

УДК 552.111; 550.32; 553.216

Я.О. Алферьева¹, Е.Н. Граменицкий², Т.И. Щекина³, Н.Г. Зиновьева⁴**ВАРИАЦИИ СОДЕРЖАНИЯ Ta 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 $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--Li}_2\text{O--F}$ при температуре 700 °С, давлении 100 МПа, содержании воды 10 масс.%, Ta и Nb по ≈ 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 Ta 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 Ta–Nb фазе.

Похожее скачкообразное изменение валового количества Ta 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, Ta и Nb.

At a temperature of 700 °C, a pressure of 100 MPa, a water content of 10 wt.% and the addition of ≈ 1 wt.% Ta and Nb, a series of experiments were carried out in the peraluminous part of the haplogranite high fluorine system $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--Li}_2\text{O--F}$. 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 Pitinga (Brazil).

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

Введение. Ta 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 Ta и Nb. Многие исследователи в качестве дополнительного фактора концентрирования Ta 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 $T=750$ °С и $P=100$ МПа $K_{\text{Nb}}=1,3\cdot 10^{-2}\div 1,4\cdot 10^{-2}$ и $K_{\text{Ta}}=5,2\cdot 10^{-3}\div 5,6\cdot 10^{-3}$. В экспериментальной работе [Граменицкий и др., 2005] показано, что при $T=800$ °С, $P=100$ МПа в равновесии с солевым алюмофторидным расплавом Ta и Nb также концентрируются в силикатном расплаве — $K_{\text{Nb}}=0,6\div 0,7$; $K_{\text{Ta}}=0,2\div 0,3$.

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

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

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

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

⁴ 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 апгаитовых расплавах иногда в десятки раз превышает их содержание в существенно плюмазитовых расплавах. В работах В.Ю. Чевычелова с соавторами при параметрах $T=650\div750\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=100\text{ МПа}$ и содержании F в алюмосиликатном стекле $\sim 1\text{ масс.}\%$ в водонасыщенных условиях для апгаитовых расплавов (мольное отношение $A/NKMF=Al_2O_3/(Na_2O+K_2O+MnO+FeO)=0,6$) характерное содержание (масс.%) составляет: Ta = 1,8; Nb = 2,9÷3,4; Mn=0,9, для плюмазитовых расплавов ($A/NKMF=2,1$) — 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 Si–Al–Na–K–F–H₂O [Граменицкий, Шекина, 1993; Граменицкий и др., 2005, 2008; Алферьева и др., 2011; Шекина и др., 2013], изменение апгаитности 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 гаплогранитную систему лития приводит к формированию алюмофторидного расплава (LF) за счет сокращения поля стабильности криолита. Смена равновесий L–LF и L–Tpz в гаплогранитной литийсодержащей системе происходит в кварцнормативной плюмазитовой области. В равновесии с сильноапгаитовым фторсодержащим расплавом образуется виллимит.

Задача нашей работы — поиск возможной связи между максимальными значениями содержания Ta и Nb в гаплогранитном 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 гаплогранитной части системы SiO₂–Al₂O₃–Na₂O–Li₂O–F при температуре 700 °C, давлении 100 МПа и содержании воды 10% от массы сухой навески. Исходные составы подбирались таким образом, чтобы в плюмазитовой кварцнормативной области системы при одинаковом

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

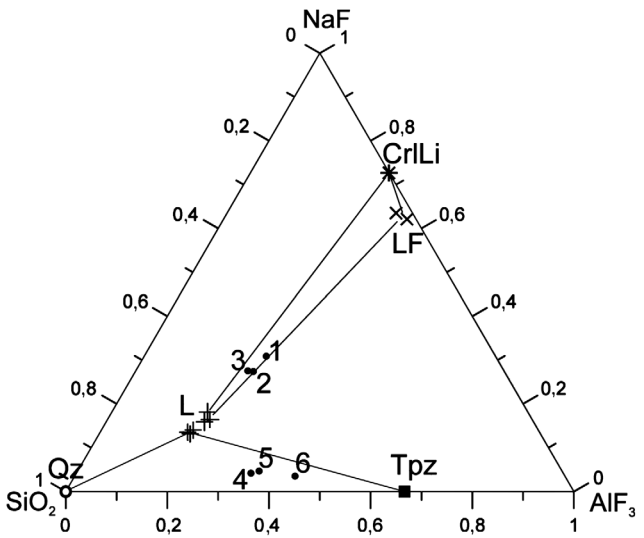


Рис. 1. Схематическое изображение исходных составов и экспериментально полученных фаз на треугольной диаграмме SiO₂–AlF₃–NaF: 1–6 — исходные составы. Полученные фазы: L — алюмосиликатное стекло, Qz — кварц, Tpz — топаз, CrLi — литийсодержащий криолит, LF — алюмофторидный расплав

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 реактивов использовали SiO₂ (гель), Al₂SiO₅ (гель), AlF₃, NaF, LiF. В каждую ампулу добавляли по $\approx 1\text{ масс.}\%$ 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 $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, давления — $\pm 5\text{ МПа}$, продолжительность эксперимента — 7 сут. Методические исследования достижения условий равновесия, включающие подход «с двух сторон», в том числе задание одинаковых исходных составов разными наборами химических реактивов 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 (PETN и LIFN) 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 — $K\alpha_{1,2}$; Al — $K\alpha_{1,2}$), MgF_2 (F — $K\alpha$) и NaCl (Na — $K\alpha_{1,2}$). 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 — $L\alpha_1$) и 6001 54823 (Ta — $M\alpha$), 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.

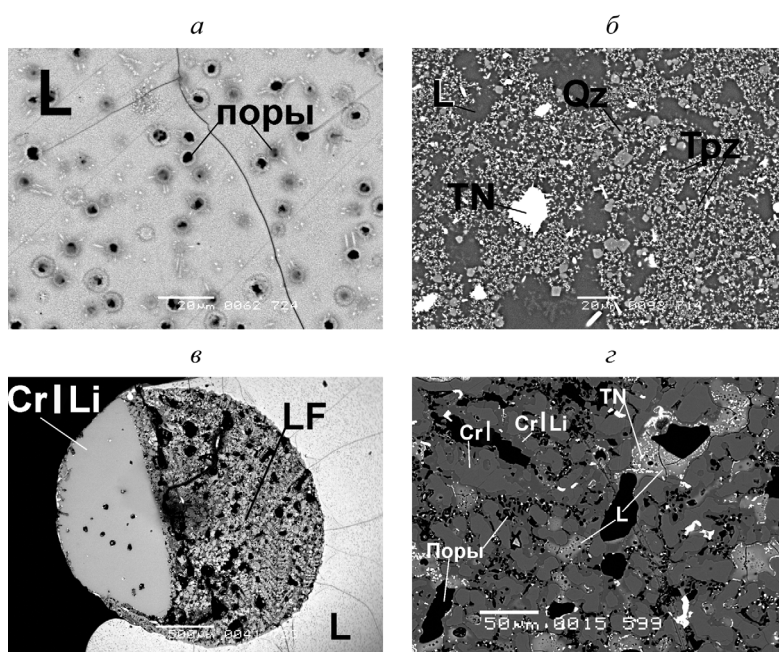


Рис. 2. Фазы продуктов экспериментов: а — алюмосиликатное стекло; б — ассоциация силикатный расплав—топаз—кварц—Ta-Nb фаза; в — ассоциация силикатного и алюмофторидного расплавов и литийсодержащего криолита; з — закалочные фазы алюмофторидного расплава

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 (Tpz) + кварц (Qz) + Ta-Nb фаза (TN), 2) алюмосиликатный расплав (L) + алюмофторидный расплав (LF) + литийсодержащий криолит (CrLi).

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 субидиоморфные кристаллы размером до 10 мкм (рис. 2, в).

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 ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	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 глобул продуктов закалки алюмофторидного расплава (рис. 2, в), имеет постоянный состав, соответствующий стехиометрии Na₂LiAlF₆.

Алюмофторидный расплав (10–20%) не закаливается в стекло (рис. 2, в, г). При комнатных параметрах является агрегатом закалочных фаз и представлен в виде округлых глобул размером 1–2 мм. Закалочные фазы глобул состоят из криолита (до 50% от объема глобулы), литийсодержащего криолита (15–20%), хиолита (до 10–20%), алюмосиликатного стекла (до 10%), LiF и AlF₃ (5–10%), Ta-Nb минералов (до 2%) и др. Для глобул характерна высокая пористость (20–30%),

что свидетельствует о значительной потере воды в процессе закалки.

Размер зерен минералов, слагающих глобулы, 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 глобул 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 апаитности $K_a = (Na+K)/Al$ (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

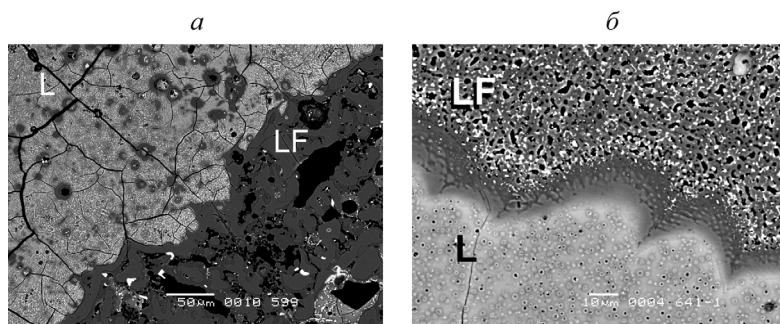


Рис. 3. Алюмосиликатное стекло и продукты закалки алюмофторидного расплава, образовавшиеся в результате воздушной закалки со скоростью 50–70 град./мин. (а) и водной закалки со скоростью >600 град./мин (б)

(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 H. 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 некомпенсированные заряды (5–10 масс.%), по-видимому, отражают количество растворенной в расплаве воды.

Измеренное содержание SiO₂ 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 порообразующих компонентов в природных глубокодифференцированных гранитах [Pichavant, Manning, 1984; Дергачев, 1991; Солодов и др., 1991; Царева и др., 1991; Pauly, Bailey, 1999; Сырицо 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 глобул 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. Ta и Nb обнаружены в силикатном стекле и глобулах продуктов закалки алюмофторидного расплава. В условиях этого равновесия Ta 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

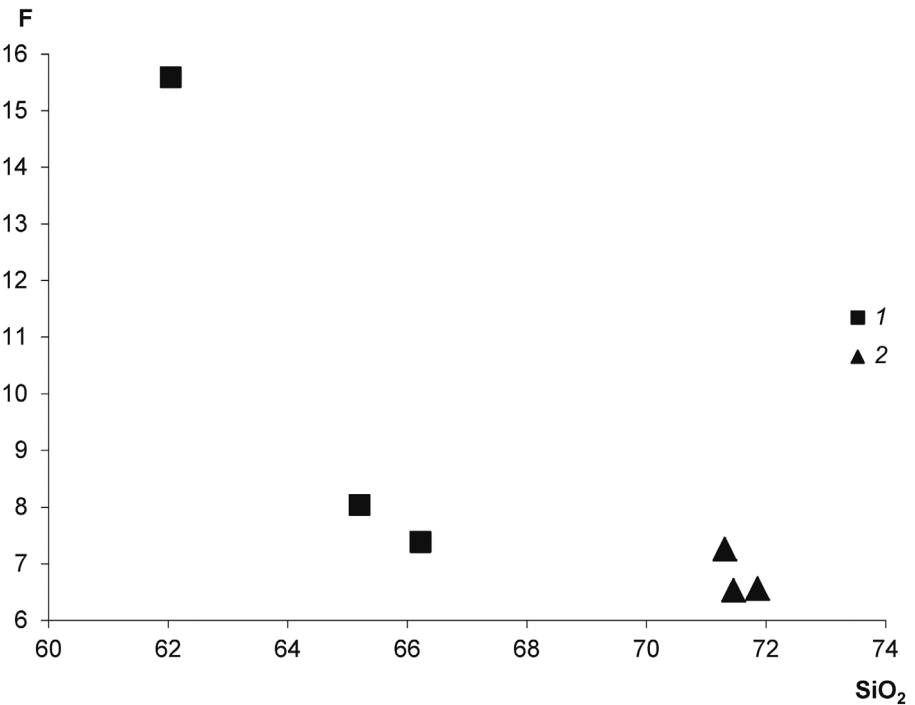


Рис. 4. Зависимость содержания фтора и кремнезема в алюмосиликатном стекле: 1 — в равновесии с LF и CrLi, 2 — в равновесии с Tpz, Qz и TN

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 глобулах 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).

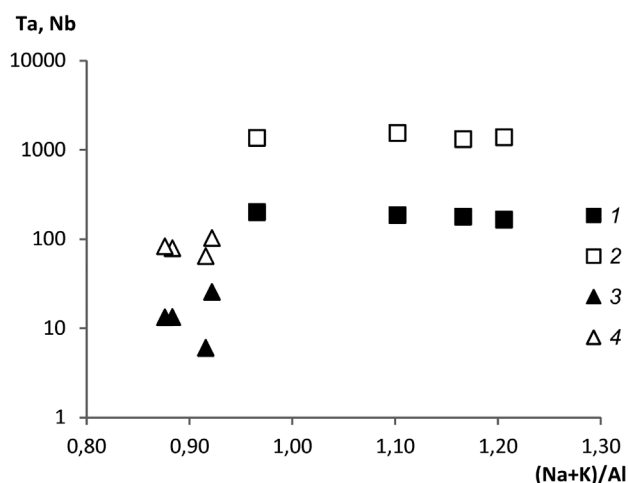


Рис. 5. Содержание Ta и Nb (масс.%) в алюмосиликатном стекле разного состава: 1–2 — равновесие L–LF–CrLi: 1 — Ta, 2 — Nb; 3–4 — равновесие L–Tpz–Qz–TN: 3 — Ta, 4 — Nb

В условиях равновесного существования силикатного и солевого алюмофторидного расплава Ta и Nb распределяются преимущественно в алюмосиликатный расплав. Значение коэффициента разделения $K_{pNb} = C_{Nb}^L / C_{Nb}^{LF} \approx 3$. Значение K_{pTa} установить не удалось из-за очень низкого содержания этого металла в глобулах продуктов закалки алюмофторидного расплава. При $T=800^\circ\text{C}$ в похожей системе [Граменицкий и др., 2005] K_{pTa} достигает 48, а K_{pNb} 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 реализовывалось 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 агпаитовыми 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 Ta-Nb минералов на заключительной стадии дифференциации расплавов. Согласно результатам экспериментального моделирования она обусловлена разной апаитностью силикатного расплава и может быть приурочена к смене стабильной высокофтористой фазы (рис. 6).

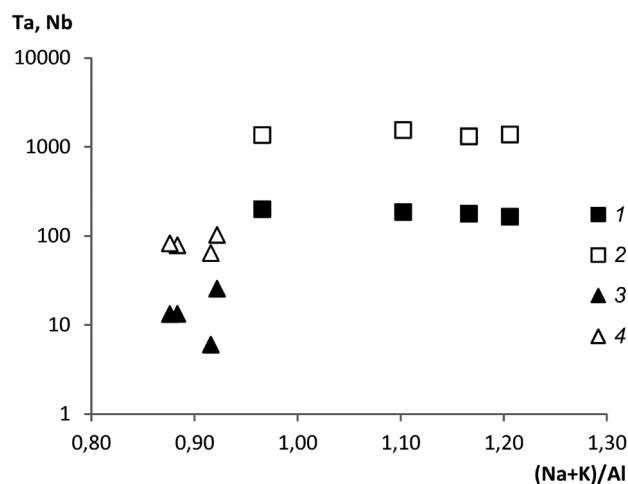


Рис. 6. Содержание Ta и Nb (ppm) в валовом составе глубокодифференцированных криолитсодержащих гранитах массива Мадейра: 1 — Ta, 2 — Nb; и в топазсодержащих гранитах массива Агуа-Боа: 3 — Ta, 4 — Nb

В природных образцах граница полей устойчивости топаза и криолита проходит при значениях K_d силикатного расплава, равных приблизительно 0,95, что на 0,15 больше, чем в экспериментальной системе (рис. 5 и 6). Содержание Ta 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 Ta и Nb в силикатном расплаве, приуроченное к смене парагенезиса L-LF-CrLi на L-Trpz-Qz-TN.

2. Подобное изменение содержания Ta 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_d , характерном для смены парагенезиса L-LF-CrLi на L-Trpz-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. Япаскурту.

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., Шекина Т.И. Экспериментальное изучение фазовых отношений в литийсодержащей богатой фтором гаплогранитной и нефелин-сиенитовой системе // Геохимия. 2011. № 7. С. 713–728.

Алферьева Я.О., Шекина 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 фторсодержа-

щим флюидом и гранитным и щелочным расплавами // Докл. РАН. 2009. Т. 427, № 2. С. 233–238.

Граменицкий Е.Н., Шекина Т.И. Фазовые отношения в ликвидусной части гранитной системы с фтором // Геохимия. 1993. № 6. С. 821–840.

Граменицкий Е.Н., Шекина 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., Шекина 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 редкометалльных 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.

Солодов 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 (Mn,Fe)(Nb,Ta)₂O₆ в гранитоидных и щелочных расплавах при 650–850 °С 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. Revi. 2015. N 64. P. 736–746.

Fiege A., Kirchner C., Holtz F. et al. Influence of fluorine on the solubility of manganotantalite (MnTa₂O₆) and manganocolumbite (MnNb₂O₆) 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 of 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