

УДК 550.89

НЕСМЕСИМОСТЬ ЖИДКИХ ФАЗ В СИСТЕМАХ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}-\text{SiO}_2-\text{NaF}-\text{FeO}$ И $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}-\text{SiO}_2-\text{NaF}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ В ГЕНЕЗИСЕ АПАТИТОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

© 2002 г. Л. М. Делицын, Л. В. Делицына

Представлено академиком А.А. Маракушевым 12.04.2002 г.

Поступило 12.04.2002 г.

Несмотря на то что железо и фосфор сопутствуют друг другу на крупных месторождениях апатитовых руд, это не всегда сопровождается образованием промышленных скоплений минералов железа. Например, на апатито-нефелиновых месторождениях Хибин в комплексе рудоносных ийолит-уртитов содержание железа значительно превышает содержание фосфора, однако прослои титаномагнетита не представляют самостоятельного практического значения.

Известно, что поведение железа в расплавах в большой степени зависит от парциального давления кислорода и, соответственно, Fe может входить в координационную сферу как катионных, так и анионных ионных группировок. При этом, если Fe^{2+} , находящийся в шестерной координации, т.е. FeO_6 , может замещать высокотемпературные группы CaO_6 и MgO_6 , то Fe^{3+} , присутствующий в четверной координации $[\text{FeO}_4]$, может входить в структуру $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров (например, по схеме $[\text{FeO}_4]\text{Na}[\text{SiO}_4]$) и существенно изменять свойства расплавов.

Для выяснения роли FeO и Fe_2O_3 при ликвации расплавов, моделирующих особенности генезиса апатито-нефелиновых месторождений Хибинского массива, проведено экспериментальное исследование в системах $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}-\text{SiO}_2-\text{NaF}-\text{FeO}$ и $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}-\text{SiO}_2-\text{NaF}-\text{Fe}_2\text{O}_3$. Шихта готовилась из синтетического фтор-апатита (Ap) и реактивов марки ч.д.а.

Экспериментальные исследования в системе $\text{Ap}-\text{SiO}_2-\text{NaF}-\text{FeO}$ осуществлялись закалочным методом в железных герметичных тиглях без доступа кислорода, в атмосфере Ar, осушенного и очищенного от примеси O_2 .

Исследования в системе $\text{Ap}-\text{SiO}_2-\text{NaF}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ проводились в платиновых и корундизовых тиг-

лях в атмосфере воздуха, т.е. при полном доступе кислорода в систему. Результаты в данных системах получены при температуре 1000 и 1100°C; при более высоких температурах расплавы становятся очень агрессивными и реагируют с материалом тиглей.

Установлено, что в обеих системах образуются две несмешивающиеся жидкие фазы (расплавы): силикатная и фосфатно-фторидная. Причем FeO и Fe_2O_3 оказывают различное влияние на процесс образования двух несмешивающихся расплавов (табл. 1, рис. 1).

На рис. 1а показано влияние содержания FeO на положение поля ликвации в системе $\text{Ap}-\text{SiO}_2-\text{NaF}-\text{FeO}$. На изотерме 1100°C при содержании FeO 1.6 мас. % область ликвации на ~6% меньше, чем в системе $\text{Ap}-\text{SiO}_2-\text{NaF}$, т.е. в отсутствие железа. По сравнению же с площадью поля ликвации в системе $\text{Ap}-\text{SiO}_2-\text{NaF}$ на изотерме 1000°C она в ~2 раза больше. Увеличение содержания FeO до 4.1, 8.2 и 16.4% не приводит к расширению поля двух несмешивающихся расплавов. Причем со стороны апатитового угла системы поле ликвации сокращается, а со стороны SiO немного увеличивается. В данном случае роль железа заключается в его растворении только в силикатной жидкой фазе и тем самым небольшим увеличении плавкости кремнеземных компонентов системы. На фосфатно-фторидную фазу FeO такого влияния не оказывает.

В системе $\text{Ap}-\text{SiO}_2-\text{NaF}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (см. рис. 1б) на изотерме 1000°C уже при содержании Fe_2O_3 2% поле ликвации расплавов по сравнению с системой $\text{Ap}-\text{SiO}_2-\text{NaF}$, т.е. при отсутствии железа, увеличилось почти в 2 раза и расширилось как в апатитовый, так и в кремнеземный угол системы. С увеличением содержания Fe_2O_3 до 9.4 и 20% площадь поля ликвации также значительно увеличивается. Причем здесь в равновесии с двумя жидкими фазами находится гематит, область существования которого растет вместе с увеличением содержания Fe_2O_3 в системе. Повышение

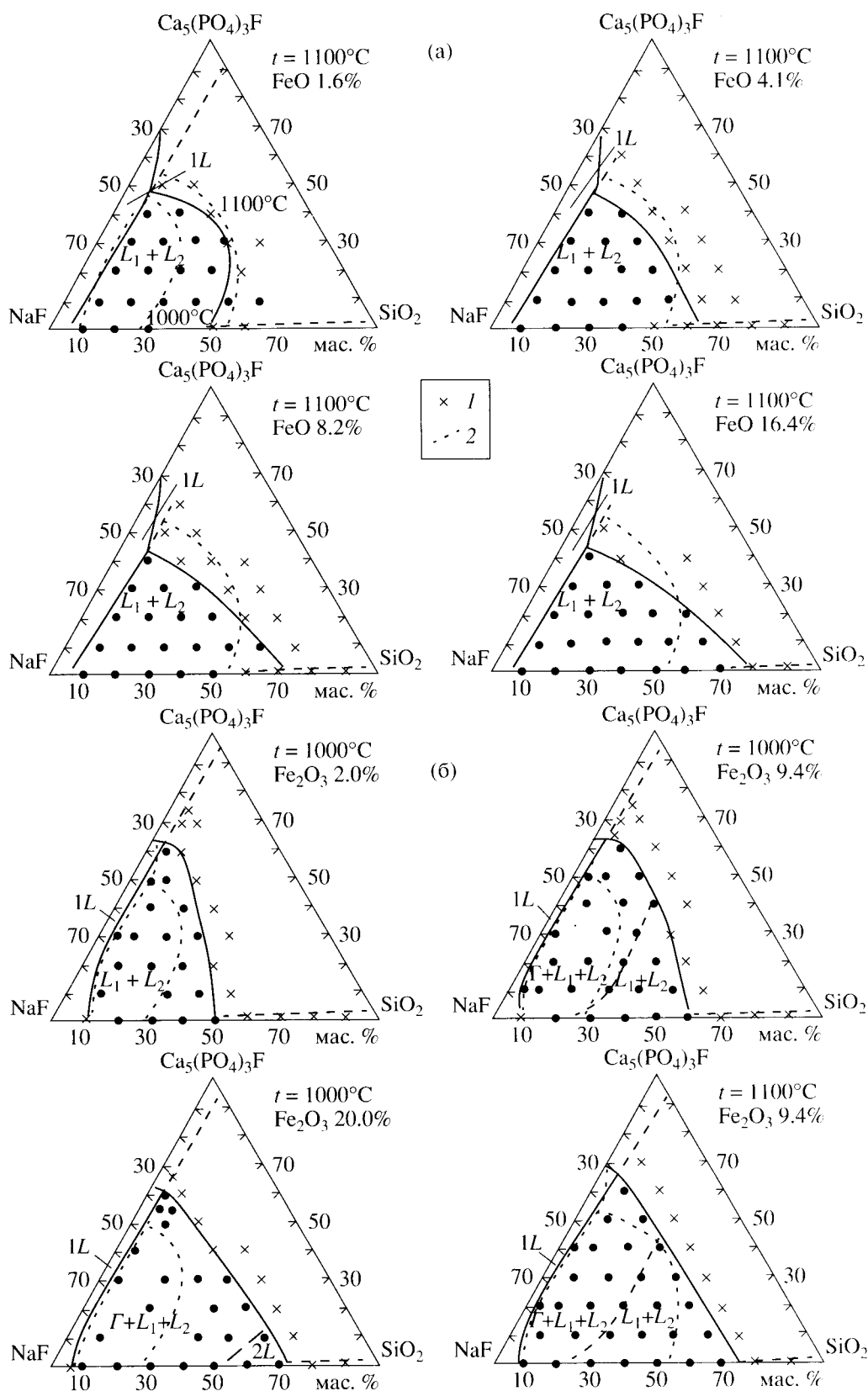


Рис. 1. Системы $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ - SiO_2 - NaF - FeO (а) и $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ - SiO_2 - NaF - Fe_2O_3 (б). $1L$ – область гомогенного расплава; L_1+L_2 – область существования двух несмешивающихся расплавов; $\Gamma+2L$ – область существования гематита и двух несмешивающихся расплавов; l – область неполного плавления (смесь кристаллических и двух жидких фаз); 2 – границы поля двух несмешивающихся расплавов в отсутствие железа.

Таблица 1. Влияние содержания оксидов железа на площадь области двух несмешивающихся расплавов (% по отношению к площади сечения диаграммы)

Изотермическое сечение, °С	Система $Ap-SiO_2-NaF-FeO$				Система $Ap-SiO_2-NaF-Fe_2O_3$			
	содержание FeO (сверх 100%)				содержание Fe_2O_3 (сверх 100%)			
	0	1.6	8.2	16.4	0	2.0	9.4	20.0
1000	16.5	Нет полного плавления			16.5	30.0	38.0	41.0
1100	35.0	29.0	29.0	33.5	35.0	–	46.0	–

температуры в системе на 100°С (с 1000 до 1100°С) вызывает также увеличение площади поля ликвации при одинаковом содержании Fe_2O_3 в системе. При этом площадь поля “гематит + два расплава” не увеличивается. Отметим также, что площадь поля ликвации на изотерме 1000°С при содержании Fe_2O_3 20% почти такая же, как на изотерме 1100°С при содержании Fe_2O_3 9.4%.

Очевидно, что Fe_2O_3 , в отличие от FeO, ведет себя в расплавах по-иному и, растворяясь в силикатном расплаве, уменьшает растворимость в нем фосфатно-фторидного расплава. Причем в силикатной жидкости растворимость Fe_2O_3 выше, чем в фосфатно-фторидной. Fe_2O_3 в значительно большей степени снижает температуру плавления кремнезема, чем FeO. Тот же избыток Fe_2O_3 , который не растворился в силикатной жидкости, кристаллизуется в виде гематита. При несколько более восстановительной обстановке вместо гематита будет кристаллизоваться магнетит.

Вполне понятно, что состав магматического расплава, в процессе ликвации которого произошло формирование апатито-нефелиновых месторождений Хибин [5, 6], был гораздо сложнее. Однако имеются некоторые факторы, которые позволяют провести сопоставление природной и синтетической систем.

В породах и рудах апатито-нефелиновых месторождений железо находится как в окисной, так и в закисной формах. Отношение $Fe_2O_3 : FeO$ в них составляет 1.27–1.65, а показатель окисленности $Fe_2O_3 : (Fe_2O_3 + FeO) = 0.56–0.62$. Причем для апатито-нефелиновых руд этот показатель несколько выше, чем в сопряженных с ними массивных урритах и трахитоидных ийолит-урритах (табл. 2). Кроме того, отношение $Fe_2O_3 : SiO_2$ в рудах в ~2 раза выше, чем в массивных урритах, а отношение $FeO : SiO_2$ в ~1.7 раза.

Все породообразующие минералы апатито-нефелиновых месторождений (кроме апатита) содержат в своем составе Fe^{2+} и Fe^{3+} (табл. 3). Причем среднее содержание Fe_2O_3 в минералах в несколько раз выше, чем среднее содержание FeO. Отношение $Fe_2O_3 : (Fe_2O_3 + FeO)$ в нефелине равно 0.80–0.84; для пироксена оно составляет от

0.62 в трахитоидных ийолит-урритах до 0.85 в апатито-нефелиновых рудах; для полевого шпата и сфена оно составляет 0.8–0.9, в титаномагнетите ~0.5. Самым высоким содержанием железа среди силикатов характеризуется пироксен из апатито-нефелиновых руд, содержание Fe_2O_3 в котором в 4–6 раз выше, чем FeO. В пироксене из массивных урритов Fe_2O_3 больше Fe_2O_3 в ~3 раза, а в пироксене из трахитоидных ийолит-урритов Fe_2O_3 больше FeO в 1.6 раза. Характерно, что железистый пироксен из комплекса массивных урритов, с которыми неразрывно связаны апатитовые месторождения, содержит наибольшее количество щелочей. В титаномагнетите содержание Fe_2O_3 немного выше, чем FeO, но может быть и наоборот, когда закисного железа больше, чем окисного. Нефелин всегда содержит в своей структуре 1.5–2.5% оксидов железа.

Приведенные в табл. 3, 4 данные свидетельствуют, что главными носителями железа являются нефелин, пироксен и титаномагнетит, которые вносят 97–98% Fe в общий баланс его содержания в породах и рудах; 1–2% Fe приходится на долю полевого шпата и сфена. Роль других минералов (биотит, лампрофиллит, энigmatит и др.) в этом балансе незначительна и не превышает долей процента.

Таблица 2. Среднее содержание оксидов железа в породах и рудах апатито-нефелиновых месторождений, мас. %

Компоненты и их соотношение	Апатито-нефелиновые руды	Массивные урриты	Трахитоидные ийолит-урриты
$Fe_2O_3_{общ}$	5.66	6.40	10.98
Fe_2O_3	3.39	3.53	5.87
FeO	2.05	2.59	4.60
$Fe_2O_3 : FeO$	1.65	1.36	1.27
$Fe_2O_3 : (Fe_2O_3 + FeO)$	0.62	0.58	0.56
$Fe_2O_3 : SiO_2$	0.17	0.08	0.14
$FeO : SiO_2$	0.10	0.06	0.11

Примечание. В табл. 2–4 для расчета среднего содержания оксидов железа использованы данные, опубликованные в [7–12].

Таблица 3. Среднее содержание оксидов железа (мас. %) в породообразующих минералах пород и руд апатито-нефелиновых месторождений Хибинского массива

Компонент	Нефелин	Пироксен	Полевой шпат	Сфен	Титаномагнетит
Апатито-нефелиновые руды					
Fe ₂ O ₃	1.70	22.19	0.65	1.20	42.30
FeO	0.32	3.97	0.14	0.26	39.48
Fe ₂ O ₃ _{общ}	2.06	26.60	0.81	1.49	86.16
Fe ₂ O ₃ : FeO	5.31	5.59	4.64	4.61	1.07
$\frac{Fe_2O_3}{Fe_2O_3 + FeO}$	0.84	0.85	0.82	0.82	0.52
Массивные уртиты					
Fe ₂ O ₃	1.21	17.46	0.54	0.93	43.30
FeO	0.31	5.71	0.04	0.25	39.67
Fe ₂ O ₃ _{общ}	1.55	23.80	0.59	1.21	87.37
Fe ₂ O ₃ : FeO	3.90	3.06	13.5	3.72	1.09
$\frac{Fe_2O_3}{Fe_2O_3 + FeO}$	0.80	0.75	0.93	0.79	0.52
Трахитоидные ийолит-уртиты					
Fe ₂ O ₃	2.03	10.60	0.59	1.30	Н.д.
FeO	0.39	6.46	0.09	0.12	Н.д.
Fe ₂ O ₃ _{общ}	2.46	17.78	0.69	1.43	Н.д.
Fe ₂ O ₃ : FeO	5.21	1.64	6.56	10.80	
$\frac{Fe_2O_3}{Fe_2O_3 + FeO}$	0.84	0.62	0.87	0.92	

Таблица 4. Доля железа, вносимая породообразующими минералами в общий баланс его содержания в породах и рудах апатито-нефелиновых месторождений

Породообразующие минералы	Массивные уртиты				Трахитоидные ийолит-уртиты				Апатито-нефелиновые руды			
	X _m , мас. %	доля железа, отн. %			X _m , мас. %	доля железа, отн. %			X _m , мас. %	доля железа, отн. %		
		Fe ₂ O ₃ _{общ}	Fe ₂ O ₃	FeO		Fe ₂ O ₃ _{общ}	Fe ₂ O ₃	FeO		Fe ₂ O ₃ _{общ}	Fe ₂ O ₃	FeO
Нефелин	68.5	18.1	20.1	13.6	50.0	12.9	17.7	5.8	35.5	14.8	17.3	8.9
Пироксен	15.8	64.3	67.0	57.7	35.1	65.3	64.1	67.1	9.0	49.1	57.1	28.1
Полевой шпат	2.7	0.3	0.3	0.06	2.4	0.12	0.2	0.06	2.3	0.4	0.4	0.2
Сфен	4.4	0.9	1.0	0.7	4.0	0.6	0.9	0.1	2.9	0.9	1.0	0.6
Титаномагнетит	1.1	16.4	11.6	27.9	2.3	21.0	17.1	27.0	2.0	34.5	24.2	62.2
Апатит	5.4	–	–	–	2.5	–	–	–	46.9	–	–	–

Примечание. X_m – среднее содержание минералов.

Из приведенных в табл. 4 данных видно, что в ийолит-уртитах почти 80% Fe связано в составе породообразующих силикатных минералов и на долю собственных минералов железа (титаномагнетит) его остается всего 16–21%. Нефелин и пироксен в баланс распределения железа вносят

82–87% окисного железа, а титаномагнетит 27–28% закисного.

В апатито-нефелиновых рудах этот баланс иной: только 65% Fe связано в составе силикатов, а 35% железа приходится на долю титаномагнетита. Причем нефелин и пироксен вносят 72%

окисного железа, а титаномагнетит 62% закисного железа.

Такое распределение железа, вполне вероятно, можно объяснить тем обстоятельством, что в процессе ликвации щелочной магмы на силикатную и фосфатно-солевою жидкие фазы [5, 6] содержание кислорода, растворенного в фосфатно-солевом расплаве, было выше, чем в силикатном. Соответственно железо, находящееся в оксидной форме, усиливало ликвационные явления и способствовало более полному разделению расплавов на макрослой. Более высокое парциальное давление кислорода в фосфатном расплаве привело к тому, что содержание титаномагнетита в апатито-нефелиновых рудных телах оказалось выше, чем в сопряженных с ними уртигах, несмотря на то, что содержание железа в силикатных породах выше, чем в рудах. В то же время содержание кислорода в магме было явно недостаточным, чтобы железо целиком связалось в составе титаномагнетита или иных оксидов железа и преобладающая его часть в процессе кристаллизации расслоенной магматической системы сконцентрировалась в структуре нефелина и пироксена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фишер Р. В кн.: Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования. М.: Изд-во иностр. лит., 1954. С. 411–458.

2. Делицын Л.М., Мелентьев Б.Н., Делицына Л.В. // ДАН. 1974. Т. 214. № 1. С. 186–189.

3. Делицын Л.М., Мелентьев Б.Н., Делицына Л.В. // ДАН. 1980. Т. 252. № 3. С. 712–717.

4. Philpotts A. // Econ. Geol. 1967. V. 62. P. 303–315.

5. Делицын Л.М., Мелентьев Б.Н. // Изв. вузов. Геология и разведка. 1991. № 2. С. 115–123; 1991. № 5. С. 122–128.

6. Делицын Л.М. // Горная пром-сть. 1997. № 4. С. 48–53.

7. Арзамасцев А.А., Иванова Т.Н., Коробейников А.Н. Петрология ийолит-уртитов и закономерности размещения в них залежей апатита. Л.: Наука, 1987. 110 с.

8. Химический и минеральный состав пород центральной части Хибинского массива / Под ред. Т.Н. Ивановой. Апатиты: Кольский филиал АН СССР, 1987. 138 с.

9. Галахов А.В. Петрология Хибинского щелочного массива. Л.: Наука, 1975. 256 с.

10. Мелентьев Б.Н., Делицын Л.М., Каменев Ф.А., Минаков Ф.В. // ДАН. 1977. Т. 232. № 5. С. 1181–1184.

11. Петрология и минералогия щелочных, щелочно-ультраосновных и карбонатитовых комплексов Карело-Кольского региона / Под ред. Т.Н. Ивановой. Апатиты.: Кольский филиал АН СССР, 1985. 94 с.

12. Минералогия Хибинского массива / Под ред. Ф.В. Чухроva. М.: Наука, 1978. Т. 2. 586 с.