

УДК 550.42

РАСТВОРЕНИЕ ПИРОХЛОРА И МИКРОЛИТА В ЩЕЛОЧНЫХ, СУБГЛИНОЗЁМИСТЫХ И ВЫСОКОГЛИНОЗЁМИСТЫХ ГРАНИТОИДНЫХ РАСПЛАВАХ

В. Ю. Чевычелов*, А. А. Вирус, член-корреспондент РАН Ю. Б. Шаповалов

Поступило 19.09.2019 г.

Приведены экспериментальные данные о содержаниях Ta и Nb в кислых магматических расплавах различного состава при растворении пироклора и микролита при $T = 650\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$ и $P = 100\text{--}400\text{ МПа}$, которые дают возможность получить количественные характеристики для создания физико-химических моделей генезиса Ta–Nb-месторождений. При растворении пироклора в расплавах гранитоидов при $P = 100\text{ МПа}$ наибольшее содержание Nb (0,7–1,9 мас.%) получено в щелочных расплавах, оно уменьшается до 0,06–0,38 мас.% в субглинозёмистых расплавах, а затем слегка увеличивается до 0,11–0,41 мас.% в высокоглинозёмистых расплавах. Повышение температуры увеличивает растворимость пироклора, а повышение давления влияет неоднозначно. В высокоглинозёмистых гранитных расплавах пироклор нестабилен. При растворении микролита с ростом глинозёмистости расплава Nb/Ta-отношение в расплаве увеличивается примерно вдвое.

Ключевые слова: растворение, пироклор, микролит, эксперимент, алюмосиликатные расплавы, гранитоиды, ниобий, тантал, Nb/Ta-отношение.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524896626-630>

Пироклор и микролит являются типичными минералами пегматитов и высокодифференцированных гранитов, причём пироклор более характерен для пегматитов нефелиновых сиенитов (а также карбонатитов), а микролит — для альбитизированных гранитных пегматитов и гранитов. Например, тантал-ниобиевые руды в редкометалльных литий-фтористых гранитах Орловского и Этыкинского месторождений Восточного Забайкалья сложены минералами колумбит-танталитового и пироклор-микролитового рядов [2, 3].

Впервые получены экспериментальные данные о содержаниях Ta и Nb в кислых магматических расплавах различного состава при растворении пироклора и микролита при $T = 650\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$ и $P = 100\text{--}400\text{ МПа}$. Полученные результаты позволяют оценить возможности отложения этих танталониобатов в высокотемпературных условиях непосредственно из обогащённых летучими компонентами магматических расплавов.

Из гелевых смесей были наплавлены исходные модельные стёкла состава $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O}$ с мольными $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ -отношениями (A/NK), равными 0,64; 1,10 и 1,70. Для эксперимен-

тов был использован пироклор из Вишнёвогорского ниобиевого месторождения следующего состава: $(\text{Ca}_{1,1}\text{Na}_{0,8}\text{La}_{0,05}\text{Ce}_{0,05})(\text{Nb}_{1,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_{5,9}\text{F}_{1,1}$, а также ОН, Са-микролит из штата Минас-Жерайс, Бразилия, следующего состава: $(\text{Ca}_{1,32}\text{Na}_{0,19}\text{Bi}_{0,03}\text{Mn}_{0,03}\text{Mg}_{0,02})(\text{Ta}_{1,68}\text{Nb}_{0,18}\text{Ti}_{0,08}\text{Fe}_{0,06})(\text{O},\text{OH})_{5,67}\text{F}_{0,33}$.

При подготовке экспериментов порошок модельного алюмосиликатного стекла засыпали в Рт-ампулу, в центр помещали один достаточно крупный обломок кристаллического минерала, добавляли от 4 до 40 мас.% 0,2 н раствора HF и заваривали. Эксперименты были проведены в сосуде высокого газового давления ИРПВ при $T = 650, 750$ и $850\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 100$ и 400 МПа и длительности от 4 до 10 сут в зависимости от T и P .

В продуктах опытов концентрации SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO и F в стекле вблизи границы с расплавленным минералом определяли методом электронно-зондового рентгеноспектрального анализа на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) “Tescan Vega” II XMU, оснащённом энергодисперсионным рентгеновским спектрометром. Концентрации Ta, Nb, и F в этих же стёклах определяли на СЭМ с использованием кристалл-дифракционного (волнового) спектрометра. Локальный рентгеноспектральный анализ каждого образца стекла проводили вдоль нескольких профилей, перпендикулярных к поверхности раздела минерал—стекло. Обычная длина профилей составляла от 100

Институт экспериментальной минералогии

им. Д.С. Коржинского

Российской Академии наук,

Черноголовка Московской обл.

*E-mail: chev@iem.ac.ru

до 1000–2000 мкм. Расстояние между отдельными анализами вблизи границы минерала было 10 мкм, а с удалением возрастало до 50–500 мкм и более. Число замеров по каждому профилю составляло до 10–15. Полученные диффузионные профили были аппроксимированы с помощью экспоненциальных уравнений, и были рассчитаны предельные (максимальные) концентрации Ta и Nb в стекле непосредственно на границе с минералом.

При растворении пироклора в гранитоидных расплавах при $P = 100$ МПа (рис. 1) наибольшие содержания Nb, от 0,7 до 1,9 мас.%, характерны для щелочных расплавов, имеющих мольные $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO})$ -отношения (A/NKC) = 0,62–0,63; содержания Nb уменьшаются до 0,06–0,38 мас.% в расплавах субглинозёмистого состава ($A/NKC = 1,06$ –1,11) и незначительно увеличивается до 0,11–0,41 мас.% в высокоглинозёмистых расплавах ($A/NKC = 1,4$ –1,7). Увеличение температуры также оказывает заметное положительное влияние на растворимость пироклора. Максимальные содержания Nb в расплаве получены в экспериментах при $T = 850$ °С и затем они постепенно уменьшаются при $T = 750$ и 650 °С.

На рис. 2 наши результаты сопоставлены с полученными ранее. Так, при растворении богатого ниобием пироклора (67 мас.% Nb_2O_5) содержание Nb в расплаве в несколько раз ниже, чем при растворении менее богатого ниобием колумбита (58 мас.% Nb_2O_5) [8, 6] и даже заметно ниже, чем при растворении танталита (38 мас.% Nb_2O_5) [7]. Вид зависимости содержания Nb от щёлочности—глинозёмистости расплава остаётся прежним: содержание Nb

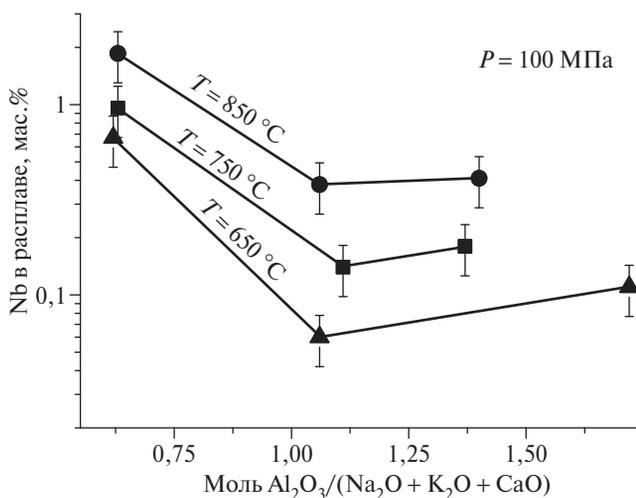


Рис. 1. Температурные зависимости максимальных содержаний Nb в гранитоидных расплавах с различной щёлочностью—глинозёмистостью при растворении в них пироклора.

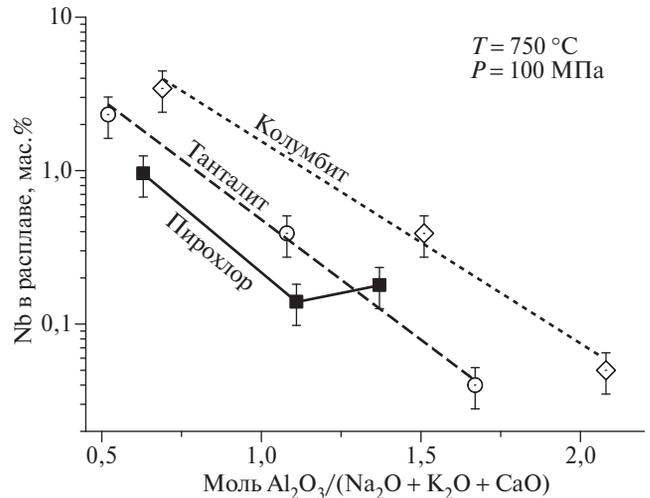


Рис. 2. Максимальные содержания Nb в различных гранитоидных расплавах при растворении в них пироклора. Сравнение с нашими ранее полученными данными по растворению колумбита и танталита.

максимально в щелочном расплаве и с увеличением глинозёмистости оно уменьшается. Причём линия зависимости на графике в диапазоне $A/NKC = 0,6$ –1,1 практически параллельна зависимостям для колумбита и танталита. Но при дальнейшем увеличении глинозёмистости ($A/NKC = 1,4$ –1,7) пироклор становится неустойчивым и в нём выделяется краевая зона от 10 до 150 мкм мощностью, показанная на рис. 3, в которой состав минерала начинает меняться. В первую очередь из пироклора выносятся Na, F и, в меньшей степени, Ca, и минерал, как “губка”, пропитывается гранитоидным расплавом. Между отдельными “островками” пироклора “затекает” стекло, которое растворяет минерал. При этом содержание Nb в расплаве слабо увеличивается.

Таким образом, экспериментально показано, что в магматических условиях при $T = 650$ –850 °С и $P = 100$ МПа в обогащённых глинозёмом (плюмазитовых) гранитных расплавах пироклор является неустойчивым. В то же время из щелочных обогащённых Ca, Na и F остаточных магматических расплавов этот минерал мог бы кристаллизоваться с большей вероятностью, чем колумбит-танталит, так как для кристаллизации пироклора требуется заметно меньшая концентрация насыщения расплава ниобием.

В экспериментах при повышенном давлении 400 МПа влияние щёлочности—глинозёмистости расплава на растворимость пироклора уменьшается (рис. 4). Наибольшие содержания Nb (0,86 мас.%) и Ta (0,61 мас.%) характерны для щелочных гранитоидных расплавов, имеющих мол. $A/NKC = 0,69$,

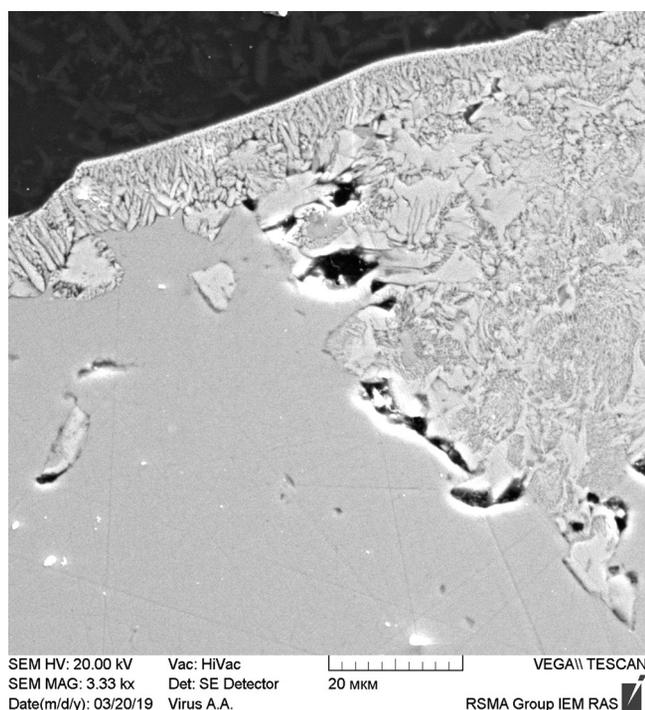


Рис. 3. Разложение (неустойчивость) пироклора в обогащённом глинозёмом гранитоидном расплаве ($A/NKC = 1,7$) при $T = 650$ °C и $P = 100$ МПа. Чёрное — стекло; серое однородное поле — неизменный пироклор.

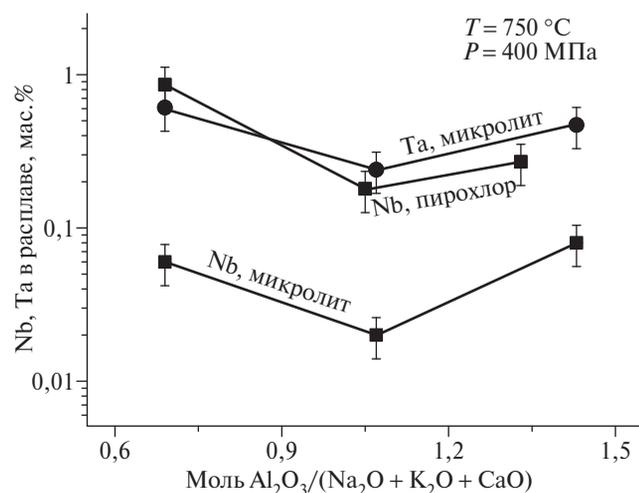


Рис. 4. Максимальные содержания Nb и Ta в гранитоидных расплавах при растворении пироклора или микролита при повышенном давлении.

в расплавах субглинозёмистого состава при $A/NKC = 1,05–1,07$ содержания Nb и Ta значительно (в 3–5 раз) уменьшаются до 0,18 и 0,24 мас.% соответственно и затем в обогащённых глинозёмом расплавах при $A/NKC = 1,33–1,43$ снова возрастают примерно в полтора-два раза до 0,27 мас.% Nb и 0,47% Ta. В целом тренды зависимости содержаний Nb при растворении пироклора и Ta при растворе-

нии микролита в расплавах являются довольно близкими между собой в пределах погрешности определения. Тренд содержания Nb в расплаве при растворении микролита по своей форме также подобен двум рассмотренным, но имеет содержания ниже на порядок, что связано с низкими содержаниями Nb в микролите.

Не установлено заметного влияния увеличения давления от 100 до 400 МПа при $T = 750$ °C на содержание Nb в гранитоидных расплавах при растворении пироклора. Содержания Nb при этих двух давлениях являются довольно близкими друг к другу в пределах погрешности определения. При давлении 400 МПа пироклор также становится неустойчивым в краевой приконтактной зоне при растворении в высокоглинозёмистом расплаве. В отличие от пироклора микролит при растворении в высокоглинозёмистом расплаве в изученных условиях является устойчивым и не меняет свой состав в краевой зоне. При растворении микролита, также как и пироклора, в высокоглинозёмистом расплаве содержания Nb и Ta увеличиваются относительно содержаний в субглинозёмистом расплаве, в то время как при растворении колумбита и танталита эти содержания уменьшаются. По-видимому, дефицит в первую очередь Na, а возможно и Ca, K в обогащённых Al_2O_3 расплавах увеличивает растворимость в них пироклора и микролита. Можно предположить, что кристаллизация колумбита-танталита из высокоглинозёмистых гранитоидных расплавов более вероятна по сравнению с пироклор-микролитом, так как для этого требуется меньшее насыщение расплава Nb и Ta.

Показано, что в результате растворения микролита Nb/Ta-отношение в расплаве изменяется иначе, чем при растворении колумбита и танталита (табл. 1). Так, с увеличением коэффициента глинозёмистости A/NKC от 1,1 до 1,4 Nb/Ta-отношение в расплаве увеличивается примерно вдвое, в то время как при растворении танталита и колумбита оно заметно уменьшается.

Полученные результаты позволяют предположить, что в рудоносных обогащённых глинозёмом и альбитом орловских гранитах из месторождения Восточного Забайкалья [1, 4, 5] на позднем магматическом этапе в результате кристаллизации колумбита и последующего обогащения остаточного расплава танталом непосредственно из расплава наряду с колумбитом мог кристаллизоваться и микролит. Важным фактором формирования месторождений данного типа является пересыщенность остаточного расплава летучими компонентами [9].

Таблица 1. Максимальные содержания Ta, Nb (мас.%) и Nb/Ta-отношения в различных гранитоидных расплавах при растворении в них микролита, колумбита и танталита при $P = 100$ и 400 МПа, $T = 750$ °С

Минерал, номер опыта	A/NKC или A/NKMF*	N_{prof}^{**}	Nb***	Ta***	Nb/Ta***
$P = 400$ МПа					
Микролит, РМ-10	0,69	2	0,06	0,61	0,09
	1,07	2	0,02	0,24	0,09
	1,43	2	0,08	0,47	0,18
Колумбит****, G-13	0,68	3	2,53	1,40	1,81
	1,24	1	0,29	0,41	0,71
	1,89	3	0,07	0,11	0,64
$P = 100$ МПа					
Танталит****, ТМ-3	0,52	4	2,32	3,35	0,69
	1,08	4	0,39	0,87	0,45
	1,67	3	0,04	0,38	0,11
Танталит****, ТМ-8	0,70	4	1,87	2,24	0,83
	1,09	4	0,36	—	—
	1,72	4	—	0,26	—
Колумбит****, G-8	0,69	4–9	3,43	1,80	1,91
	1,51	2	0,39	0,24	1,63
	2,08	2	0,05	0,14	0,36

Примечание. * A/NKC или A/NKMF — мольные отношения в гранитоидных стёклах после опыта: $Al_2O_3/(Na_2O + K_2O + CaO)$ в опыте с микролитом, а $Al_2O_3/(Na_2O + K_2O + MnO + FeO)$ в опытах с танталитом или колумбитом. ** Количество проанализированных профилей (объяснение в тексте). *** Погрешности анализа Ta и Nb составляли 0,02–0,30 мас.%. в зависимости от T – P – X -параметров (в доверительном интервале $P = 0,95$). **** Данные по опытам с танталитом взяты из [7], а по опытам с колумбитом из [8, 6].

Благодарности. Авторы благодарны Н.В. Чуканову за любезно предоставленные образцы пироклора и микролита.

Источники финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 18–05–01001А и частично при поддержке проекта ИЭМ РАН № АААА–А18–118020590151–3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баданина Е.В., Сырицо Л.Ф., Волкова Е.В., Томас Р., Трамболл Р.Б. // Петрология. 2010. Т. 18. № 2. С. 139–167.
2. Бескин С.М., Гребенников А.М., Матиас В.В. // Петрология. 1994. Т. 2. № 1. С. 68–87.
3. Бескин С.М., Загорский В.Е., Кузнецова Л.Г., Курсинов И.И., Павлова В.Н., Прокофьев В.Ю., Цыганов А.Е., Шмакин Б.М. // ГРМ. 1994. Т. 36. № 4. С. 310–325.
4. Зарайский Г.П., Чевычелов В.Ю., Аксюк А.М., Коржинская В.С., Котова Н.П., Редькин А.Ф., Бородулин Г.П. // В кн.: Экспериментальные исследования эндогенных процессов. Памяти академика В.А. Жарикова. Черноголовка: ИПХФ РАН, 2008. С. 86–109.
5. Критерии прогноза, поисков и перспективной оценки месторождений редкометалльных гранитов щелочноземельного ряда (методические рекомендации) / Сост. В.Ф. Ефимов и др.; Ред. Э.К. Буренков и др. М.: ИМГРЭ, 1992. 88 с.
6. Чевычелов В.Ю. Распределение летучих, породообразующих и рудных компонентов в магматических системах: экспериментальные исследования: Автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. М., 2013. 62 с.
7. Чевычелов В.Ю. // В сб.: Софийская инициатива “Сохранение минерального разнообразия”. VIII Межд. симп. “Минеральное разнообразие — исследование и сохранение”. Национальный музей “Земля и люди”. София. Болгария, 2016. С. 22–34.
8. Чевычелов В.Ю., Бородулин Г.П., Зарайский Г.П. // Геохимия. 2010. № 5. С. 485–495.
9. Reyf F.G., Seltmann R., Zarsky G.P. // Can. Mineral. 2000. V. 38. P. 915–936.

DISSOLUTION OF PYROCHLORE AND MICROLITE IN ALKALINE, SUB-ALUMINOUS AND HIGH-ALUMINOUS GRANITOID MELTS

V. Yu. Chevychelov, A. A. Virus, Corresponding Member of the RAS Yu. B. Shapovalov

*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of the Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation*

Received August 19, 2019

The represented experimental data on the Ta and Nb contents in acidic magmatic melts of different compositions, when dissolving pyrochlore and microlite at $T = 650\text{--}850\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $P = 100\text{--}400\text{ MPa}$, make it possible to obtain quantitative characteristics to create physico-chemical models of the genesis of Ta–Nb deposits. At pyrochlore dissolution in granitoid melts at $P = 100\text{ MPa}$, the highest Nb content (0,7–1,9 wt.%) is obtained in alkaline melts, it decreases to 0,06–0,38 wt.% in sub-aluminous melts, and then slightly increases to 0,11–0,41 wt.% in high-alumina melts. An increase in temperature increases the dissolution of pyrochlore, and an increase in pressure decreases its. In high-alumina granite melts the pyrochlore is unstable. At the microlite dissolves with the increase in the alumina-rich melt, the Nb/Ta ratio in the melt increases approximately doubles.

Keywords: dissolution, pyrochlore, microlite, experiment, aluminosilicate melts, granitoids, niobium, tantalum, Nb/Ta ratio.