

УДК 550.89:553.062

ЖИДКОСТНАЯ НЕСМЕСИМОСТЬ И ПРОБЛЕМЫ РУДОГЕНЕЗА (ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ)

Ю.Б. Шаповалов^{1,*}, А.Р. Котельников^{1,**}, Н.И. Сук¹,
В.С. Коржинская¹, З.А. Котельникова²

¹Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН
ул. Академика Осипяна, 4, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН
Старомонетный пер., 35, Москва, 119017, Россия

*E-mail: shap@iem.ac.ru,

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

Поступила в редакцию 17.02.2019 г.

Получена после доработки 08.03.2019 г.

Принята к публикации 19.04.2019 г.

Представлены результаты экспериментального исследования фазовых отношений и распределения элементов в системах силикатный расплав–солевой (карбонатный, фосфатный, фторидный, хлоридный) расплав, силикатный расплав I–силикатный расплав II, а также во флюидно-магматических системах в присутствии фторидов щелочных металлов. Исследована солевая экстракция целого ряда рудных элементов (Y, PЗЭ, Sr, Ba, Ti, Nb, Zr, Ta, W, Mo, Pb) в процессах жидкостной несмеси́мости в широком интервале температур 800–1250°C и давлений 1–5.5 кбар. Показано, что коэффициенты разделения достаточны для концентрирования рудных элементов в количестве, необходимом для генезиса рудных месторождений. Во флюидонасыщенном расплаве трахириолита получено расслоение на две силикатные жидкости, определены коэффициенты разделения ряда элементов (Sr, La, Nb, Fe, Cr, Mo, K, Rb, Cs) между фазами L₁ и L₂. Изучены процессы взаимодействия гетерофазного флюида в системе гранит (кварц)–рудный минерал–гетерофазный флюид (Li, Na, K-фторид) при 650–850°C и 1 кбар. Показано образование фазы высокощелочного флюидонасыщенного силикатного расплава–концентратора Ta и Nb, в результате реакции флюида с породой и рудными минералами.

Ключевые слова: жидкостная несмеси́мость, силикатный расплав, солевой расплав, флюидно-магматические системы, рудогенез

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-5903275577-597>

ВВЕДЕНИЕ

Проблема жидкостной несмеси́мости в природных эндогенных процессах исследовалась многими выдающимися учеными петрологами (Ф.Ю. Левинсоном-Лессингом, А.А. Маракушевым, Д.С. Коржинским, В.А. Жариковым, Э. Редером и др.). К настоящему времени накоплен обширный петрологический и геохимический материал, который свидетельствует о фазовой неоднородности природных расплавов и растворов. Однако вопрос связи этой неоднородности с процессами магматизма и рудообразования остается актуальным. Решению этой проблемы посвящены работы, например

(Маракушев, 1979; Маракушев и др., 1983; Граменицкий, 1986).

Эффект расслоения на две жидкие фазы и распределение компонентов между ними лежит в основе экстракции — одного из самых эффективных методов химической технологии для выделения и концентрирования полезных компонентов. Основными вопросами при реконструкции процессов рудогенеза остаются следующие: (1) какая фаза ответственна за процесс концентрирования рудного вещества в количествах, соответствующих реальным концентрациям рудных элементов в месторождениях; (2) какие процессы рудогенеза приво-

дят к образованию этой фазы — концентратора рудных материалов; (3) каким образом эволюционировала данная фаза, чтобы в результате образовались рудные парагенезисы (кварцевые жилы с рудными минералами, «апограниты», нефелин — апатитовые руды и т.п.)

Согласно многочисленным экспериментальным данным магмы являются концентраторами рудных металлов относительно равновесных с ними водных флюидов самого различного состава. Данные изучения предельной растворимости ряда рудных компонентов (РЗЭ, Y, Nb, Ti) в силикатных расплавах свидетельствуют о низком их содержании, как правило, не превышающем первые проценты (в зависимости от состава расплава). Так, при 650–850°C и 1 кбар максимальные содержания Nb и Ta в апаитовых расплавах варьируют от 4.7 и 1.8 мас.% и до 0.08 и 0.15 мас.% соответственно (Бородулин и др., 2009; Чевычелов и др., 2010). Однако в природных магматических комплексах такие концентрации не реализуются. Содержания оксидов РЗЭ, Y и Nb в щелочных расплавах не превышают 1–1.5 мас.%, а концентрация TiO_2 составляет 3–5 мас.% в зависимости от состава расплава и параметров эксперимента (Сук, Котельников, 2008, Сук и др., 2013). Таких содержаний недостаточно для формирования богатых месторождений путем прямой кристаллизации из расплава. В то же время показано (Граменицкий и др., 2005), что увеличение концентрации солей в водном флюиде приводит к росту содержания в нем рудных элементов. Возможно, что существенно солевой расплав с небольшим содержанием воды, равновесный с силикатным расплавом, будет достаточен для концентрирования и транспортировки рудных элементов. Жидкостная несмешиваемость позволяет объяснить механизм концентрирования рудного вещества в магматическом процессе от исходно низкой до промышленной концентрации.

Многочисленные экспериментальные исследования выявили жидкостную несмешиваемость в системах различных типов. Это, так называемые, простые системы (не содержащие солевых компонентов) (Greig, 1927; Григорьев, Искюль, 1937; Roedder, 1978 и др.), силикатно-солевые системы (с участием карбонатов, фосфатов, фторидов, хлоридов, сульфатов и т.п.) (Koster van Groos, Wyllie, 1973; Koster van Groos, 1975; Freestone, Hamilton, 1980; Kjarsgaard, Hamilton, 1988; Рябчиков, 1968;

Делицын, Мелентьев, 1972; Мелентьев и др., 1967; Когарко и др., 1977; Скрипниченко, 1979; Кригман, Крот, 1991; Анфилов и др., 1981; Граменицкий и др., 1993, 2005; Алферьева и др., 2011; Делицын, Мелентьев, 2015; Veksler et al., 1998 и др.), а также системы, в которых наблюдается расслаивание на два силикатных расплава (Roedder, 1978; Philpotts, 1971; Masson, Koster van Groos, 1973; Пугин, Хитаров, 1980 и др.).

В настоящей работе приводятся результаты экспериментальных исследований фазовых отношений и распределения элементов в системах силикатный расплав–солевой расплав, силикатный расплав I–силикатный расплав II, а также во флюидно-магматических системах в присутствии фторидов щелочных металлов, проводимых коллективом автором на протяжении трех десятков лет в Институте экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты во всех системах, которые рассматриваются в настоящей работе, проводились на установке высокого газового давления (УВГД 10000). УВГД характеризуется высокой точностью задания и определения температуры и давления, большим рабочим объемом, высокой производительностью и возможностью проведения длительных опытов, что делает ее незаменимой в исследовании магматических процессов. Нагреватель с вольфрам-рениевой или молибденовой проволокой позволяет проводить опыты при температуре до 1400°C. Температура регулировалась и контролировалась Pt-PtRh10 термомпарами с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$, давление до 8 кбар измерялось пружинным манометром с погрешностью $\pm 1\%$. Нагреватель калибровался по температуре плавления золота. Безградиентная зона составляет 50 мм, рабочий диаметр печи — 15 мм. В ряде опытов использовались гидротермальные установки с внешним нагревом и холодным затвором. Точность регулировки температуры составляла $\pm 5^\circ\text{C}$, давления ± 50 бар.

Опыты проводились в запаянных платиновых и золотых ампулах, куда помещалась навеска и при необходимости заливалась вода. Соотношение навески и флюида задавали в соответствии с растворимостью воды в силикатном расплаве и с учетом коэффициента

ее объемного расширения. Опыты выдерживались в режиме в течение необходимого времени (от нескольких часов до суток), затем осуществлялась изобарическая закалка со средней скоростью 200 град/мин.

Составы образцов после экспериментов определялись методом электронно-зондового рентгеноспектрального анализа (ЭЗРСА) с использованием следующих приборов (ИЭМ РАН): рентгеновского микроанализатора Camebax (Cameca, Франция) с энергодисперсионным спектрометром Link AN-10000 (Oxford Instruments, Англия), условия анализа: ускоряющее напряжение 15 кВ, ток зонда 2 нА, время анализа в точке 70 с; сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega TS5130MM (Tescan, Чехия), оснащенного системой для рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 200 с энергодисперсионным спектрометром Link INCA Energy (Oxford Instruments, Англия), условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток поглощенных электронов на Co 1 нА; сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия), оснащенного системой для рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 450 с энергодисперсионным (INCAx-sight) и кристалл-дифракционным (INCA wave 700) рентгеновскими спектрометрами (Oxford Instruments, Англия) и программной платформой INCA Energy+. Условия анализа при использовании только энергодисперсионного спектрометра были следующие: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток поглощенных электронов на Co 0.3 нА, время анализа в точке 70 с. При использовании кристалл-дифракционного спектрометра совместно с энергодисперсионным условия анализа были другими: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток поглощенных электронов на Co 20 нА, общее время анализа в точке 170 с. Анализы минералов выполняли в течение длительного времени на разных приборах с использованием преимущественно энергодисперсионного спектрометра. Точность количественного рентгеноспектрального анализа с применением энергодисперсионного спектрометра сопоставима с анализом, выполненным с использованием кристалл-дифракционного спектрометра при содержаниях элементов выше 1 мас.% (Reed, 2005). Содержания определяемых элементов в исследуемых образцах в большинстве случаев превышало 1 мас.%. При использовании энергодисперсионного детектора для регистрации

рентгеновского излучения пределы обнаружения определяемых элементов находятся в диапазоне 0.1–1 мас.%, при определении элементов с помощью кристалл-дифракционного спектрометра пределы обнаружения элементов лежат в диапазоне 0.02–0.7 мас.%. Точность определения составляет 0.2 мас.% элемента при использовании энергодисперсионного спектрометра и 0.05 мас.% элемента при использовании кристалл-дифракционного спектрометра. Для предотвращения потерь натрия (особенно из водосодержащих фаз) применяли режим сканирования: анализ выполнялся с площади 10×10 мкм и более.

Образцы полировались и напылялись тонким проводящим слоем углерода. Съемка микрофотографий осуществлялась в режиме обратно рассеянных электронов с вещественным контрастом (BSE — back-scattered electrons) с увеличениями от 8.5 до 2500 раз.

СИЛИКАТНО-СОЛЕВЫЕ СИСТЕМЫ

Исследованы системы различных силикатных расплавов (кислых, основных, щелочных) в равновесии с солевыми расплавами фторидов, хлоридов, сульфатов, карбонатов, фосфатов.

Силикатно-фторидные системы

Большая часть экспериментов в этих системах проводилась на установках высокого газового давления с внутренним нагревом при $T = 960^\circ\text{C}$ и $P = 1$ кбар (Маракушев, Шаповалов, 1994, 1996). В качестве исходного материала использовался биотитовый гранит следующего состава (мас.%): SiO_2 — 76.41, Al_2O_3 — 14.15, FeO — 1.97, MnO — 0.06, MgO — 0.56, CaO — 1.73, Na_2O — 2.80, K_2O — 4.39. Порошок гранита переплавлялся при $T = 960^\circ\text{C}$ и $P = 5$ кбар при избытке воды. В результате было получено насыщенное водой стекло, которое смешивали с оксидами рудных металлов, затем приготовленные таким образом смеси использовали в экспериментах в сочетании с фторидами различного состава (от 20 до 30 мас.% от общего веса навески 100–150 мг). В качестве фторидной фазы применяли: K_2SiF_6 , Na_2SiF_6 , CaSiF_6 , NaF , CaF_2 , LiF в различных сочетаниях. Длительность опытов составляла от 7 до 14 суток. Предварительно было проведено изучение распределения петрогенных элементов в системе силикатный расплав–фторидный расплав. Были оценены

коэффициенты межфазового разделения элементов: $K = (C_i^{FL}) / (C_i^{SL})$; где C_i — концентрация элемента, FL — фторидный расплав, SL — силикатный расплав.

Разделение главных элементов гранитов между фторидной и силикатной фазами показало, что кремний ($K = 0.06$), алюминий ($K = 0.15$), калий ($K = 0.27$) и железо ($K = 0.27$) перераспределяются преимущественно в силикатное стекло, а магний ($K = 341$), кальций ($K = 192$) и натрий ($K = 3.18$) обогащают фторидную фазу. В скобках приведены средние значения коэффициентов разделения данного элемента.

Изучение фазового распределения вольфрама, тантала, ниобия и олова проводилось в системе гранит– K_2SiF_6 . Солевой расплав оказался крайне эффективным экстрагентом вольфрама, тогда как олово, ниобий и тантал проявили себя по отношению к нему индифферентно и при его отделении остались почти полностью в силикатной фазе. Получены следующие значения коэффициентов разделения: для вольфрама — 11, для олова — 0.45, для ниобия — 0.72, для тантала — 0.48. Межфазовое распределение молибдена, свинца и цинка проведено с использованием следующих фторидов: Na_2SiF_6 , $CaSiF_6$ и CaF_2 . Наиболее легко и полно фторидными расплавами извлекается молибден, содержание которого в экспериментах с Na_2SiF_6 и $CaSiF_6$ составило в солевой фазе 14.72 и 28.35 ат.%, а в силикатной — 1.23 и 0.85 ат.%, соответственно, значения K равны 12 и 33. Молибден в этом отношении аналогичен вольфраму, у которого в сходной обстановке (при добавлении к гранитному расплаву ($Na_2SiF_6 + LiF$)) содержание

в солевой фазе было 11.90 ат.%, а в силикатной — 0.10 ат.% ($K = 119$). Свинец хорошо экстрагируется фторидными расплавами (9.78 и 11.84 ат.%), хотя и в меньшей степени по сравнению с молибденом ($K = 7$ и $K = 9$, соответственно). Проведенные эксперименты показали принципиальное отличие поведения молибдена и свинца от цинка, который в системе с кремнефторидом натрия вообще не экстрагируется фторидным расплавом, где содержание цинка (2.03 ат.%) практически остается на уровне исходного и новообразованного силикатного расплава (2.18 и 1.89 ат.%, $K = 1.1$). В опытах с CaF_2 цинк обогащает силикатный расплав ($K = 0.13$). Солевая экстракция цинка проявляется в экспериментах с использованием кальциевого кремнефторида ($CaSiF_6$), $K = 3.4$, однако и в этой системе она значительно ниже, чем для молибдена и свинца.

Редкоземельные металлы (La, Nd, Gd, Dy, Lu) во фторидных гранитных системах эффективно экстрагируются фторидными расплавами, и их поведение сходно в этом отношении с W, Mo и Pb. В результате жидкостной дифференциации гранитных расплавов формируются силикатные фазы с очень низким содержанием редкоземельных металлов и солевой фазы, интенсивно концентрирующей в себе редкоземельные металлы.

Во всех экспериментах извлечение редкоземельных металлов в солевые фазы происходит одинаково эффективно для легких (La, Nd), $K = 13$ и $K = 16$, средних (Gd), $K = 11$, и тяжелых (Dy, Lu), $K = 8$, представителей редкоземельного ряда. Это объясняется близостью их свойств, хотя и наблюдается слабая тенденция к большему концентрированию фторидной фазой более легких элементов по сравнению с более тяжелыми. И только в системе гранит–LiF удалось добиться эффективной селективной экстракции металлов, при которой каждый металл проявил себя совершенно индивидуально, а извлекаемость лантана намного превышает таковую более тяжелых РЗЭ (коэффициент их извлечения из силикатного расплава значительно понижается в последовательности La–Nd–Gd–Dy–Lu) (рис. 1).

Исследованы фазовые равновесия во флюидно-магматической системе алюмосиликатный (гранитный) расплав–фторидный солевой расплав (при 800, 900 и 1200°C и 1–2 кбар) с целью оценки межфазового разделения Ti, Zr, Hf; V, Nb, Ta; Y, La, Ce, Gd, Dy. Для кра-

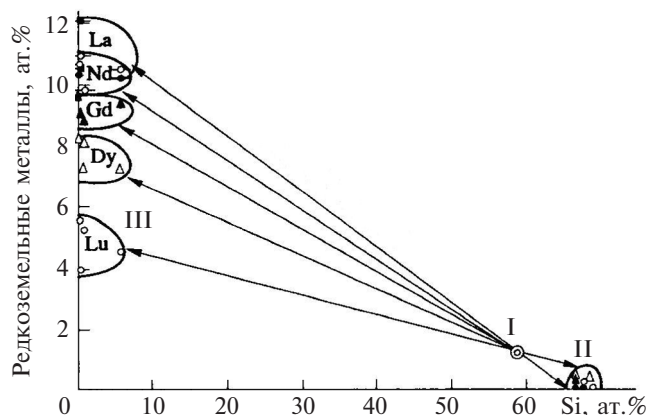


Рис. 1. Диаграмма фазового распределения редкоземельных металлов во фторидной гранитной системе. I — исходный состав смеси (гранит + LiF + K_2SiF_6); II — силикатная фаза; III — фторидная фаза.

ткости группу элементов Y, La, Ce, Gd, Dy будем далее обозначать как РЗЭ. В качестве исходных материалов использовали порошок гранита (месторождение Орловка, Забайкалье, скв. 42), предварительно наплавленный при 1200°C и 4 кбар в течение 6 ч, реактив NaF и оксиды рудных элементов. Состав гранитного стекла (мас.%): SiO₂ – 72.1, TiO₂ – 0.01, Al₂O₃ – 16.14, Fe₂O₃ – 0.68, MnO – 0.09, CaO – 0.3, MgO – 0.01, Na₂O – 5.17, K₂O – 4.28, P₂O₅ – 0.02, П.п.п. – 0.95, Σ = 99.75, H₂O[–] – 0.18, F – 0.32. Опыты проводили на установке высокого газового давления в двух режимах: 1) первоначальная выдержка один час при T = 1250°C и P = 5 кбар, затем снижение параметров до необходимых условий опыта с длительностью в течение 5 ч, 2) проведение опытов при необходимых параметрах в течение 1–7 суток (Котельников и др., 2017a; Kotelnikov et al., 2017).

При 800°C и P = 1 кбар в равновесии с алюмосиликатным расплавом присутствуют кристаллические фазы. В опытах с РЗЭ обнаружены силикаты редкоземельных элементов: с примерной формулой в пересчете на 3 атома О [Na_{0.16}Ca_{0.05}(La, ..., Dy)_{0.97}]_{1.18}Si_{0.71}O₃. Рассчитаны коэффициенты разделения элементов $K_i = (C_i^{\text{РЗЭ-sil}})/(C_i^{\text{AlSi-melt}})$, где C_i – содержание элемента в мас.%; РЗЭ-sil – силикаты редких земель, AlSi-melt – алюмосиликатный расплав. Показано, что Na и Si обогащают расплав, в то время как Ca, Y и РЗЭ концентрируются в кристаллических силикатах редкоземельных элементов. Для группы РЗЭ коэффициенты разделения нарастают в ряду Y → Dy → Gd → La → Ce = 4.14 → 7.84 → 13.91 → 20.30 → 21.06. Наличие в продуктах опытов насыщающей фазы по группе РЗЭ (силикатов редких земель) позволяет на основе микрозондового анализа стекла определить предельные содержания их оксидов в алюмосиликатном стекле (при 800°C и 1 кбар) (мас.%): Y₂O₃ – 1.61, La₂O₃ – 0.86, Ce₂O₃ – 0.94, Gd₂O₃ – 1.49, Dy₂O₃ – 1.40.

В продуктах опытов с добавками оксидов V, Nb, Ta в равновесии с алюмосиликатным расплавом встречен пироклор-микролит, содержащий значительное количество тантала, и мелкие (< 1–2 мкм) обособления фторидного расплава. Формула пироклора в пересчете на сумму катионов, равную 4, следующая: (Na_{0.72}K_{0.10}Ca_{0.92})_{1.74}(V_{0.10}Nb_{1.33}Ta_{0.82})_{2.25}O₆[F_{0.41}(OH)_{1.5}]_{1.91}. Были рассчитаны коэффициенты разделения ряда элементов между

пироклором и алюмосиликатным расплавом. Na и K распределяются в пользу алюмосиликатного расплава, коэффициенты разделения ($K_i = (C_i^{\text{Pchl}})/(C_i^{\text{AlSi-melt}})$) равны 0.64 и 0.18 соответственно. F, Ca, V, Nb, Ta обогащают пироклор (микролит) относительно расплава. Значения коэффициентов разделения нарастают в ряду V → F → Nb → Ta → Ca = 2.07 → 2.24 → 34.47 → 73.31 → 90.11. Концентрации оксидов Nb и Ta в алюмосиликатном расплаве, находящемся в равновесии с насыщающей фазой – пироклором (микролитом), составляют 1.11 и 0.55 мас.% соответственно. В опытах с загрузкой оксидов Ti, Zr, Hf в продуктах опытов выявлены ZrSiO₄, ZrO₂, HfSiO₄. Предельные концентрации в силикатном расплаве оксидов циркония и гафния в присутствии насыщающих фаз составили 1.35 и 2.47 мас.% соответственно.

При 900°C фазовый состав в опытах с РЗЭ представлен силикатным стеклом с содержанием фтора 2.45 мас.% при 1 кбар и 1.57 мас.% при 2 кбар и фторидными расплавными фазами, чаще всего, следующего состава: (NaF)_{0.21}Cry_{0.20}Flu_{0.05}[(La, ..., Dy)F₃]_{0.54}, где Cry – криолит (Na₃AlF₆), Flu – флюорит (CaF₂). При заданных параметрах эта фаза является расплавом, сосуществующим с алюмосиликатным. Присутствуют также отдельные кристаллы состава (La, ..., Dy)F₃.

Для опытов с загрузкой РЗЭ были рассчитаны коэффициенты разделения редкоземельных элементов между фторидными (F-ф) и алюмосиликатными (AlSi-melt) расплавами: $K_i = (C_i^{\text{F-ф}})/(C_i^{\text{AlSi-melt}})$. Получены следующие значения (опыты проведены при 900°C и 1 кбар, в скобках данные для 2 кбар) для: Y – 12.3 (11.2), La – 19.2 (11.7), Ce – 13.3 (10.5), Gd – 11.1 (8.46), Dy – 6.10 (5.13). В среднем коэффициент разделения Σ(РЗЭ) = (ΣK_i/n) при 1 кбар примерно на 20% выше, чем при 2 кбар (12.4 и 10.3, соответственно).

В опытах с V, Nb и Ta встречено только фторсодержащее алюмосиликатное стекло (F ≤ 1.0 мас.%) при 1 кбар или стекло, не содержащее фтора (при 2 кбар), и кристаллы криолита. В экспериментах с Ti, Zr и Hf выявлено наличие силикатного стекла с небольшим содержанием фтора (F = 0.8 мас.% при 1 кбар и F = 0.2 мас.% при 2 кбар) и расплавная фторидная фаза, состоящая из смеси NaF, криолита и небольшого количества флюорита, которая не содержит элементов данной группы.

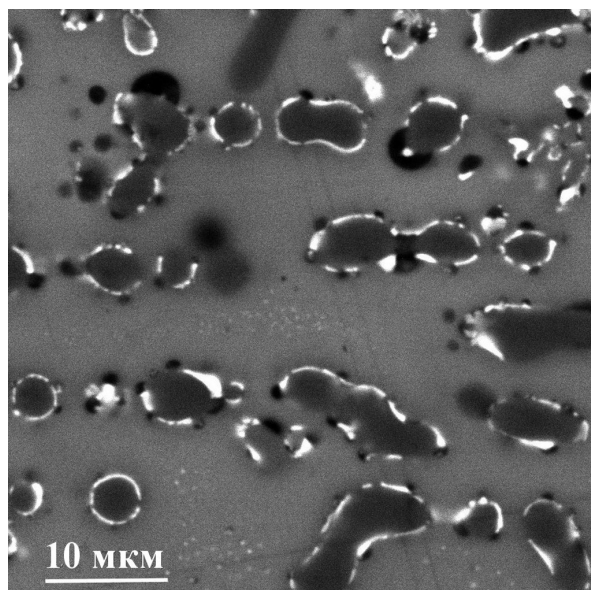


Рис. 2. Обособления фторидного расплава в алюмосиликатной матрице в системе гранитный расплав–фторид натрия при $T = 1200^\circ\text{C}$, $P = 2$ кбар.

При 1200°C и $P = 1$ кбар присутствуют две расплавные фазы: алюмосиликатный расплав и фторидный расплав, содержащий РЗЭ (рис. 2). Величины $K_i = (C_i^{\text{F-ф}})/(C_i^{\text{AlSi-melt}})$ для группы РЗЭ практически не зависят от давления, их усредненные значения составляют для: Y – 17.7, La – 19.1, Ce – 15.5, Gd – 14.4, Dy – 10.4. Сравнение этих данных со значениями, полученными при 900°C , показывает, что коэффициенты разделения для La и Ce практически не меняются, в то время как для группы тяжелых редких земель, включая Y, величина $K_i = (C_i^{\text{F-ф}})/(C_i^{\text{AlSi-melt}})$ увеличивается в среднем на 37%.

В опытах с добавлением других групп элементов (V, Nb, Ta и Ti, Zr, Hf) при давлении 1 кбар и содержании NaF в шихте ~8 мас.% фторидный расплав в равновесии с алюмосиликатным расплавом отсутствует, а при 2 кбар фторидный расплав присутствует только в опыте с V, Nb, Ta. Эта фторидная фаза не содержит эти элементы. В опытах, проведенных при $P = 2$ кбар и содержании NaF в шихте ~30 мас.% с рудными элементами групп (V, Nb, Ta) и (Ti, Zr, Hf), фторидная фаза представлена расплавом виллиомита (NaF) и не содержит эти элементы.

Полученные данные свидетельствуют, что при $900\text{--}1200^\circ\text{C}$ и 1–2 кбар РЗЭ обогащают фторидную фазу относительно силикатного расплава, а V, Nb, Ta, так же как Ti, Zr, Hf, практически всегда предпочитают силикатный расплав относительно фторидного расплава.

Силикатно-фторидная жидкостная несмешиваемость была также получена при плавлении трахириолитов Центральной Монголии, аномально обогащенных CaO и F до 15–20 мас.% и 10–15 мас.% соответственно. Состав использованного в экспериментах трахириолита (мас.%): SiO_2 – 48.96, TiO_2 – 0.15, Al_2O_3 – 7.96, Fe_2O_3 – 0.34, FeO – 0.30, MnO – 0.06, CaO – 22.76, K_2O – 3.56, Na_2O – 2.59, F – 15.0, H_2O^- – 0.09, H_2O^+ – 0.90. Плавление проводилось на установке высокого газового давления в присутствии 10 мас.% H_2O при $T = 1250^\circ\text{C}$ и $P = 5.5$ кбар продолжительностью 6 ч (Сук и др., 2017). Получено разделение на силикатный и фторидно-кальцевый расплавы, которые образуют капли одного расплава в другом (рис. 3).

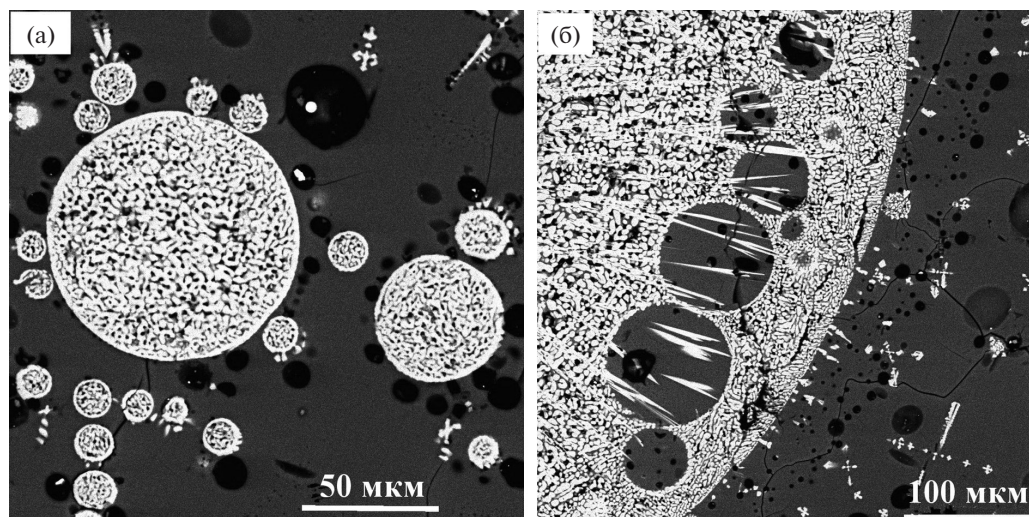


Рис. 3. Жидкостная несмешиваемость между силикатным (темное) и фторидно-кальцевым (светлое) расплавами, полученная при $T = 1250^\circ\text{C}$, $P = 5.5$ кбар (а, б).

Изучение распределения РЗЭ (La, Ce, Y, Gd, Dy) между расслоенными фазами при указанных параметрах (1250°C и 5.5 кбар) демонстрирует их концентрирование преимущественно во фторидном расплаве (Сук и др., 2017). Оценки коэффициентов разделения редкоземельных элементов между алюмосиликатным и фторидно-кальциевым расплавами ($K_i^{PЗЭ} = C_i^{LF}/C_i^{Sil}$) показали, что они составляют для: Y — 20.5 (17–24), La — 17.5 (11–24), Ce — 14.5 (13–15), Gd — 17 (12–23), Dy — 20 (16–25), в скобках вариации значений K . Вместо монотонного снижения величины K , происходит ее повышение, например, для Y и тяжелых редких земель (Gd, Dy). Сопоставляя эти результаты с данными, полученными в системах с существенно натровой фторидной фазой, можно сделать вывод о том, что изменение характера распределения редкоземельных элементов, скорее всего, связано с различием состава фторидного расплава по содержанию в нем натрия и кальция.

Резюмируя исследования по фторидной экстракции в гранитных системах можно констатировать, что она исключительно эффективна как фактор концентрации рудного вещества, способного к формированию рудных месторождений. Устанавливается принципиальное разделение рудных металлов по их способности к солевой экстракции в изученных гранит-фторидных системах. Фторидными расплавами эффективно экстрагируются из гранитных магм вольфрам, молибден, свинец, а также лантан и в меньшей мере другие РЗЭ. В противоположность этим элементам ниобий, тантал и олово индифферентны по отношению к фторидной рудной экстракции, они остаются в гранитных расплавах. Цинк занимает промежуточное положение. Таким образом, заложены основы для металлогенической систематики рудных металлов по отношению к фторидной солевой экстракции.

Силикатно-фосфатные системы

В изученных системах при $T = 1250^\circ\text{C}$ и $P = 2$ кбар установлены широкие области расслоения на две несмешивающиеся жидкие фазы — силикатный и щелочно-фосфатный расплавы, которые образуют либо капли одного расплава в другом, либо выделяются в виде слоя с четкой фазовой границей. Эксперименты, проведенные в сухих и водосодержащих системах, демонстрируют инверсию плотностей: растворение флюида в фос-

фатном расплаве приводит к уменьшению его плотности по сравнению с силикатным расплавом, в результате чего он «всплывает» и локализуется в верхней части образца. Наблюдается закономерное изменение составов сосуществующих расплавов: чем больше солевого компонента содержит система, тем более кислый состав имеет равновесная силикатная фаза. В результате происходит разделение элементов между фазами, так что Ca, Mg, Na концентрируются в фосфатном расплаве. Выявлена высокая эффективность фосфатной экстракции в отношении РЗЭ, Ti, Nb, Ta, W, Sn. Коэффициенты разделения ($K = C^{\text{фосф.}}/C^{\text{сил.}}$) для РЗЭ всегда много больше единицы, для: Ti составляли 2–3.4, Nb — от 4 и выше, Ta — 1.8–3.1, Sn — 1.36–4.63 (Сук, 1997, 2017). Характер распределения Zr между несмешиваемыми расплавами зависит от исходного состава системы, который коррелирует с составами образующихся несмешивающихся фаз. Коэффициенты разделения ($K_{Zr} = C_{Zr}^{\text{фосф.}}/C_{Zr}^{\text{сил.}}$) варьируют от 2.15 до 0.76, уменьшаясь с увеличением отношений $\text{Ca}/(\text{Na} + \text{K})$ и $\text{Ca}/(\text{Si} + \text{Al})$ и ростом агапайности $((\text{Na} + \text{K})/\text{Al})$ силикатного расплава. Эти зависимости можно описать следующими уравнениями: $K_{Zr} = 2.84376(\pm 0.236) - 37.06152(\pm 6.618) \times X$, где $X = \text{Ca}/(\text{Na} + \text{K})$ в силикатном расплаве, а $E_x = 0.154$; $K_{Zr} = 2.7646(\pm 0.136) - 138.78862(\pm 15.063) \times X$, где $X = \text{Ca}/(\text{Si} + \text{Al})$ в силикатном расплаве, а $E_x = 0.094$ (Сук, 2017).

Силикатно-хлоридные системы

Опыты проводились при 960°C и 1 кбар, а также при 1200 и 1250°C и 2 кбар. В экспериментах систематически наблюдалось разделение исходных расплавов на две жидкости — силикатную и солевую (хлоридную). При 960°C и 1 кбар были проведены отдельные опыты с использованием хлоридной расплавной фазы, в которых характер межфазового распределения петрогенных элементов несколько изменяется по сравнению с фторидными системами. Получены следующие коэффициенты разделения для: кремния — 0.09, алюминия — 0.27. Для магния (6.65) и кальция (1.84) они выше единицы, но гораздо меньше, чем у натрия (11.21). Принципиально иное распределение калия (80) и железа (1.06). Таким образом, в хлоридной системе только кремний и алюминий имеют коэффициенты разделения меньше единицы, а все другие порообразу-

ющие металлы гранитов распределяются преимущественно в хлориды.

При 1200°C и 2 кбар наблюдается высокая эффективность хлоридной экстракции вольфрама, так что он практически полностью переходит в расплав NaCl. Содержание WO_3 в силикатном стекле не превышает 1 мас.% (до 0.23 ат.% W). Исследовано распределение Ti, Zr, РЗЭ, Nb и Ta между расслоенными силикатной и хлоридной фазами при $T = 1250^\circ\text{C}$ и $P = 2$ кбар. Установлены концентрации Ti и Zr в силикатном расплаве, в результате чего он окрашивается в желтовато-коричневый цвет. РЗЭ (La, Ce), Nb и Ta также преимущественно концентрируются в силикатном расплаве. Солевая составляющая (NaCl) по данным микрозондового анализа не содержит эти элементы, что соответствует оценкам баланса масс. Таким образом, эксперименты показывают, что хлоридная экстракция металлов, как любая другая солевая экстракция, имеет избирательный характер. Ti, Zr, РЗЭ, Nb и Ta практически не экстрагируются из алюмосиликатных расплавов хлоридными расплавами. Их содержания несколько возрастают в алюмосиликатных расплавах, соответственно, с выносом в хлоридные фазы хлора и натрия.

Силикатно-карбонатные системы

Экспериментальное исследование при $T = 1100$ и 1250°C и $P = 2$ кбар выявило широкую область расслоения силикатно-карбонатных расплавов на силикатную и карбонатную жидкости (рис. 4). Силикатная фаза закаливается в гомогенное стекло в противополож-

ность карбонатной, которая представляет собой тонкодисперсный микрокристаллический закалочный агрегат. Отмечаются четкие фазовые границы между расплавами, при этом образуются слои или капли одной жидкости в другой, а также флюидальные текстуры, которые выражаются в расположении шлирообразных выделений карбонатной жидкости вдоль направления течения в силикатном расплаве. Наблюдается неоднородность карбонатных жидкостей, проявляющаяся в разделении карбонатной фазы на преимущественно натровую и щелочно-известковую фракции. Предположительно, эта неоднородность имела место в жидком состоянии.

Изучение распределения РЗЭ между силикатным и карбонатным расплавами показало, что их коэффициенты разделения зависят от исходного состава расплавов и коррелируют с составом силикатного расплава (рис. 5). Наблюдается увеличение $K_{\text{РЗЭ}}$ с ростом отношения $(\text{Al} + \text{Si})/(\text{Na} + \text{K} + \text{Ca})$ и с уменьшением отношений $\text{Ca}/(\text{Na} + \text{K})$ и $\text{Ca}/(\text{Si} + \text{Al})$ в силикатном расплаве. При 1100°C и 2 кбар в щелочных силикатно-карбонатных системах (где в силикатном расплаве $\text{Ca}/(\text{Na} + \text{K}) < 0.5$, а $\text{Ca}/(\text{Si} + \text{Al}) < 0.25$) легкие РЗЭ (La, Ce) накапливаются в карбонатных фазах ($K = C_{\text{карб.}}^{\text{РЗЭ}}/C_{\text{сил.}}^{\text{РЗЭ}} > 1$). РЗЭ преимущественно концентрируются в кальциевых разностях карбонатных расплавов, в то время как натровые расплавы практически не содержат РЗЭ. В известковых силикатно-карбонатных системах (где в силикатном расплаве $\text{Ca}/(\text{Na} + \text{K}) > 0.5$, а $\text{Ca}/(\text{Si} + \text{Al}) > 0.25$) РЗЭ

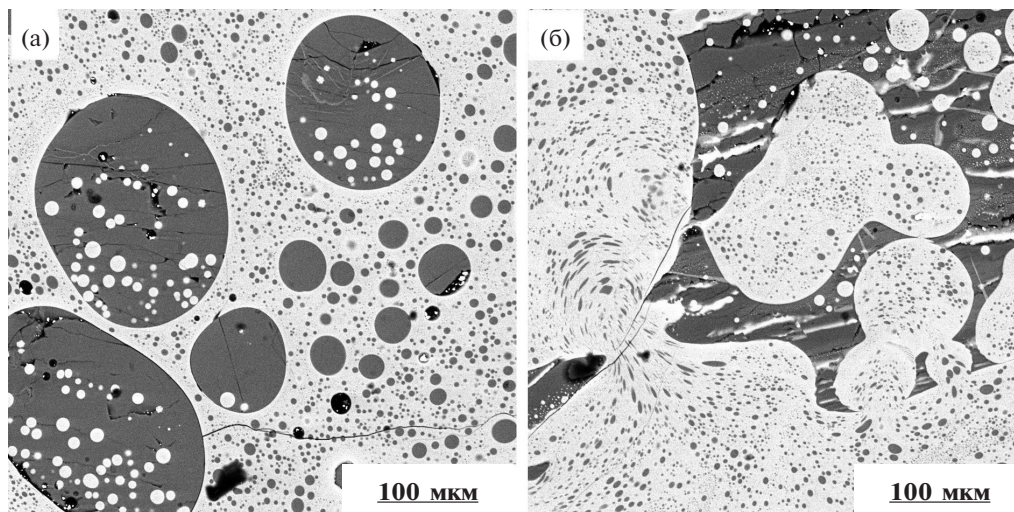


Рис. 4. Жидкостное расслоение силикатно-карбонатных расплавов при $T = 1100^\circ\text{C}$ и $P = 2$ кбар: (а) — со структурами «капля в капле», (б) — с флюидальными текстурами (светлое — силикатный расплав, темное — карбонатный расплав).

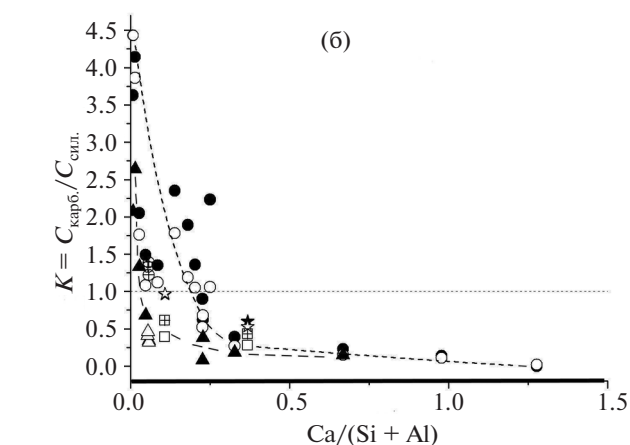
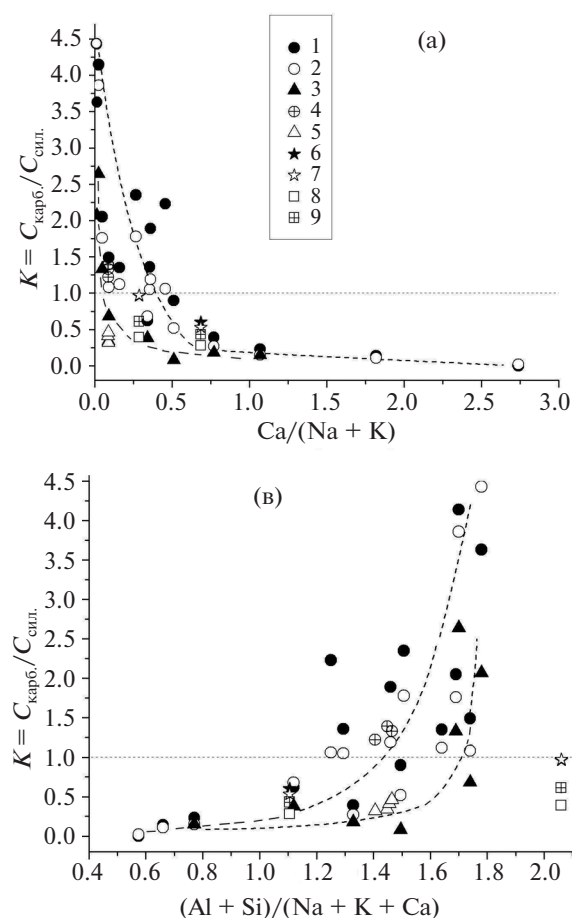


Рис. 5. Коэффициенты разделения ($K = C_{\text{карб.}}/C_{\text{сил.}}$) редкоземельных элементов между силикатным и карбонатным расплавами в зависимости от состава сосуществующего силикатного расплава: (а) — $\text{Ca}/(\text{Na} + \text{K})$; (б) — $\text{Ca}/(\text{Si} + \text{Al})$ и (в) — $(\text{Al} + \text{Si})/(\text{Na} + \text{K} + \text{Ca})$ в силикатном расплаве. Данные авторов: 1 — La, 2 — Ce, 3 — Y (при 1100°C и 2 кбар); литературные данные: 4 — La, 5 — Y (Veksler et al., 1998; для 965°C и ~ 940 бар и 1015°C и ~ 850 бар); 6 — La, 7 — Ce, 8 — Yb, 9 — Gd (Hamilton et al., 1989; для 1150°C и 2 кбар).

концентрируются в силикатном расплаве. Для Y, который рассматривается в качестве модели тяжелых редкоземельных элементов, коэффициенты разделения становятся больше единицы только в системах, где $\text{Ca}/(\text{Na} + \text{K})$ ниже ~ 0.05, а $\text{Ca}/(\text{Si} + \text{Al})$ ниже ~ 0.03 (рис. 5а, 5б).

Экспериментальные зависимости $K_{\text{РЗЭ}}$ от состава силикатного расплава, сосуществующего с карбонатным, можно описать полиномом вида $y = \exp(a + bx)$:

$$1) K_{(\text{La,Ce})} = \exp[1.1832(\pm 0.035) - 2.99869(\pm 0.217) \times X], \text{ где } X = \text{Ca}/(\text{Na} + \text{K}), E_x = 0.047;$$

$$K_Y = \exp[1.05158(\pm 0.13) - 13.76103(\pm 4.042) \times X], \text{ где } X = \text{Ca}/(\text{Na} + \text{K}), E_x = 0.109;$$

$$2) K_{(\text{La,Ce})} = \exp[1.20881(\pm 0.036) - 5.4712(\pm 0.389) \times X], \text{ где } X = \text{Ca}/(\text{Si} + \text{Al}), E_x = 0.049;$$

$$K_Y = \exp[1.07754(\pm 0.143) - 26.2336(\pm 7.899) \times X], \text{ где } X = \text{Ca}/(\text{Si} + \text{Al}), E_x = 0.114;$$

$$3) K_{(\text{La,Ce})} = \exp[-3.48653(\pm 0.381) + 2.58544(\pm 0.230) \times X], \text{ где } X = (\text{Al} + \text{Si})/(\text{Na} + \text{K} + \text{Ca}), E_x = 0.056;$$

$$K_Y = \exp[-6.97843(\pm 4.462) + 4.30213(\pm 2.581) \times X], \text{ где } X = (\text{Al} + \text{Si})/(\text{Na} + \text{K} + \text{Ca}), E_x = 0.221.$$

Полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются (рис. 5) с данными

(Hamilton et al., 1989) для La, Ce, Yb и Gd (1150°C и 2 кбар) и (Veksler et al., 1998) для La и Y (для 965°C и ~ 940 бар и 1015°C и ~ 850 бар).

При $T = 1250^\circ\text{C}$ и $P = 2$ кбар наблюдается преимущественное концентрирование редких земель в силикатном расплаве: их коэффициенты разделения ($K = C_{\text{РЗЭ}}^{\text{карб.}}/C_{\text{РЗЭ}}^{\text{сил.}}$) меньше 1. Однако для легких РЗЭ прослеживается аналогичная зависимость ($K_{\text{РЗЭ}}$) от $\text{Ca}/(\text{Na} + \text{K})$ и $\text{Ca}/(\text{Si} + \text{Al})$. Для иттрия зависимости коэффициента разделения от этих отношений практически не наблюдается. Полученные результаты выявляют обратную зависимость коэффициента разделения редких земель от температуры: при близких исходных составах систем ее повышение от 1100 до 1250°C ведет к перераспределению РЗЭ в пользу силикатной фазы. Это согласуется с данными Д.Л. Гамильтона и др. (Hamilton et al., 1989).

Nb и Ta в изученных системах концентрируются в силикатном расплаве как при 1100°C, так и при 1250°C. Ba и Sr при 1250°C и 2 кбар накапливаются в карбонатных фазах, при этом, по-видимому, $K = C_{\text{карб.}}/C_{\text{сил.}}$ также зависит от исходного состава системы. Наблюдается

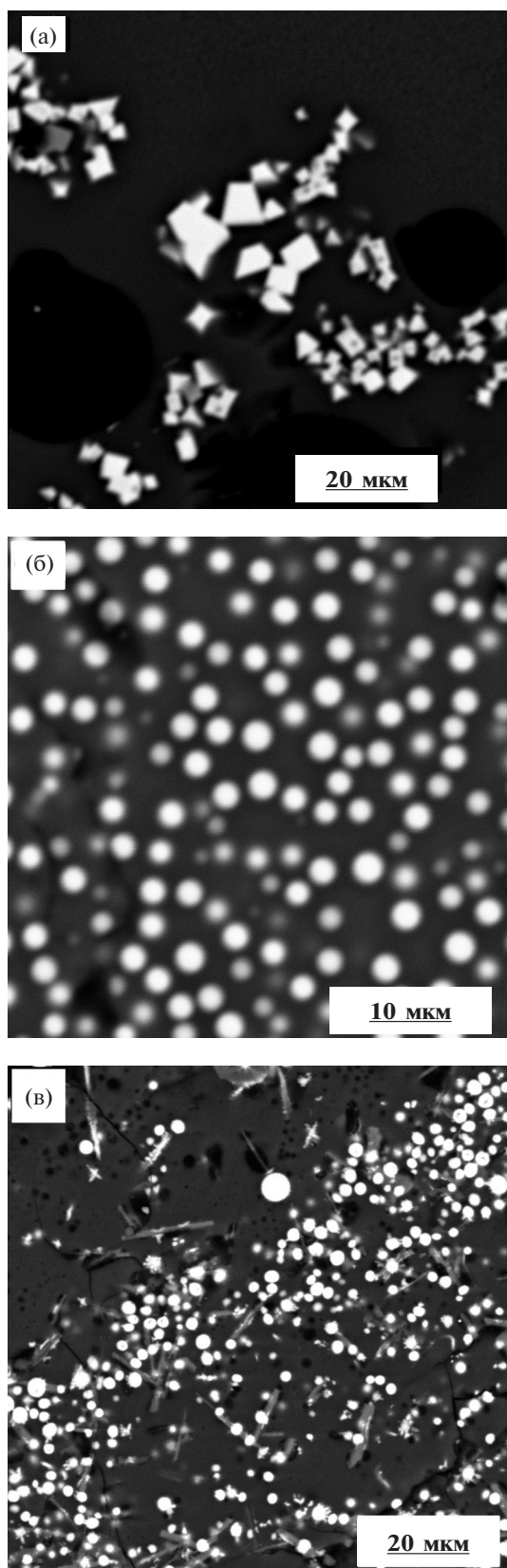


Рис. 6. Кристаллы лопарита в алюмосиликатной матрице, образовавшиеся без участия летучих компонентов (а), капельное расслоение в этой же системе под давлением водного флюида при $T = 1200^\circ\text{C}$, $P = 2$ кбар (б) и капельное расслоение, полученное при плавлении малиньита при $T = 1250^\circ\text{C}$ и $P = 3$ кбар в присутствии 15 мас.% H_2O (в).

тенденция увеличения коэффициентов разделения Ва и Sr в калийсодержащих системах.

Кроме того, в экспериментах при $T = 1250^\circ\text{C}$ и $P = 2$ кбар было показано увеличение коэффициента разделения редкоземельных элементов между несмешивающимися фазами при добавлении в систему фосфора и фтора (Сук, 2017).

ЩЕЛОЧНЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ СИСТЕМЫ С РУДНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

Эксперименты при 1200 и 1250°C и 2 кбар без участия летучих компонентов и под давлением водного или щелочного водно-солевого флюидов показали эффект флюидного воздействия на магматические системы. В этих режимах были исследованы алюмосиликатные щелочные магматические системы (состава $\text{Ab}_{60}\text{Ne}_{40}$), содержащие Ti, PЗЭ (La, Ce), Y, Sr и Nb, а также в серии опытов Zr. Состав флюида, задавался 10%-раствором NaOH, 27%-раствором NaOH, 1 М раствором Na_2CO_3 или 0.5 М раствором NaF.

В сухих системах, содержащих Ti, PЗЭ (La, Ce), Y, Sr и Nb, наблюдалось образование кристаллов лопарита в силикатной матрице (рис. 6а). В этих же системах под давлением водного (или щелочного) флюида было получено расслоение расплава на алюмосиликатную жидкость, формирующую матрицу, и богатую Ti, PЗЭ (La, Ce), Y, Sr и Nb с примесью силикатной составляющей, образующую капли (рис. 6б) размером от 1 до 3 мкм (Сук, 2007, 2012). Расплав в каплях резко обогащен Ti, PЗЭ и Nb и обеднен Si и Al. Для TiO_2 коэффициенты разделения ($K = C_{\text{кап.}}/C_{\text{сил.}}$) больше 5, для SiO_2 — меньше 0.35, для Nb_2O_5 приблизительно составляют 10–20, а для PЗЭ — больше 15. Для SrO коэффициенты разделения варьируют от 2.3 до 7.6. В системах, содержащих Zr, наблюдалось его вхождение в капли. При этом содержание циркония в каплях было значительным (до 8.4 мас.% ZrO_2). Полученные данные показывают возможность концентрирования циркония совместно с титаном и редкоземельными элементами в результате процесса жидкостной несмесимости такого типа. Коэффициент разделения ZrO_2 между каплями и алюмосиликатным расплавом матрицы ($K = C_{\text{кап.}}/C_{\text{сил.}}$) по приблизительным оценкам составляет от ~ 3.5 до 9.

Титанатно-силикатное расслоение было также обнаружено при плавлении малиньита

(породы, с которой в Ловозерском массиве связаны наиболее богатые лопаритовые руды) при 1250°C и 3 кбар в присутствии 15 мас.% H_2O . После опыта получено силикатное стекло, в котором наблюдались участки с микроэмульсионной структурой (рис. 6в), а также округлые выделения рудного расплава.

ЖИДКОСТНАЯ НЕСМЕСИМОСТЬ В АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ

Для бинарных систем силикатный минерал (кварц, альбит)—вода характерны фазовые равновесия, свойственные системам P — Q типа, осложненные расслаиванием жидкости. Для них характерно наличие двух — нижней и верхней — областей флюидной несмеси. В верхней области сосуществуют две жидкости, а не пар и жидкость, как в нижней. Кроме того, в определенном интервале P — T — X условий возможно расслаивание жидкой фазы, т.е. появляется еще одно поле несмеси. Экспериментальное изучение гетерогенизации во флюидно-магматических системах проводилось, исходя из предположения о возможности сосуществования двух кислых силикатных расплавов, главным различием в составе которых являлось содержание воды (Котельников и др., 2017б, 2019). В качестве исходного материала был использован трахириолит (СК-325-5, Yanev, 2003) состава (мас.%): Na_2O — 2.97, MgO — 0.15, Al_2O_3 — 11.51, SiO_2 — 72.78, K_2O — 5.53, CaO — 1.05, TiO_2 — 0.13, FeO — 0.80, SrO — 0.60. Эксперименты проводили на установке высокого газового давления в специальных условиях, имитирующих вулканический процесс, т.е. с понижением температуры и давления, характерных для процесса подъема и извержения магмы (1200°C и 5 кбар \rightarrow 1000°C и 1 кбар) в присутствии 14–15 мас.% H_2O . При 1200°C и 5 кбар проходило плавление, гомогенизация и насыщение расплава флюидными компонентами. С понижением параметров до 1000°C и 1 кбар возникала жидкостная несмесь с образованием капель (фаза L_2) размером 100–120 мкм в расплаве (фаза L_1) (Котельников и др., 2017б, 2019). Было изучено распределение различных групп малых («индикаторных») элементов (La, Nb, Sr, Rb, Cs, Cr, Fe, Mo, W) между фазами L_1 и L_2 . При наличии La и Nb капли (L_2) включают в себя изометричные кристаллы ниобатов лантана (рис. 7) состава $(Ca_{0.08}Fe_{0.16}La_{1.08})_{1.36}(Ti_{0.11}Nb_{0.75})_{0.86}O_4$. В основной массе (L_1) присутствуют удлинен-

ные кристаллы состава $LaNbO_4$. Стекло фазы L_2 обогащено лантаном и ниобием по сравнению с фазой L_1 . Коэффициенты разделения между этими фазами с учетом валового содержания лантана и ниобия (включая кристаллические фазы) в расплавах L_1 и L_2 составляют для $Nb_2O_5 \approx 10$, а для $La_2O_3 \approx 29$. При этом наблюдается преимущественное концентрирование лантана в L_2 относительно ниобия. В процессе специальных экспериментов выявлено обогащение фазы капель K, Fe, Rb и Cs (коэффициенты разделения оксидов этих элементов равны 1.26, 2.01, 1.97 и 2.15, соответственно). Исследование распределения Fe и Cr показало, что коэффициенты разделения Fe (в пересчете на FeO) и Cr (в пересчете на Cr_2O_3) равны 4.25 и 7.43 соответственно, т.е. эти элементы обогащают L_2 . Состав кристаллов рудной фазы соответствует хромиту $(Mg_{0.02}Mn_{0.03}Fe_{0.95})_{1.0}(Al_{0.09}Fe_{0.31}Cr_{1.60})_{2.0}O_4$. Опыты с добавками солей $Na_2MoO_4 \times 2H_2O$ и $Na_2WO_4 \times 2H_2O$ показали, что Mo и W обогащают капли L_2 , коэффициенты разделения которых в пересчете на MoO_3 и WO_3 равны 1.11 и 1.20 соответственно. Рудная фаза определена как молибдошеелит $Ca_{1.01}(Mo_{0.33}W_{0.66})_{0.99}O_4$. Его кристаллы присутствуют как в основной массе (L_1), так и в L_2 , где их относительно больше.

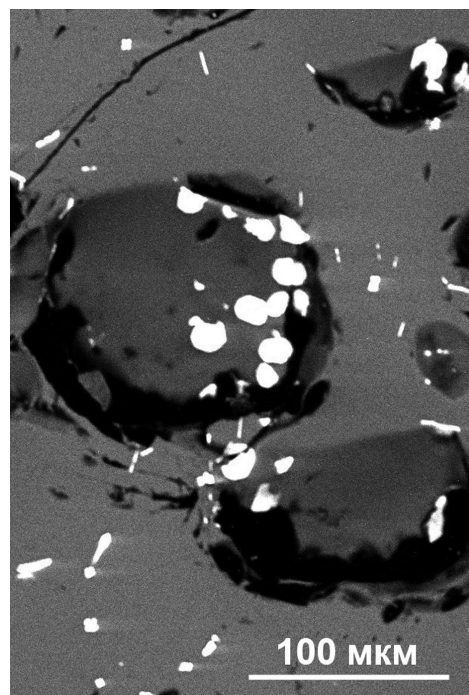


Рис. 7. Жидкостная несмесь в экспериментах по плавлению трахириолитов с добавками La, Nb, Sr в условиях понижения температуры и давления (1200°C и 5 кбар \rightarrow 1000°C и 1 кбар).

Таким образом, установлено, что состав капель сходен с таковым основной массы, отличаясь только содержанием воды, концентрацией индикаторных компонентов и соотношениями щелочных и щелочноземельных элементов.

ФЛЮИДНО-МАГМАТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Для изучения влияния присутствия силикатного вещества на растворимость пироклора и танталита во фторидных растворах были проведены опыты с добавками кварца и гранита и без них. Эксперименты продолжительностью 7–15 суток проводились при 550, 650 и 850°C и давлении 1 кбар в растворах LiF (0.08 М); NaF (1 М); KF (0.5 и 1 М) на гидротермальных установках с внешним нагревом и холодным затвором и в «газовых бомбах». В качестве исходных материалов использовался кварц (месторождение Перекатное, Алдан), пироклор состава (пересчет на сумму катионов, равную 4, с учетом баланса зарядов) $(\text{Na}_{0.92}\text{Ca}_{0.95}\text{Sr}_{0.06})_{1.93}(\text{Ti}_{0.04}\text{Nb}_{2.02})_{2.06}\text{O}_6[\text{F}_{1.02}(\text{OH})_{0.18}]_{1.20}$ и танталит из кварц-амазонит-слюдистых пегматитов Этыкинского танталового месторождения (мас.%): Ta_2O_5 – 17.70, Nb_2O_5 – 58.99, MnO – 13.51, FeO – 4.42, TiO_2 – 2.59, SnO_2 – 1.54, WO_3 – 1.24. Пересчет состава (на 6 атомов О) показал следующую формулу: $(\text{Mn}_{0.705}\text{Fe}_{0.223})_{0.928}(\text{Ti}_{0.120}\text{Nb}_{1.643}\text{Sn}_{0.038}\text{Ta}_{0.297}\text{W}_{0.020})_{2.118}\text{O}_6$. Для оценки фазового состояния флюида использовался метод синтетических флюидных включений в кварце. Закалочный раствор после опыта анализировался методами ICP/MS и ICP/AES (масс-спектральный и атомно-эмиссионный) на ряд элементов (Nb, Ta, Na, Ca, Mn, Fe, Ti и др.), а также измерялся pH раствора.

Фазовое состояние флюида

Данные о фазовом состоянии флюида получены с помощью синтетических флюидных включений в кварце. Если флюид при заданных параметрах был гомогенным, все включения имели одинаковый фазовый состав и одинаковые значения при термо- и криометрии. В случае гетерогенного флюида включения захватывают порции несмешиваемых фаз или механические смеси этих фаз, вследствие чего образуется два или более типа включений с разными термобарогеохимическими характеристиками.

В опытах с растворами LiF (концентрация 0.08 М) при давлении 1 кбар и температурах

550, 650°C флюид существовал в гетерогенном состоянии. В образцах выявлены двухфазные газ + жидкость (Г + Ж) и трехфазные газ + жидкость + кристалл (Г + Ж + К) включения.

В опытах с раствором NaF (концентрация 1 М), в отличие от растворов LiF, при давлениях 0.5 и 1 кбар и температуре 550°C присутствовал гомогенный флюид. Обнаружены только двухфазные включения (Г + Ж). С увеличением температуры до 650°C взаимодействие флюида с фазами-хозяевами привело к осаждению небольшого количества твердых фаз. Процесс гомогенизации двухфазных включений близкритический, что свидетельствует о близости *P-T-X* параметров опыта к критической точке системы.

В опытах с раствором KF (концентрации 0.5 М и 1 М) для 550°C и 1 кбар при стартовой концентрации раствора 2.9 мас. % (0.5 М) флюид гомогенен. Выявлены только включения типа (Г + Ж). При повышении концентрации раствора до 1 М (5.8 мас.%) флюид гетерогенизируется, и образуются разнотипные включения. Согласно результатам изучения флюидных включений в кварце, при заданных параметрах (550, 650, 750 и 850°C и 1 кбар) 1 М (5.8 мас.%) растворы KF расслаивались на паровую (низкоконцентрированную) фазу и солевой флюид (высококонцентрированную фазу).

Растворимость пироклора и танталита

При 550°C силикатное вещество (кварц или гранит) снижает растворимость пироклора. Содержание Nb в растворах KF уменьшается более, чем на три порядка (Котельников и др., 2018а, 2018б). Для температур 650 и 850°C наличие кварца в системе увеличивает равновесное содержание Nb в растворе на порядок. При 650°C содержание ниобия в 1 М KF составляет без кварца – 2.91×10^{-5} , а в присутствии кварца – 1.59×10^{-4} моль/кг H_2O , а при 850°C содержание Nb составляет без кварца – 2.38×10^{-4} , а с кварцем или с гранитным расплавом – 2.39×10^{-3} моль/кг H_2O . Измерение pH растворов до и после опытов показало, что для 550°C исходный раствор 1 М KF в ходе опыта подщелачивается, что снижает растворимость пироклора; для 650°C – раствор подкисляется, pH после опыта меняется на полпорядка; для 850°C – раствор становится существенно кислым: (до опыта pH = 7.32, а после опыта pH = 1.901). Вероятно, за счет флюидно-расплавного вза-

имодействия при $T \geq 650\text{--}850^\circ\text{C}$ существенно увеличивается концентрация HF во флюиде.

Исследование флюидных включений в кварце, изменение pH, а также исследование продуктов опыта под микроскопом и на микрозонде показало, что при заданных параметрах экспериментов протекают реакции высокотемпературного гидролиза $\text{KF}: \text{KF} + \text{H}_2\text{O} = \text{KOH} \downarrow + \text{HF} \uparrow$. При этом происходит взаимодействие подщелоченного плотного раствора с кварцем или с гранитным расплавом по реакции: $\text{SiO}_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ с образованием силикатного или алюмосиликатного стекла (водного раствора–расплава). Средний состав силикатного стекла без рудных оксидов, приведенный к 100%, следующий (мас.%): F — 1.87, Na_2O — 0.96, SiO_2 — 79.73, K_2O — 17.02, CaO — 0.22, TiO_2 — 0.17. Пересчет фазы на нормативный состав по методу CIPW дает следующие фазы (%): фтор — 0.1, кварц — 67.9, силикат натрия ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) — 1.9, силикат калия ($\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) — 27.9, рутил — 0.2, флюорит — 0.3. Эта щелочная силикатная фаза при 850°C и 1 кбар в опытах с 1 М KF в присутствии пироклора в качестве насыщающей фазы содержит до 15.8 мас.% Nb_2O_5 . В экспериментах с танталитом при аналогичных P - T - X параметрах силикатная фаза содержит 7.8 мас.% Nb_2O_5 и 5.7 мас.% Ta_2O_5 (рис. 8). При 650°C и 1 кбар в опытах с 1 М KF в присутствии пироклора содержание Nb_2O_5 в силикатной фазе равно 8.2 мас.%. При использовании гранитного материала в присутствии 1 М растворов NaF и KF при $750\text{--}850^\circ\text{C}$ и 1 кбар образуется алюмосиликатный расплав следующего состава (без рудных оксидов, сумма приведена к 100 мас.%): F — 4.15, Na_2O — 7.59, Al_2O_3 — 8.15, SiO_2 — 69.57, K_2O — 9.81, CaO — 0.55, TiO_2 — 0.18. Пересчет на нормативный состав по методу CIPW дает следующие фазы (%): фтор — 0.2, кварц — 33.2, ортоклаз — 46.2, силикат натрия ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) — 15.5, силикат калия ($\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) — 3.8, рутил — 0.2, флюорит — 0.8. Этот щелочной алюмосиликатный расплав в присутствии насыщающих фаз содержит до 6 мас.% Nb_2O_5 — при 850°C и 1 кбар; при 750°C , 1 кбар — 3.1 мас.% Nb_2O_5 и 6.7 мас.% Ta_2O_5 . Он обогащается танталом относительно танталита. Так, при 750°C мольная доля Ta в танталите равна 0.15, а в равновесном щелочном расплаве — 0.57. Таким образом, щелочной силикатный расплав служит эффективным концентратором Nb и Ta на

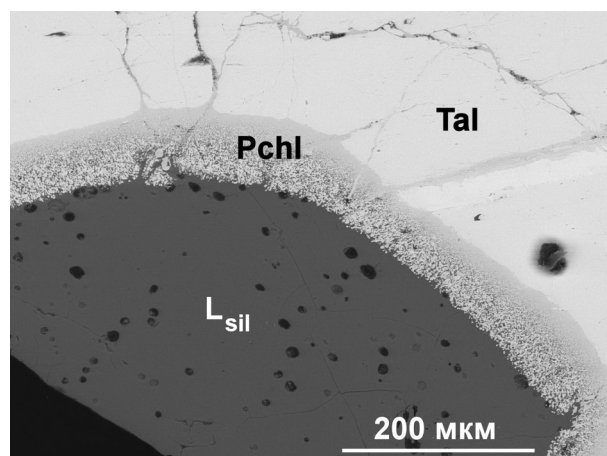


Рис. 8. Фаза щелочного силикатного стекла, полученного в опытах при растворении танталита ($T = 850^\circ\text{C}$, $P = 1$ кбар, 1М KF).

L_{sil} — фаза силикатного расплава с повышенным содержанием ниобия и тантала; Tal — танталит; Pchl — пироклор.

низкотемпературных стадиях кристаллизации редкометалльных гранитов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Концентрирование рудных элементов в процессах эволюции магматических комплексов и образования рудных месторождений — одна из ключевых задач современной петрологии и геохимии. В ходе эволюции глубинных магматических расплавов в присутствии или отсутствии флюида при снижении P - T параметров происходит гетерогенизация изначально гомогенного расплава. В результате от расплава отделяется фаза, обогащенная солевыми компонентами (фторидами, сульфидами, карбонатами, фосфатами, сульфатами и хлоридами). При определенных составах расплава может происходить также гетерогенизация алюмосиликатного расплава на две фазы, отличающиеся разным содержанием летучих (Жариков, 2005; Котельников и др., 2017б). Все эти процессы происходят при снижении давления от 10–15 кбар (уровень нижней коры) до 1–3 кбар и снижения температуры от $\sim 1200^\circ\text{C}$ до $800\text{--}900^\circ\text{C}$. При снижении P - T параметров также возможно отделение флюида. Следует отметить, что процессы возникновения несмесимости не являются одноактным процессом, а носят сложный многостадийный характер. Такое поведение характерно для систем PQ-типа, к которым и относятся флюидно-магматические системы. Эволюция гетерогенных магматических

систем сопровождается перераспределением петрогенных и рудных элементов между сосуществующими фазами и сопряжена с процессами кислотно-основного взаимодействия. При этом алюмосиликатный расплав может изменять щелочность (Жариков, 2005). При увеличении щелочности алюмосиликатный расплав начинает активно экстрагировать рудные элементы из вмещающих пород. В это же время в сложной гетерофазной системе идет перераспределение рудных элементов в солевую фазу, сосуществующую с силикатным расплавом. При кристаллизации таких силикатных расплавов и сопутствующих им солевых расплавов образуются комплексы щелочных магматических пород, обогащенных редкими элементами (Хибинский и Ловозерский массивы, комплексы Ковдор, Илимауссак и др.). Все эти массивы отличаются сложной эволюцией. Они приурочены к глубинным разломам щитов древних пород, по которым и перемещалась насыщенная флюидными компонентами магма. Для этих магматических комплексов характерны месторождения рудных элементов, таких как РЗЭ, щелочноземельные (Sr, Ba), Nb, Zr, Ti, Th, P, Ni, Cu, Co, металлы группы платиноидов.

Экспериментальные исследования показывают, что в результате возникновения жидкостной несмесимости происходит избирательная концентрация элементов солевыми расплавами различного состава. Фторидными расплавами из гранитных расплавов эффективно экстрагируются W, Mo, Pb, а также La и другие РЗЭ. Фосфатный расплав эффективно концентрирует РЗЭ, Ti, Nb, Ta, W, Sn. В то же время Ti, Zr, РЗЭ, Nb и Ta практически не экстрагируются хлоридными расплавами. Высокая эффективность хлоридной экстракции наблюдается в отношении W. В силикатно-карбонатной системе накопление РЗЭ в карбонатной фазе зависит от исходного состава системы. Ba и Sr концентрируются в карбонатной фазе, а Nb и Ta — в силикатной.

Выявленные закономерности могут использоваться при разработке способов обогащения и извлечения рудных элементов из соответствующих пород и руд, а также при разработке методов переработки боросиликатных и алюмофосфатных стекол, используемых в качестве матриц для иммобилизации радиоактивных отходов. Полученные экспериментальные данные позволяют дать интерпретацию образования ряда рудных магматических комплексов.

Щелочные комплексы

Согласно многочисленным экспериментальным данным, магмы являются концентраторами рудных металлов относительно равновесных с ними водных флюидов различного состава (Хитаров и др., 1967; Рябчиков, 1975 и др.). Таким образом, рудные металлы в меру их химического сродства селективно экстрагируются дифференциатами магматических очагов. С возникновением таких специфических дифференциатов, обладающих аномально высоким химическим сродством к рудным металлам, которые они способны селективно экстрагировать, связано развитие металлогенической специализации магматизма (Маракушев и др., 2008, 2010). В щелочном магматизме это, прежде всего, R, РЗЭ, Th, U. К наиболее продуктивным в расслоенных нефелин-сиенитовых интрузивах относятся уртитовые и ийолит-уртитовые горизонты, как самые бедные кремнеземом.

Проведенные экспериментальные исследования показывают разделение расплавов на силикатную фазу и фазу, обедненную кремнием с повышенным содержанием рудных элементов. Это свидетельствует о том, что жидкостная несмесимость флюидно-магматических систем является универсальным и эффективным в геохимическом и металлогеническом аспектах механизмом концентрирования рудных элементов. Он применим для объяснения образования богатых апатитовых, редкоземельно-ниобиевых (лопаритовых) и редкоземельных карбонатитовых месторождений на магматическом этапе. Экспериментальные данные свидетельствуют о существенной роли жидкостной несмесимости в концентрировании рудного вещества на магматической стадии, в результате которой могут формироваться месторождения и рудопроявления различных типов. На рис. 9 показаны составы магматических дифференциатов с рудной концентрацией (поле выделено штриховкой) в петрохимической системе изверженных горных пород с учетом не только формульных составов минералов (Семенов, 2009), но и рудных металлов, которые в них накапливаются (Семенов, 2001). Диаграмма на рис. 10а отражает возникновение титанатно-силикатной жидкостной несмесимости под давлением водного флюида. Точки составов титанатного расплава, обогащенного рудными компонентами, попадают в выделенное поле рудной концентрации. За счет возникновения такой титанатно-сили-

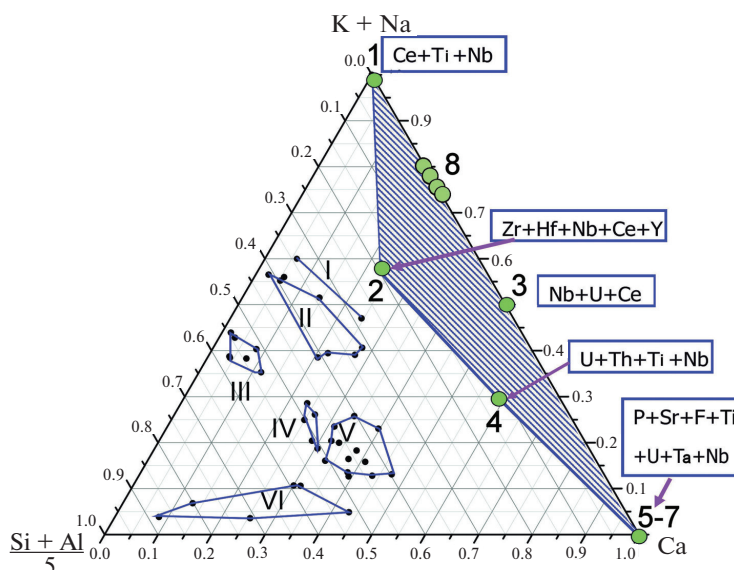


Рис. 9. Положение магматических дифференциатов рудной концентрации (поле выделено штриховкой) в петрохимической системе изверженных горных пород (ат.%).

1 – лопарит $\text{NaCeTi}_2\text{O}_6$, 2 – эвдиалит $\text{Na}_{15}\text{Ca}_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3\text{Si}_{26}\text{O}_{74}\text{Cl}$, 3 – пирохлор $\text{NaCaNb}_2\text{O}_6\text{F}$, 4 – мозандрит $\text{Na}_2\text{Ca}_4\text{CeTiSi}_4\text{O}_{15}\text{F}_3$, 5 – апатит $\text{Ca}_5\text{P}_3\text{O}_{12}\text{F}$, 6 – гатчетолит $\text{CaU}(\text{Ta}_2\text{Nb},\text{Ti})_2\text{O}_6$, 7 – перовскит CaTiO_3 , 8 – лопариты Ловозерского массива. В рамках указаны концентрирующиеся в них рудные элементы. Средние составы изверженных пород: I – уртиты и ийолиты, II – нефелиновые сиениты, III – граниты, IV – диориты, V – габбро, VI – перидотиты и пироксениты (Войткевич и др., 1970).

катной несмеси́мости магматический расплав, даже представляя собой капельную эмульсию, может существенно обогащаться рудными компонентами. Титанатно-силикатная несмеси́мость возникает, когда концентрация титана превосходит его предельную растворимость в расплаве и только (как было показано в экспериментах) в присутствии флюида. В экспери-

ментах содержание TiO_2 в расплаве составляло 3–5 мас.% и ниже в зависимости от состава расплава. В Ловозерском массиве лопарит является сквозным минералом, он встречается в рассеянном состоянии практически во всех породах. Однако в малиньитах его содержание гораздо выше, в этих породах отмечаются очень богатые руды. По данным Власова

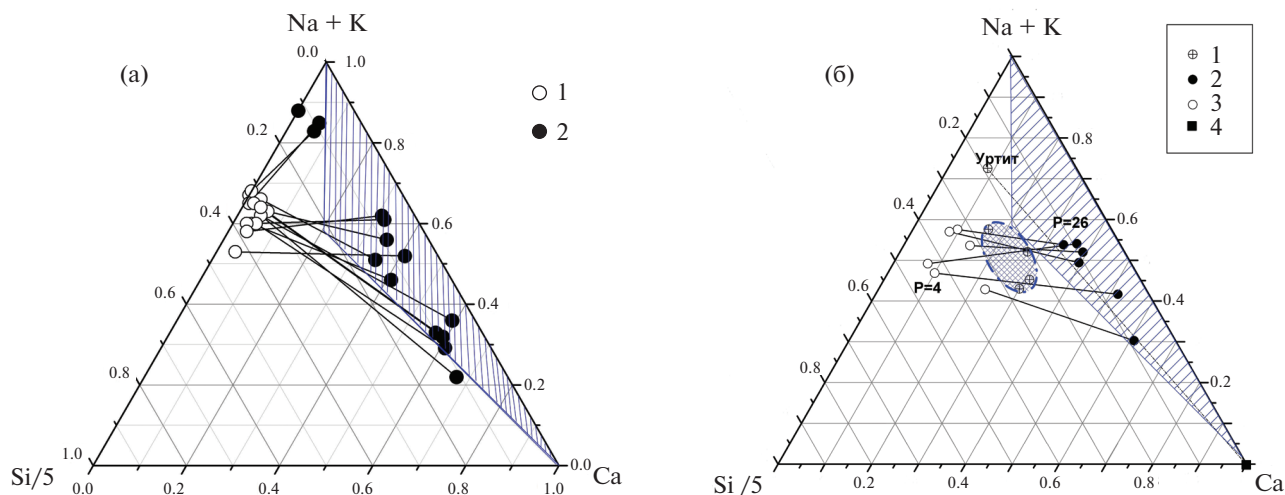


Рис. 10. (а) Результаты экспериментального титанатно-силикатного расслаивания расплавов при $T=1200^\circ\text{C}$ и $P=2$ кбар под давлением водного флюида (ат.%). Составы сосуществующих фаз: 1 – силикатная фаза, 2 – фаза, обогащенная Ti, PЗЭ (La, Ce), Y, Sr, Nb.

(б) Экспериментальное моделирование апатитовости уртитового горизонта Хибинского расслоенного массива (ат.% при $T=1250^\circ\text{C}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}(P,F)}=2$ кбар. 1 – исходные составы стекол и составы уррита, 2, 3 – составы экспериментальных фаз (2 – апатит-нефелиновых, 3 – сиенитовых) соединены коннодами, 4 – апатит. Содержания в них фосфора ($P=26$ и $P=4$) даются в ат.%.

и др. (1959), содержание TiO_2 в малиньитах составляет 10–11 мас.%. Количество TiO_2 , растворенного в расплаве, недостаточно для образования малиньитов путем прямой кристаллизации из расплава. Титанатно-силикатное расслоение может объяснить образование этих пород. Плавление малиньита также показало возникновение несмесимости такого типа. Это позволяет рассматривать жидкостную несмесимость в качестве необходимого механизма образования богатых лопаритовых руд.

Диаграмма (рис. 106) схематически моделирует образование рудного ийолит-уртитового горизонта в нефелиновых сиенитах Хибинского массива. Обогащение апатитового расплава флюидом способствует его всплыванию по мере отделения от силикатного расплава и образованию апатитовых залежей в верхних частях уртитового горизонта.

Карбонатитовые комплексы

Проведенные исследования показывают роль силикатно-карбонатной несмесимости в образовании карбонатитовых месторождений. Полученные данные позволяют рассматривать исследованные экспериментальные системы в качестве упрощенной модели формирования рудоносных карбонатитовых комплексов, ассоциирующих со щелочными силикатными породами как натровой, так и калиевой серий. Карбонатные расплавы являются благоприятной средой для концентрации в них Ba, Sr, РЗЭ. Эксперименты охватывают весь ряд щелочных и кальциевых составов, что отвечает природным вулканическим образованиям (карбонатитовым лавам). В плутонических комплексах карбонатиты представлены только кальцитовыми и доломитовыми типами. Легкорастворимые щелочные карбонаты выносятся флюидами из магм во вмещающие породы, обуславливая щелочной метасоматоз (фенитизацию). Это иллюстрируется выявленным в экспериментах разделении карбонатной фазы на щелочную (преимущественно натровую) и щелочно-известковую (преимущественно кальциевую) фракции. Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о возможности формирования карбонатитовых месторождений РЗЭ в связи со щелочным магматизмом.

Таким образом, в различных магматических системах рудоносность определяется спецификой магматической дифференциации. Этот факт наглядно выражается и в развитии

щелочного магматизма, в котором петрохимически по степени обеднения алюминием и кремнием выделяются дифференциаты, избирательно концентрирующие в себе рудные металлы. К главным факторам рудной концентрации относятся коэффициент агпаитности, $K_{\text{агп}} = (\text{Na} + \text{K})/\text{Al}$ и отношение $\text{Ca}/(\text{Al} + \text{Si})$, которые определяют вариации состава щелочных магм, избирательно концентрирующих в себе рудные элементы.

Гранитные комплексы

Граниты, с которыми связаны рудные месторождения, как правило, образуются в зонах тектоно-магматической активации, приуроченных к складчатым поясам. Их образование связано с плавлением вещества коры, вызванным потоками глубинных флюидов. При определенных условиях при кристаллизации гранитных массивов за счет дифференциации расплавов образуются обогащенные литием и фтором фазы. С этими литий-фтористыми гранитами связано формирование месторождений тантала, ниобия, молибдена, вольфрама, полиметаллов.

Фторидные, хлоридные, карбонатные, фосфатные и другие соли, так же как вода и углекислота, имеют в силикатных расплавах ограниченную растворимость. Понижение температуры и давления, а также кристаллизация алюмосиликатных минералов, приводит к обогащению расплава солевыми компонентами, а по достижению концентрации насыщения происходит отделение солевого расплава. Кроме того, солевой расплав может образовываться в условиях сосуществования силикатного расплава с трансмагматическим флюидом, формирующего отдельную фазу. Эта водно-углекислотная фаза растворяет в себе различные соли и их концентрации, в зависимости от состава этой фазы могут достигать 10–15 мас.% (Котельникова, Котельников, 1997). Солевой расплав существует в природе, хотя, как правило, не сохраняется из-за высокой растворимости солевых компонентов (по сравнению с силикатами) при их вовлечении в гидротермальную деятельность. Ее реликты известны в виде включений (Панина, Моторина, 2006; Андреева, 2000).

Общая схема эволюции флюидно-магматической системы может быть представлена в следующем виде. При движении к поверхности происходит снижение P - T параметров. При этом система гетерогенизируется на соле-

вую фазу (карбонатную, фосфатную, фторидную, хлоридную) и водную. Главным фактором гетерогенизации является давление (по данным исследования систем второго типа, к которым относятся и водно-силикатные расплавы). Подобные диаграммы типа силикат–летучий подробно рассматривались В.А. Жариковым (2005). При гетерогенизации образуются отдельно силикатный расплав + солевой расплав ± флюид (водно-углекислотный преимущественно). Между этими фазами происходит перераспределение компонентов и осуществляется кислотно-основное взаимодействие. В самом общем случае флюидная фаза должна обогащаться кислотными компонентами, а солевая и силикатная — щелочными. Как показали эксперименты, солевая фаза эффективно экстрагирует рудные металлы. Исследования по разделению рудных металлов между алюмосиликатными и солевыми расплавами показали, что последние отличаются высокой химической активностью.

При эволюции гранитных магм, обогащенных фтором, важную роль играет солевая фаза, сосуществующая с остаточным гранитным расплавом и состоящая преимущественно из воды ± углекислоты и солей — в основном из фторидов с примесями хлоридов, карбонатов и фосфатов. Основной моделью их эволюции может служить отделение флюидно-солевых компонентов, образование относительно низкотемпературных расплавов, обогащенных калием, литием и фтором, в которых концентрируются (примерно в $n \times 10$ раз) рудные элементы (Сырицо и др., 2001; Зарайский, 2004; Чевычелов и др., 2005). При этом соотношение объемов исходного гранитного массива и литий-фтористых разностей составляет примерно 1000 : 1 (Зарайский, 2004). Рудные разности, «апограниты» (Беус и др., 1992), занимают объемы на 2–3 порядка меньшие, чем Li-F граниты.

Растворимость фтора в гранитных расплавах примерно в 4–5 раз выше, чем у хлора при сходных P - T - X параметрах (Граменицкий и др., 2005; Webster, 1992, 1997; Чевычелов, Сук, 2003). При кристаллизации расплава остаточный водно-силикатный расплав будет обогащаться солевыми компонентами (в основном фторидами). Если силикатный расплав был изначально насыщен фтором, растворимость которого может составлять 5–7 мас.% (Граменицкий и др., 2005), то концентрация остаточного солевого флюида может достигать

десятков процентов. Соотношение F/Cl в отделившейся солевой фазе будет равным ~ 5.

При кристаллизации расплава остаточный водно-силикатный расплав будет обогащаться солевыми компонентами (в основном фторидами). При этом система вода–соль–остаточный силикатный расплав будет расщепляться на две или три некристаллические фазы. Одной из этих фаз будет концентрированный солевой раствор, находящийся в равновесии с остаточным силикатным расплавом. Из-за гидролиза водно-солевого раствора (флюида) может происходить обогащение щелочами последних остатков силикатного расплава, понижая температуру его кристаллизации. При снижении давления водно-солевая фаза гетерогенизируется на высокосолевою жидкую фазу, обогащенную щелочами, и паровую, обогащенную кислотами. Высокосолевая фаза (по-видимому, состоящая из фторидов и хлоридов щелочных металлов), активно экстрагирует такие рудные компоненты, как вольфрам и редкоземельные элементы (Маракушев, Шаповалов, 1994, 1996) из остаточного расплава и уже закристаллизованного гранита. В некоторых случаях (Спокойненское месторождение, Забайкалье) существенно фторидная солевая фаза концентрировала вольфрам (очевидно, в виде комплексных соединений вольфрама). При этом отделившаяся и двигавшаяся вверх кислотная паровая фаза производила грейзенизацию верхних частей массива. В кислотной фазе (смеси HF + HCl) в растворенном состоянии могли накапливаться такие элементы, как Fe и Mn. Поздняя щелочная высокосолевая фаза (носитель W), реагируя с остатками кислотного флюида, нейтрализовалась. При этом происходило образование вольфрамитовой минерализации. В дальнейшем флюидная фаза постепенно трансформировалась в гидротермальный раствор.

Формирование месторождений тантало-ниобатов (например, Орловского месторождения, Забайкалье) можно представить следующим образом. При подъеме вверх и снижении P - T параметров происходит кристаллизация расплавов литий-фтористых гранитов, при этом отделяющаяся солевая фаза из фторидов щелочных металлов (Li, Na, K), возможно, с примесью хлоридов, при снижении давления до ~1–1.5 кбар, гетерогенизируется с образованием паровой фазы и концентрированного солевого раствора. Происходит гидролиз $Me(Li, Na, K)[F, Cl] + H_2O = Me(OH)\downarrow + H[F, Cl]\uparrow$.

Стрелки показывают, что щелочи обогащают более тяжелую щелочно-солевую фазу, а кислоты — паровую. Кислотная паровая фаза достаточно быстро уходит из кристаллизующегося интрузива по трещинам во вмещающие породы. Щелочная фаза активно реагирует с остаточным алюмосиликатным расплавом и уже закристаллизованной породой, концентрируя в себе Ta и Nb. Образуется высокощелочной (агпаитность около 2) алюмосиликатный расплав, содержащий до ~ 10 мас.% и более Ta_2O_5 и Nb_2O_5 . Данный расплав остается жидким при температурах кристаллизации литий-фтористых гранитов и отжимается в их верхние части, заполняя трещины. Этот высокощелочной расплав при воздействии постмагматических гидротермальных флюидов теряет легкорастворимые «избыточные» щелочные компоненты, образуя ассоциацию ($Fsp + Qz$) с тантало-ниобатными минералами (апограниты).

Итак, процессы гетерогенизации флюидно-магматических систем и жидкостная несмешиваемость являются определяющими факторами рудогенеза. Экстракция элементов в одну из сосуществующих фаз приводит к образованию рудных месторождений.

ВЫВОДЫ

1. Заложены экспериментальные основы для построения геохимических моделей поведения различных элементов в процессах солевой экстракции.

2. Сделан вывод о ключевой роли жидкостной несмешиваемости в процессах концентрирования рудного вещества и образования месторождений полезных ископаемых на магматическом этапе.

3. Представлены данные по экспериментальным исследованиям солевой экстракции целого ряда рудных элементов (Y, P3Э, Sr, Ba, Ti, Nb, Zr, Ta, W, Mo, Pb) в процессах жидкостной несмешиваемости в интервале температур 800–1250°C и давлений 1–5.5 кбар. Показано, что коэффициенты разделения достаточны для концентрирования рудных элементов в количестве, необходимом для генезиса рудных месторождений.

4. Исследованы процессы жидкостной несмешиваемости во флюидонасыщенном расплаве трахириолита. Показано его расслоение на две силикатные жидкости, определены коэффициенты разделения ряда элементов (Sr, La, Nb, Fe, Cr, Mo, K, Rb, Cs) между фазами L_1 и L_2 .

5. Изучены процессы взаимодействия гетерофазного флюида в системе гранит (кварц)—рудный минерал—гетерофазный флюид (Li, Na, K-фторид) при 650–850°C и 1 кбар. Продemonстрировано образование высокощелочного флюидонасыщенного силикатного расплава, который является концентратором Ta и Nb, в результате реакции флюида с породой и рудными минералами. Такая фаза является ответственной за концентрацию рудных компонентов и одновременно является средой рудоотложения (образование рудных «апогранитов» и кварцевых жил).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Шекина Т.И. Экспериментальное изучение фазовых отношений в литийсодержащей богатой фтором гаплогранитной и нефелинсиенитовой системе // Геохимия. 2011. № 7. С. 713–728.
- Андреева И.А. Силикатные, силикатно-солевые и солевые магмы щелочного карбонатитсодержащего комплекса Мушугай-Худук, Южная Монголия (данные изучения расплавных включений). Автореф. ... канд. дисс. геол.-мин. наук. М.: ИГЕМ РАН, 2000. 27 с.
- Анфилов В.Н., Дымкин А.М., Бобылев И.Б. Явления несмешиваемости в магматических расплавах // Исследования структуры магматических расплавов. Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1981. С. 3–15.
- Беус А.А., Северов Э.А., Ситнин Ф.Ф., Субботин К.Д. Альбитизированные и грейзенизированные граниты (апограниты). М.: Из-во АН СССР, 1962. 196 с.
- 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. АН. 2009. Т. 427. № 2. С. 233–238.
- Власов К.А., Кузьменко М.В., Еськова Е.М. Ловозерский щелочной массив. М.: Изд. АН СССР, 1959. 623 с.
- Войткевич Г.В., Мирошников А.Е., Поваренных А.С., и др. Краткий справочник по геохимии. М.: Недра, 1970. 280 с.
- Граменицкий Е.Н. К познанию эволюции гидротермально-магматической системы // Вест. МГУ. Сер. геология. 1986. № 2. С. 3–17.
- Граменицкий Е.Н., Шекина Т.И., Берман И.Б., Попенко Д.П. Концентрирование лития алюмофторидным расплавом в гранитной системе с фтором // Докл. АН. 1993. Т. 331. № 1. С. 87–90.
- Граменицкий Е.Н., Шекина Т.И., Девятова В.Н. Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределе-

ние элементов между фазами (экспериментальное исследование). М.: ГЕОС, 2005. 188 с.

Григорьев Д.П., Искюль Е.В. Дифференциация некоторых силикатных расплавов как результат образования двух несмешивающихся жидкостей // Изв. АН СССР. Серия Геологическая. 1937. № 1. С. 77–107.

Делицын Л.М., Мелентьев Б.Н. Сосуществование жидких фаз при высоких температурах. Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{KCl}$ // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202. № 5. С. 1114–1116.

Делицын Л.М., Мелентьев Б.Н. Сосуществование двух несмешивающихся жидких фаз в силикатно-солевой ниобий-редкоземельной системе // Докл. АН. 2015. Т. 462. № 4. С. 440–443.

Жариков В.А. Основы физической геохимии. М.: Изд. МГУ, 2005. 654 с.

Зарайский Г.П. Условия образования редкометалльных месторождений, связанных с гранитным магматизмом. Смирновский сборник—2004. М.: Фонд им. акад. В.И. Смирнова, 2004. С. 105–192.

Когарко Л.Н., Кригман Л.Д., Петрова Е.Н., Соловова И.П. Фазовые равновесия в системе фторапатит–нефелин–диопсид в связи с генезисом апатитовых месторождений Хибин // Геохимия. 1977. № 1. С. 42–55.

Котельникова З.А., Котельников А.Р. Моделирование флюидного режима ретроградного этапа метаморфизма на основе экспериментальных данных по фазовым равновесиям в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ // Петрология. 1997. Т. 5. № 5. С. 73–80.

Котельников А.Р., Сук Н.И., Коржинская В.С., и др. Исследование распределения редких и редкоземельных рудных компонентов в системе алюмосиликатный расплав – фторидный солевой расплав при $T = 800\text{--}1200^\circ\text{C}$ и $P = 1\text{--}2$ кбар (в присутствии воды) // Тр. Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ–2017), Москва, 18–19 апреля 2017 г. М.: ГЕОХИ РАН, 2017а. С. 60–63.

Котельников А.Р., Сук Н.И., Котельникова З.А., и др. Изучение жидкостной несмеси-мости во флюидно-магматических системах // Тр. Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ–2017), Москва, 18–19 апреля 2017 г. М.: ГЕОХИ РАН, 2017б. С. 64–67.

Котельников А.Р., Коржинская В.С., Котельникова З.А., и др. Растворимость танталита и пироклора во фторидных растворах при $T = 650\text{--}850^\circ\text{C}$ и $P = 1$ кбар в присутствии силикатного вещества // Тр. Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 18–19 апреля 2018 г. М.: ГЕОХИ РАН, 2018а. С. 160–163.

Котельников А.Р., Коржинская В.С., Котельникова З.А., и др. Влияние силикатного вещества на растворимость пироклора во фторидных растворах при $T = 550\text{--}850^\circ\text{C}$, $P = 50\text{--}100$ МПа (эксперимен-

тальные исследования) // Докл. АН. 2018б. Т. 482. № 2. С. 196–199.

Котельников А.Р., Сук Н.И., Котельникова З.А., и др. Жидкостная несмеси-мость во флюидно-магматических системах (экспериментальное исследование) // Петрология. 2019. Т. 27. № 2. С. 200–218.

Кригман Л.Д., Крот Т.В. Стабильная фосфатно-алюмосиликатная ликвация в магматических расплавах // Геохимия. 1991. № 11. С. 1548–1560.

Маракушев А.А. Петрогенезис и рудообразование (геохимические аспекты). М.: Наука, 1979. 262 с.

Маракушев А.А., Шаповалов Ю.Б. Экспериментальное исследование рудной концентрации во фторидных гранитных системах // Петрология. 1994. Т. 2. № 1. С. 4–23.

Маракушев А.А., Шаповалов Ю.Б. Поведение молибдена, свинца и цинка в процессах фторидной солевой экстракции // Докл. АН. 1996. Т. 351. № 5. С. 670–672.

Маракушев А.А., Граменицкий Е.Н., Коротаев М.Ю. Петрологическая модель эндогенного рудообразования // Геология рудн. месторождений. 1983. № 1. С. 3–20.

Маракушев А.А., Панях Н.А., Зотов И.А. Новые представления о происхождении месторождений благородных металлов кварцево-рудной формации // Проблемы геологии рудных месторождений, минералогии, петрологии и геохимии. Материалы науч. конф., посвящен. 100-летию со дня рожд. акад. Ф.В. Чухрова. М.: ИГЕМ РАН, 2008. С. 136–139.

Маракушев А.А., Панях Н.А., Зотов И.А. Парагенезисы рудных металлов в месторождениях щелочных комплексов // Новые горизонты в изучении процессов магмо- и рудообразования. Материалы конф., посвящ. 80-летию ИГЕМ. М.: ИГЕМ РАН, 2010. С. 120–121.

Мелентьев Б.Н., Делицын Л.М., Мелентьев Г.Б. Сосуществование двух жидких фаз при высоких температурах. Система фтористый литий – альбитовое стекло // Докл. АН СССР. 1967. Т. 175. № 1. С. 199–201.

Панина Л.И., Моторина И.В. Явления несмеси-мости в глубинных щелочных магмах по данным изучения расплавных включений в минералах // Материалы Всероссийского совещания «Геохимия, петрология, минералогия и генезис щелочных пород», 18–23 сентября 2006 г., Миасс. 2006. С. 181–186.

Пугин В.А., Хитаров Н.И. Вариолиты как пример ликвации магм // Геохимия. 1980. № 4. С. 83–91.

Рябчиков И.Д. Экспериментальное изучение распределения щелочных элементов между несмешивающимися силикатными и хлоридными расплавами // Докл. АН СССР. 1968. Т. 181. № 1. С. 207–209.

Рябчиков И.Д. Термодинамика флюидной фазы гранитоидных магм. М.: Наука, 1975. 232 с.

Семенов Е.И. Оруденение и минерализация редких земель, тория и урана (лантаноидов и актиноидов). М.: ГЕОС, 2001. 307 с.

- Семенов Е.И. Минералы и руды Лапландской щелочной формации (Кольский п-ов, Карелия, Финляндия). М.: Минералогический музей РАН, ГЕОС, 2009. 54 с.
- Скрипниченко В.А. Фосфор как фактор ликвации силикатных расплавов // Докл. АН СССР. 1979. Т. 245. № 4. С. 930–933.
- Сук Н.И. Поведение рудных элементов (W, Sn, Ti и Zr) в расслаивающихся силикатно-солевых системах // Петрология. 1997. Т. 5. № 1. С. 23–31.
- Сук Н.И. Экспериментальное исследование щелочных магматических алюмосиликатных систем в связи с генезисом редкоземельно-ниобиевых лопаритовых месторождений // Докл. АН. 2007. Т. 414. № 2. С. 249–252.
- Сук Н.И. Жидкостная несмесимость во флюидно-магматических алюмосиликатных системах, содержащих Ti, Nb, Sr, REE и Zr (эксперимент) // Петрология. 2012. Т. 20. № 2. С. 156–165.
- Сук Н.И. Жидкостная несмесимость в щелочных магматических системах. 2017. М.: КДУ «Университетская книга», 238 с.
- Сук Н.И., Котельников А.Р. Экспериментальное исследование образования лопарита в сложных флюидно-магматических системах // Докл. АН. 2008. Т. 419. № 4. С. 543–546.
- Сук Н.И., Котельников А.Р., Вирюс А.А. Кристаллизация лопарита в щелочных флюидно-магматических системах (по экспериментальным и минералогическим данным) // Геология и геофизика. 2013. Т. 54. № 4. С. 569–588.
- Сук Н.И., Котельников А.Р., Перетяжко И.С., Савина Е.А. Экспериментальное исследование плавления трахириолитов Центральной Монголии // Тр. Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ–2017), Москва, 18–19 апреля 2017 г. М.: ГЕОХИ РАН, 2017. С. 80–83.
- Сырицо Л.Ф., Табунс Э.В., Волкова Е.В., и др. Модель генезиса Li-F гранитов Орловского массива, Восточное Забайкалье // Петрология. 2001. Т. 9. № 3. С. 268–289.
- Хитаров Н.И., Арутюнян Л.А., Лебедев Е.Б. Экспериментальное исследование выноса молибдена из гранитного расплава под давлением воды до 3000 атмосфер // Геохимия. 1967. № 8. С. 891–900.
- Чевычелов В.Ю., Сук Н.И. Влияние состава магматического расплава на растворимость в нем хлоридов металлов при давлении 0.1–3.0 кбар // Петрология. 2003. № 1. С. 68–81.
- 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.
- Чевычелов В.Ю., Бородулин Г.П., Зарайский Г.П. Растворимость колумбита $(\text{Mn,Fe})(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$ в графитовидных и щелочных расплавах при 650–850°C и 30–400 МПа: экспериментальные исследования // Геохимия. 2010. № 5. С. 485–495.
- Freestone J.C., Hamilton D.L. The role of liquid immiscibility in the genesis of carbonatites – An experimental study // Contrib. Mineral. Petrol. 1980. V. 73. № 3. P. 105–117.
- Greig I.W. Immiscibility in silicate melts // Amer. J. Sci. 1927. V. 13. P. 1–44, 133–154.
- Hamilton D.L., Bedson P., Esson J. The behaviour of trace elements in the evolution of carbonatites // Ed. K. Bell. Carbonatites. Genesis and evolution. London: Unwyn Hyman, 1989. P. 405–427.
- Kjarsgaard B.A., Hamilton D.L. Liquid immiscibility and the origin of alkali-poor carbonatites // Mineral. Magaz. 1988. V. 52. P. 43–55.
- Koster van Groos A.F. The distribution of strontium between coexisting silicate and carbonate liquids at elevated pressures and temperatures // Geochim. Cosmochim. Acta. 1975. V. 39. P. 27–34.
- Koster van Groos A.F., Wyllie P.J. Liquid immiscibility in the join $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – $\text{CaAlSi}_2\text{O}_8$ – Na_2CO_3 – H_2O // Amer. J. Sci. 1973. V. 273. P. 465–487.
- Kotelnikov A.R., Suk N.I., Korzhinskaya V.S., et al. Investigation of rear and rare-earth ore components distribution in the systems aluminosilicate melt – fluoride salt melt at $T = 800$ – 1200°C and $P = 2$ kbar (in water presence) // Experiment in Geosciences. 2017. V. 23. № 1. P. 138–141.
- Massion P.J., Koster van Groos A.F. Liquid immiscibility in silicates // Nature Phys. Sci. 1973. V. 245. № 1. P. 60–63.
- Philpotts A.R. Immiscibility between feldspathic and gabbroic magmas // Nature. Phys. Sci. 1971. V. 229. P. 107–109.
- Reed S.J.B. Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology. Cambridge: Cambridge University Press, 2005. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511610561>
- Roedder E. Silicate liquid immiscibility in magmas and in the system K_2O – FeO – Al_2O_3 – SiO_2 : an example of serendipity // Geochim. Cosmochim. Acta. 1978. V. 42. P. 1597–1617.
- Veksler I.V., Petibon C., Jenner G.A., et al. Trace element partitioning in immiscible silicate-carbonate liquid systems: An initial experimental study using a centrifuge autoclave // J. Petrol. 1998. V. 39. № 11,12. P. 2095–2104.
- Webster J.D. Water solubility and chlorine partitioning in Cl-rich granitic systems: Effects of melt composition at 2 kbar and 800°C // Geochim. Cosmochim. Acta. 1992. V. 56. P. 679–687.
- Webster J.D. Exsolution of magmatic volatile phases from Cl-enriched mineralizing granitic magmas and implications for ore metal transport // Geochim. Cosmochim. Acta. 1997. V. 6. № 5. P. 1017–1029.
- Yanev Y. Petrology of Golobradovo perlitic deposit, Eastern Rhodopes // Geochem. Mineral. Petrol. Sofia. 2003. V. 40. P. 1–20.

LIQUID IMMISCIBILITY AND PROBLEMS OF ORE GENESIS (ACCORDING TO EXPERIMENTAL DATA)

Yu.B. Shapovalov^{1,*}, A.R. Kotelnikov^{1,}, N.I. Suk^{1,***},
V.S. Korzhinskaya^{1,****}, Z.A. Kotelnikova^{2,*****}**

¹ *D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences
142432, Chernogolovka, Moscow district, Russia*

² *Institute of the Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry,
Russian Academy of Sciences
Moscow, 119017, Russia*

*E-mail: * shap@iem.ac.ru; **kotelnik@iem.ac.ru; ***sukni@iem.ac.ru;
****vkor@iem.ac.ru; *****kotelnik@igem.ru*

The results of an experimental study of phase relations and distribution of elements in silicate melt–salt systems (carbonate, phosphate, fluoride, chloride) melt, silicate melt I–silicate melt II, and also in fluid – magmatic systems in the presence of alkali metal fluorides are presented. Salt extraction of a number of ore elements (Y, REE, Sr, Ba, Ti, Nb, Zr, Ta, W, Mo, Pb) was studied in liquid immiscibility processes in a wide temperature range of 800–1250°C and pressure of 1–5.5 kbar. It is shown that the partition coefficients are sufficient for the concentration of ore elements in the quantity necessary for the genesis of ore deposits. In the fluid-saturated melt of trachyrhyolite, the separation into two silicate liquids has been determined. The partition coefficients of a number of elements (Sr, La, Nb, Fe, Cr, Mo, K, Rb, Cs) between phases L1 and L2 has been obtained. The interaction processes of a heterophase fluid in the granite (quartz)–ore mineral–heterophase fluid (Li, Na, K-fluoride) system were studied at 650–850°C and $P = 1$ kbar. The formation of the phase of a highly alkaline fluid–saturated silicate melt – Ta and Nb concentrator is shown as a result of the reaction of the fluid with the rock and ore minerals.

Keywords: liquid immiscibility, silicate melt, salt melt, fluid-magmatic systems, ore genesis.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-5903275577-597>