Y такие же, как у средних членов группы (от Tb до Er), а Sc – выше, чем у любого из них. Минимум по Ce, очевидно, связан с меньшим введенным в

шихту количеством реактива (табл. 1, рис. 4). Возрастание содержаний в ряду редкоземельных элементов в алюмофторидной солевой фазе не выражено, но максимумы и минимумы сохраняются по тем же элементам, что и в силикатной фазе.

Концентрации Y и Sc довольно резко отличаются в силикатных стеклах: концентрация Y ниже, а Sc выше по сравнению с содержаниями REE. Во фторидных же фазах концентрации Y заметно выше, чем у всех элементов REE, а Sc на уровне или немного ниже Lu. Эти соотношения элементов четко отражают относительно большее сродство Y к солевому, а Sc к силикатному расплаву. Зависимость концентраций элементов от содержания воды, введенной в систему, практически отсутствует, различия не превосходят аналитические ошибки. Концентрации REE, Y и Sc, определенные как в стекле, так и во фторидной фазе большинства образцов, ниже, чем исходные. Наибольший вклад в сумму REE вносят содержания в солевой фазе. Только в одном опыте 778 сумма определенных REE в солевой фазе превышает сумму введенных элементов на ~3%. В остальных опытах полученная сумма REE меньше суммы введенных REE на 6–18%. В опыте 785 были получены (методом ICP MS анализа из раствора) слишком низкие концентрации REE, поэтому содержание в табл. 1 приводятся по данным лазерной абляции, по которым баланс немного лучше. Потери при анализе REE могут быть связаны, видимо, с наличием не анализированных фаз с высокими содержаниями этих элементов, которыми являются кристаллы их фторидов. В продуктах закалки опытов они постоянно образуют вкрапленность в виде кайм на границе солевой и алюмосиликатной фаз, иногда на границе с порами. Части обеих фаз, прилегающие к их границе, невозможно было отобрать в соответствующие фракции, подлежащие анализу методом ICP MS. Оценка баланса масс редкоземельных элементов показала, что для его соблюдения в системе должно быть около 0.005 весовых долей редкоземельных фторидов. Поскольку в них очень высокая концентрация REE, то даже небольшое количество кристаллов REE, не попавшее в пробу при анализе из раствора, должно привести к понижению измеряемых концентраций. Пограничные между силикатной и солевой фазами кристаллы REE не были проанализированы и при применении метода лазерной абляции, поскольку пограничную область не включали в анализ, чтобы не захватить окружающее стекло (при диаметре кратера 60 мкм). Пока невозможно однозначно сказать, являются ли не попавшие в пробу кристаллы редкоземельных фторидов 3-й равновесной фазой в условиях проведения опыта, закристаллизовавшейся в системе наряду с двумя расплавами вследствие их насыщения REE, или их следует считать принадлежностью солевой фазы LF. Авторы отдают предпочтение первой точке зрения. Поэтому было правомочно изучать Kd_{REE} между двумя равновесными закаленными расплавами, не включая третью фазу редкоземельных фторидов, как и было сделано в данной работе.

Коэффициенты разделения Kd_{REE} между алюмосиликатным и алюмофторидным расплавами опытов при 1 кбар имеют очень высокие значения от 15 для Lu до 73 для La, главным образом, за счет изменения содержаний REE в силикатной фазе. В каждом спектре Kd_{REE} монотонно понижаются с увеличением атомного номера от La к Lu (рис. 5). Во всех спектрах коэффициентов разделения Kd_{REE} имеются небольшие максимумы для Gd по сравнению с Kd_{REE} рядом расположенных Eu и Tb. В двух спектрах Kd_{REE} (2.06 и 5.12% H_2O) проявлены минимумы для Ce. Наиболее высокие значения Kd_{REE} характерны для опыта 778 с содержанием воды 5.12%. Для этого же опыта определены наиболее высокие Kd_{Li} . Значения Kd для La и Ce близки друг к другу в опытах с 5.12 и 9.34% воды, но, начиная с Pr, спектры Kd расходятся. При этом Kd для опытов с 9.34 и 2.06% воды практически не отличаются, начиная с Sm. Коэффициент разделения скандия в каждом опыте ниже, чем для всех редкоземельных элементов. Величина Kd иттрия близка к значениям для легких REE во всех опытах. Наиболее высокие Kd_{REE} получились для опыта 775 (13.27% H_2O), определение которого проведен методом лазерной абляции. Видно (рис. 5), что форма профиля REE вполне сопоставима с данными, полученными методом ICP MS путем растворения проб, но максимальные значения Kd в 1.2 раза больше тех, что получены из данных лазерной абляции.

800°C, 2 кбар. При большем давлении сохраняется преимущественное накопление REE в солевом расплаве и тенденции повышения содержания REE от легких к тяжелым (табл. 1, рис. 6). Содержания Y и Sc в силикатном стекле не расходятся столь заметно, как при 1 кбар. Уровень концентраций REE в солевом расплаве понижается по сравнению с опытами при 1 кбар, а в силикатном – повышается. На графиках Kd_{REE} проявлен максимум по Gd (рис. 7) для всех опытов. На одном из графиков (4.94% H_2O) есть минимум для Ce. В серии при давлении 2 кбар мы использовали результаты анализа методом лазерной абляции для опытов 784 и 785. Данные лазерной абляции характеризуются похожими тенденциями изменения концентраций REE в фазах (рис. 6), но более высокими (около 2 раз) значениями Kd_{REE} . Особенно эти различия проявлены для легких REE. Поскольку данные для опытов при 2 кбар получены разными методами, их трудно сравнивать в отношении влияния воды на Kd_{REE} .

Существенное понижение концентраций REE в солевом расплаве и небольшое их повышение в силикатном расплаве приводит к ранее неизвестному эффекту: *существенному уменьшению коэффициента разделения Kd_{REE} , Y и Sc* между солевым

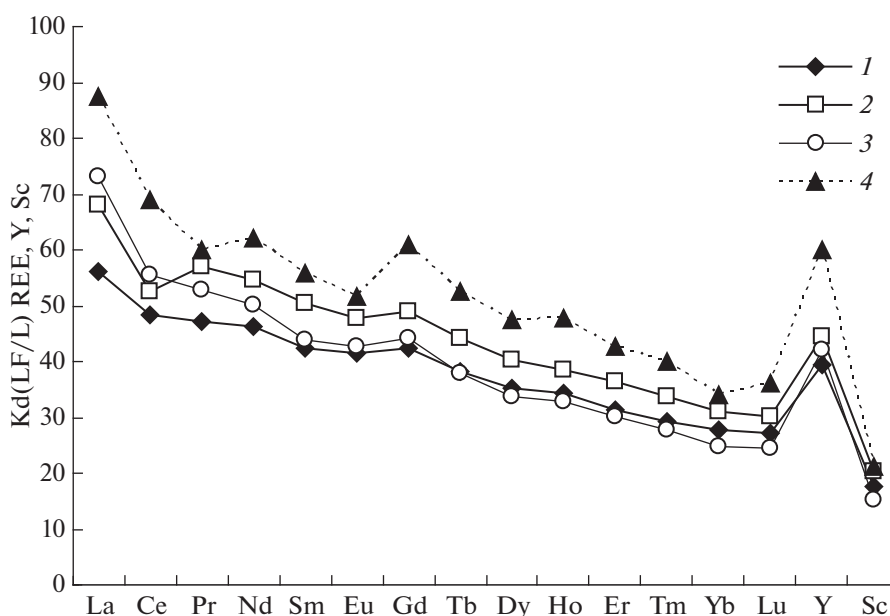


Рис. 5. Коэффициенты разделения REE, Y и Sc между соевым и силикатным расплавами при 800°C и 1 кбар и различных содержаниях воды в системе: 1 – 2.06%, опыт 776; 2 – 5.12%, опыт 778; 3 – 9.34%, опыт 777; 4 – 13.27%, опыт 775. Пунктирные линии построены по данным метода лазерной абляции.

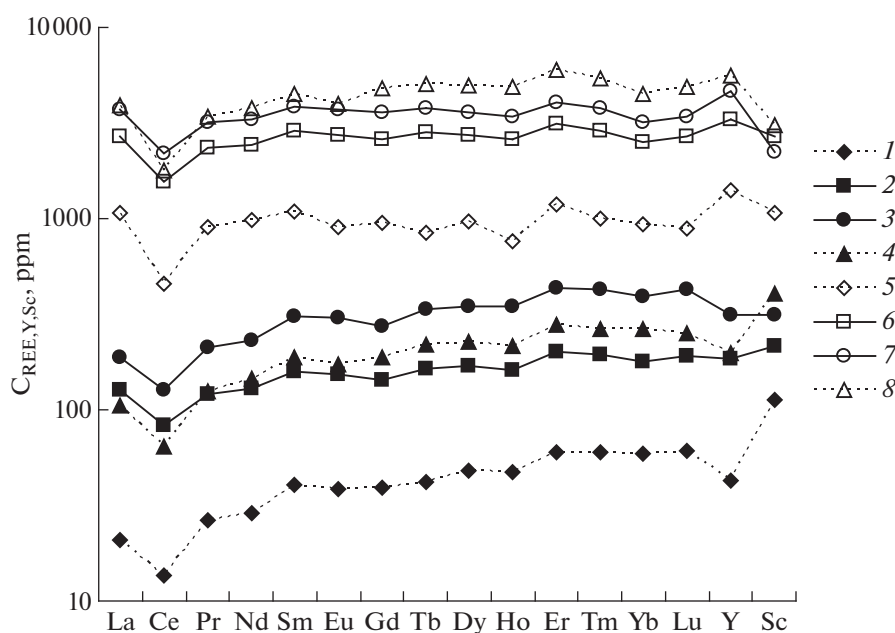


Рис. 6. Сближение содержаний $C_{\text{REE,Y,Sc}}$ (ppm) в алюмосиликатном L (1–4) и соевом LF расплавах (5–8) при 800°C, 2 кбар и различных концентрациях воды (мас. %): 1, 5 – 2.4%, опыт 785; 2, 6 – 4.94%, опыт 786; 3, 7 – 11.11%, опыт 787; 4, 8 – 12.89%, опыт 784. Пунктирные линии построены по данным метода лазерной абляции.

и алюмосиликатным расплавами при увеличении давления от 1 до 2-х кбар (рис. 5, 7).

Распределение REE, Y, Sc и Li между расплавами и флюидом при 800°C и 2 кбар. В серии опытов при 800°C и 2 кбар по методике, изложенной выше, отбирали продукты закалки флюидной фазы, в

которых определяли концентрацию REE, Y, Sc и Li (табл. 2, рис. 8). Содержание Li в них на 1–2 порядка ниже, чем в силикатной (табл. 2) и в соевой фазах. Коэффициенты разделения Li $K_{d_{Li}}$ (Fl/L) между флюидом и силикатным расплавом составляют 0.0009–0.04. Для REE и Y концентра-

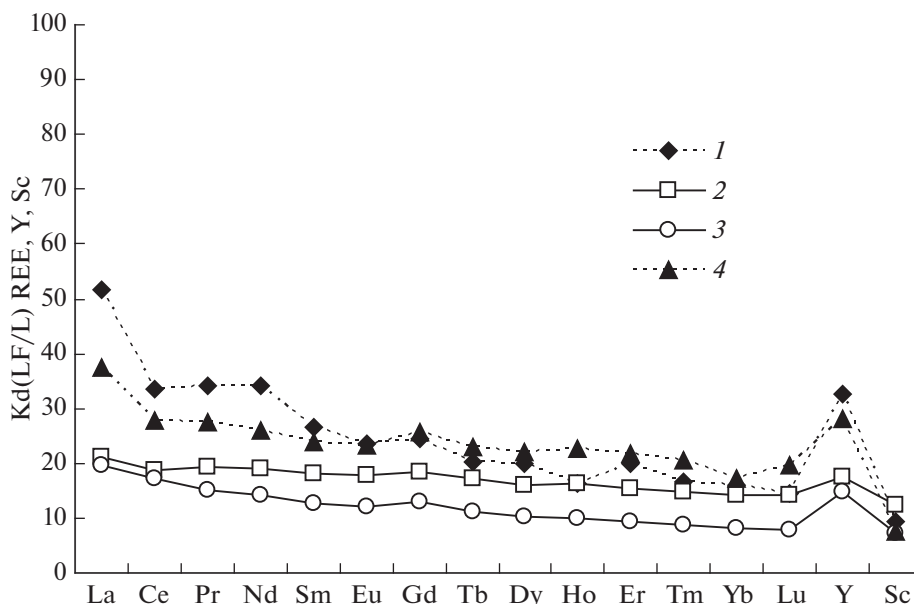


Рис. 7. Коэффициенты разделения REE, Y и Sc между алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами при 800°C и 2 кбар с различными исходными содержаниями воды в системе (мас. %): 1 – 2.44%, опыт 785; 2 – 4.94%, опыт 786; 3 – 11.11%, опыт 787; 4 – 12.89%, опыт 784. Пунктирные линии построены по данным метода лазерной абляции.

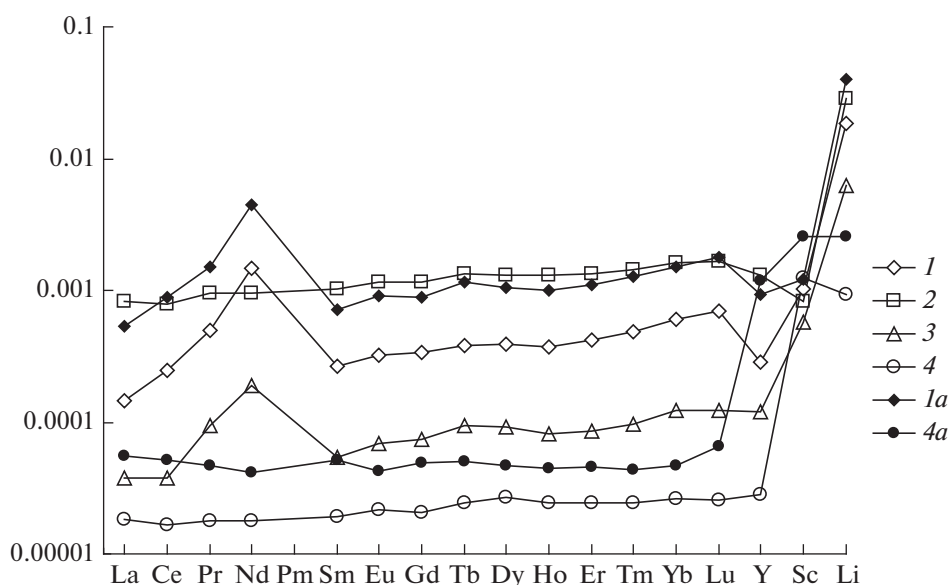


Рис. 8. Распределение редкоземельных элементов и лития ($Kd_{REE,Y,Sc,Li}$) между флюидом и силикатным расплавом (F/L) при 800° и 2 кбар в опытах с различными исходными содержаниями воды в системе: 1 – 2.44%, опыт 785; 2 – 4.94%, опыт 786; 3 – 11.11%, опыт 787; 4 – 12.89%, опыт 784; 1a и 4a – данные по о содержанию REE, Y, Sc, Li в L для опытов 785 и 784, полученные методом лазерной абляции.

ции в силикатной фазе превышают содержания во флюидной фазе в тысячи раз, для Sc в сотни раз (табл. 1, 3). Характер спектров РЗЭ близок для четырех опытов. Имеются различия лишь для Pr и Nd, коэффициенты разделения Kd (F/L) которых дают максимумы (по отношению к соседним Ce и Sm) для опытов с 2.44 и 11.11% воды в систе-

ме. Есть отличие в распределении иттрия, Kd_Y (F/L) которого понижается по сравнению с Kd_{REE} для опытов с 2.44 и 4.94% воды, и Kd_{Sc} скандия, который повышается для всех опытов, кроме, содержавшего с 4.94% воды. Заметно небольшое увеличение Kd (F/L) от легких к тяжелым REE. Различия в Kd (F/L), получившиеся

Таблица 2. Содержание R3Э, Y, Sc и Li (ppm) в силикатном расплаве (стекле L) и во флюидной фазе (Fl) и коэффициенты разделения Kd (Fl/L) между флюидом (Fl) и силикатным расплавом (L) в опытах при 800°C, 2 кбар при различных содержаниях H₂O (мас. %)

Эле- мент	785; 2.44					786; 4.94					787; 11.11					784; 12.89					
	Fl*	L*	Kd*	L**	Kd**	Fl*	L*	Kd*	L**	Kd**	Fl*	L*	Kd*	L**	Kd**	Fl*	L*	Kd*	L**	Kd**	
La	0.0112	78	0.0001	21	0.0005	0.1053	128	0.0008	0.0072	189	0.0004	0.0058	314	0.0002	105	0.00006					
Ce	0.0120	49	0.0002	14	0.0009	0.0652	82	0.0008	0.0047	126	0.0004	0.0033	202	0.0002	65	0.00005					
Pr	0.0398	81	0.0005	27	0.0015	0.1144	121	0.0009	0.0197	211	0.0007	0.0058	322	0.0002	124	0.00005					
Nd	0.1279	86	0.0015	29	0.0044	0.1219	128	0.0009	0.0438	232	0.0019	0.0061	340	0.0002	145	0.00004					
Sm	0.0290	110	0.0003	41	0.0007	0.1634	158	0.0010	0.0167	306	0.0005	0.0079	417	0.0002	188	0.00004					
Eu	0.0351	110	0.0003	39	0.0009	0.1776	154	0.0012	0.0208	304	0.0007	0.0088	407	0.0002	172	0.00005					
Gd	0.0345	101	0.0003	39	0.0009	0.1624	142	0.0011	0.0203	273	0.0007	0.0080	385	0.0002	188	0.00004					
Tb	0.0483	125	0.0004	42	0.0012	0.2174	164	0.0013	0.0315	337	0.0009	0.0107	439	0.0002	220	0.00005					
Dy	0.0505	128	0.0004	48	0.0010	0.2228	170	0.0013	0.0322	346	0.0009	0.0115	429	0.0003	227	0.00005					
Ho	0.0475	126	0.0004	47	0.0010	0.2101	162	0.0013	0.0283	346	0.0008	0.0102	421	0.0002	216	0.00005					
Er	0.0663	159	0.0004	60	0.0011	0.2680	202	0.0013	0.0366	431	0.0008	0.0125	516	0.0002	277	0.00005					
Tm	0.0771	159	0.0005	60	0.0013	0.2825	195	0.0015	0.0418	428	0.0010	0.0121	494	0.0002	266	0.00005					
Yb	0.0888	146	0.0006	59	0.0015	0.2866	178	0.0016	0.0474	390	0.0010	0.0114	431	0.0003	263	0.00004					
Lu	0.1098	158	0.0007	61	0.0018	0.3168	191	0.0017	0.0523	425	0.0010	0.0117	462	0.0003	250	0.00005					
Y	0.0397	138	0.0003	43	0.0009	0.2401	186	0.0013	0.0372	312	0.0010	0.0130	455	0.0003	199	0.00007					
Sc	0.1366	133	0.0010	112	0.0012	0.1797	217	0.0008	0.1811	312	0.00058	0.4823	391	0.00123	407	0.00118					
Li	176.48	9520	0.0185	4369	0.0401	319.36	11096	0.0288	137.20	21700	0.00063	14.55	15503	0.00094	5653	0.00255					

Примечания. Составы определены методом ICP MS: * – путем растворения проб; ** – с помощью приставки для лазерной абляции.

при анализе REE с силикатном стекле методом лазерной абляции, превышают в 2–4 раза значения, получившиеся при анализе проб методом из раствора, что связано с более высокими содержаниями REE в стеклах в последнем случае.

В заключение раздела по результатам эксперимента следует сказать, что авторы статьи провели опыты и изучили распределение редкоземельных элементов и лития двумя методами. Опорными результатами мы считаем полученные методом ICP MS путем анализа фаз из раствора, поскольку они наиболее полно характеризуют валовые составы силикатной, солевой и флюидной фаз в отношении всех компонентов в соответствии с пониманием авторами фазовых отношений в системе. Мы также провели определение содержаний REE и Li в твердых фазах методом лазерной абляции и получили коэффициенты разделения элементов, несколько выше, чем полученные при анализе растворов. Отличия эти связаны, главным образом, с меньшей концентрацией REE в силикатном расплаве, поскольку применение локального метода лазерной абляции обеспечивало анализ относительно чистого стекла, возможно, лишь с небольшим содержанием закалочных фаз фторидов. Тенденции изменения концентраций REE не противоречат полученным при использовании метода ICP MS путем анализа растворов. Абсолютные значения коэффициентов разделения элементов при применении метода лазерной абляции приближаются к данным работы (Veksler, 2005), но все же меньше по величине. Появление каймы из фторидов REE вокруг глобулей в наших экспериментах связано, по-видимому, с насыщением солевой фазы REE при введении каждого элемента в количестве 0.5%. В работе (Граменицкий, Шекина, 2005) вводилось от 1 до 2% каждого REE. Вероятно, в этом случае в кайме и внутри самих солевых глобулей возникали равновесные кристаллы фторидов REE, которые мы относили к фазе солевой фазы. В работе (Veksler et al., 2005) исходные содержания были на порядок меньше, и концентрация насыщения REE, по-видимому, не достигалась. В системе не было кристаллических фаз REE, и распределение изучалось четко между силикатной и солевой фазами. Этим объясняется лучший баланс в системе по REE.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Одной из целей экспериментов в данной работе было уточнение фазовых отношений в модельной литийсодержащей гранитной системе с предельными содержаниями фтора при 800°C с разной степенью насыщения водой и различных величинах давления. Проведенные опыты подтвердили *главное ожидаемое принципиальное изменение* фазовых отношений, заключающееся в том,

что при обоих давлениях (1 и 2 кбар) и повышении содержания воды (от 2 до 13 мас. % H₂O) в системе проявлялось трехфазное равновесие: силикатный и солевой расплавы + свободный водный флюид. При дальнейшем увеличении содержания воды неизбежно должен происходить переход снова к двухфазным равновесиям: флюид + силикатный расплав и флюид + фторидный расплав и появлению области флюидной фазы, равновесной с обоими расплавами. Для изучения этой фазы требуются дальнейшие исследования. Поскольку флюид не закаливается или дает в некоторых случаях похожие на фторидный расплав продукты закалки, которые трудно отделить от других фаз, изменение фазовых отношений искали в косвенных признаках. К примеру, было обнаружено, что при увеличении содержания воды в системе от 2 до 13% при обоих давлениях количество солевой фазы уменьшалось, что предполагает ее частичное растворение в силикатной фазе. Об этом можно судить по тенденции возрастания содержания фтора в силикатном расплаве при повышении содержания в системе воды, как это и ожидалось, исходя из предшествующих работ (Holtz et al., 1993; Алферьева и др., 2018). Согласно нашим оценкам содержания воды, растворимость воды в силикатном расплаве в присутствии алюмофторидного расплава достигала 7–8 мас. %. По расчетным данным в солевом расплаве растворимость воды может быть почти в 2 раза больше, чем алюмосиликатном (Алферьева и др., 2018). Именно об этом свидетельствует высокая насыщенность порами солевых фаз (рис. 1, 2) в опытах с высокой концентрацией воды в системе. Определить содержание воды в солевом расплаве не представляется возможным, т.к. в нем после закалки нет водосодержащих фаз. Вероятно, что увеличение взаимной растворимости фаз и сближение их составов может произойти, при более существенном изменении давления, чем было в наших экспериментах. (Смирнов, 2015; Котельников и др., 2018).

Напрашивается предположение, что при повышении давления от 1 до 2 кбар происходит изменение структуры расплава, связанное с заменой кислорода фтором, кремния алюминием и другими факторами, на которые отзываются редкоземельные элементы. Они выступают в этом случае как геохимические индикаторы изменений, происходящих в алюмосиликатном расплаве (магме).

Свойства расплава алюмосиликатного расплава кислого состава меняются при добавлении в систему фтора, способствуя возникновению комплексов Al с F. Часть Al переходит из четырех- в шестерную координацию, образуя группировки [AlF₆³⁻] (Manning, 1980; Schaller et al., 1992). При закалке силикатного расплава часть фтора в со-

стае алюмофторидов выделяется в виде мелких закалочных фаз. Судя по продуктам его закалки в наших экспериментах и кристаллизации ликвидусных фаз, группировки $[\text{AlF}_6^{3-}]$ составляют основу солевого расплава. Щелочные элементы Li, Na и K, соединяясь с $[\text{AlF}_6^{3-}]$, формируют в солевом расплаве комплексы, подобные $(\text{Li, Na, K})_3\text{AlF}_6$, которые при закалке расплава образуют кристаллы K, Na- и Na, K-криолита, Li-содержащего K, Na-криолита, криолитионита $\text{Na}_3\text{Li}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ и симмонсита $\text{Na}_2\text{LiAlF}_6$. Литий присутствует также в виде грайссита LiF, образуя агрегаты мелких кристаллов с фторидами редкоземельных элементов, иттрия и скандия (LnF_3 , YF_3 , ScF_3). Среди закалочных фаз имеются также комплексные фториды состава $(\text{Na, K, Li})_3\text{LnF}_6$ или $(\text{Na, K, Li})\text{LnF}_4$. Эти данные свидетельствуют о реальной структуре солевого расплава, основу которого образуют комплексные соединения фтора с Al, PЗЭ, Y, Sc и щелочными элементами Na, K и Li.

Высокая прочность связи Ln–F, Sc–F, Y–L определяет устойчивость фторидных комплексов и их малую растворимость в воде. Имеющихся в настоящее время данных по растворимости соединений REE, Y и Sc и их комплексообразованию (Комиссарова, 2001; Степанчикова, 2014; Naas et al., 1995), не достаточно для оценки состава флюидной фазы при высоких параметрах, отвечающих условиям наших экспериментов.

Редкоземельные элементы, Y, Sc и Li оказались значительно более чувствительными к процессам, происходящим в системе, чем петрогенные элементы. Был обнаружен четкий эффект фракционирования REE, Y, Sc и Li между несмешивающимися силикатным и солевым расплавами, зависящий от давления и содержания воды в системе, который может указывать на изменения в свойствах самих расплавов. При увеличении давления от 1 до 2-х кбар уменьшается контрастность распределения редкоземельных элементов в сосуществующих расплавах за счет существенного понижения концентраций PЗЭ в солевом и небольшого их повышения в силикатном расплаве (рис. 4, 6). Это приводит к резкому уменьшению коэффициентов разделения Kd (рис. 5, 7). Литий играет ключевую роль как в возникновении несмешиваемых расплавов в изучаемой системе, так и распределении редкоземельных элементов. Во всех опытах наблюдается прямая корреляция между коэффициентами разделения Li и REE, Y, Sc.

Исследования показали, что все PЗЭ, Y и Sc имеют сходный характер распределения, но в ряде случаев обладают особенностями. Поведение Y и Sc резко отличаются в силикатных стеклах: содержание Y отвечает средним REE, а концентрация Sc выше, чем у любого члена группы. Во фторидных же фазах содержание Y заметно выше,

чем у всех REE, а концентрация Sc – на уровне или немного ниже Lu. Эти соотношения элементов четко отражают относительно большее сродство Y к солевому, а Sc – к силикатному расплаву, что должно вести к расхождению их геохимической истории. Наблюдается последовательное уменьшение коэффициентов разделения от легких к тяжелым REE, но на всех спектрах проявляется максимум Kd гадолия. При переходе от Gd к Tb происходит скачок потенциала ионизации, вызванный 50% заполнением *f*-уровня седьмого, находящегося в середине ряда REE атома Gd. Такой эффект носит название “Gd разрыва” (Lottermoser, 1992; Скублов, 2011). В то же время Eu образует небольшой минимум на некоторых спектрах Kd_{REE} . Несмотря на равенство ионных радиусов Y и Ho, во всех опытах коэффициенты разделения $\text{Kd}_Y \gg \text{Kd}_{\text{Ho}}$. При близости ионных радиусов Sc и Lu между их коэффициентами разделения наблюдаются большие различия: $\text{Kd}_{\text{Sc}} \ll \text{Kd}_{\text{Lu}}$. Эти различия должны сказываться на их геохимическом поведении.

При изучении распределения PЗЭ между силикатным и солевым расплавами ожидалось проявление тетрад эффекта, который был обнаружен в спектрах PЗЭ (нормированных по содержаниям PЗЭ в хондрите) высоко дифференцированных, богатых фтором гранитоидов (Скублов, 2005; Ясныгина и др., 2008; Перетяжко, Савина, 2010; 2010; Гусев А.И., Гусев А.А., 2011; 2014; Irber, 1999; Bea, 1996; Zheng-Hang Lv et al., 2018). Реальность тетрад-эффекта была продемонстрирована в работе (Veksler et al., 2005, 2012) при изучении распределения REE между силикатным и солевым расплавами в гранитной системе при 800°C, 1 кбар. По данным нашей работы в распределении REE тетрад-эффекта не обнаружено. На спектрах Kd PЗЭ (LF/L), как при давлении 1, так и 2 кбар (рис. 7 и 9), можно наблюдать лишь слабые минимумы в районе тетрады Sm–Gd и на некоторых спектрах небольшие прогибы между La–Nd и Gd–Ho. Щелочноалюмофторидные солевые расплавы являются очевидными концентраторами всех REE, Y и Sc. Для солевых расплавов такого типа предполагалось наличие распределения REE W-типа (Ясныгина и др., 2008; Перетяжко, Савина, 2010 и др.). Однако в наших экспериментах оно не было выявлено.

На характер спектров REE могут влиять различные солевые и летучие компоненты (Бычков и др., 2012; Луканин, Дернов-Пегарев, 2010; Попова и др., 2017), содержащиеся во флюидной фазе, связанной с гранитным магматизмом, метасоматозом и рудообразованием. В магматическую и постмагматическую стадию может происходить гетерогенизация флюидных фаз с образованием концентрированных и разбавленных флюидов (Бычков и др. 2012). Появление спектров REE с

выраженными тетрадными эффектами в гранитоидах нередко связывается с влиянием флюидов, содержащих комплексы REE с фтором (Lottermoser, 1992; Irber, 1999). Действительно, образование комплексов REE (LnF_2^- , LnF_2^{2-} , LnF_3^0 , LnF_4^-) в растворах добавляет ковалентный вклад в ионную химическую связь в такие соединения редкоземельных элементов (Мартыненко, 1991; Haas et al., 1995) и влияет на W-образную зависимость “свойство—атомный номер”. Однако на основании наших данных, мы можем судить только о влиянии солевых расплавов на характер распределения REE. Ограниченные данные по составу флюидов в изучаемой системе не позволяют пока рассматривать его влияние на характер спектров разделения REE, Y и Sc.

ВЫВОДЫ

Показано, что в модельной гранитной системе с предельными содержаниями фтора REE, Y и Sc распределяются преимущественно в алюмофторидную фазу при 800°C, 1 и 2 кбар и содержаниях воды в системе от 2 до 13 мас. %.

Впервые показано, что распределение REE, Y, Sc и Li между сосуществующими алюмофторидным (солевым) и алюмосиликатным расплавами зависит от давления. Коэффициенты разделения REE, Y и Sc между этими расплавами уменьшаются в 3–7 раз при увеличении давления от 1 до 2 кбар.

Коэффициенты разделения REE монотонно снижаются от легких к тяжелым как при 1, так и при 2 кбар за исключением Kd_{Gd} , образующего максимум по отношению к соседними элементами.

Величина Kd_Y близка к значениям для легких и средних REE, а Kd_{Sc} ниже, чем для всех REE. Эти соотношения элементов четко отражают относительно большее сродство Y к солевому, а Sc к силикатному расплаву.

Литий играет ключевую роль в изучаемой системе, определяя фазовые отношения и оказывая влияние на характер распределения редких элементов между несмесимым алюмосиликатным и солевым расплавами.

Флюид является фазой, наиболее обедненной всеми изучаемыми редкими элементами: Li, REE, Y и Sc.

Аналитические данные были получены в Лаборатории локальных методов исследования вещества (кафедра петрологии, Геологический факультет МГУ) с использованием сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV (Япония) с энерго-дисперсионным спектрометром Oxford X-Max^N и электронно-зондового микроанализатора JEOL JXA-8230, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета. Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории Н.Н. Коротаев-

вой, Е.В. Гусевой и В.О. Янакурту за разработку методики и помощь в проведении анализов. Анализ редкоземельных элементов и лития проводился на установке ICP-MS2000 в лаборатории экспериментальной геохимии (кафедра геохимии геологический факультет МГУ), за что приносим благодарность сотрудникам лаборатории. Благодарим В.А. Хвостикова за проведение анализа методом лазерной абляции в Аналитическом сертификационном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН (АСИЦ ИПТМ РАН).

Работа выполнена в рамках проекта: грант РФФИ, номер 16-05-00859, номер ЦИТИС АААА-А16-116021010369-0.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Абрамов С.С. (2004) Образование высокофтористых магм путем фильтрации флюида через кислые магмы: петрологические и геохимические свидетельства магматизма. *Петрология* 12(1), 22–45.
- Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Шекина Т.И. (2011) Экспериментальное изучение фазовых отношений в литийсодержащей богатой фтором гаплогранитной и нефелин-сиенитовой системе. *Геохимия* (7), 713–728.
- Alferyeva Ya.O., Gramenitskii E.N., Shchekina T.I. (2011) Experimental Study of Phase Relations in a Lithium Bearing Fluorine Rich Naplogranite and Nepheline Syenite System *Geochem. Int.* 49(7), 676–690.
- Алферьева Я.О., Шекина Т.И., Граменицкий Е.Н. (2018) Предельные содержания фтора и воды в гранитных высокоэволюционированных расплавах. *Вестник Московского университета. Серия 4: Геология* (3), 70–76.
- Андреева И.А., Коваленко В.И., Ярмолюк В.В., Листратова Е.Н., Кононкова Н.Н. (2007) Несмесимость силикатных и солевых (Li, Na, F) расплавов в коендитах проявления Дзарта-Худук (центральная Монголия): данные изучения расплавных включений. *ДАН* 414(4), 528–534.
- Балашов Ю.А. (1976) *Геохимия редкоземельных элементов*. М.: Наука, 267 с.
- Бычков А.Ю., Матвеева С.С., Сушевская Т.М., Некрасов С.Ю., Игнат'ев А.В. (2012) Изотопно-геохимические критерии режима фильтрации гетерогенных флюидов при формировании месторождений грейзеновой формации. *Геохимия* (11), 1058–1063.
- Buchkov A.Yu., Matveeva S.S., Suchchevskaya T.M., Nekrasov S.Yu., Ignat'ev A.V. (2012) Isotopic-geochemical criteria of the filtration dynamics of heterogeneous fluid at greisen mineral deposits. *Geochem. Int.* 50 (11), 952–957.
- Бычкова Я.В., Сеницын М.Ю., Петренко Д.Б., Николаева И.Ю., Бугаев И.А., Бычков А.Ю. (2016) Методические особенности многоэлементного анализа горных пород методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. *Вестник Московского университета. Серия 4: Геология* (6), 56–63.
- Вернадский В.И. (1954) Очерки геохимии. В книге “Избранные сочинения”. М.: АН СССР I, 7–392.
- Граменицкий Е.Н., Шекина Т.И. (2005) Поведение редкоземельных элементов и иттрия на заключитель-

- ных этапах дифференциации фторсодержащих магм по экспериментальным данным. *Геохимия* (1), 45–59.
- Gramenitkii E.N., Shchekina T.I. (2005) Behavior of rare earth elements and yttrium during the final differentiation stages of fluorine-bearing magmas. *Geochem. Int.* **43**(1), 39–52.
- Граменицкий Е.Н., Шекина Т.И., Девятова В.Н. (2005) Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами. М.: ГЕОС. 186 с.
- Гусев А.И., Гусев А.А. (2011) Тетрадный эффект фракционирования редкоземельных элементов и его использование в решении проблем петрологии гранитоидов. *Успехи современного естествознания* (5), 45–49.
- Котельникова З.А., Котельников А.Р. (2008) NaF-содержащие флюиды: экспериментальное изучение при 500–800°C и $P = 2000$ бар методом синтетических флюидных включений в кварце. *Геохимия* (1), 54–68.
- Kotelnikova Z.A., Rotelnikov A.R. (2008) NaF-bearing fluids: experimental investigation at 500–800°C and $P = 2000$ bar using synthetic fluid inclusion in quartz. *Geochem. Int.* **46**(1), 48–61.
- Котельников А.Р., Сук Н.И., Коржинская В.С., Котельникова З.А., Шаповалов Ю.Б. (2017) Исследование распределения редких и редкоземельных рудных компонентов в системе алюмосиликатный расплав – фторидный солевой расплав при $T = 800–1200^\circ\text{C}$ и $P = 1–2$ кбар (в присутствии воды). Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2017) Москва, 18–19 апреля 2017 г., 60–63.
- Комиссарова Л.Н. *Неорганическая и аналитическая химия скандия*. (2001) М.: Эдиториал УРСС, 512 с.
- Кравчук И.Ф., Иванова Г.Ф., Варезкина Н.С., Малинин С.Д. (1995) Фракционирование редкоземельных элементов в кислых флюидно-магматических системах. *Геохимия* (3), 377–385.
- Кравчук И.Ф., Малинин С.Д., Варезкина Н.С. (1989) Экспериментальное исследование распределения европия между силикатным расплавом и флюидом при 800°C и 1.5 кбар. *Геохимия* (12), 1771–1781.
- Луканин О.А., Дернов-Пегарев В.Ф. (2010) Распределение редкоземельных элементов между водно-хлоридной флюидной фазой и расплавом в процессе дегазации гранитных магм, вызванной снижением. *Геохимия* (10), 1–21.
- Lukanin O.A., Dernov-Pegarev V.F. (2010) Partitioning of rare earth elements between an aqueous chloride fluid phase and melt during the decompression-driven degassing of granite magmas. *Geochem. Int.* **48**(10), 961–978.
- Маракушев А.А., Граменицкий Е.Н., Коротаев М.Ю. (1983) Петрологическая модель эндогенного рудообразования. *Геология рудных месторождений* (1), 2–20.
- Мартыненко Л.И. (1991) Особенности комплексообразования редкоземельных элементов. *Успехи химии* **60**(9), 1969–1998.
- Перетяжко И.С., Савина Е.А. (2010) Тетрад-эффекты в спектрах распределения редкоземельных элементов гранитоидных пород как индикатор процессов фторидно-силикатной жидкостной несмесимости в магматических системах. *Петрология* **18**(5), 536–566.
- Попова Ю.А., Матвеева С.С., Бычков А.Ю., Тарнопольская М.Е., Бычкова Я.В. (2017) Поведение лантаноидов при формировании минерализованных куполов на примере Спокойнинского месторождения (Забайкалье). *Геохимия* (2), 178–185.
- Popova Yu.A., Matveeva S.S., Vychkov A.Yu., Ternopol'skaya M.E., Vychkova Ya.V. (2017) Behavior of Lanthanides during the Origin of Mineralized Domes: an Example of the Spokoininskoe Deposit, Transbaikalia. *Geochem. Int.* **55**(2), 211–217.
- Скублов С.Г. (2005) *Геохимия редкоземельных элементов в породообразующих метаморфических минералах*. СПб: Наука, 147 с.
- Смирнов С.З. (2015) Флюидный режим кристаллизации водонасыщенных гранитных и пегматитовых магм: физико-химический анализ. *Геология и геофизика* **56**(9), 1643–1663.
- Соловова И.П., Гирнис Ф.А., Коваленко В.И. (2010) Жидкостная несмесимость в системе пантеллеритовый расплав–F–Cl. *ДАН* **433**(3), 390–393.
- Степанчикова С.А., Битейкина Р.П., Широносова Г.П., Колонин Г.Р. (2014) Экспериментальное поведение гидроксильных комплексов в близнейтральных и щелочных растворах редкоземельных элементов и иттрия при 25°C. *Геология и геофизика* **55**(8), 1188–1193.
- Царева Г.М., Наумов В.Б., Коваленко В.И., Цепин А.И., Бабанский А.Д. (1991) Состав и параметры кристаллизации топазовых риолитов формации Спор-Маунтин (США) по данным изучения расплавных включений. *Геохимия* (10), 1453–1462.
- Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Алферьева Я.О. (2013). Лейкократовые магматические расплавы с предельными концентрациями фтора: эксперимент и природные отношения. *Петрология* **21**(5), 499–516.
- Щекина Т.И., Котельников А.Р., Русак А.А., Граменицкий Е.Н., Алферьева Я.О., Бычков А.Ю., Зиновьева Н.Г. (2016) Первые результаты по распределению редкоземельных элементов между алюмосиликатным и соевым расплавами и флюидом Тезисы докладов Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2016, место издания ГЕОХИ РАН, Россия, Москва, тезисы, с. 139.
- Ясныгина Т.А., Рассказов С.В. (2008) Редкоземельные спектры с тетрад-эффектом: проявление в палеозойских гранитоидах окинской зоны Восточного Саяна. *Геохимия* (8), 877–889.
- Yasnygina T.A., Rasskazov S.V. (2008) Tetrad effect in rare earth element distribution patterns: Evidence from the Paleozoic granitoids of the Oka zone, Eastern Sayan. *Geochem. Int.* **46**(8), 814–825.
- Badanina E.V., Trumbull R.B., Dulski P., Wiedenbeck M., Veksler I.V., Syritso L.F. (2006) The behavior of rare earth and lithophile trace elements in rare-metal granites: a study of fluorite, melt inclusions and host rocks from the Khangilay complex, Transbaikalia, Russia. *Can. Mineral.* **44**, 667–692.
- Bau M. (1995) Controls on the fractionation of trivalent trace elements on magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf and lanthanide tetrad effect. *Contrib. Mineral. Petrol.* **123**, 323–333.
- Berndt J., Koepeke J., Holtz F. (2005) An experimental investigation of the influence of water and oxygen fugacity on differentiation of MORB at 200 MPa. *J. Petrol.* **46**, 135–167.

- Candella P.A., Piccoli P.M. (1995) Model ore-metal partitioning from melts into vapor and vapot/brine mixtures. In: Magmas, fluids, and ore deposits. Ser.: Short course series. Victoria, *British Columbia. Min. Assoc. of Canada* **23** (5), 101-127.
- Gramenitskiy E.N., Shchekina T.I. (2002) Experimental data on geochemistry of REE and Y in the fluorine-bearing granite and nepheline-syenite magmas. Nine International Symposium on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry. *J. of Conf. Abstr. Zurich: Cambridge Publ.* 7(1), 40.
- Irber W. (1999) The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**(3-4), 489-508.
- Haas J.R., Shock E.L., Sassani D.C. (1995) Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**(21), 4329-4350.
- Holtz F., Dingwell D.B., Behrens. H. (1993) Effects of F, B₂O₃ and P₂O₅ on the solubility of water in haplogranite melts compared to natural silicate melts. *Contrib. Mineral. Petrol.* **113**(4), 492-501.
- Lottermoser B.G. Rare earth elements and hydrothermal ore formation processes (1992) *Ore Geol. Rev.* **7**(1), 25-41.
- Manning D.A.C., Hamilton D.L., Henderson C.M.B., Dempsey M.J. (1980) The probable occurrence of interstitial Al in hydrous, F-bearing and F-free aluminosilicate melts. *Contrib. Mineral. Petrol.* **75**, 257-262.
- Shchekina T.I., Gramenitskiy E.N. (1997) The genetic connection of rare-metal deposits with granites according to experimental data. European Union of Geoscientists. Strasburg-France, 23-27 March, 1997. Abstr. Supplement. № 1. *Terra Nova* **9**, 530.
- Takahashi Y., Yoshida H., Sato N., Hama K., Yusa Y., Shimizu H. (2002) W and M_type tetrad effect in REE patterns for water_rock systems in the Tono uranium deposit, central Japan. *Chem. Geol.* **184**, 311-335.
- Veksler I.V., Dorfman A.M., Kamenetsky M., Dulskii P., Dingwell D.B. (2005) Partitioning of lanthanides and Y between immiscible silicate and fluoride melts, fluorite and cryolite and the origin of the lanthanide tetrad effect in igneous rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**(11), 2847-2860.
- Veksler I.V., Dorfman A.M.C, Dulski P., Kamenetsky V.S., Danyushevsky L.V., Jeffries T., Dingwell D.B. (2012) Partitioning of elements between silicate melt and immiscible fluoride, chloride, carbonate, phosphate and sulfate melts, with implications to the origin of natrocarbonatite. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **79**. 20-40.
- Zheng-Hang Lv, Hui Zhang, YongTang (2018) Lanthanide tetrads with implications for liquid immiscibility in an evolving magmatic-hydrothermal system: Evidence from rare earth elements in zircon from the No. 112 pegmatite, Kelumute, Chinese Altai. *J. Asian Earth Sciences.* **164**. 9-22.