

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ В ЗАКРЫТЫХ ФЛЮИДНО-МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

© Г.И. Беликова,

кандидат геолого-минералогических наук,
научный сотрудник,
Институт геологии,
Уфимский научный центр РАН,
ул. К.Маркса, 16/2,
450077, г. Уфа, Российская Федерация,
эл. почта: magm@ufaras.ru

В статье рассмотрены некоторые закономерности распределения редкоземельных элементов во взаимодействующих фазах модельных флюидно-магматических систем: водно-хлоридный флюид – расплав (базальтовые закалочные стекла), водно-хлоридный флюид – расплав (природный лампроит) при высоких физико-химических параметрах РТХ: Р – давление в интервале 1–12 кбар, 1–14 кбар, Т – температура 1100 °С и 1200 °С, X – исходные концентрации каждого лантаноида в флюиде. На основе литературных данных о коэффициентах распределения REE в системах флюид – расплав рассчитаны содержания лантаноидов, их распределения зависят от величин давления в системе и имеют экстремальный характер.

Расчет значений европиевой (δEu) и иттербиевой (δYb) аномалий в каждой из взаимодействующих фаз позволил выявить закономерное изменение δEu и δYb при росте давления в системах. Вид функциональной зависимости Р – δEu , Р – δYb – параболический, т. е. может быть описан незамкнутыми кривыми 2-го порядка, вершины парабол характеризуют давления в системах, при которых европиевые и иттербиевые аномалии принимают максимальное (для расплавной фазы) и минимальное (для флюидной фазы) значения. Эти величины характеризуют вершины парабол. Особенность лампроитовой системы в том, что значения δYb во флюидной фазе (отрицательные) приближаются к нулю, тогда как в расплаве отмечается глубокий отрицательный минимум иттербия.

Выявлена также взаимосвязь между исходными концентрациями REE в флюиде и значениями δEu для лампроитовой системы при нарастании давления: более концентрированным по REE расплавам лампроитов соответствуют большие значения δEu в модельной закрытой системе для обеих (расплавной и флюидной) фаз.

Роль давления особенно важна для оценки состояния гетерогенных флюидно-магматических систем ввиду того, что этот фактор при монотонном изменении оказывает неоднозначное влияние на физико-химический состав взаимодействующих фаз.

Ключевые слова: редкоземельные элементы (REE), распределение, система флюид-расплав, коэффициент распределения, лантаноиды, распространенность, давление, европиевая аномалия, базальт, лампроит

© G.I. Belikova

SOME REGULAR FEATURES OF LANTHANOID DISTRIBUTION IN FLUID-MAGMATIC SYSTEMS

The article analyzes some regular features of the rare earth elements (REE) distribution patterns in the interacting phases of model systems. These are water-chloride-fluid/melt (basaltic quenched glass) and water-chloride-fluid/melt (natural lamproite) at high physicochemical PTX parameters, where P is the pressure in the range of 1–12 kbars and 1–14 kbars,

Institute of Geology,
Ufa Scientific Centre,
Russian Academy of Sciences,
16/2, ulitsa K. Marksa,
450077, Ufa, Russian Federation,
e-mail: magm@ufaras.ru

T is the temperature of 1100°C and 1200°C, X is the initial concentration of each lanthanoid in the fluid. Using literature data on the RRE partition coefficients in fluid/melt systems, calculations have been made regarding the lanthanoid contents (their distribution patterns depend on pressure values in the system and are of an extreme type).

Estimations of the values of Europium (δEu) and Ytterbium (δYb) anomalies in each of the interacting phases make it possible to reveal regular δEu and δYb changes at increasing pressures. The type of functional dependences $P - \delta\text{Eu}$ and $P - \delta\text{Yb}$ is parabolic and can be described by the second-order open curves. The vertices of the parabolas characterize pressures in the system, at which Europium and Ytterbium anomalies accept the maximum (for the melt phase) and minimum (for the fluid phase) values. The peculiar feature of the lamproitic phase is that the δYb values (negative) approach zero in the fluid phase, whereas there is the Yb deep negative minimum in the melt phase.

Also, a correlation has been found between REE initial concentrations in the fluid phase and δEu values for the lamproitic system at increasing pressure. More REE-concentrated lamproite melts correspond to higher δEu values in the closed model system for both melt and fluid phases.

The role of pressure is especially important in estimating the state of heterogeneous fluid-magmatic systems, since this factor exerts ambiguous effects on the physicochemical composition of the interacting phases.

Key words: rare earth elements (REE), distribution, fluid/melt system, partition coefficient, lanthanoids, abundance, pressure, Europium anomaly, basalt, lamproite

Введение. Среди микроэлементов, достаточно часто используемых в качестве геохимических индикаторов природного минералообразования, особое место занимают лантаноиды – необычная группа из 14 литофильных элементов, следующих за лантаном. Это редкоземельные элементы (Rare Earth Elements – REE). Группу REE характеризует своеобразие электронной структуры атомов: в отличие от лантана (5d-элемент), у лантаноидов начинается заполнение электронами 4f-орбитали (более глубокой), их относят к 4f-элементам. Лантан, строго говоря, не является редкоземельным элементом (по свойствам лантан ближе к своим полным аналогам – скандию (3d-элемент) и иттрию (4d-элемент). Следствием особенностей электронных конфигураций атомов REE является большое сходство их физико-химических свойств: количественно элементы различимы только при использовании

локальных высокочувствительных методов анализа.

Изучению свойств REE посвящено большое число публикаций. Обычно отмечают: количественный состав, тип дифференциации, вид так называемой европиевой аномалии (δEu). Последнее обстоятельство связано с уникальностью свойств европия: для него типично нарушение закона Оддо-Гаркинса (о степени распространенности четно-нечетных элементов), которое проявляется в превышении, либо занижении реально обнаруживаемого (аналитического) содержания от теоретического («виртуального») (Европий не единственный из лантаноидов, для которого характерно нарушение закона Оддо-Гаркинса. Аналогичное свойство проявляет иттербий (Yb) и изредка самарий (Sm). Связывают это со степенью заполненности электронами уровней 4f7 (у европия) и 4f14 (у иттербия) – лантаноиды с такой электрон-

ной структурой могут иметь валентности +2 и +3, следовательно, Yb способен проявлять иттербиевую аномалию). Знак и величина европиевой аномалии рассматриваются едва ли не главным индикаторным признаком лантаноидов. Однако использование REE в качестве индикаторов геохимических процессов в флюидно-магматических системах требует знания особенностей поведения не отдельных элементов, а всей группы лантаноидов как природной ассоциации элементов: закономерностей их дифференциации, способности к комплексообразованию, предпочтительности лигандов (учет констант устойчивости комплексов), коэффициентов распределения в гетерофазных системах в условиях повышенных P-T параметров, состава и red/ox – состояния флюида, с чем тесно связано соотношение легких (LREE) – основных и тяжелых (HREE) – кислотных редкоземельных элементов [1–3].

Цель работы. В экспериментальных работах по изучению поведения REE во флюидно-магматических системах [4–6] показано, что значения коэффициентов распределения компонентов в наибольшей степени, по сравнению с упомянутыми факторами, зависят от величины давления.

Представляется интересным выявить, как влияет изменение давления в закрытой флюидно-магматической системе на степень отклонения отдельных элементов (в частности 4f7 – европия и 4f14 – иттербия) от закона Оддо-Гаркинса, т. е. на величины и знак их «аномалий».

Актуальность изучения особенностей взаимосвязи величин европиевой аномалии с изменением давления в флюидно-магматических системах обусловлена частым использованием δEu в качестве индикаторного признака процессов минералообразования, происходивших в условиях высоких P-T параметров.

Задача. Для того чтобы установить вид функциональной зависимости европиевой (δEu) и иттербиевой (δYb) аномалий от

давления в закрытых модельных системах водно-хлоридный флюид – расплав базальта и водно-хлоридный флюид – расплав лампроита в процессе флюидно-магматической дифференциации в определенном интервале P-T-параметров: P – (1–12), (1–14) кбар при T = 1100–1200°C, необходимо: 1) через коэффициенты распределения лантаноидов рассчитать их концентрации в каждой из взаимодействующих фаз флюид-расплавных систем при заданных параметрах; 2) вычислить соответствующие им значения δEu и δYb ; 3) вид функциональной зависимости P– δYb , P– δEu , а также кривые распределения REE по атомным номерам в флюидно-расплавных фазах отобразить графически.

Исходные данные и методы исследований. Отдаленные во времени природные процессы, происходившие в недрах земли, недоступны для непосредственного наблюдения, трудно воспроизводимы в лабораторных условиях, изучение их осуществляется методами экспериментального или теоретического компьютерного моделирования.

В связи с этим в качестве исходных данных нами использованы значения коэффициентов распределения лантаноидов, установленные при экспериментальном моделировании фракционирования REE в флюидно-магматических системах [4–6]. В экспериментах исследовалось распределение REE при взаимодействии водно-хлоридных флюидов (растворы REE) и расплавов (специально приготовленные порошки закалочных базальтовых стекол) и природного лампроита. Исходная концентрация каждого лантаноида составляла 100 и 50 ppm, первичное объемное отношение фаз взято равным 1:1. Степень окисленности среды контролировалась восстановительным никель-бунзенитовым буфером (NNO). Кислотность регулировалась раствором соляной кислоты определенной молярности. Петрохимические составы исходных пород представлены в таблице 1. Эксперименты по моделированию выполня-

лись на установках высокого газового давления с внутренним нагревом по многоампуль-

ной схеме в интервале давлений 1–12 и 1–14 кбар, при температурах 1100°C и 1200°C.

Т а б л и ц а 1 – Петрохимический состав исходных пород: базальт (порошки базальтовых закалочных стекол), лампроит (природный лампроит, трубка Эллендейл, Западная провинция Кимберли, Австралия)

Оксиды, масс. %	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	(Sr, Ba)O
Базальт	50,02	1,85	14,51	14,03	5,85	10,40	2,50	0,72	0,21	0,03
Лампроит	47,23	6,32	7,85	7,56	10,28	2,81	0,57	9,82	0,33	1,66

Для решения поставленной задачи использован один из специфических методов исследования сложных природных процессов – метод физико-химических расчетов, выполняемых с привлечением аппарата химической термодинамики, по данным экспериментального моделирования распределения REE в гетерофазной системе флюид-расплав.

Существует закон распределения, согласно которому концентрации компонента в сопоставляемых фазах в условиях равновесного состояния системы принимают такие значения, что их отношения постоянны. Математическое выражение закона распределения для рассматриваемой системы можно представить в виде:

$$\frac{C_{1,fl}}{C_{1,melt}} = \frac{C_{2,fl}}{C_{2,melt}} = \frac{C_{3,fl}}{C_{3,melt}} = \dots = const = K_R; \quad (I)$$

где: K_R – коэффициент распределения; 1, 2, 3 – концентрации лантаноида; *fl* – флюидная фаза; *melt* – расплавная фаза.

Коэффициент распределения K_R – константа, которая, в свою очередь, определяется как отношение констант равновесия для каждой фазы (при компьютерном моделировании расчет констант равновесия производится через основную характеристическую функцию состояния системы – термодинамический потенциал (свободная энергия Гиббса, ΔG°_T). Поэтому коэффициент распределения зависит от ряда факторов, характери-

зующих равновесное состояние системы (P , T , fO_2) – окислительность среды, чаще обозначаемой как *red/ox* – состояние, концентрации компонента, его способности к ассоциации, комплексообразованию, соотношения объемов исходных фаз. Выражение K_R через уравнение (I) носит частный характер. В более общем виде оно несколько сложнее. Считается, что выражение (I) применимо при давлении не более 40 кбар. При условии, что первичное отношение объемов изучаемых фаз взято равным 1:1, количество элемента (m) в фазе для экспериментально моделируемой системы можно рассчитать по формуле:

$$m = C_{исх} \cdot K_R / (K_R + 1) \quad (II),$$

где $C_{исх}$ – исходная концентрация рассматриваемого элемента. Коэффициент распределения бывает востребован достаточно часто: для оценки средних содержаний редких элементов в мантийных источниках; для определения степени совместности (когерентности) элементов-примесей в деплетированной мантии; при оценке степени обогащения магмы летучими компонентами; для оценки степени дифференциации и плавления магм и т. д.

Результаты исследований. Особенности межфазового распределения REE в закрытой флюидно-магматической системе изучались на примере экспериментального

моделирования взаимодействия водно-хлоридного флюида с расплавами базальта (базальтовые закалочные стекла) и природного лампроита [4–6]. На основе экспериментально установленных значений коэффициентов распределения REE в гетерофазных системах нами были рассчитаны концентрации их для каждой из взаимодействующих фаз при контролируемых условиях: давление (1, 3, 5, 8, 10, 11, 14 кбар, температура – 1100 °С, 1200 °С), регулируемые состояния исходного флюида (редокс-потенциал на уровне fO_2 восстановительного никель-бунзенитового буфера NNO с системой поддержки постоянства потенциала, исходные содержания каждого лантаноида во флюиде 50 и 100 ppm). Нормированные на примитивную мантию

(PM) распределения REE в системе флюид ($H_2O+1mHCl$) – расплав (базальт) и флюид ($H_2O+0,5mHCl$) – расплав (лампроит) показаны на рис. 1 (a, b, c, d). Все варианты распределения имеют вид ломаных зигзагообразных линий. От обычных, относительно пологих графиков дифференциации REE по атомным номерам, они отличаются, как крутизной концентрационных пиков из-за высоких исходных содержаний REE во флюидной фазе (50 или 100 ppm каждого лантаноида), так и антитетическими количественными соотношениями четно-нечетных элементов, т. е. противоположными их природной распространенности по закону Оддо-Гаркинса, когда масса четного лантаноида больше массы нечетного.

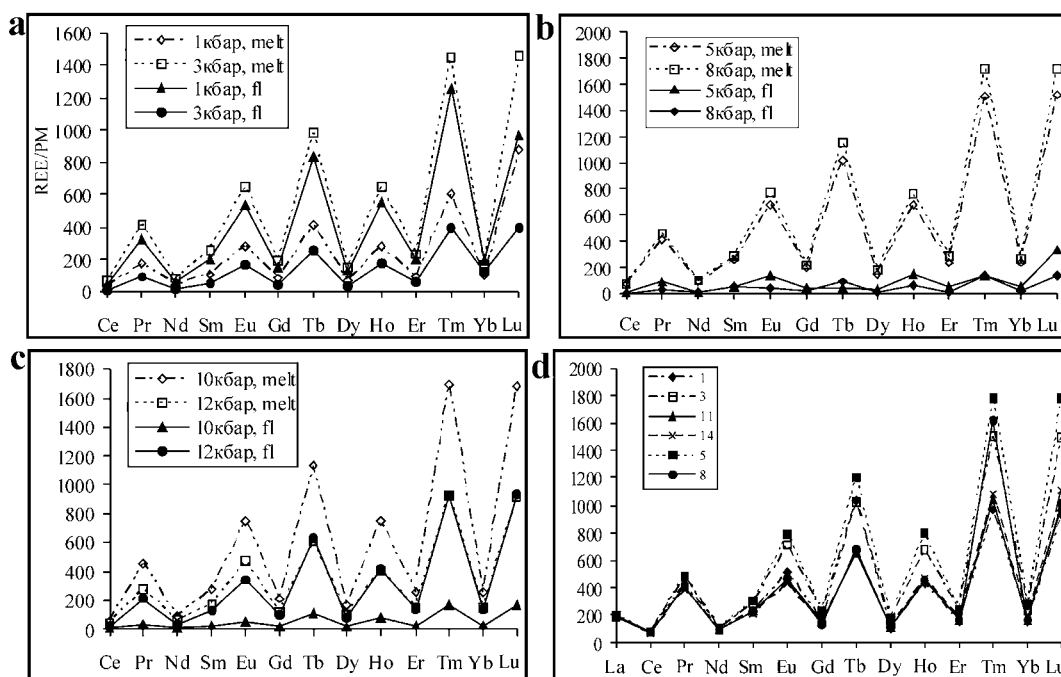


Рис. 1. Распределение REE в гетерофазных системах: водно-хлоридный флюид ($H_2O + 1m HCl$) – расплав (базальтовые стекла) при давлениях: 1, 3 кбар (a), 5, 8 кбар (b), 10–12 кбар (c) при $T = 1100^\circ C$; водно-хлоридный флюид ($H_2O + 0,5m HCl$) – расплав (природный лампроит трубки Эллендейл, провинция Кимберли, Австралия) при давлениях 1, 3, 5, 8, 11, 14 кбар, при $T=1200^\circ C$, показано для расплавной фазы (d). Исходное содержание каждого лантаноида 100 ppm. Нормирование здесь и далее выполнено на PM, по [7]

1. Флюид-базальтовая система. В начальные ($P = 1,3$ кбар) и завершающие стадии эксперимента ($P = 10,12$ кбар) наблю-

дается определенное сходство в поведении REE (рис. 1 (a, c)): в том и другом случае в обеих фазах (флюидной и расплавной)

обнаруживаются повышенные содержания нечетных HREE – Tb (№ 65), Ho (№ 67), Tb (№ 69), Lu (№ 71), тогда как четных – Dy (№ 66), Er (№ 68), Yb (№ 70) – понижены. Такие спектры указывают на особое состояние системы, не отвечающее, как отмечалось, естественной распространенности REE.

Уже на первом этапе нарастания давления от 1 до 3 кбар система флюид – расплав базальта начинает трансформироваться; усиливается перераспределение редкоземельных элементов из флюида в расплав (рис. 1а).

На следующем этапе (5, 8 кбар) наблюдается высокая степень разделения REE по фазам, вследствие чего максимальная деплетированность флюидов при 8 кбар сопровождается максимальным накоплением лантаноидов в расплаве при этом же давлении (рис. 1б). Причиной подобного контрастного разделения является различие в величинах коэффициентов распределения REE при $P = 5$ кбар и 8 кбар, максимальные концентрации лантаноидов в расплавной фазе наблюдаются при 8 кбар. Эту область развития системы мы называем экстремальной.

При последующем подъеме давления от 8 до 10 кбар тенденция деплетирования флюида нарушается, отмечается небольшое повышение содержаний REE в флюидной фазе при $P = 10$ кбар и синхронное небольшое обеднение расплава (рис. 1с). При дальнейшем росте давления (12 кбар) содержания лантаноидов в расплавной и флюидной фазах выравниваются, кривые распределения REE, начиная с Gd, являются изолиниями. Таким образом, после экстремальных (максимальных) содержаний REE в расплавной фазе и минимальных во флюиде тренд распределения REE в системе флюид – расплав базальта меняется на обратный (антитетический). Такая смена направленности распределения REE в закрытой флюидно-магматической (базальтовой) системе после 8 кбар составляет главную особенность развития

системы при нарастании давления в интервале 1–12 кбар.

Система водно-хлоридный флюид – расплав (природный лампроит). При экспериментальном моделировании система изучалась в условиях сходных, но не идентичных таковым для базальтового расплава. Вариации давления: 1, 3, 5, 8, 11, 14 кбар, $T = 1200$ °C, менее кислый водно-хлоридный флюид ($H_2O + 0,5mHCl$). Сами изучавшиеся породы существенно различаются по распространенности, свойствам, минеральному, петрохимическому и микроэлементному составу. По классификации TAS базальты относятся к основным умеренно-калиевым породам, лампроиты – щелочные, высококалиевые (калиевый тип щелочности), с высоким отношением K_2O/Al_2O_3 . Породы классифицируются как фонотэфриты. Петрохимический состав изучавшегося лампроита показан в табл. 1, сведений по редкоземельному составу в исходных материалах нет. В связи с этим в табл. 2 приводятся литературные данные по содержаниям REE в природном лампроите (вулкан Гауссберг, Восточная Антарктида, по [8]) и природном долерите близкого петрохимического состава к экспериментальному базальту (Камско-Бельская провинция ВЕП, Башкирский антиклинорий, по [9]).

Лампроит резко отличается от долерита повышенными содержаниями LREE (табл. 2) и степенью их дифференциации (рис. 2), что обусловлено, как типом щелочности, так и кислотно-основными свойствами редкоземельных элементов. Из-за индивидуальности свойств щелочных металлов (калий более сильный щелочной элемент, по сравнению с натрием) калиевому типу щелочности соответствует большая щелочность среды, тем более, при высоких отношениях K_2O/Al_2O_3 . Редкоземельные элементы, в свою очередь, неоднородны по кислотно-основным свойствам: LREE – образуют более сильные основные оксиды, тогда как оксиды HREE проявляют кислотные свойства. В щелочной

порode более благоприятны условия для накопления легких редкоземельных элементов. Таким образом, уже исходный состав лам-

проита предопределяет несколько иную дифференциацию лантаноидов под воздействием повышенных давлений и температур.

Т а б л и ц а 2 – Содержания редкоземельных элементов (ppm), δEu , δYb^{***} и другие сведения в природном лампроите (вулкан Гауссберг, Восточная Антарктида, [8]) и долерите близкого петрохимического состава к изучавшемуся базальту (Камско-Бельская провинция ВЕП, Башкирский антиклинорий, [9])

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
Лампроит	210,7	391	39,1	134,6	16,30	6,03	16,55	1,62	5,41	0,91	2,79
Долерит	20,0	45,0	6,0	27,0	6,00	1,89	6,64	1,07	6,63	1,40	4,03
	Tm	Yb	Lu	δEu	Eu/Eu*	(Ce/Yb) _N	$\Sigma HREE$	$\Sigma LREE$	δYb	Yb/Yb*	
Лампроит	0,260	1,62	0,21	21,82	1,802	62,32	11,20	581	0,33	1,07	
Долерит	0,60	3,65	0,55	-1,224	0,830	3,18	16,86	84,0	-0,10	0,99	

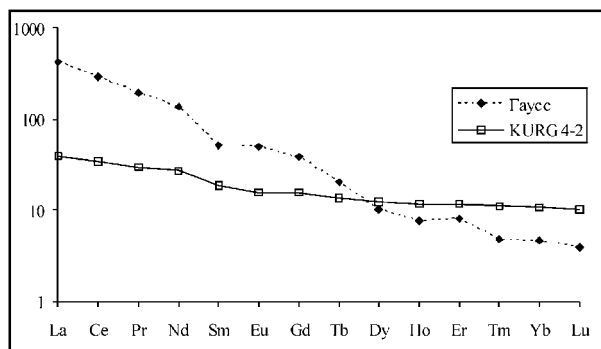


Рис. 2. Распределение REE в природных образцах лампроита (вулкан Гауссберг, Восточная Антарктида [8]) и долерите (Камско-Бельская провинция ВЕП, Башкирский антиклинорий [9]).

Вид кривых распределения REE в системе водно-хлоридный флюид (H₂O+0,5m HCl) – расплав (природный лампроит) сходен с кривыми для базальтовой системы тем, что количественные соотношения четно-нечетных элементов также не отвечают их естественной распространенности (рис. 1d).

Распределение REE при росте давления в флюидно-магматической лампроитовой системе для расплавной фазы показано

на рис. 1d: I – рост давления от 1 до 5 кбар ведет к повышению растворимости тяжелых нечетных редкоземельных элементов в расплавной фазе. При давлении больше 5 кбар растворимость этих же элементов в расплавной фазе снижается, но отмечается их накопление в флюидной фазе. На этапе от 8 до 14 кбар легкие лантаноиды преимущественно сосредоточены в расплаве, тогда как HREE на завершающем этапе распределяются примерно поровну между флюидом и расплавной фазой. Примечательно, что закономерность изменения содержаний REE в расплавной фазе лампроитовой системы та же, что и для базальтовой: при подъеме давления, начиная с 1 кбар до определенного момента (в лампроитовой системе до 5 кбар, в базальтовой – до 8 кбар) концентрация REE увеличивается, достигая максимального значения (экстремума), но при дальнейшем нарастании давления – начинает снижаться, постепенно приближаясь к уровню при P=1 кбар.

Результаты, полученные при выяснении особенностей изменения содержаний REE в флюидно-магматических системах базальта

*** Европиевая аномалия (δEu), а также итербиевая (δYb) представлены в работе в двух видах: $\delta Eu = Eu - Eu^*$ и Eu/Eu^* . Eu^* – рассчитано методом интерполирования по разностям. Подобное сочетание позволяет рассчитать нормированные содержания Eu в пробах в тех случаях, когда данные по ним не приведены. Для этого можно воспользоваться формулой: $Eu = -(ab)/(1-a)$, где $a = Eu/Eu^*$, $b = \delta Eu$.

и лампроита, безусловно, указывают на изменчивость величин европиевой и иттербиевой аномалий в этих условиях. Расчеты показали, что формы кривых, отображающих изменения δEu , δYb в расплавных и флюидных фазах при повышении давления в интервалах 1–12 кбар для базальтовой системы и 1–14 кбар для лампроитовой, имеют вид парабол. Вершины парабол для базальтовой системы отвечают максимальному положительному значению δEu в расплавной фазе и минимальному (близкому к нулю, т. е. отсутствию δEu) при давлении 8 кбар во флюиде (рис. 3). Экстремальные точки для лампроитовой системы размещаются в вершинах парабол при 5 кбар (рис. 4 (а, b)). Графики парабол – кривые 2-го порядка. Математическое выражение параболы, учитывающее ее характеристики (директрису, фокус), позволяет рассчитывать кривые зависимости P – δYb , P – δEu .

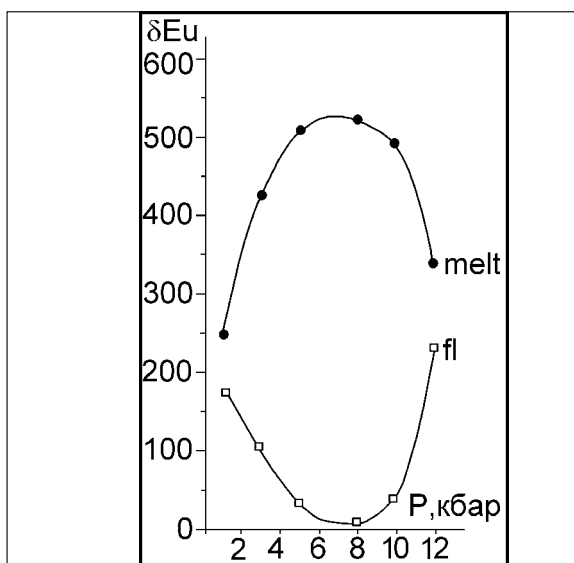


Рис. 3. Изменение европиевой аномалии (δEu) при повышении давления от 1 до 12 кбар в системе водно-хлоридный флюид – расплав (базальтовое стекло) при $T = 1100^\circ\text{C}$; флюид: $\text{H}_2\text{O} + 1\text{m HCl}$. Исходные содержания каждого лантаноида 100 ppm

Для систем флюид – расплав лампроита при значениях давления, превышающих 10 кбар, происходит нарушение равновесия

в системе: значения δEu во флюидной фазе превышают отклонения в расплаве (Графики для лампроитовой системы искажены при давлениях, превышающих 10 кбар. Одной из причин может быть ухудшение воспроизводимости определений коэффициентов распределения Sm, Gd и Lu при высоких давлениях в флюидно-лампроитовой системе при идентичных условиях [4]. Но именно эти элементы учитываются при расчетах δEu и δYb . Другая возможная причина – изменение состояния системы, гомогенизация водного флюида и расплава). Вид кривых при дальнейшем росте давления неясен из-за отсутствия коэффициентов распределения REE. Относительно аномалии иттербия можно отметить, что все изменения, касающиеся δEu в лампроитовой системе, характерны и для аномалии иттербия, исключая знак δYb (рис. 4b).

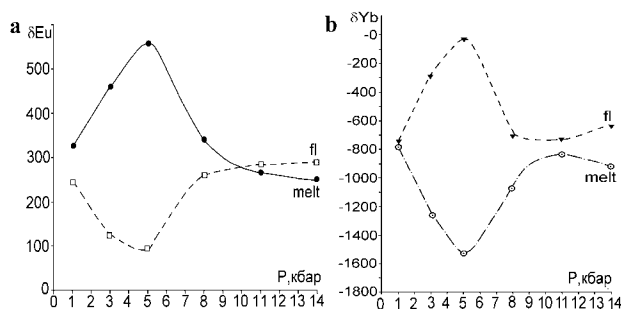


Рис. 4. Изменение δEu (а) и δYb (b) при повышении давления от 1 до 14 кбар в системе флюид ($\text{H}_2\text{O} + 0,5\text{mHCl}$) – расплав лампроита при $T = 1200^\circ\text{C}$

Таким образом, значения европиевой и иттербиевой аномалий в закрытой флюидно-магматической системе изменяются с нарастанием давления по параболическим кривым, вершины парабол отвечают экстремальным значениям δEu и δYb в соответствующих фазах магматической системы при «характеристических» давлениях: 8 кбар – для системы флюид–базальт и 5 кбар для системы флюид – расплав лампроита.

В экспериментальном моделировании распределения REE в флюидно-магматических системах [4–6] испытывались составы с исходными содержаниями каждого лантаноида по 50 и 100 ppm. Представляло интерес выяснить, в какой мере влияет состав флюида на величину δEu в лампроитовой системе, учитывая, что редкоземельный состав породы отличается высоким содержанием LREE (табл. 2). Расчеты показали, что при повышении исходных содержаний каждого лантаноида от 50 до 100 ppm в лампроитовой системе отмечается увеличение положительной δEu при изучавшихся давлениях: 1, 5, 8 кбар, как в расплаве, так и равновесном с ним флюиде (табл. 3). При этом, минимальному значению δEu в флюиде при 5 кбар отвечают максимальные δEu в расплаве за счет перераспределения европия между флюидной и расплавной фазой. Тенденция изменения величин δEu сохраняется как для пониженных (50 ppm), так и для более высоких (100 ppm) содержаний REE.

Выводы. 1. Расчетным путем было показано закономерное изменение содержаний редкоземельных элементов во взаимодействующих фазах водно-хлоридный флюид–базальтовый расплав в условиях нарастающего давления в интервале 1–12 кбар, при изотермических условиях ($T=1100^\circ\text{C}$) в восстановительной среде. Изменение содержаний REE носит экстремальный характер, как в расплавной, так и флюидной фазах. В расплаве положительный экстремум – максимальные

содержания нечетных HREE, достигаются при давлении 8 кбар, этому же давлению соответствует отрицательный экстремум – минимум содержаний REE во флюидной фазе.

2. Для гетерофазной системы водно-хлоридный флюид–расплав лампроита тренд зависимости содержания REE–давление в системе тот же, что и для базальтовой системы, но точки экстремальных значений отвечают давлению 5 кбар: положительный экстремум – максимум содержаний нечетных HREE в расплаве лампроита при 5 кбар, отрицательный экстремум – минимальное содержание REE в флюидной фазе, так же при 5 кбар.

3. Расчет значений европиевых и иттербиевых аномалий в закрытых гетерофазных флюидно-расплавных системах базальта и лампроита показывает, что функциональная зависимость величин аномалий от давления в системах имеет параболический вид. Вершины парабол отвечают экстремальным значениям δEu и δYb и характеристическим значениям давлений в конкретных условиях РТ-параметров определенных показателей кислотности флюида, ox-red -потенциала среды и вида комплексообразователей.

Роль давления особенно важна для оценки состояния гетерогенных флюидно-магматических систем ввиду того, что, монотонно изменяясь, этот фактор оказывает неоднозначное влияние на физико-химический состав взаимодействующих фаз и скорость достижения равновесного состояния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колонин Г.Р., Моргунов К.Г., Широносова Г.П. Банк данных констант устойчивости комплексных соединений редкоземельных элементов в широком интервале температур и давлений // Геология и геофизика. Научный журнал Сибирского отделения РАН. 2001. Т. 42. № 6. С. 881–890.
2. Беликова Г.И. Лантаноиды как природная ассоциация литофильных элементов // Геологический сборник. № 12. Информационные материалы. Уфа, 2015. С. 160–173.
3. Беликова Г.И., Мороз Т.Н. Индикаторная роль европиевой аномалии в эволюции минералообразующих сред // Геология, полезные ископаемые и проблемы геоэкологии Башкортостана, Урала и сопредельных территорий. Мат-лы XI межрег. науч.-практич. конф. Уфа: ДизайнПресс, 2016. С. 84–86.
4. Жариков В.А., Горбачев Н.С. Поведение редкоземельных элементов в флюидно-магматических системах (по экспериментальным данным) // Экспериментальная минералогия. Некоторые итоги на рубеже столетий. М.: Наука, 2004. С. 21–36.

5. Жариков В.А. Распределение компонентов в гетерогенных системах // Основы физической геохимии. М.: Изд-во МГУ; Наука, 2005. С. 511–538.
6. Жариков В.А., Горбачев Н.С., Лайтфут П., Дохерти В. Распределение редкоземельных элементов и иттрия между флюидом и базальтовым расплавом при давлениях 1–12 кбар (по экспериментальным данным) // Докл. РАН, 1999. Т. 367. № 4. С. 249–246.
7. Lyubetskaya T., Korenaga J. Chemical composition of Earth's primitive mantle and its variance. J. Geophys. Res. Vol. 112. B03212; doi:10.1029/2005JB004224, 2007.
8. Сущевская Н.М., Мигдисова Н.А., Антонов А.В., Крымский Р.Ш., Беляцкий Б.В., Кузьмин Д.В., Бычкова Я.В. Геохимические особенности лампроитовых лав четвертичного вулкана Гауссберг (Восточная Антарктида) – результат влияния Мантийного плюма Кергелен // Геохимия. 2014. № 12. С. 1079–1095.
9. Носова А.А., Сазонова Л.В., Каргин А.В., Ларионова Ю.О., Горожанин В.М., Ковалев С.Г. Мезопротерозойская внутриплитная магматическая провинция Западного Урала: основные гетерогенетические типы пород и их происхождение // Петрология. 2012. Т. 20. № 4. С. 392–428.

REFERENCES

1. Kolonin G.R., Morgunov K.G., Shironosova G.P. Bank dannykh konstant ustoychivosti kompleksnykh soedineniy redkozemelnykh elementov v shirokom intervale temperatur i davleniy [Database on the constant stability of complex compounds of rare earth elements in a wide range of temperatures and pressures]. Geologiya i geofizika. Nauchnyy zhurnal Sibirskogo otdeleniya RAN – Geology and Geophysics. Scientific Journal of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 2001, vol. 42, No. 6, pp. 881–890. (In Russian).
2. Belikova G.I. Lantanoidy kak prirodnyaya assotsiatsiya litofilnykh elementov [Lanthanoids as a natural assemblage of lithophilic elements]. Geologicheskii sbornik. Informatsionnye materialy [Collected Papers in Geology. Information Materials], Ufa, 2015, No. 12. pp. 160–173. (In Russian).
3. Belikova G.I., Moroz T.N. Indikatornaya rol evropievoy anomalii v evolyutsii mineraloobrazuyushchikh sred [Indicative role of the Europium anomaly in the evolution of mineral-forming media]. Geologiya, poleznye iskopaemye i problemy geoekologii Bashkortostana, Urala i sopedelnykh territoriy [Geology, mineral resources and geoecological problems in Bashkortostan, the Urals and adjacent regions]. Materialy XI mezhr regionalnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii – Proceedings of the 11th International Science & Research Conference. Ufa, DizaynPress, 2016, pp. 84–86. (In Russian).
4. Zharikov V.A., Gorbachev N.S. Povedenie redkozemelnykh elementov v flyuidno-magmaticheskikh sistemakh (po eksperimentalnym dannym) [The behaviour of rare-earth elements in fluid-magmatic systems (according to the experimental data)]. Eksperimentalnaya mineralogiya: nekotorye itogi na rubezhe stoletiy [Experimental mineralogy: Some results at the turn of the century]. Vol. 1. Moscow, Nauka, 2004, pp. 21–36. (In Russian).
5. Zharikov V.A. Raspredelenie komponentov v geterogennykh sistemakh [Distribution of components in heterogeneous systems]. Moscow, MGU, Nauka, 2005, pp. 511–538. (In Russian).
6. Zharikov V.A., Gorbachev N.S., Lightfoot P., Doherty V. Raspredelenie redkozemelnykh elementov i ittriya mezhd fluidom i bazaltovym rasplavom pri davleniyach 1–12 kbar (po eksperimentalnym dannym). [Distribution of rare earth elements and itrium between fluid and basalt melt at pressures of 1–12 kbar (according to the experimental data)]. Doklady Geology, 1999, vol. 367, No. 4, pp. 249–246. (In Russian).
7. Lyubetskaya T., Korenaga J. Chemical composition of Earth's primitive mantle and its variance. J. Geophys. Res., vol. 112, B03212; doi: 10.1029/2005JB004224, 2007.
8. Sushchevskaya N.M., Migdisova N.A., Antonov A.V., Krymsky R.Sh., Belyatsky B.V., Kuzmin D.V., Bychkova Ya.V. Geokhimicheskie osobennosti lamproitovykh lav chetvertichnogo vulkana Gaussberg (Vostochnaya Antarktida) – rezultat vliyaniya mantiynogo plyuma Kergelen [Geochemical peculiarities of lamproitic lavas of the Quaternary Gaussberg Volcano (East Antarctica) as a result of the influence of the Kergelen mantle plume]. Geokhimiya – Geochemistry, 2014, No. 12, pp. 1079–1095. (In Russian).
9. Nosova A.A., Sazonova L.V., Kargin A.V., Larionova Yu.O., Gorozhanin V.M., Kovalev S.G. Mezo-proterozoyskaya vnutriplitnaya magmaticheskaya provintsia Zapadnogo Urala: osnovnye geterogeneticheskie tipy porod i ikh proiskhozhdenie [Mesoproterozoic intra-plate magmatic province of the West Urals: Major heterogenetic types of rocks and their origin]. Petrologiya – Petrology, 2012, vol. 20, No. 4. pp. 392–428. (In Russian).

Исследования выполнены в рамках Госзадания (по теме: «Состав, источники, эволюция и рудогенерирующий потенциал магматических систем Южного Урала». №: 115040616031).