

SOFIA INITIATIVE
„MINERAL DIVERSITY PRESERVATION”

X International Symposium
**MINERAL DIVERSITY
RESEARCH AND PRESERVATION**

СОФИЙСКАЯ ИНИЦИАТИВА
„СОХРАНЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО РАЗНООБРАЗИЯ”

X Международнѳй симпозиум
**МИНЕРАЛЬНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ И СОХРАНЕНИЕ**

EARTH AND MAN NATIONAL MUSEUM
4, Cherny vruh Blvd., 1421 Sofia, Bulgaria
14-16 OCTOBER 2019

НАЦИОНАЛЬНЫЙ МУЗЕЙ „ЗЕМЛЯ И ЛЮДИ”
бул. „Черни връх” 4, София 1421, България
14-16 ОКТЯБРЬ 2019

СИНТЕЗ АЛЛАНИТОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

ТАТЬЯНА Н. КОВАЛЬСКАЯ, Д.А. ХАНИН, Д.А. ВАРЛАМОВ, Г.М. КАЛИНИН

*Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С.Коржинского 142432, Черноголовка,
Московская обл., ул. Академика Осипьяна, 4, Россия
tatiana76@iem.ac.ru phone: +7 (49652) 25857*

Резюме Данная работа посвящена экспериментальному изучению образования алланита в гидротермальных условиях и изоморфного замещения в нем $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$, $\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+}$, $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Y}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$ и $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Y}^{3+}$. Проведено 3 серии экспериментов по синтезу при температуре 500-600 °С и давлении 4-5 кбар. В опытах были получены различные силикатные и алюмосиликатные фазы церия и иттрия, содержащие в том числе эпидот.

Abstract This work is devoted to the experimental study of the formation of allanite in hydrothermal conditions and isomorphic substitution $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$, $\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+}$, $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Y}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$ and $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Y}^{3+}$ in it. Conducted 3 series of experiments on the synthesis at a temperature of 500-600 °C and a pressure of 4-5 kbar. Various silicate and aluminosilicate cerium and yttrium phases, including the epidote composition, were obtained in the products.

Минералы надгруппы эпидота широко распространены в породообразующих и аксессуарных минералах многих типов метасоматических пород, а также в ряде магматических и метаморфических пород (Варламов и др., 2019). Они являются своеобразными индикаторами геохимических процессов, происходящих в ходе формирования и изменения той или иной породы. Первоначальный интерес был вызван обнаружением в ходе полевых работ на Тыкотловском рудопроявлении (Полярный Урал) образцов галлийсодержащего алланита-(Ce) и алланита-(Y), в сростании с эпидотом Ga (Варламов и др., 2011). Их совместное нахождение и аккреция указывает на их одновременное образование (Ковальская и др., 2019), а также неравномерность перераспределения церия, иттрия и галлия по различным условиям их образования.

Авторами проведена серия экспериментов по синтезу Ga-эпидота в широком диапазоне составов при температурах до 600°C и давлениях до 5 кбар. С целью воссоздания условий формирования ассоциативных рядов алланит-(Ce) – эпидот-(Ga) и алланит-(Y) – эпидот-(Ga), а также оценки распределения редкоземельных элементов в этих системах, в данной работе были предприняты попытки синтеза алланита в аналогичных условиях. Для этого были изготовлены стехиометрические гелевые смеси алланитов различного состава: алланита-(Ce) и алланита-(Y). Полученные смеси загружались в платиновые ампулы диаметром 4-5 мм в соотношении флюид / гель 1,5 / 1 и 1 / 1. В качестве флюида использовалась дистиллированная вода. Эксперименты проводились на газовой установке высокого давления с внутренним нагревом (УВД-10000) при температуре 500-600°C и давлении 4-5 кбар. Единственное отличие состояло в том, что перед выдержкой в 10 суток при температуре 500 °С, 550 °С и 600 °С и давлении 4 кбар, 4.5 кбар, 5 кбар реакционную смесь выдерживали в течение 3 часов с целью её гомогенизации при температуре 1100°C и 1200°C и соответствующем давлении в ходе изобарного процесса.

В результате экспериментов были получены небольшие сростки размером до 50 мкм, состоящие из расщепленных кристаллов церий-содержащего эпидота (рис. 1). Эти кристаллы частично растут вместе с кварцем и Ce_2O_3 ; этот эксперимент был проведен с полной заменой $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$. Первая серия экспериментов проводилась при температуре 550 °С и давлении 5 кбар. Распад алланитов аналогичный распаду эпидота-(Ga), описанному в работе Ковальской и др. (2015), произошёл в продуктах этих экспериментов. В результате наблюдалось образование фазы со стехиометрией состава, отвечающей формуле $\text{Ca}_2\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, и фазы $\text{Ca}_3\text{Ce}_3^{+2}[\text{SiO}_4]_3$, соответствующей по составу гранату.

При температуре 500°C церий частично заполняет позицию Ca, а не Al. Содержание Ce_2O_3 в этом случае достигает 8,6 мас.%, а Al_2O_3 – 33,2 мас.%. В целом, при достаточно низких температурах кальций почти полностью замещается церием, а также церий частично

заменяет алюминий. При еще большем понижении температуры только кальций заменяется церием, а кремний замещается алюминием, для сохранения баланса зарядов. При температурах выше 550°C вместо эпидота образуется более стабильная анортитоподобная фаза церия.

В экспериментах с замещением $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Y}^{3+}$ при 500° С и давлении 4 кбар наиболее стабильной фазой является иттриалит состава $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (Рис. 2). Полученные данные свидетельствуют о том, что при заданных Р-Т параметрах силикаты и алюмосиликаты церия и иттрия стабильны, однако таких условий недостаточно для образования алланитов в качестве основной фазы. В некоторых экспериментах при температуре 500°C были получены фазы, сходные по стехиометрии с алланитами, но, скорее всего, это конечные фазы кристаллизации. Работа по синтезу и изучению алланитов, а также других фаз в системе Ca-Ce-Y-Fe-Al-Si-O-H₂O будет продолжена.

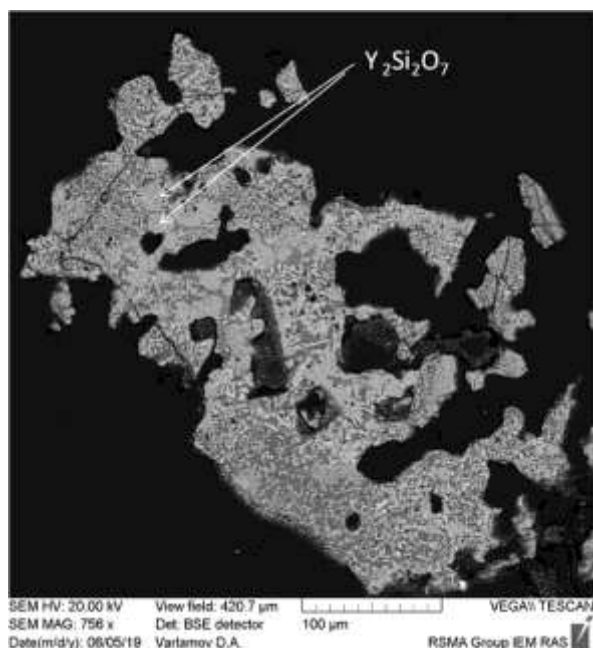


Fig. 1. Crystals of synthesized cerium epidote
Рис. 1. Кристаллы синтезированного цериевого эпидота

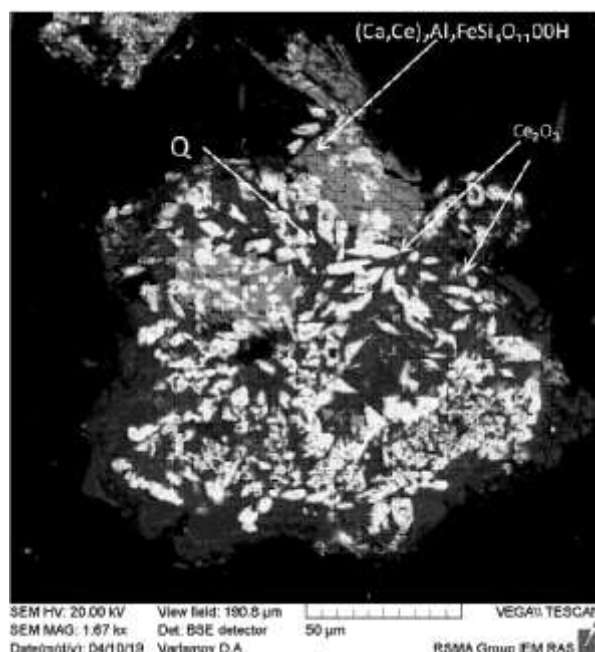


Fig. 2. Crystals of synthetic yttrialite
Рис. 2. Кристаллы синтезированного иттриалита

ЛИТЕРАТУРА:

Варламов Д.А., Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Янчев С., Вигасина М.Ф., Плечов П.Ю. (2019) Новые данные о химическом составе и КР-спектрах минералов надгруппы эпидота. // ЗРМО, 1,79-99.

Ковальская, Т. Н., Варламов, Д. А., Котельников, А. Р., Калинин Г. М. Возможность вхождения галлия в структуру силикатов и алюмосиликатов. In Доклады VIII Международного симпозиума "Минеральное разнообразие - исследование и сохранение" (2015), Национальный музей Земля и люди София, pp. 142–145.

Ковальская Т.Н., Варламов Д.А., Котельников А.Р., Чуканов Н.В., Калинин Г.М. (2019) Гидротермальный синтез галлиевого эпидота – аналога фазы $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Ga}(\text{Si}_3\text{O}_{12})(\text{OH})$ из Тыкотловского золото-сульфидного проявления. //Геохимия, 10, в печати.

Varlamov D., Soboleva A., Mayorova T., Kotelnikov A., Kovalskaya T. (2011) New data for Epidote-(Ga): composition, properties and synthesis In Abstr. of VI Int. symposium «Mineral diversity – research and preservation», Sofia, Bulgaria, Earth and Man National Museum, 22