

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ В СИСТЕМЕ МАГНЕТИТ (ГЕМАТИТ)–ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ РАСТВОР ПРИ 450°C И ДАВЛЕНИИ 100 МПа

© 2023 г. Н. В. Смагунов^{а, *}, С. В. Липко^{а, **}, В. Л. Таусон^{а, ***},
О. Ю. Белозерова^{а, ****}, Д. Н. Бабкин^{а, *****}

^аИнститут геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033 Россия

*e-mail: nicksm@igc.irk.ru

**e-mail: slipko@yandex.ru

***e-mail: vltauson@igc.irk.ru

****e-mail: obel@igc.irk.ru

*****e-mail: dimit172@mail.ru

Поступила в редакцию 15.03.2023 г.

После доработки 10.04.2023 г.

Принята к публикации 16.04.2023 г.

Представлены первые результаты экспериментального изучения гидротермальной мультисистемы, включающей лантаноиды (*Ln*) и оксиды Fe – магнетит и гематит. Содержания *Ln* в растворах и в кристаллах определялись методами ИСП-МС и ЛА-ИСП-МС соответственно. Полученные коэффициенты распределения и сокристаллизации *Ln* интерпретированы как максимальные оценки “истинных” значений коэффициентов для структурной примеси. Показано, что *Ln* (кроме Eu) совместимы в гидротермальном магнетите, тяжелые *Ln* (начиная с Tb) когерентны в гематите. Установлена четко выраженная тенденция повышения обоих коэффициентов с атомным номером *Ln*, начиная с Gd-Tb, что важно для использования соотношения легких и тяжелых *Ln* как типохимического признака при локализации источника рудных элементов. В ассоциациях с магнетитом и гематитом получены собственные фазы *Ln* оксихлоридного (без Fe) и оксигидроксидного (с Fe) состава, которые демонстрируют пример совмещения легких и тяжелых *Ln* в пространстве единой гидротермальной системы за счет совместной кристаллизации фаз, избирательно аккумулирующих легкие и тяжелые лантаноиды.

Ключевые слова: эксперимент, лантаноиды, магнетит, гематит, гидротермальная система, коэффициент распределения, коэффициент сокристаллизации, форма нахождения

DOI: 10.31857/S0016752523090091, **EDN:** WPPANA

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные элементы (РЗЭ), включающие группу лантаноидов (*Ln*), относятся к стратегическим металлам. По причине широкого использования в различных областях современных технологий их называют “витаминами индустрии” (Chen et al., 2022). В связи с ограниченностью ресурсов РЗЭ, актуальны вопросы разведки их месторождений и усовершенствования способов добычи, а также рационального использования содержащего их вторичного сырья. Решение этих задач требует знания особенностей поведения РЗЭ в гетерогенных системах, констант их распределения, растворимости, характеристик адсорбции, форм нахождения в минералах и химических соединениях.

Магнетит и гематит часто присутствуют на железорудных с РЗЭ месторождениях (Tallarico et al.,

2005; Harlov et al., 2016), включая крупнейшие, как например, Fe-REE-Nb месторождение мирового класса Байан Обо (Внутренняя Монголия, Китай) (Huang et al., 2015). Магнетит и гематит обычно не рассматриваются в качестве основных носителей РЗЭ (Кулик, Мельгунов, 1992; Zamaniyan, Radmard, 2016); таковыми являются, главным образом, минералы кальция – флюорит, кальцит, доломит, апатит. В связи с этим, коэффициенты распределения и сокристаллизации РЗЭ в оксидах железа практически не изучены. Это большое упущение, если иметь в виду исключительно полезное свойство магнетита как индикатора состава минералообразующей среды (Smagunov et al., 2021). В настоящей работе представлены первые результаты изучения мультисистемы, включающей практически полный набор лантаноидов и оксиды Fe – магнетит и гематит, в гидротермаль-

ных условиях. Получены численные значения коэффициентов распределения и сокристаллизации, изучены сопутствующие этим минералам фазы *Ln*.

МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И АНАЛИЗА

Эксперименты выполнены по стандартной технологии термоградиентного гидротермального синтеза при 450°C и 100 МПа (1 кбар) с использованием внутреннего пробоотбора для определения состава высокотемпературного флюида (Tauson et al., 2018; Smagunov et al., 2021). Использовали автоклавы из нержавеющей стали конструкции Института кристаллографии АН объемом ~200 см³ (рис. 1). Автоклавы оснащали пассивированными титановыми (ВТ-8) реакционными контейнерами (вкладышами) объемом ~50 см³ с расположенной в верхней части титановой ловушкой для флюида. В первые 4 сут. опыта поддерживали изотермический режим для гомогенизации системы, в последующие 20 сут. создавали температурный перепад 15°C по внешней стенке автоклава, который в данной конфигурации эксперимента соответствует реальному градиенту *T* во вкладыше ~0.1 град/см.

Опыты заканчивали закалкой сосудов в холодной проточной воде со скоростью ~5 град/с. После вскрытия вкладышей отбирали раствор из ловушки (рН растворов составил 8.3–8.4) и промывали ее царской водкой. Затем объединяли раствор с промывными водами и анализировали полученные растворы методами атомно-абсорбционной спектроскопии (Fe) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (*Ln*). К недостаткам метода следует отнести то обстоятельство, что захват флюида в ловушку не контролируется и в определенной мере имеет характер случайного события. Это иногда приводит к дефициту захваченного в ловушку раствора и необходимости повторения опыта.

При синтезе магнетита (опыты 1 и 2) в качестве минерализатора применяли 10%-ный раствор хлорида аммония, в шихте присутствовали все лантаноиды, кроме прометия. В опыте 1 к 5 г Fe₂O₃ + FeO в мол. отношении 0.8 добавлено по 0.88% массы шихты каждого *Ln* в форме оксида III (IV для Ce). В опыте 2 к 5 г Fe₂O₃ + FeO в мол. отношении 0.5 добавлено по 1.56% массы шихты каждого *Ln* в той же форме.

При синтезе гематита (опыты 3 и 4) в опыте 3 использовали 5%-ный раствор NH₄Cl, в шихте к 5 г Fe₂O₃ добавлено по 0.88% массы шихты каждого *Ln* в форме оксида III (IV для Ce). В опыте 4 использовали 10%-ный раствор NH₄Cl, в шихте к 5 г Fe₂O₃ добавлено по 1.56% массы шихты каждого *Ln* в той же форме.

Квалификация реагентов – Fe₂O₃, FeO – ч. д. а., NH₄Cl – х. ч. Оксиды лантаноидов III и CeO₂ по-

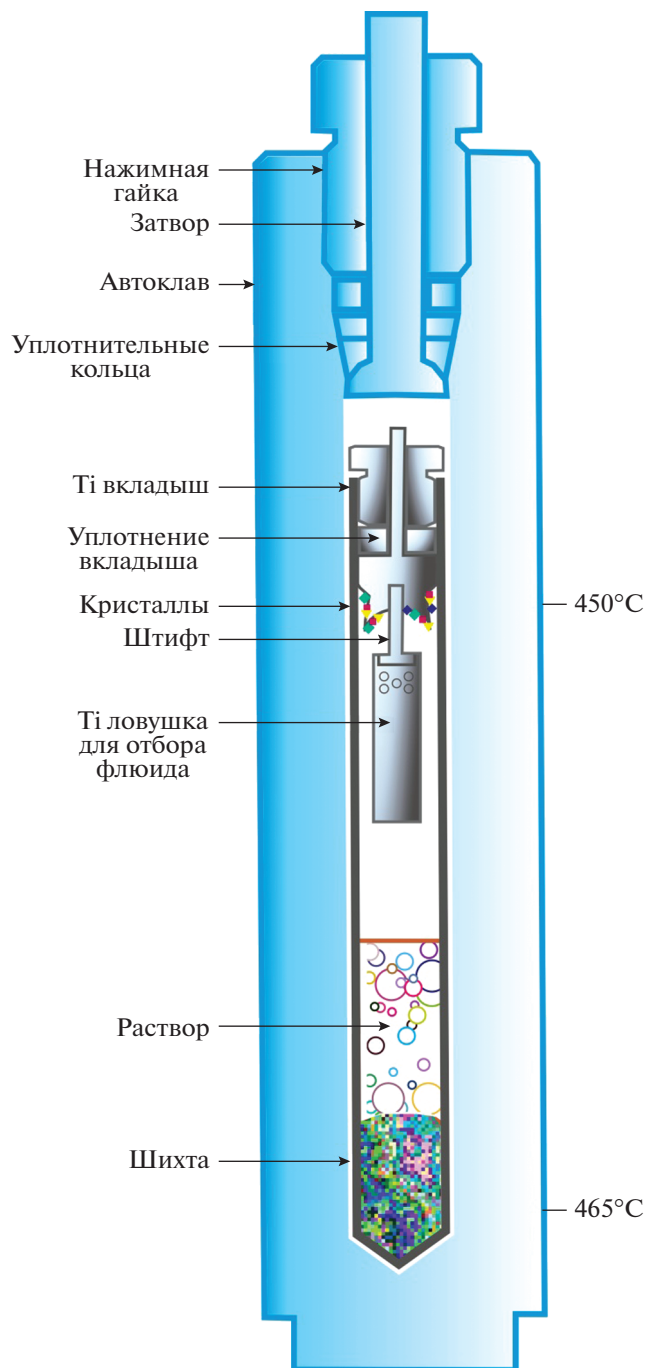


Рис. 1. Схема термоградиентного гидротермального синтеза.

лучены от разных производителей, содержания основного компонента – от 99.0 до 99.93%.

Содержания *Ln* в растворах определяли методом ИСП-МС на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT-2 (Finnigan MAT, Германия) в ИГХ СО РАН. Операционные условия: мощность генератора 1200 Вт, отраженная мощность <4 Вт, расходы газовых потоков (аргон) – 0.8–0.95, 16 и 0.9–1.2 л/мин для транспортиру-

Таблица 1. Пределы обнаружения элементов в растворах (ИСП-МС) и в кристаллах (ЛА-ИСП-МС)

| Элемент | В растворе, мкг/г | В кристалле, мкг/г |
|---------|-------------------|--------------------|
| La | 0.7 | 1.3 |
| Ce | 0.4 | 3.5 |
| Pr | 0.1 | 0.2 |
| Nd | 0.4 | 0.7 |
| Sm | 0.1 | 1.0 |
| Eu | 1.4 | 0.4 |
| Gd | 0.3 | 1.2 |
| Tb | 0.04 | 0.2 |
| Dy | 0.2 | 0.7 |
| Ho | 0.03 | 0.3 |
| Er | 0.1 | 0.4 |
| Tm | 0.02 | Не опр. |
| Yb | 0.08 | 0.2 |
| Lu | 0.02 | 0.2 |

шего, плазмообразующего и вспомогательного потоков соответственно, скорость подачи раствора 0.9 мл/мин, распылитель Meinhard концентрический, распылительная камера кварцевая с охлаждением до 3°C, время подвода образца 60 с, регистрации спектра 100–120 с, промывки (3% HNO₃) 120–240 с, чувствительность 10⁶ имп/с на 1 нг/мл In, внутренний стандарт Rh (2 нг/мл). Применяли внешнюю градуировку по раствору Tuning Solution с концентрацией 1 ppb определяемых элементов. Для расчета концентраций использовали сертифицированные растворы CLMS-1-4 фирмы SPEX (США) с концентрациями элементов 0.1, 1.0 и 5.0 нг/мл и контролем дрейфа сигнала по внутреннему стандарту ¹⁰³Rh. Матричный эффект нивелировался путем разбавления растворов анализируемых проб. Пределы обнаружения оценивали по 3σ критерию (табл. 1). Для контроля правильности результатов использовали стандартные мульти-элементные растворы (MERCK, Германия; NIST, США).

Содержания Ln в кристаллах магнетита и гематита определены методом ЛА-ИСП-МС на приборе Agilent 7500ce (Agilent Tech., США) с платформой лазерной абляции New Wave Research UP-213 в ЛИИ СО РАН. Параметры эксперимента: мощность плазмы 1500 Вт, поток несущего газа 1.5 л/мин, мощность лазера 80%, частота 10 Гц, диаметр пучка 55 мкм, время прожига 15 с. Метод сканирования – 3 точки на массу, время сканирования одной точки 0.1 с.

Расчет содержаний Ln основывался на стандарте NIST 612, который признан подходящим для получения надежных результатов при измерении концентраций микроэлементов в магнетите

на уровне мкг/г и ниже (Nadoll et al., 2014; Smagunov et al., 2021). Расчетные значения пределов обнаружения представлены в табл. 1, стандартные отклонения – в табл. 2 и 3.

При обработке результатов ЛА-ИСП-МС анализа в отдельных точках на гранях кристаллов применяли метод, позволяющий выделить равномерно распределенную составляющую содержания примеси Ln, формально отвечающую структурной форме нахождения микроэлемента (Таусон, Лустенберг, 2008). Для Tm не было получено устойчивых результатов при таком подходе, и данные по нему ограничиваются содержаниями в растворах.

Образовавшиеся совместно с магнетитом и гематитом собственные фазы Ln изучали методами сканирующей электронной микроскопии с системой энергодисперсионного микроанализа AztecLive Advanced Ultim Max 40 с беззотным детектором (Oxford Instruments Analytical Ltd., Англия) (СЭМ-ЭДС) и рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (РСМА) на приборах MIRA 3 LMH (TESCAN, Чехия) и Superprobe JXA 8200 (JEOL Ltd., Япония) Центра коллективного пользования “Изотопно-геохимических исследований” ИГХ СО РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате экспериментов в зоне роста получены кристаллы магнетита (гематита), в основном, октаэдрического (Mt) и ромбоэдрического (Hem) габитуса размером до 1 мм (рис. 2) в ассоциации с собственными фазами лантаноидов, представленными светло-желтыми пластинчатыми и темно-красными игольчатыми кристаллами (рис. 3).

Результаты анализа растворов (закалочных из вкладыша и отобранных в ловушку) показаны на рис. 4.

Содержания Ln по данным ЛА-ИСП-МС и рассчитанные по ним коэффициенты распределения и сокристаллизации Ln представлены в табл. 2 и 3 и на рис. 5.

Данные рис. 4 показывают, что лантаноиды практически не удерживаются в растворе при его охлаждении в процессе закалки. При охлаждении системы с гематитом ($\lg f_{O_2} > -21.6$ бар при 450°C) в растворе остается ~1.3–7.5% Ln (кроме Ce и Eu, сохраняющих высокотемпературные содержания на 17 и 33% соответственно). В системе с магнетитом, при более низкой f_{O_2} , в закалочном растворе остается несколько больше Ln (3.3–18% для большинства элементов), при этом Ce сохраняется на 33%, а Eu – полностью. Это говорит о более высокой устойчивости комплексов Ce и Eu в растворе по сравнению с другими лантаноидами. Вместе с тем, отсутствие для Eu повышения коэффициен-

Таблица 2. Содержания лантаноидов в магнетите (ЛА-ИСП-МС), коэффициенты сокристаллизации Ln/Fe и коэффициенты распределения кристалл/флюид

| Элемент | $C_{Ln} \pm \Delta^*$, мкг/г | | $D_{Ln/Fe}$ | | $D_{Ln}^{s/aq}$ | |
|---------|-------------------------------|-----------|------------------------|------------------------|-----------------|--------|
| | Опыт 1 | Опыт 2 | Опыт 1 | Опыт 2 | Опыт 1 | Опыт 2 |
| La | 3 ± 2 | 26 ± 5 | 4.1 × 10 ⁻³ | 5.2 × 10 ⁻³ | 0.9 | 1.4 |
| Ce | 2 ± 2 | 2.6 ± 0.4 | 5.7 × 10 ⁻³ | 5.6 × 10 ⁻³ | 1.3 | 1.6 |
| Pr | 12 ± 12 | 23 ± 5 | 1.1 × 10 ⁻² | 4.8 × 10 ⁻³ | 2.5 | 1.4 |
| Nd | 13 ± 13 | 20 ± 5 | 1.0 × 10 ⁻² | 4.8 × 10 ⁻³ | 2.3 | 1.3 |
| Sm | 6 ± 5 | 19 ± 5 | 6.0 × 10 ⁻³ | 5.2 × 10 ⁻³ | 1.4 | 1.5 |
| Eu | 5 ± 5 | 8 ± 2 | 2.2 × 10 ⁻³ | 1.5 × 10 ⁻³ | 0.5 | 0.4 |
| Gd | 10 ± 7 | 26 ± 7 | 7.9 × 10 ⁻³ | 8.4 × 10 ⁻³ | 1.8 | 2.4 |
| Tb | 12 ± 9 | 34 ± 9 | 1.0 × 10 ⁻² | 1.6 × 10 ⁻² | 2.2 | 4.4 |
| Dy | 16 ± 16 | 43 ± 10 | 1.4 × 10 ⁻² | 2.9 × 10 ⁻² | 3.2 | 3.9 |
| Er | 24 ± 24 | 52 ± 11 | 4.4 × 10 ⁻² | 7.3 × 10 ⁻² | 9.9 | 22.1 |
| Tm | Не определяли | | | | | |
| Yb | 36 ± 32 | 50 ± 10 | 0.116 | 0.126 | 26.3 | 35.5 |
| Lu | 52 ± 48 | 58 ± 11 | 0.202 | 0.182 | 45.6 | 50.9 |

* Погрешность рассчитана для уровня значимости 0.90 при числе точек $n < 10$ и 0.95 при $n \geq 10$. Число точек для отдельных элементов в финальных выборках от 6 до 11 (оп. 1) и от 11 до 13 (оп. 2).

Таблица 3. Содержания лантаноидов в гематите (ЛА-ИСП-МС), коэффициенты сокристаллизации Ln/Fe и коэффициенты распределения кристалл/флюид

| Элемент | $C_{Ln} \pm \Delta^*$, мкг/г | | $D_{Ln/Fe}$ | | $D_{Ln}^{s/aq}$ | |
|---------|-------------------------------|-----------|------------------------|------------------------|-----------------|--------|
| | Опыт 3 | Опыт 4 | Опыт 3 | Опыт 4 | Опыт 3 | Опыт 4 |
| La | 9 ± 6 | 28 ± 16 | 1.9 × 10 ⁻³ | 3.5 × 10 ⁻³ | 0.3 | 0.4 |
| Ce | 0.5 ± 0.2 | 4 ± 3 | 1.6 × 10 ⁻³ | 7.4 × 10 ⁻² | 0.2 | 8.5 |
| Pr | 10 ± 6 | 32 ± 18 | 1.1 × 10 ⁻³ | 8.5 × 10 ⁻³ | 0.2 | 1.0 |
| Nd | 10 ± 6 | 30 ± 15 | 1.6 × 10 ⁻³ | 1.0 × 10 ⁻² | 0.2 | 1.2 |
| Sm | 10 ± 5 | 23 ± 10 | 3.0 × 10 ⁻³ | 1.3 × 10 ⁻² | 0.4 | 1.4 |
| Eu | 10 ± 4 | 21 ± 10 | 1.1 × 10 ⁻³ | 5.1 × 10 ⁻³ | 0.2 | 0.6 |
| Gd | 15 ± 4 | 25 ± 10 | 4.2 × 10 ⁻³ | 1.5 × 10 ⁻² | 0.6 | 1.7 |
| Tb | 31 ± 10 | 35 ± 13 | 1.5 × 10 ⁻² | 3.6 × 10 ⁻² | 2.1 | 4.2 |
| Dy | 52 ± 14 | 50 ± 16 | 3.1 × 10 ⁻² | 7.0 × 10 ⁻² | 4.2 | 8.1 |
| Er | 112 ± 23 | 91 ± 30 | 0.119 | 0.254 | 16 | 29 |
| Tm | Не определяли | | | | | |
| Yb | 328 ± 53 | 229 ± 46 | 0.609 | 0.94 | 84 | 107 |
| Lu | 571 ± 68 | 466 ± 155 | 1.322 | 2.192 | 182 | 250 |

* Погрешность рассчитана для уровня значимости 0.95. Число точек для отдельных элементов в финальных выборках от 9 до 13 (оп. 3) и от 12 до 14 (оп. 4).

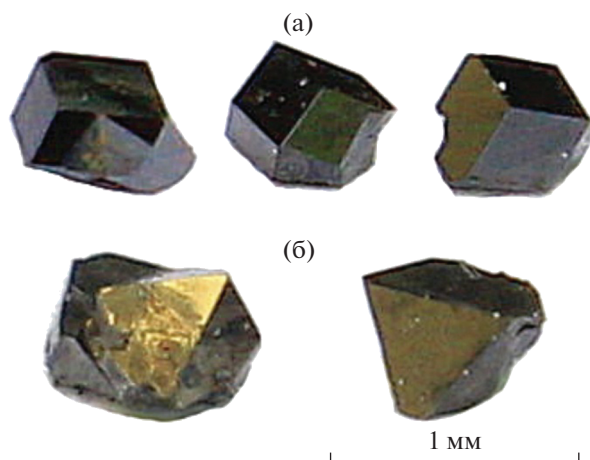


Рис. 2. Синтезированные кристаллы гематита (а) и магнетита (б) – основные габитусные формы.

та сокристаллизации и даже очевидный его минимум (рис. 5а) не поддерживает предположения о его сильной закомплексованности в растворе. По данным (Migdisov et al., 2009), при 150–250°C хлоридные комплексы Eu не имеют каких-либо аномалий в плане констант устойчивости относительно соседних Ln. В ряду лантаноидов эти кон-

станты снижаются только для тяжелых Ln – Tm, Yb и Lu. Однако, судя по образованию оксихлорида и оксигидроксида Ln (см. ниже), в наших опытах в переносе участвуют не чисто хлоридные комплексы $LnCl^{2+}$ и $LnCl_2^+$, а гидроксихлоридный $Ln(OH)Cl^+$. Таким образом, европиевый минимум во флюидно-минеральных системах может быть связан не только с отсутствием минералов-концентраторов Eu, но и с его более низким коэффициентом сокристаллизации по сравнению с другими лантаноидами (по крайней мере, для магнетита и гематита).

Максимум $D_{Ce/Fe}$ в гематите в оп.4 может объясняться более окислительной обстановкой при увеличении добавки оксидов Ln в шихту. В этом случае возможно появление значительного количества Ce^{4+} , более сильно закомплексованного в растворе по сравнению с Ce^{3+} , что подтверждается обнаружением с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии обеих форм на поверхности гематита в подобных условиях (Tauson et al., 2018). Следует, впрочем, иметь в виду, что содержание Ce в гематите в оп.4 близко к пределу обнаружения (табл. 1), а в остальных случаях даже ниже его.



Рис. 3. Собственные фазы Ln в поле кристаллизации гематита (оп. 4). Пластинчатые кристаллы – водный оксихлорид преимущественно легких и средних Ln, игловидные – оксигидроксид Fe и средних-тяжелых Ln, изометричные кристаллы ромбической формы – гематит.

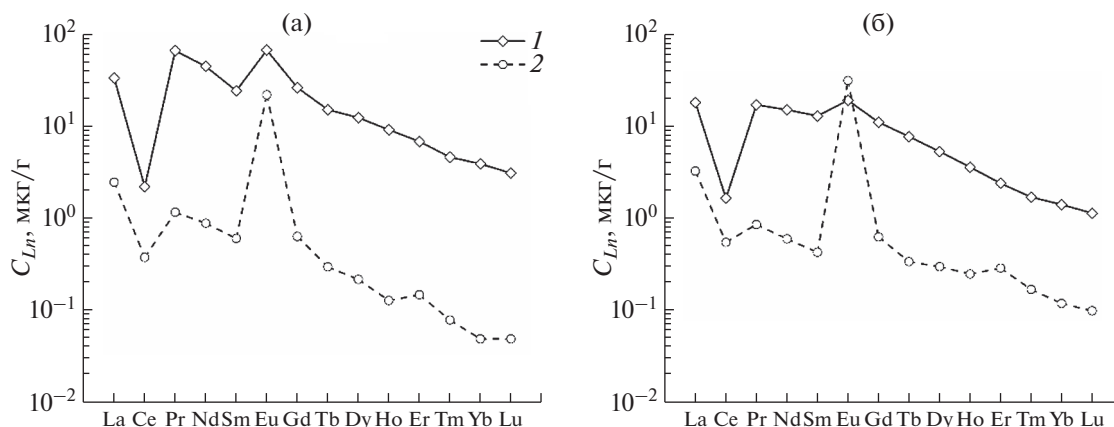


Рис. 4. Содержания Ln во флюиде из ловушки (1) и в закаленном растворе из вкладыша (2) в опытах по синтезу гематита (а, оп. 3) и магнетита (б, оп. 2).

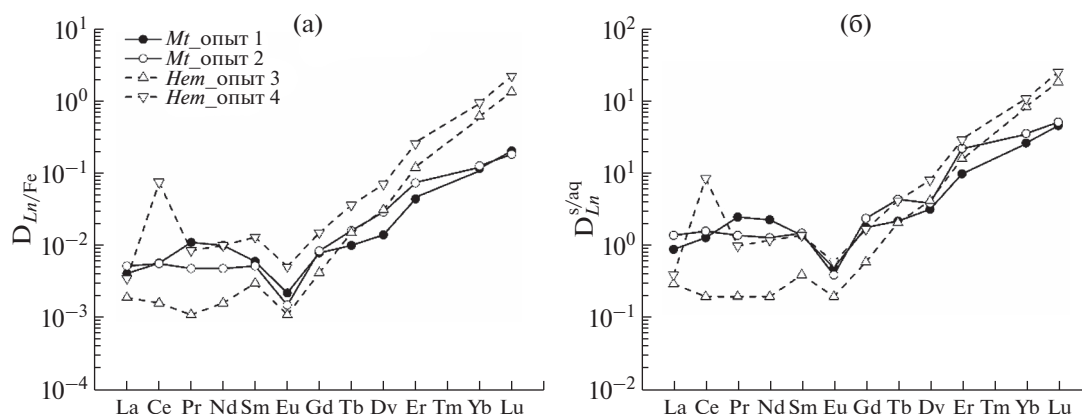


Рис. 5. Результаты экспериментов по распределению Ln между магнетитом (Mt), гематитом (Hem) и гидротермальным раствором при 450 °С и давлении 1 кбар. а – коэффициент сокристаллизации Ln/Fe, б – коэффициент распределения Ln кристалл-раствор.

За исключением Eu, лантаноиды обнаруживают совместимость в магнетите, причем Er, Yb и Lu характеризуются относительно высокой степенью когерентности (табл. 2). Данные опытов с гематитом несколько расходятся, но тенденция роста коэффициентов с увеличением атомного номера Ln сохраняется и даже усиливается по сравнению с магнетитом (табл. 3). Тяжелые лантаноиды, начиная с Tb, определенно совместимы в гематите. Отнесение элемента к разряду совместимых (когерентных) и несовместимых (некогерентных) основывается на значении его коэффициента распределения между твердой фазой и раствором: $D^{s/aq} > 1$ и $D^{s/aq} < 1$, соответственно.

В настоящее время трудно сказать, насколько полученные оценки соответствуют структурной примеси Ln в минералах. Хотя для ЛА-ИСП-МС анализа выбирали ровные, чистые грани, их ограниченная площадь из-за малого размера кристал-

лов могла приводить к частичному захвату поверхностной составляющей примеси, более обильной, чем структурная форма (Smaginov et al., 2021). Это отчасти подтверждает высокая дисперсия данных в оп.1 (табл. 2), где кристаллы магнетита были более мелкими и число точек анализа, очевидно, было недостаточным. Данные РСМА и СЭМ не показывают присутствия собственных фаз РЗЭ в кристаллах магнетита и гематита. При обработке данных ЛА-ИСП-МС были предприняты меры для выделения именно структурной составляющей примеси РЗЭ по методике, предложенной ранее (Таусон, Лустенберг, 2008). К сожалению, по причине недостаточного числа и малого размера кристаллов, не удалось применить вариант методики, позволяющий полностью исключить поверхностную составляющую содержания примеси РЗЭ. С этим связана квалификация полученных данных как максимальных оценок “ис-

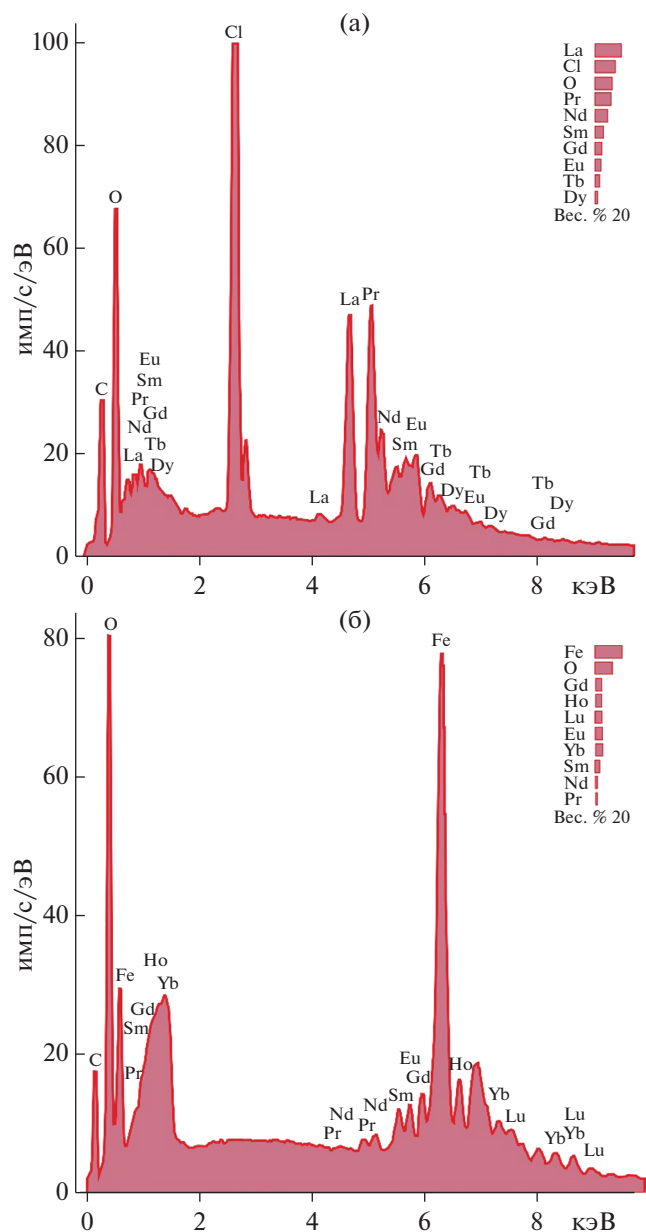


Рис. 6. Энергодисперсионный рентгеновский спектр (EDX) пластинчатых (а) и игольчатых (б) кристаллов, ассоциирующих с магнетитом и гематитом (рис. 2).

тинных” коэффициентов распределения и сокристаллизации для структурных примесей *Ln*. Тем не менее, использование полученных данных для определения соотношения *Ln* в гидротермальных растворах в любом случае более оправдано, чем применение для этой цели низкотемпературных адсорбционных констант распределения K_d (например, Alibert, 2016). В случае гематита в растворе NaCl, K_d для легких и средних *Ln* превышают полученные нами значения коэффициентов распределения более чем на 3 порядка, тогда как для тяжелых *Ln* (Yb, Lu) они оказы-

ваются вполне сопоставимыми с данными табл. 3 (Tao et al., 2004). Стоит напомнить, что поведение РЗЭ при повышенных температурах отличается от теоретических предсказаний, в частности, правил Пирсона (Williams-Jones et al., 2012). Кроме того, расхождение может объясняться разными механизмами поглощения примеси в нормальных и близких к ним условиях (адсорбция) и в гидротермальных термоградиентных системах, когда происходит рост кристалла посредством поверхностной неавтономной фазы (Таусон и др., 2019).

Следует особо отметить четкую тенденцию повышения коэффициентов сокристаллизации для тяжелых *Ln*, начиная с Gd-Tb (рис. 5). В какой-то мере причиной этого может быть снижение растворимости их оксидов (шпинелей) соответствующей стехиометрии и структурного типа относительно растворимости железистых минералов (Чернышев, 1980). Действительно, экспериментальные результаты показывают, что повышение $D_{Ln/Fe}$ для тяжелых *Ln* сопровождается снижением их содержания относительно Fe во флюиде и (в меньшей степени) – увеличением содержаний в кристаллах магнетита и гематита. Последнее можно объяснить эффектом лантаноидного сжатия: например, замещение Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии в магнетите на Ln^{3+} в октаэдрической позиции регламентировано относительно несоответствием эффективных ионных радиусов 37% для La и более низким значением (24%) для Lu.

Обнаруженный эффект может оказаться важным в геохимическом плане. Считается, что легкие РЗЭ обладают более высокой геохимической подвижностью и преимущественно распространяются на большие расстояния от магматического источника по сравнению с тяжелыми (Williams-Jones et al., 2012). Это могло бы помочь выявить первичные источники рудных элементов. Однако если разгрузка флюида будет происходить с образованием минералов оксидов Fe, их последующий анализ покажет обогащение тяжелыми РЗЭ относительно легких независимо от расстояния до магматического тела, исключительно по причине более высоких $D_{Ln/Fe}$ для тяжелых лантаноидов. Поэтому применение данного типохимического признака (соотношения тяжелых и легких *Ln*) для выявления источника РЗЭ требует знания форм нахождения элементов и коэффициентов их сокристаллизации в минералах – потенциальных их носителях. В этом плане определенную помощь могли бы оказать наблюдения собственных минералов лантаноидов в рудопрооявлениях.

В наших экспериментах, как в поле магнетита, так и гематита, получены собственные фазы *Ln*, кристаллизовавшиеся одновременно (наблюдаются взаимопрорастания, рис. 3), но имеющие контрастные составы. Эти фазы не имеют анало-

гов среди известных гидротермальных минералов РЗЭ, перечисленных в обзоре (Migdisov et al., 2016). Их исследование в настоящее время еще не закончено, однако, по предварительным данным, желтые прозрачные кристаллы представляют собой водный оксихлорид Ln , который может быть представлен формулой $LnClO \cdot H_2O$, где Ln – преимущественно легкие и средние лантаноиды (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd и Tb) (рис. 6а). Красные игольчатые кристаллы представлены оксигидроксидом Fe и Ln и напротив, обогащены тяжелыми Ln . Их идеализированная формула $(Fe_{2/3}Ln_{1/3})OОН$, где Ln представлены тяжелыми и средними лантаноидами (Lu, Yb, Ho, Tb, Gd, Eu, Sm, Nd) (рис. 6б).

Данный пример показывает, каким образом может происходить совмещение легких и тяжелых РЗЭ в пространстве единой гидротермальной системы – за счет совместной кристаллизации фаз, избирательно принимающих в свой состав легкие и тяжелые лантаноиды.

В плане продолжения экспериментальных исследований распределения Ln понятно, что увеличить перенос Fe в пользу его оксидов, с целью получения более крупных кристаллов, можно, исключив конкурирующую Fe-содержащую фазу путем перехода к более “кислым” составам гидротермального раствора.

ВЫВОДЫ

1. В гидротермальных условиях при 450°C и 1 кбар определены коэффициенты распределения и сокристаллизации Ln в магнетите и гематите, которые интерпретированы как максимальные оценки “истинных” коэффициентов для структурной примеси.

2. Большинство лантаноидов не удерживается в растворе при его охлаждении в процессе закалки, поэтому эксперимент по синтезу кристаллов оксидов железа должен сопровождаться отбором пробы высокотемпературного флюида.

3. Лантаноиды (кроме Eu) совместимы в гидротермальном магнетите, причем Er, Yb и Lu характеризуются относительно высокой степенью когерентности. Тяжелые Ln , начиная с Tb, являются когерентными элементами в гематите.

4. Тенденция повышения коэффициентов сокристаллизации и распределения для тяжелых Ln , начиная с Gd-Tb, характерна для обоих оксидов Fe. Этот пример показывает, что применение такого типохимического признака как соотношение тяжелых и легких Ln для выявления источника РЗЭ требует знания их форм нахождения и коэффициентов сокристаллизации в минералах – потенциальных носителях РЗЭ.

5. Полученные в ассоциациях с магнетитом и гематитом собственные фазы Ln демонстрируют пример совмещения легких и тяжелых РЗЭ в про-

странстве единой гидротермальной системы за счет совместной кристаллизации фаз, избирательно принимающих в свой состав легкие и тяжелые элементы.

6. Перенос Fe в пользу его оксидов с целью получения более крупных кристаллов, легированных Ln , по-видимому, требует повышения кислотности гидротермального раствора – минерализатора.

Авторы глубоко признательны Н.Н. Пахомовой и Т.М. Пастушковой за участие в аналитической части работы. Благодарим научного редактора А.Ю. Бычкова, а также В.А. Алексева и анонимного рецензента за ценные замечания и интерес к работе.

Работа выполнена согласно государственному заданию ИГХ СО РАН, проект № 0284-2021-0002. Использовались оборудование ЦКП “Изотопно-геохимических исследований” ИГХ СО РАН и “Ультрамикроанализ” ЛИИ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кулик Н.А., Мельгунов С.В. (1992) Об эволюции минералообразования в комплексных гематит-флюорит-бастнезитовых проявлениях юга Тувы. *Геология и геофизика*, (2) (374), 93-103.
- Таусон В.Л., Липко С.В., Арсентьев К.Ю., Смагунов Н.В. (2019) Рост кристалла посредством неавтономной фазы: следствия для распределения элементов в рудных системах. *Кристаллография*. **64**(3), 465-476.
- Таусон В.Л., Лустенберг Э.Е. (2008) Количественное определение форм нахождения золота в минералах методом анализа статистических выборок аналитических данных. *Геохимия*. (4), 459-464.
- Tauson V.L., Lustenberg E.E. (2008) Quantitative determination of modes of gold occurrence in minerals by the statistical analysis of analytical data samplings. *Geochem. Int.* **46**(4), 423-428.
- Чернышев Л.В. (1980) К теории гидротермальных равновесий минералов переменного состава. *Геохимия*. (6), 787-797.
- Alibert C. (2016) Rare earth elements in Hamersley BIF minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **184**, 311-328.
- Chen F., Liu F., Wang L., Wang J. (2022) Comparison of the preparation process of rare earth oxides from the water leaching solution of waste Nd-Fe-B magnets' sulfate roasting products. *Processes*. **10**, art. 2310.
- Harlov D.E., Meighan C.J., Kerr I.D., Samson I.M. (2016) Mineralogy, chemistry, and fluid-aided evolution of the Pea Ridge Fe oxide-(Y plus REE) deposit, Southeast Missouri, USA. *Econ. Geol.* **111**(8), 1963-1984.
- Huang X.-W., Zhou M.-F., Qui Y.-Z., Qi L. (2015) In-situ LA-ICP-MS trace elemental analyses of magnetite: The Bayan Obo Fe-REE-Nb deposit, North China. *Ore Geol. Rev.* **65**, 884-899.
- Migdisov A.A., Williams-Jones A.E., Wagner T. (2009) An experimental study of the solubility and speciation of the Rare Earth Elements (III) in fluoride- and chloride-bearing

- ing aqueous solutions at temperatures up to 300°C. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **73**, 7087-7109.
- Migdisov A., Williams-Jones A.E., Brugger J., Caporuscio F.A. (2016) Hydrothermal transport, deposition, and fractionation of the REE: Experimental data and thermodynamic calculations. *Chem. Geol.* **439**, 13-42.
- Nadoll P., Angerer T., Mauk J.L., French D., Walshe J. (2014) The chemistry of hydrothermal magnetite: A review. *Ore Geol. Rev.* **61**, 1-32.
- Smagunov N., Tauson V., Lipko S., Babkin D., Pastushkova T., Belozerova O., Bryansky N. (2021) Partitioning and surficial segregation of trace elements in iron oxides in hydrothermal fluid systems. *Minerals.* **11**, art. 57.
- Tallarico F.H.B., Figueiredo B.R., Groves D.I., Kositsin N., McNaughton N.J., Fletcher I.R., Rego J.L. (2005) Geology and SHRIMP U-Pb geochronology of the Igarape Bahia deposit, Carajas Copper-Gold belt, Brazil: An Archean (2.57 Ga) example of iron-oxide Cu-Au-(U-REE) mineralization. *Econ. Geol.* **100**(1), 7-28.
- Tao Z., Wang X., Guo Z., Chu T. (2004) Is there a tetrad effect in the adsorption of lanthanides (III) at solid-water interfaces? *Colloids and Surfaces A: Phys. Eng. Aspects.* **251**, 19-25.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.08.078>
- Tauson V.L., Lipko S.V., Smagunov N.V., Kravtsova R.G. (2018) Trace element partitioning dualism under mineral-fluid interaction: Origin and geochemical significance. *Minerals.* **8**, art. 282.
- Williams-Jones A.E., Migdisov A.A., Samson I.M. (2012) Hydrothermal mobilization of the rare earth elements – a tale of “Ceria” and “Yttria”. *Elements.* **8**, 355-360.
- Zamanian H., Radmard K. (2016) Geochemistry of rare earth elements in the Baba Ali magnetite skarn deposit, western Iran – a key to determine conditions of mineralization. *Geologos.* **22**(1), 33-47.