

УДК 552.111; 550.32; 553.216

**Я.О. Алферьева<sup>1</sup>, Е.Н. Граменицкий<sup>2</sup>, Т.И. Щекина<sup>3</sup>, Н.Г. Зиновьева<sup>4</sup>**

## ВАРИАЦИИ СОДЕРЖАНИЯ Та И Nb В ПЛЮМАЗИТОВОМ ГАПЛОГРАНИТНОМ ВЫСОКОФТОРИСТОМ РАСПЛАВЕ В СВЯЗИ С ИЗМЕНЕНИЕМ АССОЦИАЦИИ ЛИКВИДУСНЫХ ФАЗ

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», геологический факультет.  
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1

*Moscow State University, Faculty of Geology. 119991, Moscow, GSP-1, Leninskiye Gory, 1*

Выполнена серия экспериментов в плюмазитовой части гаплогранитной высокофтористой системы  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}\text{-Li}_2\text{O}\text{-F}$  при температуре 700 °C, давлении 100 МПа, содержании воды 10 масс.%, Та и Nb по  $\approx 1$  масс.%. Получены два типа равновесных фазовых ассоциаций: 1) алюмосиликатный расплав—топаз—кварц—Ta-Nb фаза, 2) алюмосиликатный расплав—солевой алюмофторидный расплав—криолит. Максимальное содержание Та и Nb в силикатном расплаве первого типа составляет около 0,29 и 0,35 масс.% соответственно. В силикатном расплаве второго типа содержание этих металлов увеличивается почти в 4 раза (1,27 и 1,21 соответственно), не достигая насыщения по Та-Nb фазе.

Похожее скачкообразное изменение валового количества Та и Nb в генетически связанных глубокодифференцированных породах отмечено для топазсодержащих и криолитсодержащих гранитных массивов провинции Питинга (Бразилия).

**Ключевые слова:** Li-F гранит, топазсодержащий гранит, криолитсодержащий гранит, жидкостная несмесимость, Та и Nb.

At a temperature of 700 °C, a pressure of 100 MPa, a water content of 10 wt.% and the addition of  $\approx 1$  wt.% Ta and Nb, a series of experiments were carried out in the peraluminous part of the haplogranite high fluorine system  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}\text{-Li}_2\text{O}\text{-F}$ . Two types of equilibrium phase associations were obtained: 1) an aluminosilicate melt — topaz — quartz — an ore Ta-Nb mineral, 2) an aluminosilicate melt — a salt alumina fluorine melt—cryolite. The maximum content of Ta and Nb in the silicate melt of the first type is about 0,29 and 0,35 wt.%, respectively. In the silicate melt of the second type, the content of these metals increases almost fourfold (1,27 and 1,21, respectively), without reaching the saturation of the Ta-Nb ore phase.

A similar change in the total amount of Ta and Nb in genetically related highly evolved rocks is observed for topaz and cryolite granite massifs in the province of Piting (Brazil).

**Key words:** Li-F granite, topaz-containing granite, cryolite-containing granite, liquid immiscibility, Ta and Nb.

**Введение.** Та и Nb в ходе кристаллизационной дифференциации накапливаются в остаточных порциях магматического расплава вплоть до достижения растворимости собственных минералов. Это, по-видимому, основной механизм в процессе формирования эндогенных месторождений Та и Nb. Многие исследователи в качестве дополнительного фактора концентрирования Та и Nb отмечают их возможный перенос водным флюидом на магматической или низкотемпературной постмагматической стадии становления рудно-магматических систем [Зарайский, 2004].

Экспериментальными исследованиями [Чевычелов и др., 2005; Бородулин и др., 2009] уста-

новлено, что в равновесии алюмосиликатный расплав—водный флюид эти металлы распределяются в пользу расплава: при  $T=750$  °C и  $P=100$  МПа  $K_{p\text{Nb}}=1,3\cdot 10^{-2}\div 1,4\cdot 10^{-2}$  и  $K_{p\text{Ta}}=5,2\cdot 10^{-3}\div 5,6\cdot 10^{-3}$ . В экспериментальной работе [Граменицкий и др., 2005] показано, что при  $T=800$  °C,  $P=100$  МПа в равновесии с солевым алюмофторидным расплавом Та и Nb также концентрируются в силикатном расплаве —  $K_{p\text{Nb}}=0,6\div 0,7$ ;  $K_{p\text{Ta}}=0,2\div 0,3$ .

Растворимость колумбита в кварцнормативных силикатных расплавах существенно изменяется в зависимости от агпайнности расплава [Linnen, Keppler, 1997; Чевычелов и др., 2010; Fiege et al., 2011]. При концентрации Mn  $\sim 1$  масс.% предель-

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра петрологии, ст. науч. с., канд. геол.-минер. н.; e-mail: YanaAlf@ya.ru

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра петрологии, гл. науч. с., докт. геол.-минер. н.; e-mail: engramen@geol.msu.ru

<sup>3</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра петрологии, вед. науч. с., канд. геол.-минер. н.; e-mail: t-shchekina@mail.ru

<sup>4</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра петрологии, вед. науч. с., докт. геол.-минер. н.; e-mail: nzinov@mail.ru

ное содержание Ta и Nb в агпайтовых расплавах иногда в десятки раз превышает их содержание в существенно плюмазитовых разностях. В работах В.Ю. Чевычелова с соавторами при параметрах  $T=650\div750^{\circ}\text{C}$ ,  $P=100$  МПа и содержании F в алюмосиликатном стекле  $\sim 1$  масс.% в водонасыщенных условиях для агпайтовых расплавов (мольное отношение  $A/\text{NKMf}=\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{MnO}+\text{FeO})=0,6$ ) характерное содержание (масс.%) составляет: Ta = 1,8; Nb = 2,9÷3,4; Mn=0,9, для плюмазитовых расплавов ( $A/\text{NKMf}=2,1$ ) — Ta = 0,1; Nb = 0,05; Mn = 0,4. Изменение содержания F, Li не столь существенно влияет на растворимость колумбита-танталита [Fiege et al., 2011; Aseri, 2015].

Согласно данным наших предыдущих исследований модельной экспериментальной системы  $\text{Si}-\text{Al}-\text{Na}-\text{K}-\text{F}-\text{H}_2\text{O}$  [Граменицкий, Щекина, 1993; Граменицкий и др., 2005, 2008; Алферьева и др., 2011; Щекина и др., 2013], изменение агпайности силикатного расплава (L) приводит и к смене высокофтористого парагенезиса. В равновесии с резко плюмазитовыми кварцнормативными расплавами образуется топаз (Tpz). При росте содержания щелочей парагенезис сменяется на силикатный расплав—криолит. Добавление в фторсодержащую гаплоранитную систему лития приводит к формированию алюмофторидного расплава (LF) за счет сокращения поля стабильности криолита. Смена равновесий L-LF и L-Tpz в гаплоранитной литийсодержащей системе происходит в кварцнормативной плюмазитовой области. В равновесии с сильноагпайтовым фторсодержащим расплавом образуется виллиомит.

Задача нашей работы — поиск возможной связи между максимальными значениями содержания Ta и Nb в гаплоранитном плюмазитовом силикатном расплаве и составом равновесной высокофтористой фазы в субликвидусных условиях, изучение распределения этих металлов между алюмосиликатным и алюмофторидным расплавами и установление закономерностей изменений их содержания в силикатном расплаве при переходе к равновесию силикатного расплава с топазом.

Особо отметим, что из-за отсутствия в системе компонентов, необходимых для формирования танталониобатов, растворимость этих рудных фаз в силикатном расплаве нами не изучалась. Основное внимание сосредоточено на *изменении* значения предельной концентрации Ta и Nb в силикатном расплаве в зависимости от состава равновесной высокофтористой фазы.

**Методика экспериментального моделирования.** Выполнено экспериментальное моделирование фазовых равновесий в гаплоранитной части системы  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{F}$  при температуре  $700^{\circ}\text{C}$ , давлении 100 МПа и содержании воды 10% от массы сухой навески. Исходные составы подбирались таким образом, чтобы в плюмазитовой кварцнормативной области системы при одинако-

вом валовом содержании Ta и Nb в равновесии с алюмосиликатным расплавом (L) формировались две разные парагенетические ассоциации: 1) криолит ( $\text{CrLiLi}$ ) + алюмофторидный расплав (LF) или 2) топаз (Tpz) + кварц (Qz) (рис. 1, табл. 1).

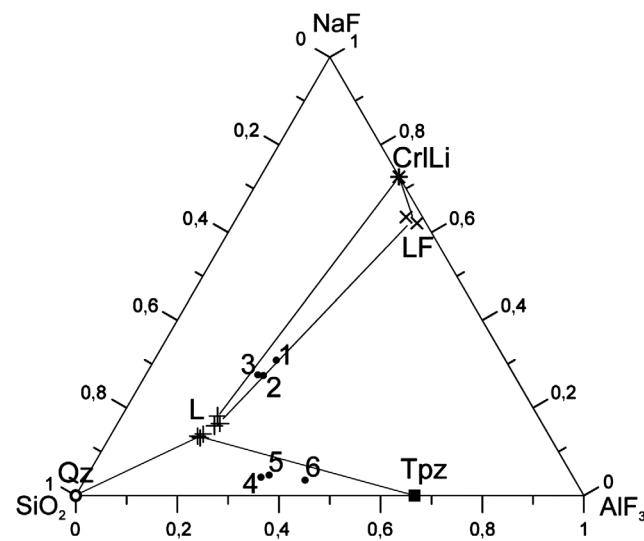


Рис. 1. Схематическое изображение исходных составов и экспериментально полученных фаз на треугольной диаграмме  $\text{SiO}_2-\text{AlF}_3-\text{NaF}$ : 1–6 — исходные составы. Полученные фазы: L — алюмосиликатное стекло, Qz — кварц, Tpz — топаз, CrLi — литийсодержащий криолит, LF — алюмофторидный расплав

Таблица 1

Исходные составы экспериментов (масс.%)

№ эксперимента	Si	Al	Na	Li	Ta	Nb	F	O
1	21,40	10,95	12,00	1,30	0,98	0,98	21,64	30,74
2	23,21	10,60	10,47	1,19	0,98	0,98	20,09	32,49
3	23,68	9,95	10,60	1,21	0,98	0,98	20,10	32,51
4	28,12	15,09	1,56	0,24	0,98	0,98	11,48	41,54
5	27,37	15,76	1,75	0,27	0,98	0,98	11,53	41,36
6	24,26	19,01	1,31	0,20	0,98	0,98	13,71	39,54

В качестве исходных реагентов использовали  $\text{SiO}_2$  (гель),  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  (гель),  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{LiF}$ . В каждую ампулу добавляли по  $\approx 1$  масс.% Ta и Nb в виде оксидов.

Эксперименты проводили в герметично заваренных платиновых ампулах на гидротермальной установке высокого давления с внешним нагревом и холодным затвором. Точность поддержания температуры составляла  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ , давления —  $\pm 5$  МПа, продолжительность эксперимента — 7 сут. Методические исследования достижения условий равновесия, включающие подход «с двух сторон», в том числе задание одинаковых исходных составов различными наборами химических реагентов и более длительную (до месяца) выдержку экспериментов, были проведены ранее для аналогичной системы

и подробно описаны в работах [Граменицкий и др., 2005, 2008].

Изучение структурных взаимоотношений и определение химического состава экспериментальных стекол выполнено в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова на сканирующем электронном микроскопе «Jeol JSM-6480LV» с энерго-дисперсионным спектрометром «Inca Energy-350». Электронные изображения получены в режиме отраженных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ (интенсивность окраски на снимках отвечает интенсивности выхода отраженных электронов). Локальный количественный энергодисперсионный анализ фаз выполнялся при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока электронного зонда 0,7 нА.

Силикатные экспериментальные стекла изучали также с помощью электронно-зондового микроанализатора «Superprobe JXA-8230» с вольфрамовым термоэмиссионным катодом. Микроанализатор оборудован 5 кристалл-дифракционными спектрометрами, в которых (помимо стандартных кристаллов, PET, LIF, TAP) есть кристаллы повышенной чувствительности для анализа элементов-примесей (PETNb и LIFNb) и кристаллы для анализа легких элементов (LDE1 и LDE2). Для введения поправок на средний атомный номер, поглощение и вторичную флуоресценцию применялась ZAF коррекция. Для предотвращения разрушения стекол анализы проводили в режиме расфокусированного пучка (до 10 мкм) при ускоряющем напряжении 10 кВ и силе тока 10 нА. Стандарты и изучаемые образцы снимали в одинаковых условиях. Положение максимумов пиков характеристического рентгеновского излучения в стандартах и образцах определяли детальным сканированием интересующих диапазонов. В качестве стандартов для измерения главных элементов использовали природные минералы: анортит USNM 137041 (Si — K<sub>α</sub>1,2; Al — K<sub>α</sub>1,2), MgF<sub>2</sub> (F — K<sub>α</sub>) и NaCl (Na — K<sub>α</sub>1,2). Для главных элементов время накопления импульсов на пике составляло 20 с, на фоне — 10 с. В этих условиях величина дисперсии при измерении Al и Si не превышала 0,8, а Na — 1,5 отн.%. В качестве эталонов для измерения элементов-примесей Nb и Ta использовали стандарты JEOL DATUM: 7801 05992 (Nb — La1) и 6001 54823 (Ta — Ma), соответственно. Время измерения интенсивности пика и фона (пик/фон) при анализе образца выбирали в зависимости от концентрации элемента, чтобы обеспечить предел обнаружения элемента около 0,015 масс.% — для Nb 30/15 с, для Ta 50/25 с.

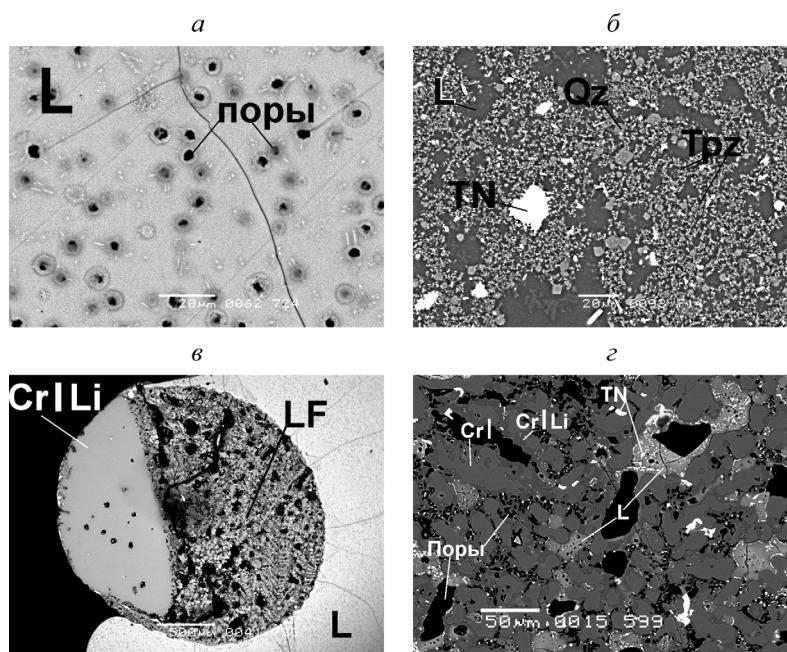


Рис. 2. Фазы продуктов экспериментов: *а* — алюмосиликатное стекло; *б* — ассоциация силикатный расплав—топаз—кварц—Ta-Nb фаза; *в* — ассоциация силикатного и алюмофторидного расплавов и литийсодержащего криолита; *г* — закалочные фазы алюмофторидного расплава

Дисперсия их измерения составила 4 отн.% для Nb и 5 отн.% для Ta.

**Результаты экспериментального моделирования и их обсуждение. Фазовый состав продуктов опытов.** Образцы представляют собой плотные агрегаты размером приблизительно 20×4×2 мм, основная масса которых сложена алюмосиликатным стеклом (рис. 2). В зависимости от состава стекла в различных опытах с ним ассоциируют различные богатые фтором фазы. При параметрах эксперимента в системе реализуются следующие равновесия: 1) алюмосиликатный расплав (L) + топаз (Trz) + кварц (Qz) + Ta-Nb фаза (TN), 2) алюмосиликатный расплав (L) + алюмофторидный расплав (LF) + литийсодержащий криолит (CrI Li).

Из алюмосиликатного расплава L в результате закалки образуется стекло с небольшим количеством (до 5%) закалочных кристаллов. Стекло занимает от 50 до 80% объема образца. В экспериментах, где достигалось равновесие L-LF, стекло богато микропорами, что свидетельствует о потере в процессе закалки воды, растворенной в расплаве при параметрах эксперимента (рис. 2, *а*).

Топаз (30–40% от объема) представлен микролитами размером до 2 мкм, которые равномерно распределены по всему образцу (рис. 2, *б*). Изменение скорости закалки почти не влияет на количество, размер и форму кристаллов топаза. Это позволяет рассматривать топаз как фазу, стабильную при параметрах эксперимента.

Кварц (5–10%) образует субдиоморфные кристаллы размером до 10 мкм (рис. 2, *б*).

Литийсодержащий криолит (10–15%) — кристаллы, которые в этой серии экспериментов

Таблица 2

## Химический состав алюмосиликатных стекол продуктов экспериментов, масс.%

№ эксперимента	Si	Al	Na	Ta	Nb	F	O	Сумма
L-LF-CrLi								
1	27,3±0,4	8,3±0,2	5,8±0,4	1,20±0,04	1,18±0,03	16±1	40±2	99,7
2	28,1±0,5	8,06±0,05	6,6±0,3	1,29±0,06	1,22±0,03	8±2	46±1	99,6
3	28,7±0,4	8,36±0,06	5,9±0,3	1,29±0,04	1,22±0,04	7±2	47±1	99,9
L-Tpz-Qz								
4	29,5±0,9	7,4±0,3	4,8±0,6	0,29±0,02	0,33±0,02	6±4	50±2	99,09
5	29,6±0,8	7,4±0,2	4,7±0,7	0,31±0,02	0,35±0,02	7±2	49±2	98,49
6	29,5±0,3	7,2±0,2	4,63±0,07	0,26±0,05	0,35±0,03	6,6±0,6	48±1	96,99

Таблица 3

## Состав алюмосиликатных стекол продуктов экспериментов (масс.%). В скобках — значения, нормированные на 100%

№ эксперимента	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	Всего	O=2F
L-LF-CrLi								
1	58,43 (62,04)	15,72 (16,7)	7,75 (8,23)	1,47 (1,56)	1,69 (1,79)	15,59 (16,56)	94,15	6,56 (6,97)
2	60,22 (65,20)	15,23 (16,48)	8,86 (9,59)	1,58 (1,71)	1,74 (1,88)	8,04 (8,7)	92,36	3,38 (3,66)
3	61,4 (66,22)	15,78 (17,02)	7,88 (8,5)	1,58 (1,7)	1,75 (1,89)	7,38 (7,96)	92,72	3,11 (3,35)
L-Tpz-Qz								
4	63,30 (71,46)	14,03 (15,84)	6,46 (7,29)	0,35 (0,40)	0,47 (0,53)	6,53 (7,37)	88,58	2,75 (3,10)
5	63,32 (71,31)	13,92 (15,68)	6,27 (7,06)	0,38 (0,43)	0,50 (0,57)	7,25 (8,17)	88,78	3,05 (3,44)
6	63,2 (71,86)	13,64 (15,51)	6,24 (7,10)	0,32 (0,36)	0,50 (0,57)	6,56 (7,46)	87,95	2,76 (3,14)

ассоциируют с алюмофторидным расплавом. Он не имеет определенных кристаллографических очертаний и образует округлые выделения, форма которых часто повторяет границы глобулей продуктов закалки алюмофторидного расплава (рис. 2, в), имеет постоянный состав, соответствующий стехиометрии  $\text{Na}_2\text{LiAlF}_6$ .

Алюмофторидный расплав (10–20%) не закаливается в стекло (рис. 2, в, г). При комнатных параметрах является агрегатом закалочных фаз и представлен в виде округлых глобулей размером 1–2 мм. Закалочные фазы глобулей состоят из криолита (до 50% от объема глобуля), литийсодержащего криолита (15–20%), хиолита (до 10–20%), алюмосиликатного стекла (до 10%), LiF и  $\text{AlF}_3$  (5–10%), Ta-Nb минералов (до 2%) и др. Для глобулей характерна высокая пористость (20–30%),

что свидетельствует о значительной потере воды в процессе закалки.

Размер зерен минералов, слагающих глобули, существенно зависит от скорости закалки эксперимента. При охлаждении образца со скоростью 50–70 град./мин размер зерен достигает 30 мкм, при увеличении скорости закалки до 600 град./мин — не более 1–2 мкм. При этом размер глобулей в целом почти не изменяется. Это свидетельствует о том, что при параметрах экспериментов глобулы представляли собой единую стабильную фазу — алюмофторидный расплав, раскристаллизация которого произошла в процессе закалки (рис. 3).

**Химический состав фаз продуктов экспериментов.** Полученное в образцах алюмосиликатное стекло — кварцнормативное плюмазитовое

(табл. 2, 3). Коэффициент агпантности  $K_a=(\text{Na}+\text{K})/\text{Al}$  (в ат.%) изменяется в пределах 0,73–0,96. Наиболее плюмазитовые и кислые разности стекол ассоциируют с топазом и кварцем, наименее плюмазитовые — с алюмофторидным расплавом и литийсодержащим криолитом, что находится в соответствии с фазовыми диаграммами системы, полученными нами ранее [Граменицкий и др., 2005; Алферьева и др., 2011].

Для всех стекол отмечена большая разница суммы анализов с измеренным и расчетным содержанием кислорода

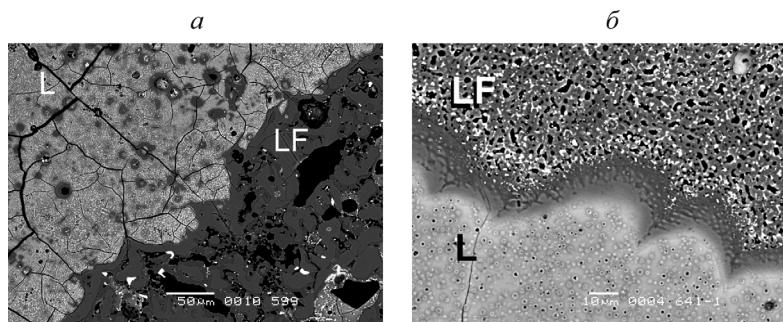


Рис. 3. Алюмосиликатное стекло и продукты закалки алюмофторидного расплава, образовавшиеся в результате воздушной закалки со скоростью 50–70 град./мин. (а) и водной закалки со скоростью >600 град./мин. (б)

(табл. 2, 3). Такая картина может наблюдаться только в случае избытка измеренного количества анионов. Образец в целом имеет нейтральный заряд, а катионы, не поддающиеся измерению использованными методами анализа, ограничиваются Li и Н. Из предыдущих исследований [Граменицкий и др., 2008; Алферьева, 2012] известно, что количество Li в подобном стекле составляет ~0,2 масс.%. Если предположить, что соединения HF содержатся в стекле в незначительном количестве, то оставшиеся нескомпенсированные заряды (5–10 масс.%), по-видимому, отражают количество растворенной в расплаве воды.

Измеренное содержание  $\text{SiO}_2$  в экспериментальных стеклах (58–63 масс.%) несколько ниже среднего содержания этого компонента в валовых составах природных глубоко дифференцированных топаз- или криолитсодержащих гранитов (63–76 масс.%). Известно, что при кристаллизации расплава значительная часть растворенной в нем воды уходит из системы. Поэтому химический состав природных пород корректнее сравнивать с «сухим остатком» экспериментального стекла, который получается в результате приведения содержания оксидов металлов к 100%. Полученные таким образом значения состава экспериментальных стекол (в табл. 3 они приведены в скобках) близки к наблюдаемым значениям валового содержания породообразующих компонентов в природных глубокодифференцированных гранитах [Pichavant, Manning, 1984; Дергачев, 1991; Солодов и др., 1991; Царева и др., 1991; Pauly, Bailey, 1999; Сырико и др., 2001; Lenharo et al., 2003; Баданина и др., 2010; Thomas et al., 2005; Перетяжко и др., 2010].

Поскольку в опытах достигнуто насыщение силикатного расплава по высокофтористым фазам, то измеренное в стекле количество F соответствует его максимальной концентрации в расплаве такого состава. Дальнейшее увеличение содержания фтора в системе приведет только к увеличению количества высокофтористых фаз и не отразится на концентрации фтора в силикатном стекле. Наименьшее содержание фтора в стеклах отмечается для наиболее кислых составов. С уменьшением кремнекислотности стекол растворимость высокофтористых фаз в них увеличивается (рис. 4). Наиболее низкая концентрация фтора в стеклах характерна для равновесия L–Tpz–Qz.

Алюмофторидный расплав не имеет постоянного состава. По соотношению Si, Al и Na он близок к криолиту и хиолиту, отличается небольшим присутствием Si, Ca, Nb, O (табл. 4). Высокая пористость агрегатов закалочных фаз (рис. 2, в, г) и существенное содержание Li (5–10 ат.%) [Алферьева, 2012], по всей видимости, является причиной низкого значения суммы в анализах (табл. 4). Проведенные нами ранее массбалансовые расчеты [Алферьева и др., 2018] показывают, что такой солевой расплав может содержать до 20 масс.% воды.

Таблица 4

Состав глобулей продуктов закалки алюмофторидного расплава LF, масс.%

№ эксперимента	Si	Al	Na	Ca	Ta	Nb	F	O	Сумма
1	1,10	10,81	17,58	0,14	—	0,55	52,63	2,52	85,34
2	0,61	11,80	17,30	0,12	—	0,38	52,76	2,12	85,08

Примечание. Прочерк — ниже порога чувствительности.

**Содержание Ta и Nb в фазах продуктов опытов.** Поведение Ta и Nb различно в равновесиях L–LF–CrLi и L–Tpz–Qz–TN.

1. L–LF–CrLi. Та и Nb обнаружены в силикатном стекле и глобулях продуктов закалки алюмофторидного расплава. В условиях этого равновесия Та и Nb ведут себя, как малые элементы, и не формируют собственных фаз, стабильных при параметрах эксперимента. В этой серии опытов не достигнуты максимальные значения содержания

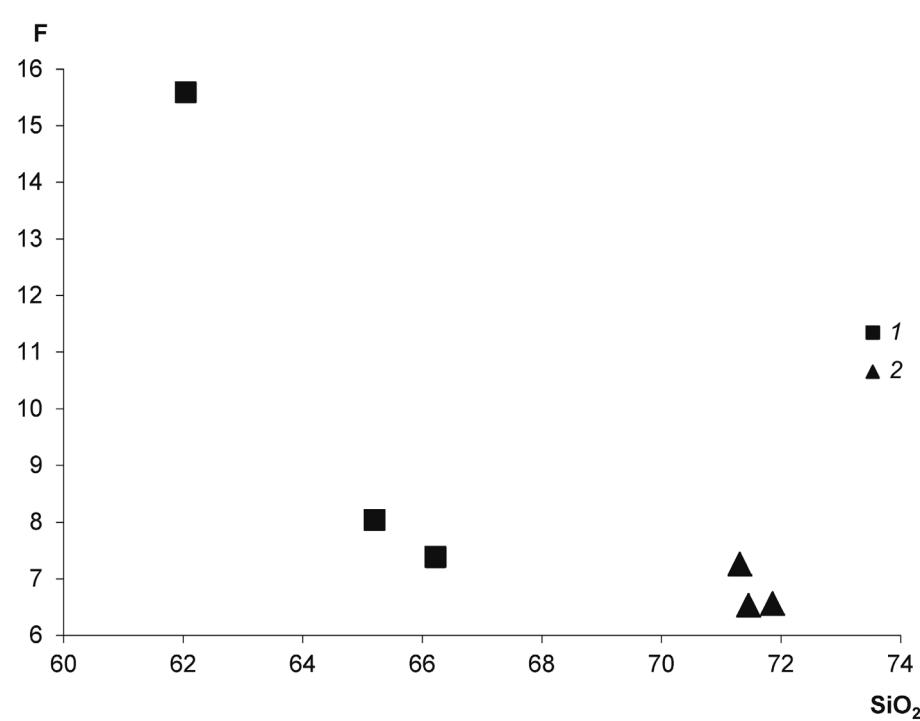


Рис. 4. Зависимость содержания фтора и кремнезема в алюмосиликатном стекле: 1 — в равновесии с LF и CrLi, 2 — в равновесии с Tpz, Qz и TN

этих металлов, поэтому дальнейшее увеличение количества Ta и Nb в исходной шихте может привести к увеличению их концентрации как в силикатном, так и в алюмофторидном расплаве.

В глобулях алюмофторидного расплава рудные компоненты образуют характерные Ta–Nb минералы, которые, как и все остальные фазы глобулей, имеют закалочное происхождение. Состав Ta–Nb закалочных фаз глобулей при небольшом избытке анионов пересчитывается на формулу  $\text{Si}_2\text{AlNa}_2\text{TaNb}_6\text{FO}_{24}$ , демонстрируя шестикратное преобладание Nb над Ta. В условиях отсутствия в системе Mn и Fe тантал и ниобий образуют соединения, богатые Si, Al и Na.

При систематических замерах глобулей по площади установлено, что среднее содержание Nb в них редко превышает 0,6 масс.%. Валовое содержание Ta в алюмофторидном расплаве, как правило, ниже порога чувствительности метода анализа, равного 0,02 масс.%. В алюмосиликатном стекле содержание Ta изменяется от 1,31 до 1,50 масс.%; Nb — от 1,21 до 1,45 масс.% (рис. 5).

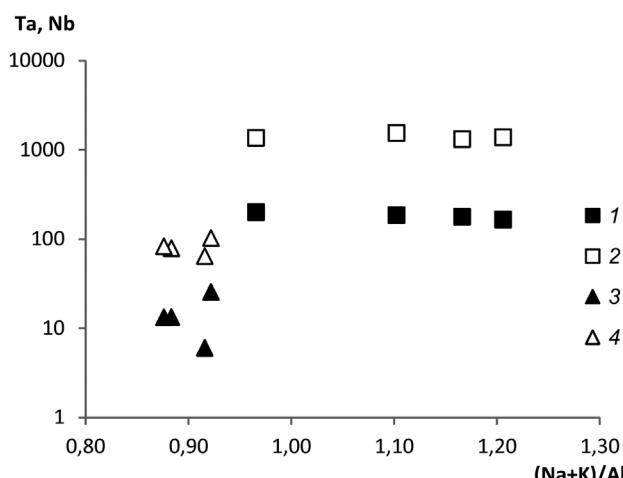


Рис. 5. Содержание Ta и Nb (масс.%) в алюмосиликатном стекле разного состава: 1–2 — равновесие L–LF–CrLi; 1 — Ta, 2 — Nb; 3–4 — равновесие L–Tpz–Qz–TN; 3 — Ta, 4 — Nb

В условиях равновесного существования силикатного и солевого алюмофторидного расплава Ta и Nb распределяются преимущественно в алюмосиликатный расплав. Значение коэффициента разделения  $K_{p\text{Nb}} = C_{\text{Nb}}^{\text{L}} / C_{\text{Nb}}^{\text{LF}} \approx 3$ . Значение  $K_{p\text{Ta}}$  установить не удалось из-за очень низкого содержания этого металла в глобулях продуктов закалки алюмофторидного расплава. При  $T=800$  °C в похожей системе [Граменицкий и др., 2005]  $K_{p\text{Ta}}$  достигает 48, а  $K_{p\text{Nb}}$  принимает значения от 7 до 10.

2. L–Tpz–Qz–TN. В условиях равновесного существования алюмосиликатного расплава, топаза и кварца рудные компоненты образуют стабильную при параметрах эксперимента Ta–Nb фазу (рис. 2, б). Зерна этой фазы равномерно распределены по всей площади образцов. Их размер достигает 10–15 мкм и почти не зависит от скорости закалки

опытов. Состав при небольшом избытке катионов пересчитывается на формулу  $\text{Ta}_2\text{NbF}_{0,5}\text{O}_7$ .

Содержание Ta и Nb в алюмосиликатном стекле во всех экспериментах, где реализовалось это равновесие, составляет 0,26–0,31 и 0,33–0,35 масс.% соответственно.

Обращает на себя внимание четырехкратное уменьшение значений концентрации Ta и Nb в алюмосиликатном стекле при переходе от равновесия L–LF–CrLi к равновесию L–Tpz–Qz. Среднее содержание Ta и Nb в первом случае составляет 1,2 масс.%, во втором — 0,3 масс.% (рис. 5). Поскольку равновесие с топазом реализуется для более плюмазитовых составов силикатного расплава, то полученный результат хорошо согласуется с данными о резком уменьшении растворимости колумбита-танталита в плюмазитовых алюмосиликатных расплавах по сравнению с агпайтовыми системами [Linnen, Keppler, 1997; Чевычелов и др., 2010; Fiege et al., 2011]. Согласно полученным экспериментальным данным скачок изменения содержания Ta и Nb в силикатном расплаве происходит при значении  $K_a=0,8$  (табл. 2).

**Приложение к природе.** Если учесть, что в результате кристаллизации алюмофторидного расплава формируется в основном криолит, то в качестве примера резкого изменения содержания Ta и Nb в генетически связанных глубокодифференцированных гранитных расплавах можно рассмотреть массивы Агуа-Боа и Мадейра в провинции Питинга (Бразилия).

Эти интрузии — продукты дифференциации одного и того же материнского расплава или образовались в результате обособления расплавов из немного разных источников [Lenharo, 2003]. Наименее дифференцированные разности пород в обоих массивах представлены гранитами-рапакиви. Равномернозернистые или порфировидные биотитовые граниты представляют следующую стадию дифференциации вещества. Наиболее дифференцированные породы в массиве Мадейра — криолитсодержащие граниты, а в массиве Агуа-Боа — топазовые граниты.

Граниты-рапакиви обеих интрузий имеют близкие к кларкам в кислых породах значения концентрации металлов (ppm): Ta 1–3, Nb 32–49. В биотитовых гранитах комплекса Агуа-Боа происходит постепенное увеличение содержания этих элементов (Ta 6–8, Nb 47–70 ppm), которое продолжается при переходе к наиболее дифференцированным топазовым гранитам (Ta 6–25, Nb 64–102 ppm). В то же время в биотитовых гранитах массива Мадейра незначительное увеличение содержания этих элементов относительно исходных гранитов-рапакиви (Ta 3–5, Nb 42–61 ppm) сменяется скачкообразным ростом при переходе к глубокодифференцированным криолитсодержащим гранитам (Ta 37–200, Nb 257–1534 ppm). Содержание Ta и Nb в топазовых гранитах Агуа-

Боа в 4–15 раз меньше, чем в криолитсодержащих гранитах массива Мадейра. Причиной такого контрастного содержания металлов в этих интрузивах может быть разная растворимость Та–Nb минералов на заключительной стадии дифференциации расплавов. Согласно результатам экспериментального моделирования она обусловлена разной агпантностью силикатного расплава и может быть приурочена к смене стабильной высокофтористой фазы (рис. 6).

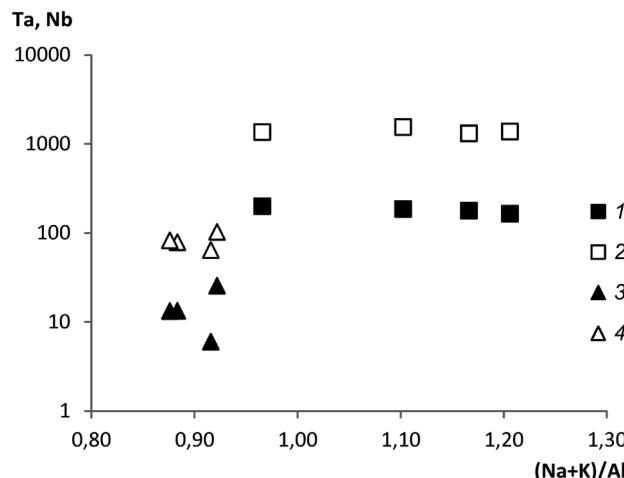


Рис. 6. Содержание Та и Nb (ppm) в валовом составе глубоко-дифференцированных криолитсодержащих гранитов массива Мадейра: 1 — Та, 2 — Nb; и в топазсодержащих гранитах массива Агуа-Боа: 3 — Та, 4 — Nb

В природных образцах граница полей устойчивости топаза и криолита проходит при значениях  $K_a$  силикатного расплава, равных приблизительно 0,95, что на 0,15 больше, чем в экспериментальной системе (рис. 5 и 6). Содержание Та и Nb в валовом составе пород почти на 2 порядка меньше, чем величины концентрации этих металлов в экспериментальных стеклах. Возможно, добавление

Mn и Fe в модельную систему и снижение температуры экспериментов позволит в дальнейшем приблизить параметры искусственных модельных систем к природным и достичь их более точного соответствия.

**Выводы.** 1. В экспериментальной гаплогранитной системе с повышенным содержанием фтора происходит резкое скачкообразное уменьшение максимальной концентрации Та и Nb в силикатном расплаве, приуроченное к смене парагенезиса L-LF–CrLi на L-Tpz–Qz–TN.

2. Подобное изменение содержания Та и Nb в генетически связанных природных глубокодифференцированных гранитах можно увидеть в провинции Питинга (Бразилия) в топазсодержащих гранитах массива Агуа-Боа и криолитсодержащих гранитах массива Мадейра.

3. Снижение температуры и добавление в экспериментальную систему Mn и Fe, вероятно, позволит в дальнейшем уменьшить разницу в природном и модельном значении  $K_a$ , характерном для смены парагенезиса L-LF–CrLi на L-Tpz–Qz–TN.

**Благодарности.** Аналитические данные получены в лаборатории локальных методов исследования вещества (кафедра петрологии, геологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова) с использованием электронно-зондового микроанализатора «JEOL JXA-8230», приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета. Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории Н.Н. Коротаевой, Е.В. Гусевой и В.О. Япаскуру.

**Финансирование.** Лабораторные исследования выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-05-00859).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алферьева Я.О. Явления силикатно-солевой жидкостной несмесимости в модельной гранитной и нефелин-сиенитовой системе Si–Al–Na–Li–H–F–O: Автореф. канд. дисс. М., 2012. 23 с.
- Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. Экспериментальное изучение фазовых отношений в литийсодержащей богатой фтором гаплогранитной и нефелин-сиенитовой системе // Геохимия. 2011. № 7. С. 713–728.
- Алферьева Я.О., Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н. Предельное содержание фтора и воды в гранитных высокоэволюционированных расплавах // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2018. № 3. С. 70–76.
- Баданина Е.В., Сырицо Л.Ф., Волкова Е.В. и др. Состав расплава Li–F гранитов и его эволюция в процессе формирования рудоносного орловского массива в Восточном Забайкалье // Петрология. 2010. Т. 18, № 2. С. 139–167.
- Бородулин Г.П., Чевычелов В.Ю., Зарайский Г.П. Экспериментальное исследование распределения тантала, ниобия, марганца и фтора между водным фторсодержащим флюидом и гранитным и щелочным расплавами // Докл. РАН. 2009. Т. 427, № 2. С. 233–238.
- Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. Фазовые отношения в ликвидусной части гранитной системы с фтором // Геохимия. 1993. № 6. С. 821–840.
- Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Девятова В.Н. Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами. М: ГЕОС, 2005. 186 с.
- Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Алферьева Я.О., Зубков Е.С. Распределение элементов I и II групп между ликвидусными фазами насыщенной фтором системы Si–Al–Na–K–Li–H–O // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2008. № 6. С. 26–32.
- Дергачев В.Б. Геохимические типы онгонитов // Геохимия. 1991. № 12. С. 1700–1710.
- Зарайский Г.П. Условия образования редкометальных месторождений, связанных с гранитным магматизмом // Смирновский сборник. М., 2004. С. 105–192.
- Перетяжко И.С., Савина Е.А. Флюидно-магматические процессы при образовании пород массива онго-

нитов Ары-Булак (Восточное Забайкалье) // Геология и геофизика. 2010. Т. 51, № 10. С. 1423–1442.

*Соловов Н.А., Усова Т.Ю., Осокин Е.Д.* и др. Нетрадиционные типы редкометального минерального сырья. М.: Недра, 1991. 247 с.

*Сырицо Л.Ф., Табунс Э.В., Волкова Е.В.* и др. Геохимическая модель формирования Li-F гранитов орловского массива, Восточное Забайкалье // Петрология. 2001. Т. 9, № 3. С. 313–336.

*Царева Г.М., Наумов В.Б., Коваленко В.И.* и др. Состав и параметры кристаллизации топазовых риолитов формации Спор-Маунтин (США) по данным изучения расплавных включений // Геохимия. 1991. № 10. С. 1453–1462.

*Чевычелов В.Ю., Бородулин Г.П., Зарайский Г.П.* Растворимость колумбита  $(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$  в гранитоидных и щелочных расплавах при 650–850 °C и 30–400 МПа: экспериментальные исследования // Геохимия. 2010. № 5. С. 485–495.

*Чевычелов В.Ю., Зарайский Г.П., Борисовский С.Е., Борков Д.А.* Влияние состава расплава и температуры на распределение Ta, Nb, Mn и F между гранитным (щелочным) расплавом и фторсодержащим водным флюидом: фракционирование Ta, Nb и условия рудообразования в редкометальных гранитах // Петрология. 2005. Т. 13, № 4. С. 339–357.

*Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Алферьева Я.О.* Лейкократовые магматические расплавы с предельными концентрациями фтора: эксперимент и природные отношения // Петрология. 2013. Т. 21, № 5. С. 499–516.

*Aseri A., Linnen R., Xu Dong Che et al.* Effects of fluorine on the solubilities of Nb, Ta, Zr and Hf minerals in highly fluxed water-saturated haplogranitic melts // Ore Geol. Rev. 2015. N 64. P. 736–746.

*Fiege A., Kirchner C., Holtz F.* et al. Influence of fluorine on the solubility of manganotantalite ( $\text{MnTa}_2\text{O}_6$ ) and manganocolumbite ( $\text{MnNb}_2\text{O}_6$ ) in granitic melts — An experimental study // Lithos. 2011. Vol. 122. P. 165–174.

*Lenharo S.L.R., Pollard P.J., Born H.* Petrology and textural evolution of granites associated with tin and rare-metal mineralization at the Pitinga mine, Amazonas, Brazil // Lithos. 2003. Vol. 66. P. 37–61.

*Linnen R.L., Keppler H.* Columbite solubility in granitic melts: consequences for the enrichment and fractionation of Nb and Ta in the Earth's crust // Contrib. Mineral. Petrol. 1997. N 128. P. 213–227.

*Pauly H., Bailey J.C.* Genesis and evolution og Ivigtut cryolite deposit, SW Greenland // Meddelelser Groland, Copenhagen, Geosc. 1999. Vol. 37. 60 p.

*Pichavant M., Manning D.* Petrogenesis of tourmaline granites and topaz granites; the contribution of experimental data // Physics Earth and Planet. Inter. 1984. Vol. 35 [1–3]. P. 31–50.

*Thomas R., Foerster H.J., Rickers K., Webster J.D.* Formation of extremely F-rich hydrous melt fractions and hydrothermal fluids during differentiation of highly-evolved tin-granite magmas: a melt/fluid inclusion study // Contrib. Mineral. Petrol. 2005. Vol. 148. P. 582–601.

Поступила в редакцию 25.10.2018

Поступила с доработки 09.12.2018

Принята к публикации 11.12.2018