

УДК 552.322:550.4

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВО ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГРАНИТОИДНЫХ СИСТЕМАХ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

Ю.Б. Шаповалов¹, В.Ю. Чевычелов^{1, *}, В.С. Коржинская¹,
Н.П. Котова¹, А.Ф. Редькин¹, А.А. Коньшев^{1, 2}

¹ Институт экспериментальной минералогии РАН
ул. Академика Осипьяна, 4, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

² Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991, Россия

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

Поступила в редакцию 20.03.2019 г.
Получена после доработки 14.05.2019 г.
Принята к публикации 29.05.2019 г.

Рассмотрена проблема происхождения редкометальных месторождений в гранитах с учетом результатов экспериментальных исследований, которые позволяют вносить ограничения в интерпретацию геологических материалов и построение генетических моделей. Обсуждается роль как магматических, так и гидротермально-метасоматических факторов при образовании различных типов редкометальных месторождений. Концентрации насыщения Ta и Nb в гранитном расплаве существенно зависят от состава расплава, изменяясь от ~ 2–5 до ~ 0.1 мас.%. В меньшей степени они зависят от температуры и давления. Распределение Ta и Nb между фторсодержащим флюидом и гранитным расплавом резко смещено в пользу расплава. Показано принципиальное отличие в распределении W и Ta, Nb, Sn в расплавных гранитно-солевых системах. Фторидная водно-солевая фаза является весьма эффективным экстрагентом вольфрама, в то время как Ta, Nb и Sn полностью остаются в алюмосиликатном расплаве. Модельный магматогенный флюид, равновесный с расплавом Li-F гранита, многофазный и содержит значительные количества SiO₂ и фторидов Na, Al, Li и K. Растворимость рудных минералов в нем незначительна, но концентрация Nb существенно превышает таковую Ta. Оценены концентрации HF в высокотемпературных магматогенных флюидах, которые могли достигать ~ 0.5–1 М HF. Экспериментально определенные температуры солидуса Li-F гранитов составляют ~ 570–630°C при давлении 100–200 МПа. При T = 300–550°C и P = 50–100 МПа реальный гидротермальный перенос Ta и Nb возможен только достаточно высококонцентрированными растворами (флюидами) HF и, по-видимому, KF. В щелочных натриевых растворах вполне вероятен гидротермальный транспорт Nb, а для Ta он затруднен, при этом растворимость пирохлора выше растворимости колумбита.

Ключевые слова: редкометальные месторождения, граниты, магматические процессы, гидротермально-метасоматические процессы, тантал, ниобий, фтор, эксперимент

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-5903276617-637>

ВВЕДЕНИЕ

Статья посвящается светлой памяти Георгия Павловича Зарайского (1934–2009 гг.), который являлся лидером научного направления по изучению физико-химических процессов формирования редкометальных месторождений, связанных с гранитами, и на протяжении многих лет возглавлял

Лабораторию моделей рудных месторождений Института экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН.

В настоящей статье предпринята попытка рассмотреть проблему происхождения редкометальных месторождений в гранитах с учетом результатов экспериментов, которые могут дать геологам некоторые новые критерии и огра-

ничения в отношении интерпретации геологических данных и оценок степени достоверности той или иной генетической гипотезы. Результаты экспериментальных исследований также позволяют получить необходимую количественную информацию о физико-химических условиях эволюции рудно-магматических гранитоидных систем и поведении редких металлов на различных этапах их развития, глубже понять и конкретизировать закономерности редкометального рудообразования и причины последовательной смены одних типов месторождений другими.

Геологические данные свидетельствуют о важной роли как магматических, так и гидротермально-метасоматических факторов при образовании различных типов редкометальных месторождений (Коваленко, 1977; Беус и др., 1962; Залашкова, 1969; Коваль, 1975). В работах Г.П. Зарайского с сотрудниками (Зарайский, 2004, 2005; Зарайский и др., 2008, 2009; Zarskiy et al., 1997, 2008, 2010; Бородулин и др., 2009; Васильев и др., 2008; Костицын и др., 2004; Reyf et al., 2000; Чевычелов и др., 2005, 2010) рассматривались вопросы геологии, петрографии, минералогии, геохимии и генезиса альбит-amazonитовых гранитов и связанного с ними танталового оруденения Орловского и Этыкинского месторождений в Восточном Забайкалье. В них обсуждался генезис редкометальных гранитов и танталовых руд с привлечением результатов экспериментальных исследований. Работы в этом направлении продолжают сотрудниками лаборатории (Шаповалов и др., 2011; Коржинская и др., 2014; 2017; Котельников и др., 2018; Лукьянова и др., 2017; Редкин и др., 2016; Redkin et al., 2013, 2018; Чевычелов, 2013). Изучение других геологических объектов, содержащих литий-фтористые граниты с редкометальным оруденением, расширяет наши представления о строении, типе оруденения и физико-химических условиях образования таких месторождений. В настоящей статье рассматриваются физико-химические условия образования высокодифференцированных гранитов Вознесенского рудного узла в Приморье (Аксюк и др., 2016) и Салминского батолита в Карелии (Коньшев и др., 2018). Эти работы позволяют, в частности, оценить концентрацию фтора (HF) во флюиде в равновесии с гранитным расплавом вблизи солидуса (Аксюк, 2009) и температуру солидуса этих гранитов.

Редкие металлы имеют высокое сродство к кислороду и к магматическому расплаву, благодаря чему накапливаются в остаточном расплаве, обогащая собой поздние дифференциаты гранитных магм. Для моделирования условий образования редкометальных месторождений подобного типа необходимы количественные данные о растворимости Ta и Nb в гранитных расплавах, их диффузии и распределении этих элементов в процессе флюидно-магматического взаимодействия. В статье приведены результаты таких экспериментальных исследований.

Проблема рудной концентрации в магматических системах находится в центре внимания учения о рудных месторождениях. Принципиальным моментом в эволюции гидротермально-магматических систем является появление самостоятельной жидкой солевой фазы, возникающей при силикатно-солевом расщеплении магматических расплавов. Эта точка зрения активно развивалась в работах А.А. Маракушева, Е.Н. Граменицкого, М.Ю. Коротаева и др. (например, Маракушев и др., 1983, 1991, 1994b, 1998; Граменицкий и др., 2005; Коротаев, 1994). При понижении температуры и в процессе кристаллизации алюмосиликатного расплава в остаточном расплаве накапливаются солевые компоненты (фториды, хлориды, карбонаты, щелочные силикаты и др.), вода и углекислота, не входящие в кристаллические фазы. Эти компоненты имеют ограниченную растворимость в алюмосиликатных расплавах, измеряемую единицами, а иногда и долями массовых процентов. При достижении концентрации насыщения силикатных расплавов водой и солями происходит обособление и отделение расплавной водно-солевой и существенно водной фаз. Агрессивный солевой расплав интенсивно экстрагирует и концентрирует отдельные рудные компоненты из остаточного силикатного расплава. В дальнейшем солевая фаза постепенно трансформируется в гидротермальный раствор, претерпевающий свою сложную эволюцию на постмагматической стадии развития. Рудные компоненты мигрируют в форме фторсодержащих комплексов и при изменении P - T условий, кислотности-щелочности растворов они отлагаются в зонах разгрузки. Солевые расплавы реально существуют в природе, хотя, как правило, они не сохраняются из-за высокой растворимости солевых компонентов (по сравнению с сили-

катами) при их вовлечении в гидротермальную деятельность, но они играют исключительную роль как концентраторы рудных металлов. Для развития оруденения необходимо жидкостное расслаивание остаточных расплавов, которое достигается только в закрытых магматических системах, обеспечивающих накопление в них солевых компонентов в ходе кристаллизации магм, тогда как в открытых системах происходит вымывание солевых компонентов из расплавов. Экспериментальные исследования по распределению редких металлов между алюмосиликатными и солевыми расплавами показали, что последние отличаются высокой химической агрессивностью. Растворимость в них отдельных рудных компонентов (например, W) может достигать десятков массовых процентов. Температурные зависимости растворимости всегда положительные, поэтому при остывании создаются условия для кристаллизации рудных минералов.

Флюиды (растворы), принимающие участие в переносе и отложении рудных компонентов, как правило, обладают достаточно высокой растворяющей способностью в отношении руд и малой реакционной способностью по отношению к вмещающим (околотрещинным) породам на пути движения рудоносных растворов. Например, раздельное существование месторождений урана (Mo-U) и тантала (Sn-W-Ta-Nb) указывает на различные условия их образования, хотя на ранних этапах тектономагматической дифференциации они могли иметь единый источник (Редькин и др., 2009; Редькин, Бородулин, 2010). Для достижения высоких рудных концентраций необходимы высококонцентрированные рассолы, которые могут образоваться в области несмесимости водно-солевого флюида. Главными солевыми компонентами флюида, равновесного с Li-F гранитным расплавом, являются NaF и AlF_3 при подчиненном количестве KF и LiF. Такой водно-солевой флюид будет вести себя как система второго типа с двумя критическими точками P и Q. Область температур до точки P ($T_P < 400^\circ C$) не представляет практического интереса, ввиду низкой растворимости NaF и LiF и отсутствия плавления Li-F гранита. Точка Q точно не установлена, но она находится при $T > 700^\circ C$ и $P \approx 200$ МПа (Котельникова, Котельников, 2008). В кварцсодержащей системе, параметры точки Q могут несколько измениться, поскольку фаза тяжелого флюида будет представлена силикатно-

водно-солевой жидкостью. В настоящей статье в области параметров $T > 750^\circ C$ и $P \geq 200$ МПа определен вероятный состав фторсодержащего флюида, равновесного с расплавом Li-F гранита, и оценена растворимость в нем редких металлов.

Своеобразие рудоносных гранитов и связанных с ними грейзеновых и альбититовых месторождений редких металлов состоит в том, что при их формировании, наряду с магматическими, важную роль играют гидротермально-метасоматические процессы. Редкие металлы накапливаются в остаточном расплаве, обогащая собой поздние дифференциаты гранитных магм, но дальнейшее их концентрирование до промышленного уровня, по-видимому, происходит уже гидротермально-метасоматическим путем в ходе процессов альбитизации и грейзенизации закристаллизованных гранитов (Зарайский и др., 2008). Данные по растворимости колумбита и оксидов Ta и Nb во фторидных и хлоридных растворах актуальны для месторождений тантала, связанных с известково-щелочными, в том числе литий-фтористыми гранитами («апогранитами») (Zaraisky et al., 2010; Коржинская и др., 2014). Результаты по растворимости пирохлора, колумбита и Ta_2O_5 , Nb_2O_5 в карбонатных и щелочных растворах важны для исследования условий генезиса Ta-Nb месторождений, связанных со щелочными гранитами, щелочными сиенитами и карбонатитами. Натриевая специфика растворов выбрана в соответствии с отчетливо выраженной связью Ta-Nb оруденения с натриевым метасоматозом – альбитизацией, рибекитизацией, эгиринизацией. Участие в экспериментах F-иона в виде NaF обусловлено положительным влиянием его на растворимость тантало-ниобатов в кислых и нейтральных растворах. Участие фтора в процессах минералообразования на щелочных месторождениях Ta и Nb доказывается присутствием в рудах этих месторождений флюорита, криолита, виллиамита, а также вхождением его в слюды, амфиболы, пирохлор, апатит и другие минералы (Коржинская и др., 2017). В данной статье приводятся результаты экспериментов по растворимости оксидов Ta, Nb и их минералов в гидротермальных растворах (флюидах) различного состава в широком диапазоне составов, концентраций, температуры, давления и фугтивности кислорода.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВО ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГРАНИТАХ

Данные (около 300 анализов) (Zaraisky et al., 1997; Зарайский и др., 2008, 2009) по редкометальным гранитам кукульбейского комплекса Восточного Забайкалья подтверждают генетические представления В.И. Коваленко (1977) о том, что редкометальные литий-фтористые граниты, вмещающие танталовые руды, образуются в результате максимально глубокой кристаллизационной дифференциации обычной гранитной магмы в специфических условиях, обеспечивающих постадийное накопление в остаточном гранитном расплаве F, Li, Ta, Nb и других редких металлов. Убедительным подтверждением этой гипотезы является отчетливая унаследованность геохимической, петрохимической и минералогической специфики в ряду дифференциации: биотитовый гранит → лейкогранит → топазсодержащий Li-F гранит (Сырицо, 2002; Зарайский и др., 2008; Шекина и др., 2013). Развитие и подтверждение этих взглядов можно найти в обзорной работе (Linnen, Cuneu, 2005).

Эталонный кукульбейский комплекс редкометальных гранитов Восточного Забайкалья является уникальным по степени фракционирования изначального гранитного расплава с проявлением трех фаз внедрения гранитов и их жильных производных. Биотитовые граниты 1-й фазы являются безрудными. С лейкократовыми гранитами 2-ой фазы связаны грейзеновые олово-вольфрамовые месторождения, а куполообразные штоки амазонитовых топазсодержащих Li-F гранитов 3-й фазы вмещают в своей верхней части танталовые месторождения «апогранитного» типа, такие как Орловское, Этыкинское, Ачиканское. Все граниты комплекса близки по абсолютному возрасту — 142 ± 0.6 млн лет (Костицын и др., 2004). Рудоносные Li-F граниты принадлежат к гранитоидам щелочноземельного ряда. По морфологии они представляют собой небольшие куполообразные тела 0.5–2 км в диаметре («штоки»), сложенные примерно в равных соотношениях кварцем, альбитом и микроклином (часто амазонитом), с небольшим количеством литиевых слюд (лепидолита, циннвальдита) и топаза. Рудные тела субгоризонтальны, локализованы в верхней части гранитных куполов обычно под экраном ороговикованных песчано-сланцевых пород. Промышленное танталовое оруденение рас-

пространяется на глубину не более 100 м от контакта с кровлей и представлено мелкой рассеянной вкрапленностью колумбита-танталита, реже микролита и стрюверита в альбитизированных и грейзенизированных гранитах, т.е. рудами являются минерализованные граниты в верхней части куполов. Контуры рудных тел выделяются по данным опробования. Характерно пониженное Nb/Ta отношение ~ 0.7 .

С биотитовыми и литий-фтористыми высокодифференцированными гранитами Вознесенского лейкогранитного комплекса (Юго-Западное Приморье) связано формирование флюорит-редкометальных (Пограничное, Вознесенское, Лагерное) и оловянных (Первомайское, Ярославское, Чапаевское) месторождений (Говоров, 1977; Рязанцева и др., 1994). Образование Ta-Nb оруденения преимущественно происходило на флюидно-магматической стадии кристаллизации Li-F гранитов, а флюоритовых и Sn-W месторождений — на постмагматической стадии становления биотитовых и Li-F гранитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДИКИ

Нами выполнен большой объем разноплановых экспериментальных исследований, объединенных единой тематикой: (1) эксперименты с гаплогранитными расплавами, (2) исследование межфазового распределения редких металлов в расплавных гранитно-солевых системах, (3) изучение состава и свойств фторсодержащего флюида, равновесного с Li-F гранитным расплавом, (4) разработка и использование минеральных геофториметров, (5) эксперименты по определению *P-T* условий солидуса гранитов, (6) изучение гидротермальной растворимости минералов Ta и Nb и их оксидов.

Эксперименты с модельными гаплогранитными ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$) расплавами с различной величиной индекса насыщения Al ($\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$, мол., сокр. A/NK, равного 0.64, 1.1, 1.7) были проведены при $T = 650\text{--}850^\circ\text{C}$ и $P = 30\text{--}400$ МПа (Чевычелов и др., 2010). Эффективная растворимость Ta и Nb определялась путем растворения кристаллических колумбита (мас. %: 14.2 MnO, 4.6 FeO, 58.0 Nb₂O₅, 18.4 Ta₂O₅, 2.6 TiO₂, 1.1 SnO₂, 0.7 WO₃, 0.4 Sc₂O₃; Этыкинское месторождение) или танталита (мас. %: 10.5 MnO, 6.6 FeO,

37.9 Nb₂O₅, 42.9 Ta₂O₅, 1.7 TiO₂, 0.4 SnO₂; гранитные пегматиты, Боливия; Чевычелов, 2016) в синтетических алюмосиликатных расплавах. Под эффективной растворимостью компонента в расплаве, или концентрацией насыщения при данных *P-T-X* условиях, подразумевается максимально возможное содержание этого компонента в расплаве, сосуществующем с содержащей этот компонент кристаллической фазой. После опыта методом локального рентгеноспектрального анализа с помощью спектрометров с волновой дисперсией определялись концентрации Ta, Nb и Mn в алюмосиликатном стекле вдоль профилей, перпендикулярных к границе минерала. По ним были рассчитаны эффективные растворимости Ta, Nb и Mn в расплаве непосредственно на границе с минералом. Количественные данные по распределению Ta, Nb и F между водным фторсодержащим флюидом и водонасыщенными гаплогранитными расплавами (исходное A/NK – 0.64, 1.1, 1.7) получены при *T* = 650–850°C и *P* = 100 МПа (Бородулин и др., 2009). Коэффициенты диффузии Ta, Nb и Mn были рассчитаны путем обработки экспериментальных данных по растворению колумбита в гранитоидных расплавах (Чевычелов, 2013). Измеренные диффузионные профили были аппроксимированы с помощью экспоненциальных уравнений Больцмана второго порядка. Используя формулы полученных уравнений, коэффициенты диффузии рассчитывались с помощью решения уравнения 2-го закона Фика: $D = (S/(2\Delta c))^2 \cdot (\pi/t)$, где *S* – количество диффундирующего вещества, прошедшего через границу, Δc – разность концентраций диффундирующего вещества на границе раздела фаз и в расплаве, *t* – продолжительность эксперимента (Чехмир и др., 1991). Количество продиффундировавшего вещества *S* за время *t* определяли как интеграл по площади под кривой, аппроксимирующей диффузионный профиль.

Большая часть экспериментов по межфазовому распределению W, Ta, Nb и Sn в расплавных гранитно-солевых системах проводилась на установках высокого газового давления с внутренним нагревом в заваренных Аи-ампулах при 960°C и 100 МПа. В качестве исходного материала использовался биотитовый гранит, который переплавлялся при 960°C и при водном давлении 500 МПа. В результате было получено обогащенное H₂O стекло, в которое добавлялись оксиды металлов,

а затем приготовленная таким образом смесь использовалась в экспериментах с добавками фторидов различного состава (от 20 до 30 мас.% от общего веса навески 100–150 мг) (Шаповалов, 1999; Маракушев, Шаповалов, 1994; Маракушев и др., 1998).

Особенности состава и свойств модельного высокотемпературного фторидного флюида, равновесного с расплавом литий-фтористого гранита, были изучены при 800°C и 230 МПа. Для решения этой задачи были выполнены исследования по взаимодействию расплава модельного гранита с флюидами, исходно содержащими 0.67 *m* хлоридов и 1.75, 7.26, 10.85 и 14.60 *m* F в виде NaF, KF, AlF₃, SiF₄, LiF. Полученный при 750°C и 100 МПа преимущественно хлоридный раствор (1-го типа), равновесный с расплавом модельного Li-F гранита, имел следующее соотношение компонентов (в молях): 0.373NaCl/0.107KCl/0.117LiCl/0.0187AlCl₃/0.00667CaCl₂. Такой флюид содержал 0.01 *m* HF и мало изменял состав алюмосиликатного расплава, включая концентрации Cl и F. В экспериментах с преимущественно фторидным флюидом с тем же соотношением катионов при температурах 800 и 950°C и давлении 230 МПа состав расплава после опытов сильно изменялся, что вызвало необходимость провести исследования по выбору состава флюида, достаточно близкого к равновесию с расплавом в условиях опыта. Принимая во внимание низкую растворимость фторидов в водных растворах при комнатной температуре, фторидная составляющая вводилась в водный раствор в виде измельченного в порошок, предварительно наплавленного стекла. Были исследованы несколько составов фторидного стекла с различными соотношениями компонентов.

Содержание фтора в породе часто не соответствует его концентрации в исходной магме, так как F может выноситься при дегазации или привноситься в результате постмагматических процессов. Во флюиде F может связывать многие рудные и породообразующие компоненты в подвижные или слабо растворимые комплексы, тем самым, меняя их подвижность и оказывая влияние на процесс рудообразования. Для получения количественных оценок концентраций F в высокотемпературных магматических флюидах разработана система экспериментально обоснованных минеральных (слюдяных) геофториметров (Аксюк, 2002, 2009), с помощью которых была проведена

оценка концентраций HF в природных флюидах при образовании гранитов. Метод основан на фазовом равновесии минерал–флюид и учитывает состав слюд и *P-T* условия кристаллизации. Составы слюд из гранитов Салминского батолита определялись методом локального рентгеноспектрального анализа, а содержания Li и микроэлементов в слюдах – методом LA-ICP-MS и SIMS. По геологическим данным, слюды образовывались на заключительных этапах кристаллизации, и температура их образования находилась вблизи линии солидуса. Составы слюд Вознесенских гранитов взяты из работ (Рязанцева и др., 1994; Руб, Руб, 2006; Сырица, 2002).

P-T условия солидуса гранитов в присутствии водно-фторидного или водного флюида отражают границу перехода от магматической к постмагматической стадии. Эксперименты по определению *P-T* параметров солидуса проводились с образцами высокодифференцированных вознесенских и салминских (Уксинский купол) литий-фтористых гранитов, а также вознесенских биотитовых гранитов в условиях водонасыщения при температурах 600, 625, 650, 675, 700°C и давлениях 50, 100, 150, 200, 300, 500 МПа. В качестве исходного раствора использовали воду, 0.1 *m* и 1 *m* HF. Положение солидуса гранитов определяли по появлению первых следов стекла, что, как правило, приводило к сплавлению исходных порошков гранита в монолитный округлый “королек”.

Экспериментально изучены концентрационные и температурные зависимости растворимости природных минералов: колумбита (из Этыкинского месторождения, состав приведен выше), пироклора (мас. %: 7.6 Na₂O, 14.3 CaO, 71.6 Nb₂O₅, 0.8 TiO₂, 5.2 F; кора выветривания карбонатитового месторождения Татарка; Шаповалов и др., 2011), а также оксидов Ta₂O₅ (аналог минерала тантита) и Nb₂O₅ (аналог минерала ниобоксида) во фторидных (HF, KF, NaF, LiF), хлоридных (HCl, KCl, NaCl, LiCl) и карбонатно-щелочных (Na₂CO₃(+ NaF) и NaOH(+ NaF)) гидротермальных растворах (или флюидах) в широком диапазоне концентраций 0.01–2 *m* при *T* = 300–550°C, *P* = 50–100 МПа и низкой фугитивности кислорода (буферы Co-CoO и Ni-NiO) (Зарайский и др., 2008; Коржинская и др., 2014; 2017; Котельников и др., 2018; Лукьянова и др., 2017; Шаповалов и др., 2011; Zarkisky et al., 2010). Выбор простых оксидов Ta и Nb свя-

зан с тем, что их растворимость ограничивает верхний предел концентрации этих элементов в гидротермальных растворах, поскольку природные Ta-Nb минералы сложного состава, как правило, имеют меньшую растворимость, чем простые оксиды этих металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Роль магматических факторов в образовании редкометального оруденения во фторсодержащих гранитоидных системах

Растворимость Ta и Nb в гранитоидных расплавах

В широком диапазоне изменений состава расплава, температуры и давления были получены экспериментальные количественные данные по эффективным растворимостям Ta и Nb в кислых расплавах. Состав расплава оказывает наибольшее влияние на величину растворимости. При растворении танталита содержание Ta в расплаве всегда выше, чем Nb (рис. 1). При растворении колумбита в щелочном расплаве выше концентрация Nb, а в обогащенном глиноземом – Ta. Содержания этих металлов максимальны в щелочном расплаве (A/NK ~ 0.64), уменьшаются почти на порядок в расплаве субглиноземистого состава (A/NK ~ 1.1) и продолжают заметно уменьшаться с увеличением глиноземистости расплава (A/NK ~ 1.7, плюмазитовый расплав). С увеличением A/NK в составе расплава содержание Nb снижается заметно быстрее, чем Ta, в результате изменяется соотношение между концентрациями Ta и Nb, и величина Nb/Ta отношения уменьшается. При растворении танталита в щелочном расплаве она составляет ~ 0.8–0.6, а в субглиноземистом и в обогащенном глиноземом расплавах ~ 0.6–0.1 и ~ 0.45–0.07, соответственно. Отмечена очень высокая растворимость Ta и Nb в щелочном расплаве, достигающая 2–3 мас. % даже при температуре 650°C, близкой к температуре кристаллизации богатого H₂O и F гранитного расплава. Это указывает на то, что кристаллизация тантало-ниобатов из щелочного гранитного расплава на ранних стадиях (в ликвидусной области) практически невозможна.

Температура оказывает более слабое влияние на содержания Ta и Nb по сравнению с составом расплава. Положительная температурная зависимость сильнее выраже-

на в расплаве субглиноземистого состава с $A/NK \sim 1.1$ по сравнению со щелочным и плюмазитовым расплавами. При растворении колумбита в субглиноземистом расплаве с уменьшением температуры от 850 до 650°C при 100 МПа содержание Ta уменьшается в ~ 3.5 раза, а Nb — до $\sim 10\text{--}15$ раз. В плюмазитовом ($A/NK \sim 1.7$) расплаве во всем исследованном диапазоне температуры содержание Ta выше, чем Nb. В щелочном расплаве соотношение обратное, а в расплаве с $A/NK \sim 1.1$ при 650°C содержится больше Ta, а при 750–850°C — больше Nb. Как правило, с понижением температуры отношение Nb/Ta в расплаве уменьшается. Это связано с более быстрым уменьшением содержания Nb в гранитном расплаве с падением температуры по сравнению с Ta.

Давление в диапазоне 30–400 МПа оказывает наименьшее влияние на растворимость колумбита по сравнению с вышерассмотренными факторами. При 750°C с уменьшением давления от 400 и 100 до 30 МПа в субглиноземистом расплаве максимальные содержания Ta и Nb, а в плюмазитовом расплаве только содержания Ta уменьшаются в 3–6 раз. Концентрация Nb в плюмазитовом расплаве практически не зависит от давления. С изменением давления в щелочном расплаве максимальная концентрация Ta, вероятно, близка к постоянной величине $\sim 1.2\text{--}1.8$ мас.%, а концентрация Nb с уменьшением давления от 400 до 100–30 МПа слабо увеличивается от 2.5 до 3.4–3.7 мас.%. Данные по изменению формы диффузионных профилей позволяют говорить о существенно более высокой скорости диффузии Nb и Ta при 400 МПа и, соответственно, уменьшении скорости диффузии при 30 МПа, по сравнению с $P = 100$ МПа. Иначе говоря, при повышенном давлении подвижность Nb и Ta в расплаве заметно выше. Это, в первую очередь, связано с уменьшением вязкости расплава с ростом давления.

Экспериментальная работа (Aseri et al., 2015) полностью подтверждает наши результаты. Эти исследователи показали, что щелочность и глиноземистость расплава и температура являются основными факторами, определяющими растворимость минералов ряда колумбит–танталит, в то время как содержания F, Li, P и V оказывают слабое влияние либо не влияют вообще на их растворимость. Так, увеличение индекса A/NK расплава, например, в результате диффузии, насыщения летучими

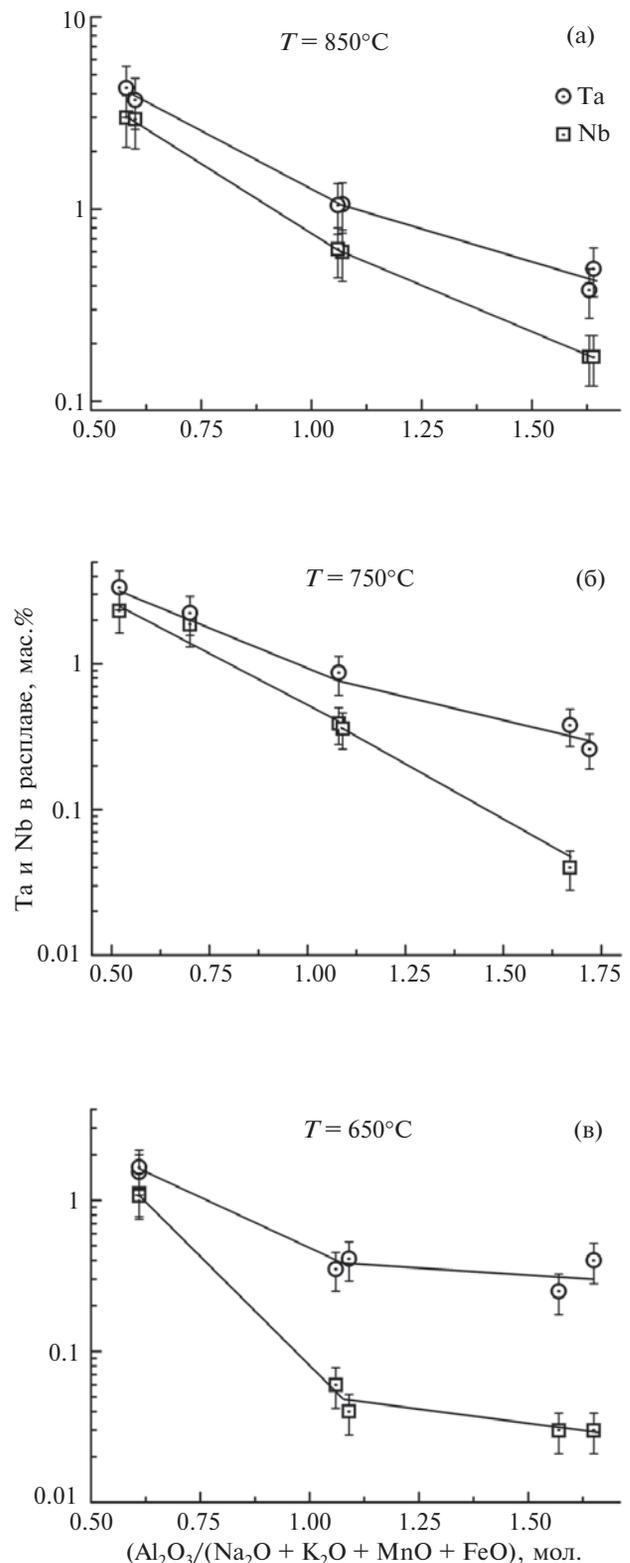


Рис. 1. Эффективные растворимости Ta и Nb в алюмосиликатных расплавах на границе с танталитом в зависимости от величины щелочности-глиноземистости расплава при $P = 100$ МПа. Линии показывают тенденции изменения растворимости Ta и Nb в расплаве с изменением состава расплава.

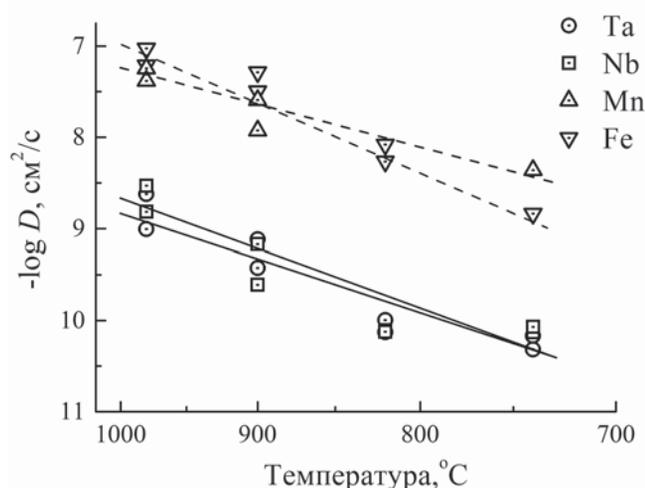


Рис. 2. Коэффициенты диффузии Ta, Nb, Mn и Fe в расплаве плюмазитового редкометалльного Li-F гранита ($A/NK \sim 1.33$) при $P = 100$ МПа.

компонентами или метасоматоза, может вызвать кристаллизацию из расплава тантало-ниобатов.

Диффузия Ta и Nb в гранитоидных расплавах

В изученных условиях коэффициенты диффузии Ta, Nb и Mn, Fe изменяются в широком диапазоне от $\sim n \times 10^{-7}$ до $\sim n \times 10^{-11}$ cm^2/c (рис. 2). Барическая зависимость коэффициентов диффузии значительно проявлена в расплавах щелочного состава (изменения достигают нескольких порядков), а в расплавах, обогащенных глиноземом, она выражена слабо. Коэффициенты диффузии минимальны для Ta и Nb, а для Mn и Fe приблизи-

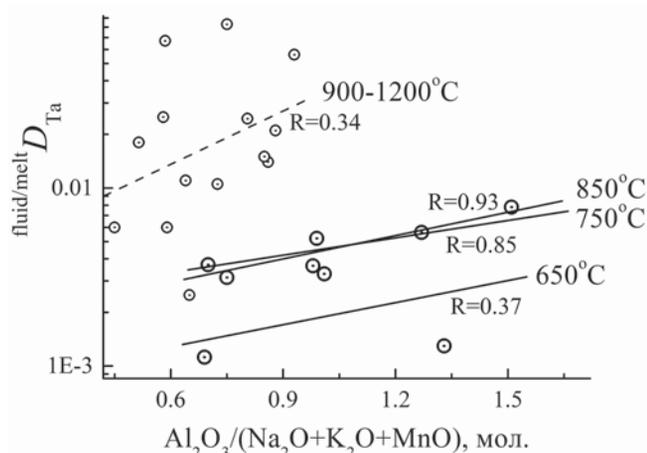


Рис. 3. Зависимость распределения Ta между водным фторсодержащим флюидом и алюмосиликатным расплавом (${}^{\text{fluid/melt}}D_{\text{Ta}} = {}^{\text{fluid}}C_{\text{Ta}}/{}^{\text{melt}}C_{\text{Ta}}$) от величины щелочности-глиноземистости в составе расплава при $T = 650\text{--}1200^\circ\text{C}$ и $P = 100$ МПа. R — коэффициент корреляции. Линии показывают тенденции изменения коэффициентов ${}^{\text{fluid/melt}}D$ при разной температуре.

тельно на два порядка выше. Известно, что коэффициенты диффузии компонентов прямо пропорциональны температуре и обратно пропорциональны вязкости. Если учесть, что в наших экспериментах вязкость расплава увеличивалась с уменьшением давления и содержания H_2O , а также с ростом содержания Al_2O_3 в составе расплава, то полученные результаты соответствуют этим общим закономерностям. Следует отметить более значительное влияние давления и содержания H_2O , и особенно состава расплава, на величину коэффициентов диффузии по сравнению с влиянием температуры.

Сравнение полученных коэффициентов диффузии Ta, Nb и Mn, Fe в расплаве плюмазитового литий-фтористого гранита с $A/NK \sim 1.33$ при температуре $740\text{--}980^\circ\text{C}$ и давлении 100 МПа с экспериментальными данными для модельного обогащенного глиноземом расплава ($\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MnO} + \text{FeO}) \sim 1.5$, мол., сокр. $A/NKMF$) при температуре $650\text{--}850^\circ\text{C}$ и давлении 100 МПа (Шаповалов и др., 2011) показывает хорошее совпадение результатов. Сопоставление экспериментально полученных нами коэффициентов диффузии Ta, Nb и Mn в обогащенном глиноземом расплаве при температуре 850°C и давлениях 30 и 60 МПа с экспериментальными данными, приведенными в монографии Чехмира и др. (1991) по диффузии оксидов других многозарядных катионов (WO_3 , TiO_2), а также FeO в альбитовом расплаве при более высокой температуре 1000°C и давлении 50 МПа, с учетом температурной разницы, показывает, что полученные нами коэффициенты диффузии на 1–1.5 порядка выше. Вероятно, эти различия связаны с меньшей вязкостью исследованных нами обогащенных F и Li гранитных расплавов.

Распределение Ta, Nb и F между водным фторидным флюидом и гранитоидными расплавами

Коэффициенты распределения Ta и Nb между флюидом и гранитным расплавом (массовое отношение ${}^{\text{fluid}}C_i/{}^{\text{melt}}C_i = {}^{\text{fluid/melt}}D_i$) при $T = 650\text{--}850^\circ\text{C}$ и $P = 100$ МПа имеют очень низкие значения (0.001–0.008 для Ta и 0.001–0.022 для Nb), т.е. распределение этих металлов резко смещено в пользу расплава. Коэффициенты распределения для Ta в целом в $\sim 2\text{--}3$ раза ниже, чем для ниобия (рис. 3). Величины этих коэффициентов возрастают как

с увеличением индекса насыщения алюминием расплава ($Al_2O_3/(Na_2O + K_2O + MnO)$, мол.), так и с ростом температуры. Полученные при 650–850°C экспериментальные данные хорошо согласуются с результатами по распределению этих элементов при температуре 900–1200°C (Чевычелов и др., 2005). При $T = 650–850^\circ C$ фтор преимущественно концентрируется в расплаве: коэффициенты распределения F меньше единицы и в основном находятся в пределах 0.1–0.7. В системе с плюмазитовым расплавом эти коэффициенты минимальны, вследствие максимальных содержаний F в таком расплаве, а с увеличением щелочности расплава величины коэффициентов F и разброс между ними увеличиваются.

Распределение W, Ta, Nb и Sn в условиях силикатно-солевой несмесимости во фторидных гранитных системах

При изучении распределения редких металлов между гранитными и фторидными расплавами установлено принципиальное отличие в поведении W от Ta, Nb и Sn. Примеры типичных распределений компонентов между

фазами представлены для систем гранит + LiF (или K_2SiF_6) в таблице. Фторидный солевой расплав, содержащий в качестве солевой добавки гиератит (K_2SiF_6), очень эффективно экстрагирует W, тогда как Sn и Nb ведут по отношению к солевому расплаву индифферентно и при его отделении почти полностью остаются в силикатных фазах. При использовании LiF в качестве солевой добавки экстракция W солевой фазой усилилась, а на поведение Sn и Nb эта добавка не оказала заметного влияния. Содержания Sn и Nb в солевой и силикатной фазах не изменились. Содержание W в солевых расплавах при расслоении в системах этого типа достигает 70 мас.%. При этом W, наряду с K (до 38 мас.%), Na (до 25 мас.%) и Ca (до 22 мас.%), становится одним из основных компонентов такого расплава. Добавление к гиератиту LiF и $NaAlO_2$ практически не меняет фазовые соотношения во фторидной гранитной системе, в которой прослеживается такая же эффективная экстракция W при индифферентности к этому процессу Sn и Nb. Si практически полностью остается в силикатном расплаве, тогда как Na, Ca, Mg

Таблица. Исходные (I) и средние составы (мас.% элементов) силикатных (II) и солевых (III–V) фаз фторидных гранитных систем с различными солевыми добавками

Солевые компоненты	Фазы	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	Ta	Nb	Sn	W
K_2SiF_6	I	48.60	9.19	1.93	0.56	1.53	2.99	24.77	-	1.79	3.39	5.25
	II	54.78	9.74	2.37	0.36	0.15	2.40	21.33	-	1.46	4.33	3.07
	III	0.94	7.06	0.58	4.74	16.31	11.48	31.00	-	0.81	1.48	25.60
	IV	0.44	10.18	0.37	4.07	15.65	14.30	38.30	-	1.33	0.98	14.38
	V	8.09	6.19	0.93	2.18	9.52	10.02	25.88	-	1.15	1.91	34.12
LiF	I	57.36	12.78	2.67	0.80	2.12	4.18	6.08	-	2.32	4.58	7.10
	II	66.61	14.31	3.30	0.13	0.37	4.07	7.19	-	2.10	1.68	0.25
	III	1.84	3.72	0.32	7.25	21.69	9.22	0.94	-	0.13	0.13	54.76
	IV	0.68	12.89	0.00	11.96	12.74	25.18	3.34	-	0.02	0.44	32.75
	V	1.04	1.29	0.21	2.80	19.54	4.27	0.45	-	0.56	0.24	69.60
LiF	I	45.69	10.17	2.14	0.65	1.67	3.34	4.83	11.79	-	7.73	11.98
	II	62.26	13.06	3.17	0.02	0.13	3.88	5.93	8.84	-	1.80	0.93
	III	6.89	7.63	0.78	3.99	7.80	10.01	1.44	2.29	-	0.30	58.86
	IV	8.86	9.46	1.17	9.03	5.58	17.56	2.45	4.28	-	0.49	41.12
	V	3.51	1.99	1.08	2.03	12.23	3.62	0.39	1.65	-	0.22	73.27
LiF+NaF +KF	I	37.41	8.31	1.75	0.52	1.40	8.07	17.08	9.53	-	6.25	9.68
	II	46.07	11.06	2.83	0.08	0.12	4.35	19.97	8.37	-	5.45	1.71
	III	7.41	6.57	0.74	1.04	9.39	10.36	17.60	0.07	-	1.44	45.38
	IV	0.76	5.17	1.48	3.54	23.38	15.42	22.50	1.37	-	0.00	26.38
	V	5.53	4.02	1.19	0.01	3.12	6.95	10.81	1.92	-	0.13	66.31

эффективно экстрагируются в солевые фазы. Во фторидных Na-системах (без добавления к граниту фторидов K) прослеживаются аналогичные закономерности: эффективная солевая экстракция W, тогда как Nb и Sn при отделении солевого расплава остаются в силикатной фазе и не концентрируются во фторидных расплавах. Замена во фторидных гранитных системах Li на Na значительно уменьшает экстракцию W, содержание которого снижается от ~70–75 до ~35 мас.%. Однако экстракция Nb и Sn при этом не возрастает: эти элементы по-прежнему остаются в силикатном расплаве, не переходя в солевые фазы. Аналогичные соотношения были получены в ряде других систем (с добавками (LiF + Na₂SiF₆) и др.) (Шаповалов, 1999; Маракушев и др., 1994а).

Тантал ведет себя в процессах силикатно-солевого расслоения подобно Nb. В качестве примера в таблице представлены результаты исследования Ta-содержащих систем с солевой добавкой LiF и со сложной добавкой солей фтора (LiF + NaF + KF). Наглядно продемонстрирована эффективная солевая экстракция W при практически полной индифферент-

ности к этому процессу Sn и Ta, содержание которых в солевых фазах составляет не более первых мас.%. Интенсивно экстрагируются Ca, Na, Mg. Поскольку в солевые фазы Ta и Sn практически не входят, они остаются в силикатной фазе, которая резко обеднена W. Содержание последнего в солевых фазах варьирует в широких пределах, достигая ~66–73 мас.%. Полученные результаты показывают эффективность метода, который может играть важную роль в технологии извлечения вольфрама из руд и рудных отходов.

Состав и свойства модельного флюида, равновесного с расплавом Li-F гранита

Результаты экспериментов показали, что взаимодействие флюида с модельным гранитным расплавом приводит к снижению содержания SiO₂ и отношения Na/K в расплаве, изменяя агапитность расплава. Наименьшие изменения отмечены для фторидного состава, содержащего (в молях) 0.705 Na₃AlF₆, 0.211 K₂SiF₆, 0.07 LiF и 0.013 CaF₂, хотя и с его участием наблюдался вынос SiO₂ из алюмосиликатного расплава (рис. 4). Так как валовый состав каждого опыта известен, а средний состав расплава после опыта был определен методом локального рентгеноспектрального анализа, то, используя метод баланса масс, был рассчитан валовый состав флюида. Результаты опытов указывают на то, что в области флюидной несмесимости многофазные флюиды способны накапливать значительные количества SiO₂.

На рис. 5 показаны рассчитанные валовые соотношения компонентов в равновесном флюиде при разных исходных концентрациях фторидов. Состав такого сложного флюида, по-видимому, соответствует 3-х фазной флюидной системе (L₁ + L₂ + L_{3,rich-Si}), описанной в работах (Котельникова, Котельников, 2008, 2018). Анализ продуктов опытов на электронном микроскопе указывает на присутствие фторсодержащих фаз L₁ и L₂, образующих глобулы в алюмосиликатном расплаве. Силикатной флюидной фазы (L_{3,rich-Si}) не наблюдается, но принимая во внимание низкое содержание кремнекислоты (0.01–0.04 m SiO₂) в остаточном флюиде, можно предположить, что она находилась на границе раздела фаз L₁ (m F < 2.0), L₂ (m F > 12) и алюмосиликатного расплава и служила в качестве стабилизатора обособленных флюидных фаз. В опытах с флюидами, равновесными с алюмосиликатным расплавом, были получены шарообраз-

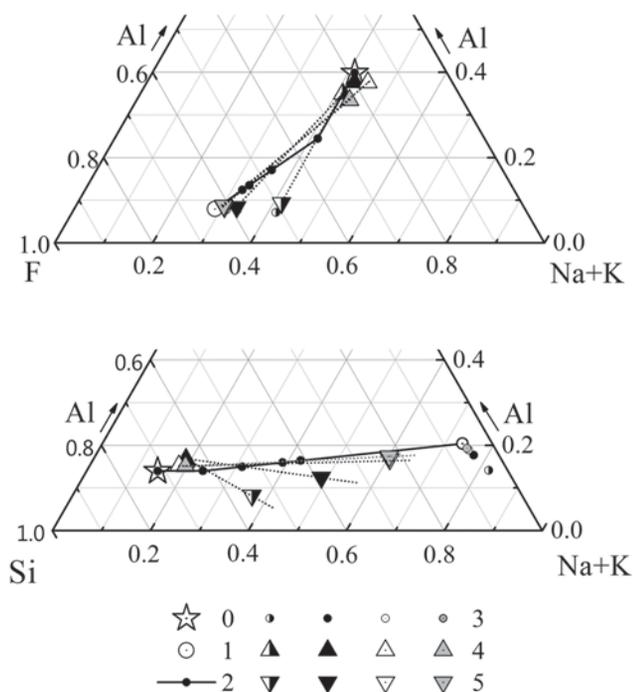


Рис. 4. Система модельный гранитный расплав–фторидный флюид при 800°C, 230 МПа. 0 – исходный состав гранитного стекла, 1 – плав фторидов, 2 – валовые составы опытов, 3 – исходные растворы, содержащие 1.75, 7.26, 10.85 и 14.60 m F в виде NaF, KF, AlF₃, SiF₄, LiF, 4 – составы стекол после опытов, 5 – рассчитанные валовые соотношения компонентов в равновесных флюидах при разных исходных концентрациях фторидов.

ные выделения силикатной фазы, состоящие из SiO_2 и H_2O при подчиненных количествах Na_2O , K_2O , Al_2O_3 и фторидов (вероятно, LiF). Фаза $L_{3,\text{rich-Si}}$ не является продуктом взаимодействия SiO_2 (или SiF_4) с Na_3AlF_6 , так как доля криолитового компонента в силикатном флюиде ничтожно мала (Dolejs, Baker, 2007). Из этого следует, что в такой системе образование алюмо-силикатно-фторидных комплексов является маловероятным. Концентрация SiO_2 в фазе $L_{3,\text{rich-Si}}$ превышает $2m$ (рис. 5) и такие плотные флюиды не могут рассматриваться в качестве паровой фазы (V). Несмотря на высокое содержание F во флюидных фазах L_1 и L_2 , гранитный расплав, имеющий $A/NK \sim 1.0$, не обогащался фтором, что также является показателем многофазности флюидной системы.

Рисунок 6 демонстрирует содержания Nb, Ta и U во фторидных флюидах, равновесных с уранинитом $\text{UO}_{2.03}$, уран-пирохлором $(\text{Na}_{1.28}\text{Ca}_{0.39}\text{U}_{0.25})(\text{Nb,Ta})\text{O}_{6.20}\text{F}_{0.66}$ и расплавом Li-F гранита при 800°C , 230 МПа и $f\text{O}_2$, заданной Co-CoO буфером. Растворимость рудных минералов незначительна даже в концентрированных фторидных флюидах. Отмечается существенная разница в поведении Nb и Ta. Концентрация Nb во фторидном флюиде, равновесном с расплавом Li-F гранита, в 200–2000 раз превышает таковую Ta.

Проведенные исследования показали, что флюид, равновесный с модельным расплавом Li-F гранита при 800°C и 230 МПа и содержащий от 5 до 12 m фторидных компонентов,

является многофазным, содержит значительные количества SiO_2 ($> 2m$) и фторидов Na, Al, Li, K (в порядке убывания). Такой флюид может рассматриваться в качестве модельного магматогенного флюида в системах, контролирующих процессы рудообразования.

Физико-химические условия плавления редкометалльных гранитов Вознесенского рудного узла и Салминского батолита

Концентрация HF в магматогенном водном флюиде вознесенских Li-F гранитов могла достигать $\sim 0.5\text{--}1.0$ М HF при 200 МПа и $600\text{--}800^\circ\text{C}$ (Аксюк и др., 2016). При образовании дайковой серии высокодифференцированных Li-F циннвальдитовых гранитов Салминского батолита магматогенный флюид, по-видимому, содержал также очень высокую концентрацию HF ($\sim 0.24\text{--}0.34$ М при $570\text{--}640^\circ\text{C}$ и 200 МПа). В то время как при образовании биотитовых гранитов Салминского батолита содержание HF во флюиде было на порядок ниже $\sim 0.02\text{--}0.047$ М при $T = 830^\circ\text{C}$ и $P = 200$ МПа (Коньшев и др., 2018). Сравнение полученных данных с оценками концентрации HF во флюидах для других гранитных комплексов показывает (рис. 7), что при образовании Li-F гранитов Вознесенского рудного узла и Салминского батолита они доходили до уровня Этыкинского и Орловского танталовых месторождений (0.43 и 0.73 М HF при $T \sim 700^\circ\text{C}$ и $P = 100$ МПа) и топаз-кварцевых жил месторождения Акчатау в Казахстане (Zaraisky et al., 2008).

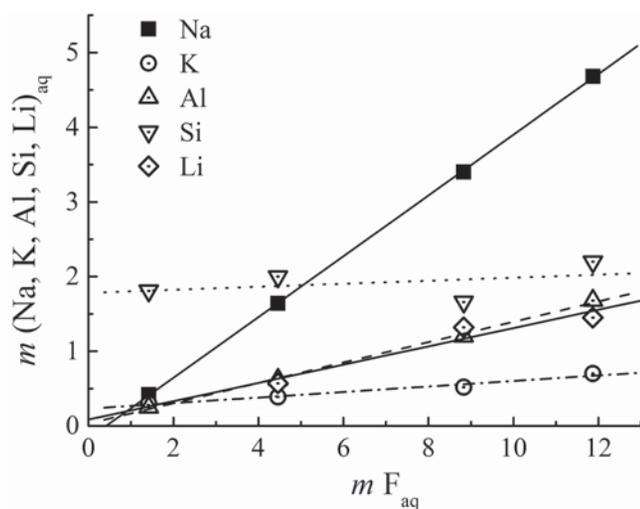


Рис. 5. Влияние валовой концентрации фтора на валовые концентрации породообразующих элементов во флюиде, равновесном с расплавом модельного Li-F гранита при 800°C и 230 МПа.

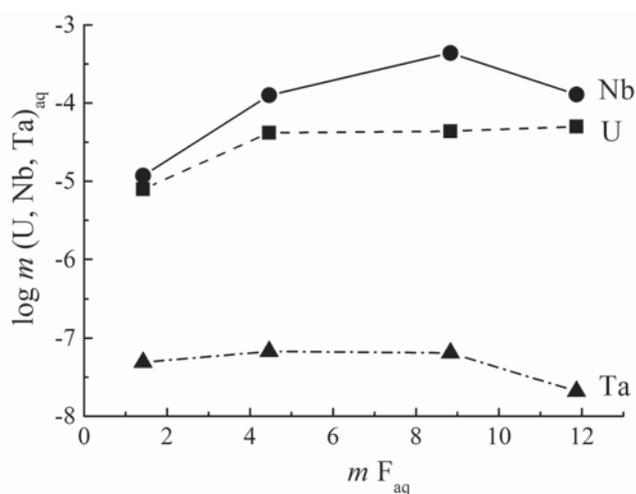


Рис. 6. Влияние валовой концентрации фтора на валовые концентрации рудных элементов во флюидах, равновесных с уранинитом, уран-пирохлором и расплавом модельного Li-F гранита при 800°C , 230 МПа, Co-CoO буфере (экспериментальные данные).

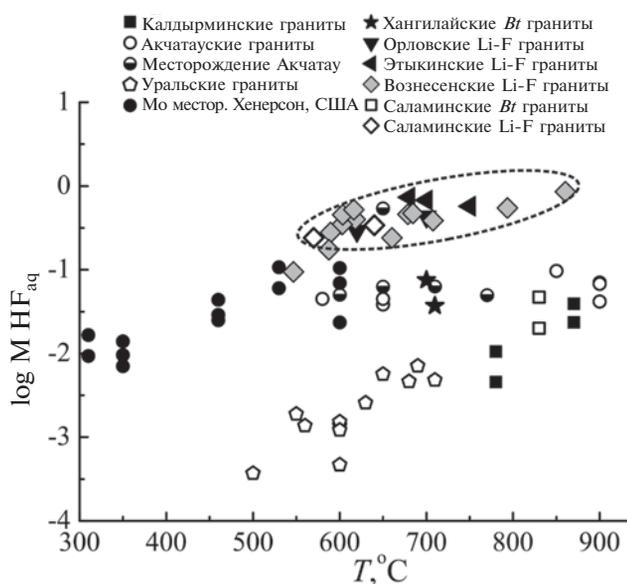


Рис. 7. Оценки концентрации HF в природных флюидах, полученные с помощью геофториметров по составам слюд Вознесенского рудного узла, Салминского батолита, Орловского, Этыкинского и других редкометалльных месторождений и гранитных комплексов. Выделена область Li-F гранитов с возможным Ta-Nb оруденением. М — моль/дм³. Уральские граниты: Шоткинский, Султаевский, Степнинский, Адуйский и Варламовский массивы. Концентрация растворов в виде молярности в большинстве случаев обозначается — *m*, но по материалам А.А. Кобышева молярность — М.

Результаты определения *P-T* параметров солидуса вознесенских биотитовых гранитов и высокодифференцированных вознесенских и салминских литий-фтористых гранитов представлены на рис. 8. Здесь же приведены солидусы гаплогранитов (Johannes, Holtz, 1996), флюоритовых гранитов (St Austell) (Weidner, Martin, 1987) и данные по Li-F гранитам Орловского месторождения (Аксюк, 2009). Полученные результаты показывают,

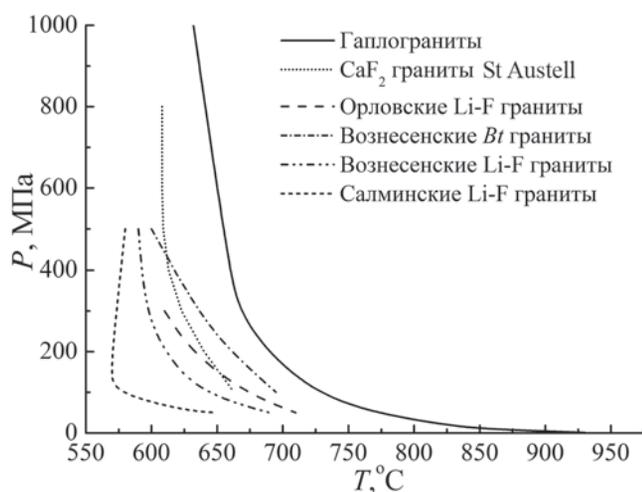


Рис. 8. Экспериментальные оценки *P-T* параметров солидуса гаплогранитов, биотитовых и Li-F гранитов.

что вознесенские биотитовые граниты при 100–150 МПа начинают плавиться при температуре ~ 675–690°C, которая приблизительно на 40°C ниже температуры плавления гаплогранита и на ~ 25–30°C выше температуры плавления флюоритовых гранитов St Austell. Вознесенские Li-F граниты начинают плавиться при более низкой температуре ~ 605°C при 200 МПа и ~ 620–640°C при 100–150 МПа. Температура их солидуса находится на 60–70°C ниже солидуса гаплогранита, и, по сравнению с Li-F гранитами Орловского месторождения, они также имеют более низкую температуру плавления, что можно объяснить большим содержанием F в вознесенских гранитах. По-видимому, от окончания кристаллизации биотитовых гранитов до завершения кристаллизации Li-F гранитов Вознесенского рудного узла температура могла понизиться почти на 100°C, а давление на ~ 100 МПа. Иначе говоря, вокруг штоков Li-F гранитов в течение длительного времени могли сохраняться благоприятные физико-химические условия для формирования редкометалльного (Ta, Nb, W, Sn и др.) оруденения. Дайки литий-фтористых гранитов Салминского батолита (Уксинский купол) являются наиболее низкотемпературными, так как содержат значительные количества H₂O, F, Li и др., которые понижают температуру солидуса расплава и на несколько порядков его вязкость (Reyf et al., 2000). Экспериментально определенная температура начала плавления этих Li-F гранитов составляет при *P* = 100–200 МПа около ~ 570°C (рис. 8).

Экспериментально получена отрицательная барическая зависимость содержания F в расплаве. При давлении 200 МПа и ниже содержание F в расплаве вознесенских Li-F гранитов достигает максимума 2.5–3 мас.%, а при 500 МПа в них же содержится не более 2 мас.% F. В расплаве вознесенских биотитовых гранитов этот эффект выражен более резко: содержание F максимально при 100 МПа и составляет 2–2.5 мас.%, а при давлении 500 МПа оно не превышает 0.5 мас.%. Содержание F в расплаве салминских Li-F гранитов достигает максимума 2–3 мас.% при давлении 150 МПа и ниже, а при давлении выше 150 МПа оно снижается до 0.5–1.5 мас.%. Температурной зависимости содержания F в расплаве не наблюдается. Дополнительное введение F в систему положительно влияет на степень плавления гранита, сдвигая солидус в область более

низкой температуры, но не оказывает влияния на содержание F в расплаве.

Роль гидротермально-метасоматических факторов в образовании редкометального оруденения во фторсодержащих гранитоидных системах

Растворимость пироклора, колумбита, Ta₂O₅ и Nb₂O₅ во фторидных, хлоридных и карбонатно-щелочных гидротермальных флюидах

Во фторидных гидротермальных растворах (флюидах) экспериментальное изучение растворимости колумбита, Ta₂O₅ и Nb₂O₅ при 550°C и 100 МПа в условиях буферной пары Co-CoO показало, что при низких ~ 0.01 и 0.1 m концентрациях F в растворе содержания Ta и Nb довольно низкие ~ 10⁻⁴–10⁻⁵ m (рис. 9–11) (Зарайский и др., 2008; Zaraisky et al., 2010). Содержания Ta и Nb возрастают с увеличением концентрации F в растворе до 1 и 2 m. Максимальная концентрация Ta до 10⁻¹ m была определена при растворении Ta₂O₅ в растворе HF. В растворах KF, NaF и LiF растворимость Ta₂O₅ понижается, но остается довольно значительной ~ 10⁻²–10⁻³ m. При растворении колумбита максимальные содержания Ta и Nb до 10⁻²–10⁻³ m были также получены в растворе 1 m HF. В растворе NaF растворимость колумбита значительно понижается, а в растворе KF она имеет промежуточную величину. Влияние давления отрицательное. Наибольшая растворимость получена при 50 МПа, а при 100 МПа величина растворимости заметно снижается

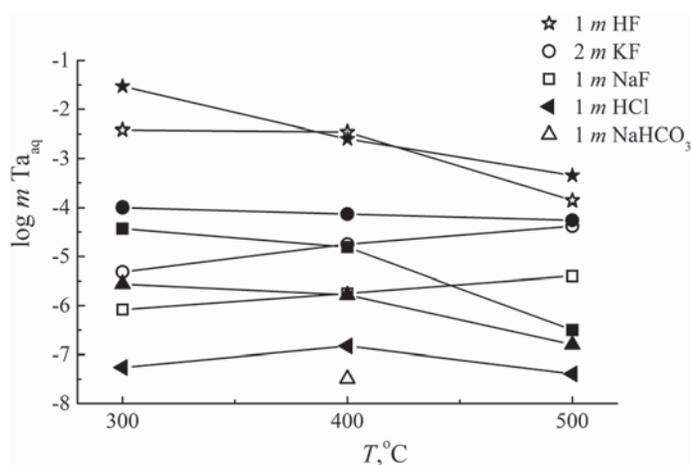


Рис. 10. Температурные зависимости содержания Ta при растворении колумбита во фторидных, хлоридных и карбонатных гидротермальных растворах (HF, KF, NaF, HCl и NaHCO₃) при P = 50 МПа (залитые значки), P = 100 МПа (незалитые значки) и буферной паре Co-CoO. Опыты с HCl только при 100 МПа.

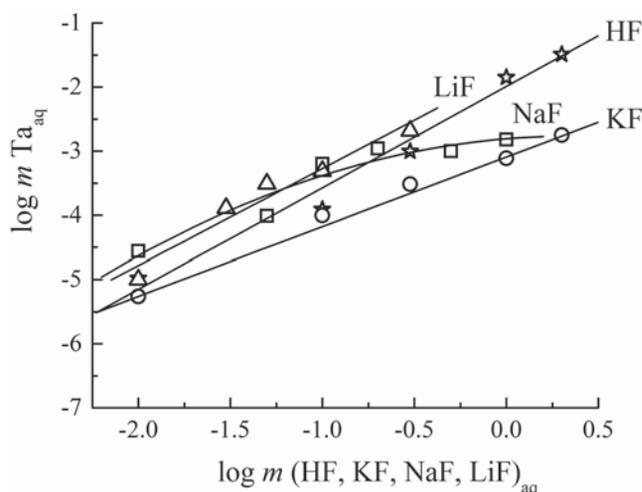


Рис. 9. Концентрационные зависимости растворимости Ta₂O₅ в водных растворах (флюидах) HF, NaF, KF, LiF при T = 550°C, P = 100 МПа и буферной паре Co-CoO.

(рис. 10, растворы HF и KF). Растворимость колумбита возрастает с увеличением концентрации растворов HF и KF, однако в растворах NaF этого не наблюдается.

В хлоридных растворах (HCl, KCl, NaCl и LiCl) в диапазоне концентрации от 0.01 до 2 m изучение растворения MnTa₂O₆ и Ta₂O₅ при давлении 100 МПа в интервале температуры 300–550°C показало, что содержание Ta в растворе понижается до 10⁻⁵–10⁻⁸ m, на несколько порядков по сравнению с фторидными растворами (рис. 11; Коржинская и др., 2014). В растворе HCl содержание Ta находится в диапазоне 10⁻⁶–10⁻⁷ m, в растворе KCl оно несколько выше ~ 10⁻⁵–10^{-5.8} m и наконец

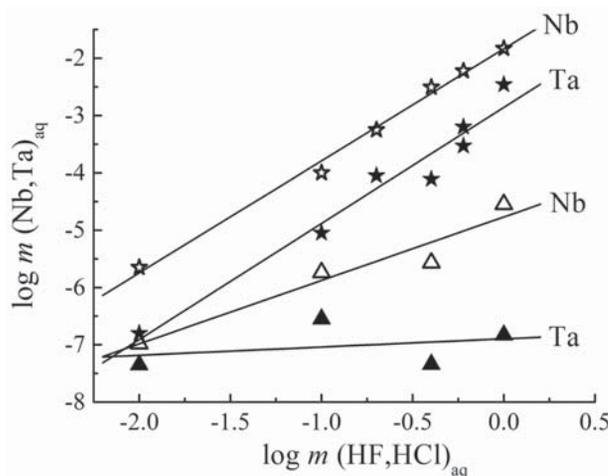


Рис. 11. Концентрационные зависимости содержаний Ta и Nb при растворении колумбита в водных растворах HF (звездочки) и HCl (треугольники) при T = 400°C, P = 100 МПа и буферной паре Co-CoO.

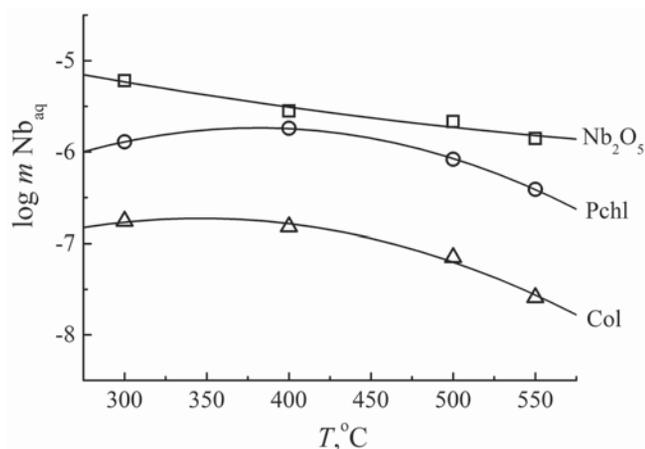


Рис. 12. Температурные зависимости растворимости Nb_2O_5 (квадраты), пирохлора (кружки) и колумбита (треугольники) в растворе $0.1 \text{ m Na}_2\text{CO}_3$ при $P = 100 \text{ МПа}$ и буферной паре Co-CoO .

в растворах NaCl и LiCl оно промежуточное $\sim 10^{-5}$ – $10^{-6.4} \text{ m}$. Максимальная концентрация $\text{Nb} \sim 10^{-5} \text{ m}$ в хлоридных растворах была получена в 1 m растворе HCl .

В щелочных карбонатных растворах Na_2CO_3 и $(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaF})$ в диапазоне концентраций 0.01 – 2.0 m изучение растворимости колумбита, пирохлора, оксидов Ta и Nb показало, что при 550°C и 100 МПа с увеличением концентрации Na_2CO_3 содержание Nb повышается и достигает величины 10^{-4} m для пирохлора и 10^{-5} m для колумбита (Коржинская и др., 2017), при этом растворимость Nb_2O_5 изменяется слабо и находится в пределах 10^{-5} – 10^{-6} m (рис. 12). Увеличение температуры в диапазоне

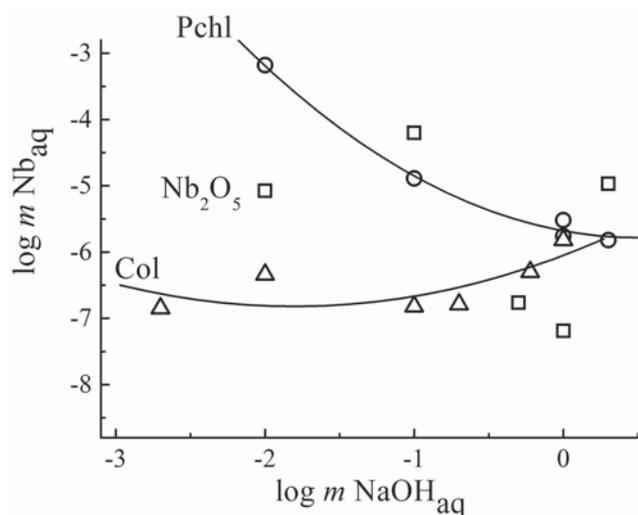


Рис. 13. Концентрационные зависимости содержания Nb в растворах NaOH при растворении Nb_2O_5 (квадраты), пирохлора (кружки) и колумбита (треугольники) при $T = 550^\circ\text{C}$, $P = 100 \text{ МПа}$ и буферной паре Co-CoO .

300 – 550°C при давлении 100 МПа слегка негативно влияет на растворимость тантало-ниобатов.

В растворах NaOH с концентрациями от ~ 0.001 до 2 m при 550°C и давлении 100 МПа установлена отрицательная концентрационная зависимость растворимости пирохлора. Максимальное содержание $\text{Nb} \sim 7 \times 10^{-4} \text{ m}$ получено в растворе 0.01 m NaOH (рис. 13) (Korzhinskaya, Kotova, 2011). Растворимости $\text{Nb}_2\text{O}_5 \sim 10^{-4}$ – 10^{-7} m и колумбита $\sim 10^{-6}$ – 10^{-7} m заметно ниже и в меньшей степени зависят от концентрации щелочного раствора. Содержание Ta при растворении Ta_2O_5 , пирохлора и колумбита в щелочных растворах NaOH находится в диапазоне 10^{-5} – 10^{-8} m . С увеличением температуры в интервале 300 – 550°C растворимость пирохлора уменьшается от 10^{-5} до $10^{-6.5} \text{ m}$, а растворимость Nb_2O_5 изменяется слабо и составляет 10^{-4} – 10^{-6} m . Добавление в состав флюида NaF (до 0.1 m) при 500 – 550°C увеличивает растворимость тантало-ниобатов на 0.5 – 1.5 порядка (Коржинская, Котова, 2010).

Во всем изученном диапазоне концентраций Na_2CO_3 и NaOH колумбит, пирохлор и оксиды Ta и Nb растворяются инконгруэнтно с образованием новых фаз: $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$, $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$, NaTaO_3 , NaNbO_3 , CaNb_2O_6 , CaF_2 и NaF (Коржинская, Котова, 2011).

Результаты проведенных исследований показывают, что перенос Ta и Nb возможен только достаточно высококонцентрированными фторидными растворами, главным образом, растворами HF и, возможно, KF . Хлоридные и карбонатные гидротермальные растворы, вследствие очень низкой растворимости тантало-ниобатов, близкой к пределу обнаружения, по-видимому, не способны транспортировать эти металлы в количествах, необходимых для образования их промышленных концентраций. Хотя можно предположить, что при длительной эволюции флюидно-магматической системы гидротермальный транспорт и концентрирование Nb натриевыми карбонатными растворами все-таки возможны, что согласуется с избирательной приуроченностью месторождений Nb к щелочным изверженным породам и карбонатитам.

Содержание Nb в щелочных растворах во всем изученном диапазоне концентраций выше содержания Ta примерно на полтора порядка. При этом растворимость пирохлора как в карбонатных, так и в щелочных натриевых

растворах заметно выше растворимости колумбита. Таким образом, проведенные исследования позволяют считать, что Nb в большей степени склонен к образованию комплексов с Na и Ca в щелочных растворах, в то время как подобное комплексобразование Ta в основном подавлено. Это имеет принципиальное значение для понимания генезиса редкометальных месторождений Nb и Ta, связанных со щелочными гранитами, сиенитами и карбонатитами, в которых ведущим рудным минералом является пирохлор.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ГЕНЕЗИСА РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВО ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГРАНИТАХ

В свете изложенных экспериментальных результатов рассмотрим некоторые физико-химические особенности формирования месторождений, связанных с редкометальными Li-F гранитами. В ходе эволюции гранитной магмы образуется единый непрерывный тренд кристаллизационного фракционирования: биотитовый гранит → лейкократовый гранит → литий-фтористый гранит, при этом в конечных дифференциатах происходит накопление Li, F и редких (Ta, Nb, Sn) металлов. Эти магматические дифференциаты, по-видимому, были отжаты из глубины гранитного массива и инъецированы в верхнюю часть закристаллизованных пород массива (Reyf et al., 2000; Badanina et al., 2004). Показано, что с понижением температуры в над- и субликвидусных условиях Nb, и в особенности Ta, концентрируются в расплаве редкометальных Li-F гранитов, не переходя во флюид и практически не рассеиваясь в других минералах. Фторидный флюид, равновесный с расплавом Li-F гранита, в соответствии с экспериментальными данными, по-видимому, мог являться многофазным и содержать значительные количества SiO₂ и солей фторидов. Показано, что растворимость рудных минералов, например, уран-пирохлора, в таком флюиде при 800°C и 230 МПа незначительна даже при высокой концентрации флюида, но при этом содержание Nb существенно превышает таковое Ta.

С понижением температуры, также как и с увеличением глиноземистости расплава, растворимость тантала в гранитном расплаве становится выше растворимости ниобия. С этим связано образование собственно тан-

таловых месторождений, в рудах которых отношение Nb/Ta ниже 1. Несмотря на то, что растворимость Ta и Nb в кислых субглиноземистых и плюмазитовых расплавах значительно снижается с понижением температуры, тем не менее, она составляет не менее 0.04–0.08 мас.%, что заметно выше среднего содержания тантала в рудах месторождений, связанных с литий-фтористыми гранитами. Благодаря высокому содержанию F (до ~ 0.5–1.0 М HF в магматогенном флюиде см. рис. 7) температура солидуса гранитных расплавов может понижаться до 550–630°C (см. рис. 8, а также Vadanina et al., 2004; Reyf et al., 2000; Коваленко, 1979; Зарайский и др., 2009). По-видимому, при высокой степени раскристаллизации низкотемпературных остаточных расплавов в близсолидусных условиях, накопление Ta и Nb в гранитном расплаве может достигнуть концентрации насыщения, в результате чего тантало-ниобаты начнут кристаллизоваться в виде собственных фаз (например, колумбита-танталита) напрямую из магматического расплава (Зарайский, 2004, 2005; Чевычелов и др., 2005). Прямые визуальные доказательства кристаллизации колумбита-танталита из расплава в полосчатых телах Орловских гранитов и в онгонитах Ары-Булакского массива (Восточное Забайкалье) представлены в работах (Наумов и др., 1990; Reyf et al., 2000). Игольчатые микрокристаллы колумбита-танталита, приуроченные к тем же ростовым зонам кристаллов магматического кварца, в которых находятся расплавные включения, кристаллизуются из расплава одними из последних. Важным фактором формирования данного типа танталовых месторождений является пересыщенность остаточного расплава летучими компонентами (Reyf et al., 2000). В экспериментальных исследованиях (Van Lichtenvelde et al., 2010; 2018) показано, что обогащение остаточного расплава танталом относительно ниобия часто связано с неравновесной кристаллизацией тантало-ниобатов при сильном переохлаждении.

По данным ICP-MS анализов содержание Ta в метасоматически неизмененных разновидностях Li-F гранитов и онгонитов кукульбейского комплекса находится на уровне ≤ 30–50 ppm Ta₂O₅ при бортовом содержании в рудных телах Орловки и Этыки 90 ppm и среднем содержании в рудах этих месторождений 130–140 ppm. Балансовые оценки фракционирования гранитов по уравнению

Рэля—МакФи показывают, что для содержания тантала в остаточном расплаве Li-F гранитов на уровне 30 ppm родоначальные биотитовые граниты Хангилайского массива, имеющие исходное среднее содержание тантала 5.6 ppm, должны закристаллизоваться на 93% (Зарайский, 2004). Едва ли можно допустить возможность отделения и внедрения в расположенные вверху закристаллизованные породы массива остаточного расплава из межзернового пространства магмы при еще более высокой степени кристаллизации гранитов. Поэтому только путем магматического кристаллизационного фракционирования получить рудные концентрации Та невозможно (Зарайский и др., 2008).

Вероятность получения промышленных концентраций Та в результате магматической кристаллизации минералов тантала не велика, однако большое значение для возможности последующего концентрирования Та имеет сам факт появления в гранитах танталовых минералов в виде рассеянной акцессорной вкрапленности. Окончательное формирование танталовых руд в апикальных эндоконтактных частях массива, вероятно, могло происходить на автотасоматической постмагматической стадии путем мобилизации и переотложения Та и Nb водно-фторидными флюидами. Полученные экспериментальные результаты показывают высокую растворимость тантало-ниобатов в водных растворах 0.5–1 м HF и KF при 550–300°C и 100–50 МПа (Зарайский и др., 2008; Шаповалов и др., 2011; Zاراisky et al., 2010), что может обеспечить возможность массопереноса и переотложения растворами значительных количеств Та и Nb до 10^{-2} – 10^{-3} м. Заметное увеличение растворимости колумбита (на 1.5–2 порядка) получено с уменьшением фугитивности кислорода от уровня буфера Ni-NiO до Co-CoO. Это имеет важное значение в связи с высокой восстановленностью высокотемпературных магмогенных водных флюидов, генерируемых материнскими гранитами «ильменитового типа». Последующее повышение фугитивности кислорода на постмагматическом этапе в куполах редкометальных гранитов может служить одной из главных причин отложения тантало-ниобатов. Восходящие потоки постмагматических богатых фтором флюидов, образующиеся при раскристаллизации глубинных магматических очагов, вероятно, играли важную роль в концентрировании Та и Nb до

промышленного уровня 100–350 ppm, с образованием наиболее богатых рудных тел под экраном ороговикованной сланцевой толщи в верхних частях куполов Li-F гранитов, которые собственно и являются месторождениями тантала (Зарайский и др., 2008; Zاراisky et al., 2010).

Существует и другая точка зрения на происхождение танталовых месторождений, связанных с Li-F гранитами, согласно которой рудные тантало-ниобаты Орловского месторождения целиком сформированы на позднемагматическом этапе без дальнейшего концентрирования Та и Nb на постмагматической стадии (Баданина и др., 2010). Она основана на детальном исследовании Та-Nb минерализации по керну скважин в Орловском массиве до глубины 200–300 м и результатах изучения содержания редких и редкоземельных элементов в составе колумбита-танталита. Для объяснения различий в составах амазонитовых Li-F гранитов и стекол расплавных включений в кварце из них эти авторы допускают вероятность отделения специфического гидросолевого алюмофторидного расплава в результате гетерогенизации флюидонасыщенных фторидных гранитных систем в соответствии с экспериментальными результатами И.В. Векслера и др. (Veksler et al., 2002, 2005). Действительно, участие водно-солевого фторидного расплава-флюида могло бы объяснить формирование танталовых руд только на позднемагматическом этапе, однако, как экспериментально показано нами выше, а также Т.И. Щекиной и др. (2013) при взаимодействии алюмосиликатного и алюмофторидного расплавов Та и Nb целиком концентрируются в первом. Наши экспериментальные, геологические и геохимические исследования показывают важную роль гидротермально-метасоматических процессов, альбитизации и грейзенизации в процессе формирования данного типа танталовых руд. Однако этот вопрос не решен окончательно и требует дальнейшего изучения.

В отличие от Та, Nb (и Sn), согласно приведенным выше экспериментальным данным, W при понижении температуры и кристаллизации гранитной магмы будет концентрироваться во фторидном водно-солевом (или солевом) расплаве, образующемся при жидкостном расслаивании остаточного гранитного расплава в закрытой магматической системе. В монографии Е.Н. Граменицкого и др. (2005) при экспериментальном изучении рас-

пределения редких металлов между алюмосиликатным и алюмофторидным расплавами также показано, что при 800°C и 100 МПа вольфрам экстрагируется алюмофторидным расплавом, обогащая его в несколько раз относительно силикатного, а Ta и Nb распределяются в пользу последнего. Согласно Т.И. Шекиной и др. (2013), экспериментальные закономерности распределения металлов между алюмосиликатным (Al-Si-melt) и алюмофторидным (Al-F-melt) расплавами повторяют и даже усиливают эффект дифференциации вещества в ходе кристаллизации магматического расплава. Коэффициент распределения $D_{\text{Al-Si-melt}/\text{Al-F-melt}}$ тантала всегда выше, чем ниобия. В результате в остаточном алюмосиликатном расплаве отношение Nb/Ta понижается. Этот эффект, установленный во всех рудных месторождениях тантала, может быть связан с проявлением несмесимости алюмосиликатного и солевого расплава.

Формирование Ta-Nb месторождений, связанных со щелочными гранитами нигерийского типа (плато Джос, Зашихинское, Улуг-Танзек), со щелочными метасоматитами зон глубинных разломов (Катугин, Тайкеу и др.) и со щелочными сиенитами и карбонатитами происходило при активном участии щелочных растворов. Однако результаты экспериментов показывают, что в щелочных карбонатных и бикарбонатных растворах натрия с концентрацией до 1–2 *m* растворимость колумбита ничтожно мала и содержания Ta и Nb в растворе находятся на уровне 10^{-5} – 10^{-7} *m*. В то же время достоверно установлено, что, например, образование месторождений в щелочных метасоматитах происходило в условиях значительного массопереноса и отложения Ta-Nb минералов щелочными высокотемпературными гидротермальными растворами, поскольку с ними связано образование щелочных альбитов, рибекитовых и эгириновых метасоматитов. Мы предполагаем, что массоперенос Ta и Nb щелочными гидротермальными растворами мог происходить в присутствии F. Поэтому экспериментальные данные по растворимости тантало-ниобатов в комплексных щелочных фторидных растворах типа (NaF + NaOH), (NaF + Na₂CO₃) и, возможно, (NaF + KOH) имеют первостепенное значение. Заметим, что для ранних карбонатитов связь тантало-ниобиевой минерализации с фторсодержащими растворами маловероятна, так как в этом случае кальцитовые карбонатиты должны были

бы замещаться флюоритовыми породами, чего в действительности не наблюдается. В случае карбонатитов реален перенос Ta и Nb высококонцентрированными высокотемпературными расплавами на основе Na₂CO₃, о существовании которых свидетельствует излияние содовых лав из кратеров вулканов Восточной Африки. Экспериментальные данные по растворимости тантало-ниобатов в содовых расплавах отсутствуют. Однако известно, что Ta и Nb хорошо растворимы в высококонцентрированных растворах KOH, которые используются в промышленности для извлечения Ta и Nb из руд гидрометаллургическим способом. Аналогичными свойствами, по-видимому, обладают концентрированные растворы NaOH, а возможно, и Na₂CO₃. Отметим также, что в карбонатитовых месторождениях участие F в растворах устанавливается на стадии более поздних доломитовых и анкеритовых карбонатитов, для которых флюорит является типоморфным минералом, а роль гидротермальных растворов в их образовании несомненна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Концентрации насыщения Ta и Nb при растворении колумбита и танталита в гранитном расплаве существенно зависят от состава расплава, изменяясь от ~ 2–5 до ~ 0.1 мас.%, и в меньшей степени – от *T* и *P*. Распределение Ta и Nb между фторсодержащим флюидом и гранитным расплавом резко смещено в пользу расплава ($D_{\text{Nb,Ta}}^{\text{fluid/melt}} = 0.001\text{--}0.022$). Таким образом, эти металлы практически не покидают гранитный расплав, накапливаясь в нем.

Экспериментальный анализ поведения редких металлов в процессе эволюции фторидных водно-солевых гранитных систем показывает принципиальное отличие в распределении W и Ta, Nb, Sn: фторидная водно-солевая фаза является крайне эффективным экстрагентом вольфрама, а Ta, Nb и Sn полностью остаются в алюмосиликатном расплаве.

Исследования взаимодействия гранитных расплавов с фторидными водно-солевыми флюидами показали, что модельный флюид, равновесный с расплавом Li-F гранита при 800°C и 230 МПа и содержащий 5–12 *m* солей фторидов, является многофазным и растворяет значительные количества SiO₂ (> 2 *m*) и фторидов Na, Al, Li и K (в порядке убывания). Растворимость рудных минералов в та-

ком флюиде незначительна, но концентрация Nb существенно превышает таковую Ta.

С помощью экспериментально обоснованных геофториметров по составам слюд Li-F гранитов Вознесенского рудного узла, Салминского батолита, Орловского и Этыкинского месторождений оценена концентрация HF в высокотемпературных магматогенных флюидах, которая могла достигать ~ 0.5–1 М HF. Экспериментально определенные температуры солидуса этих Li-F гранитов составляют ~ 570–630°C при 100–200 МПа.

При 300–550°C и 50–100 МПа и окислительно-восстановительных условиях на уровне буферов Co-CoO и Ni-NiO гидротермальный перенос Ta и Nb возможен только достаточно высококонцентрированными фторидными растворами (флюидами), главным образом растворами HF и, возможно, KF. Хлоридные и карбонатные растворы, вследствие весьма низкой растворимости тантало-ниобатов, по-видимому, не способны транспортировать эти металлы в количествах, необходимых для образования руд. В растворах Na₂CO₃ и NaOH (\pm NaF) вполне возможен гидротермальный транспорт Nb, но для Ta он затруднен, при этом растворимость пирохлора выше растворимости колумбита. Это хорошо согласуется с избирательной приуроченностью месторождений Nb к щелочным изверженным породам и карбонатитам.

В ликвидусных и надсолидусных условиях Ta и Nb концентрируются в остаточном расплаве редкометалльных Li-F гранитов, не переходя во флюид и не рассеиваясь в других минералах. С понижением температуры концентрация Ta в обогащенном глиноземом Li-F гранитном расплаве становится выше таковой Nb. С этим связано образование собственно танталовых месторождений, в рудах которых Nb/Ta отношение ниже 1. Благодаря высокому содержанию F и H₂O температура солидуса таких гранитных расплавов может понизиться до 570–630°C и ниже. В близсолидусных условиях при насыщении расплава танталом содержащий Ta колумбит способен кристаллизоваться напрямую из магматического расплава. Окончательное формирование танталовых руд в апикальных эндоконтактовых частях массива происходило в постмагматических условиях путем мобилизации и переотложения Ta и Nb кислыми водно-фторидными флюидами.

Благодарности. Авторы благодарны Л.Т. Дмитренко, М.В. Фокееву, В.К. Карандашеву, А.А. Вирюс, А.Н. Некрасову, Н.И. Кузнецову, А.А. Терехину, Д.А. Варламову, Н.В. Васильеву, Е.А. Минервиной и М.О. Аносовой за техническое обеспечение проведения экспериментов и выполненные прецизионные анализы. Статья значительно изменилась и улучшилась благодаря замечаниям Е.В. Баданиной и Т.И. Щекиной.

Источник финансирования. Исследование выполнено в рамках темы АААА-А18-118020590151-3 Государственного задания в ИЭМ РАН на 2019–2021 гг. В разные годы работа финансово поддерживалась инициативными грантами РФФИ №№ 02-05-64414А, 08-05-00835А, 08-05-00865А, 10-05-00292А, 15-05-03393А, 18-05-01001А, 18-05-01101А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аксюк А.М.* Экспериментально-обоснованные геофториметры и режим фтора в гранитных флюидах // Петрология. 2002. Т. 10. № 6. С. 628–642.
- Аксюк А.М.* Режим фтора в глубинных гидротермальных флюидах и приповерхностных водах (экспериментальные исследования). Автореф. дисс. ... докт. геол.-мин. наук. М.: ИЭМ РАН, 2009. 59 с.
- Аксюк А.М., Коньшев А.А., Коржинская В.С., Шаповалов Ю.Б.* Экспериментальное исследование физико-химических условий плавления редкометалльных гранитов Вознесенского рудного узла, Приморье // Докл. АН. 2016. Т. 470. № 1. С. 64–66.
- Баданина Е.В., Сырицо Л.Ф., Волкова Е.В., и др.* Состав расплава Li-F гранитов и его эволюция в процессе формирования рудоносного Орловского массива в Восточном Забайкалье // Петрология. 2010. Т. 18. № 2. С. 139–167.
- Беус А.А., Северов Э.А., Ситнин А.А., Субботин К.Д.* Альбитизированные и грейзенизированные граниты (апограниты). М.: Изд-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.
- Васильев Н.В., Чевычелов В.Ю., Зарайский Г.П., и др.* Особенности тантало-ниобиевой минерализации Тайкеуского рудного узла (Полярный Урал) // Записки РМО. 2008. Ч. 137. № 5. С. 1–16.
- Говоров И.Н.* Геохимия рудных районов Приморья. М.: Наука, 1977. 250 с.
- Граменицкий Е.Н., Щекина 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.
- Залашкова Н.Е.* Зональность метасоматически измененных танталоносных гранитов // Минералогическо-геохимические и генетические особенности редкометальных апогранитов. М.: Наука, 1969. С. 5–29.
- Зарайский Г.П.* Условия образования редкометальных месторождений, связанных с гранитным магматизмом // Смирновский сборник – 2004. М.: Фонд им. акад. В.И. Смирнова, 2004. С. 105–192.
- Зарайский Г.П.* Проблема образования месторождений тантала в куполах литий-фтористых гранитов с учетом экспериментальных данных // Прикладная геохимия. Вып. 7. Минералогия, геохимия и генетические типы месторождений. Кн. 2. Генетические типы месторождений. М.: ИМГРЭ, 2005. С. 144–161.
- Зарайский Г.П., Чевычелов В.Ю., Аксюк А.М., и др.* Экспериментальное обоснование физико-химической модели образования месторождений тантала, связанных с литий-фтористыми гранитами // Экспериментальные исследования эндогенных процессов. Памяти акад. В.А. Жарикова. Черноголовка: Ред.-изд. отд. ИПХФ РАН, 2008. С. 86–109.
- Зарайский Г.П., Аксюк А.М., Девятова В.Н., и др.* Цирконий-гафниевый индикатор фракционирования редкометальных гранитов // Петрология. 2009. Т. 17. № 1. С. 28–50.
- Коваленко В.И.* Петрология и геохимия редкометальных гранитоидов. Новосибирск: Наука, 1977. 208 с.
- Коваленко Н.И.* Экспериментальное исследование условий образования редкометальных литий-фтористых гранитов. М.: Наука, 1979. 152 с.
- Коваль П.В.* Петрология и геохимия альбитизированных гранитов. Новосибирск: Наука СО, 1975. 198 с.
- Коньшев А.А., Чевычелов В.Ю., Шаповалов Ю.Б.* Геохимические особенности высокодифференцированных топазсодержащих гранитов Салминского батолита // Докл. АН. 2018. Т. 483. № 5. С. 542–546.
- Коржинская В.С., Котова Н.П.* Экспериментальное исследование растворимости Nb_2O_5 , пирохлора и колумбита в щелочных водных растворах при $T=300–550^\circ C$, $P=1000$ бар (буфер Co-CoO) // XVI Российское совещание по экспериментальной минералогии. Тез. докладов. 21–23 сентября 2010. Черноголовка. 2010. С. 162–163.
- Коржинская В.С., Котова Н.П.* Сравнение данных по растворимости пирохлора, колумбита и оксидов Ta и Nb в щелочных водных растворах при $T=550^\circ C$, $P=1000$ бар (буфер Co-CoO) // Вестник ОНЗ РАН. 2011. Т. 3. NZ6043; doi:10.2205/2011NZ000173R
- Коржинская В.С., Котова Н.П., Шаповалов Ю.Б.* Экспериментальное исследование растворимости манган-танталита и Ta_2O_5 в хлоридных растворах // Докл. АН. 2014. Т. 459. № 2. С. 194–197.
- Коржинская В.С., Котова Н.П., Шаповалов Ю.Б.* Экспериментальное исследование растворимости природного пирохлора и оксида ниобия в щелочных гидротермальных растворах // Докл. АН. 2017. Т. 475. № 2. С. 191–194.
- Кортаев М.Ю.* Физическая геохимия процессов грейзенообразования. М.: Наука, 1994. 150 с.
- Костицын Ю.А., Зарайский Г.П., Аксюк А.М., Чевычелов В.Ю.* Rb-Sr изотопные свидетельства генетической общности биотитовых и Li-F гранитов на примере месторождений Спокойнинское, Орловское и Этыкинское (Восточное Забайкалье) // Геохимия. 2004. № 9. С. 940–948.
- Котельников А.Р., Коржинская В.С., Котельникова З.А., и др.* Влияние силикатного вещества на растворимость пирохлора во фторидных растворах при $T=550–850^\circ C$, $P=50–100$ МПа (экспериментальные исследования) // Докл. АН. 2018. Т. 482. № 2. С. 196–199.
- Котельникова З.А., Котельников А.Р.* NaF-содержащие флюиды: экспериментальное изучение при $500–800^\circ C$ и $P=2000$ бар методом синтетических флюидных включений в кварце // Геохимия. 2008. № 1. С. 54–68.
- Котельникова З.А., Котельников А.Р.* Экспериментальное изучение системы $SiO_2-H_2O-KF-KCl-NaF$ при $700–800^\circ C$ и 1–2 кбар методом синтетических флюидных включений в кварце // Геология рудн. месторождений. 2018. Т. 60. № 5. С. 504–516.
- Лукьянова Е.В., Акинфиев Н.Н., Зотов А.В., и др.* Ниобий в гидротермальных системах, связанных с щелочными гранитами: термодинамическое описание гидроксо- и гидроксофторидных комплексов // Геология рудн. месторождений. 2017. Т. 59. № 4. С. 308–318.
- 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., Граменицкий Е.Н., Кортаев М.Ю.* Петрологическая модель эндогенного рудообразования // Геология рудн. месторождений. 1983. № 1. С. 3–20.
- Маракушев А.А., Хазов Р.А., Шаповалов Ю.Б., и др.* Природа расслоенности литий-фтористых гранитов // Докл. АН СССР. 1991. Т. 318. № 3. С. 695–699.
- Маракушев А.А., Шаповалов Ю.Б., Глазовская Л.И., Парфенова О.В.* Экспериментальное исследование фторидной экстракции редкоземельных металлов и проблема генезиса их месторождений // Геология рудн. месторождений. 1994а. Т. 36. № 4. С. 291–309.
- Маракушев А.А., Граменицкий Е.Н., Безмен Н.И., и др.* Процессы рудной концентрации в магматических системах // Экспериментальные проблемы геологии. М.: Наука, 1994б. С. 182–245.
- Маракушев А.А., Шаповалов Ю.Б., Граменицкий Е.Н., Шекина Т.И.* Экспериментальное моделирование рудогенерирующей способности гранит-

- ных систем // Экспериментальное и теоретическое моделирование процессов минералообразования. М.: Наука, 1998. С. 104–118.
- Наумов В.Б., Соловова И.П., Коваленко В.И., Гужова А.В. Кристаллизация топаза, альбита, калиевого полевого шпата, слюды и колумбита из онгонитового расплава // Геохимия. 1990. № 2. С. 1200–1205.
- Редькин А.Ф., Бородулин Г.П. Пироклоры как индикаторы ураноносности магматических расплавов // Докл. АН. 2010. Т. 432. № 5. С. 664–667.
- Редькин А.Ф., Величкин В.И., Алешин А.П., Бородулин Г.П. Исследование взаимодействия модельного фторсодержащего кислого расплава с хлоридным флюидом, уранинитом и колумбитом при 750°C и 1000–2000 бар для оценки рудогенерирующей способности верхнекорового очага под Стрельцовой кальдерой (Восточное Забайкалье) // Геология рудн. месторождений. 2009. Т. 51. № 4. С. 325–341.
- Редькин А.Ф., Котова Н.П., Шаповалов Ю.Б. Жидкостная несмесимость в системе NaF–H₂O и растворимость микролита при 800°C // Докл. АН. 2016. Т. 469. № 2. С. 210–214.
- Руб А.К., Руб М.Г. Редкометальные граниты Приморья. М.: ВИМС, 2006. 86 с.
- Рязанцева М.Д., Герасимов Н.С., Говоров И.Н. Рубидий-стронцевые изохроны и петрогенезис магматический пород Вознесенского рудного района (Приморье) // Тихоокеанская геология. 1994. № 4. С. 60–73.
- Сырицо Л.Ф. Мезозойские гранитоиды Восточного Забайкалья и проблемы редкометального рудообразования. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2002. 360 с.
- Чевычелов В.Ю. Распределение летучих, породообразующих и рудных компонентов в магматических системах: экспериментальные исследования. Автореф. дисс. ... докт. геол.-мин. наук. М.: ИЭМ РАН, 2013. 62 с.
- Чевычелов В.Ю. Экспериментальное исследование растворения колумбита и танталита-колумбита в водонасыщенных гранитоидных расплавах // Софийская инициатива «Сохранение минерального разнообразия». VIII Международный Симпозиум «Минеральное разнообразие – исследование и сохранение». Национальный музей «Земля и люди». София. 2016. С. 22–34.
- 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 (Mn,Fe)(Nb,Ta)₂O₆ в гранитоидных и щелочных расплавах при 650–850°C и 30–400 МПа: экспериментальные исследования // Геохимия. 2010. № 5. С. 485–495.
- Чехмир А.С., Симакин А.Г., Эпельбаум М.Б. Динамические явления во флюидно-магматических системах. М.: Наука, 1991. 142 с.
- Шаповалов Ю.Б. Экспериментальное исследование магматогенного рудообразования. Автореф. дисс. ... докт. геол.-мин. наук. Черногловка: ИЭМ РАН, 1999. 46 с.
- Шаповалов Ю.Б., Аксюк А.М., Чевычелов В.Ю., и др. Гранитный магматизм и редкометальное оруденение (на примере Та месторождений связанных с Li-F гранитами) // Вторые и третьи научные чтения памяти акад. В.А. Жарикова. Избранные доклады. Черногловка: Ред.-изд. отд. ИПХФ РАН, 2011. С. 54–115.
- Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Алферьева Я.О. Лейкократовые магматические расплавы с предельными концентрациями фтора: эксперимент и природные отношения // Петрология. 2013. Т. 21. № 5. С. 499–516.
- Aseri A.A., Linnen R.L., Che X.D., et al. Effects of fluorine on the solubilities of Nb, Ta, Zr and Hf minerals in highly fluxed water-saturated haplogranitic melts // Ore Geol. Rev. 2015. V. 64. P. 736–746.
- Badanina E.V., Veksler I.V., Thomas R., et al. Magmatic evolution of Li-F, rare-metal granites: a case study of melt inclusions in the Khangilay complex, Eastern Transbaikalia (Russia) // Chem. Geol. 2004. V. 210. P. 113–133.
- Dolejš D., Baker D.R. Liquidus equilibria in the system K₂O–Na₂O–Al₂O₃–SiO₂–F₂O₁–H₂O to 100 MPa: I. Silicate-fluoride liquid immiscibility in anhydrous systems // J. Petrol. 2007. V. 48. № 4. P. 785–806.
- Johannes W., Holtz F. Petrogenesis and experimental petrology of granitic rocks. Minerals and Rocks. № 22. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1996. 335 p.
- Korzhinskaya V.S., Kotova N.P. Comparison of data on the solubility of columbite, pyrochlore and oxides of Ta and Nb in alkaline aqueous solutions at T = 550°C, P = 1000 bar (Co–CoO buffer) // Electron Sci. Inform. J. Vestnik Otdelenia nauk o Zemle RAN. 2011. V. 3. NZ6043; doi:10.2205/2011NZ000173
- Linnen R.L., Cuney M. Granite-related rare-element deposits and experimental constraints on Ta–Nb–W–Sn–Zr–Hf mineralization // Rare-Element Geochemistry and Mineral Deposits: Geological Association of Canada. Eds. R.L. Linnen and I.M. Samson. GAC Short Course Notes 17. 2005. P. 45–67.
- Redkin A.F., Ionov A.M., Kotova N.P. Hydrothermal synthesis of pyrochlores and their characterization // Phys. Chem. Mineral. 2013. V. 40. P. 733–745.
- Redkin A.F., Kotova N.P., Shapovalov Yu.B., Velichkin V.I. Experimental study and thermodynamic modeling of niobium, tantalum, and uranium behaviour in supercritical fluoride hydrothermal solutions // Solution Chemistry: Advances in Research and Applications. 2018. NOVA Sci. Publ. Inc. New York. P. 1–46.
- Reyf F.G., Seltmann R., Zарайский G.P. The role of magmatic processes in the formation of banded Li,F-enriched granites from the Orlovka tantalum deposit,

- Transbaikalia, Russia: microthermometric evidence // *Can. Mineral.* 2000. V. 38. P. 915–936.
- Van Lichtenvelde M., Holtz F., Hanchar J.M.* Solubility of manganotantalite, zircon and hafnon in highly-fluxed peralkaline to peraluminous pegmatitic melts // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2010. V. 160. P. 17–32.
- Van Lichtenvelde M., Holtz F., Melcher F.* The effect of disequilibrium crystallization on Nb-Ta fractionation in pegmatites: Constraints from crystallization experiments of tantalite-tapiolite // *Amer. Mineral.* 2018. V. 103. P. 1401–1416.
- Veksler I.V., Thomas R., Schmidt C.* Experimental evidence of three coexisting immiscible fluids in synthetic granitic pegmatite // *Amer. Mineral.* 2002. V. 87. P. 775–779.
- Veksler I.V., Dorfman A.M., Kamenetsky M., et al.* Partitioning of lanthanides and Y between immiscible silicate and fluoride melts, fluorite and cryolite and the origin of the lanthanide tetrad effect in igneous rocks // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2005. V. 69. № 11. P. 2847–2860.
- Weidner J.R., Martin R.F.* Phase equilibria of a fluorine-rich leucogranite from the St. Austell pluton, Cornwall // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1987. V. 51. № 6. P. 1591–1597.
- Zaraisky G.P., Seltmann R., Shatov V.V., et al.* Petrography and geochemistry of Li-F granites and pegmatite-aplite banded rocks from the Orlovka and Etyka tantalum deposits in Eastern Transbaikalia, Russia // *Mineral Deposits: Research and exploration. Where do they meet? Proceedings of the fourth biennial SGA meeting.* Turku, Finland. Balkema. Rotterdam. 1997. P. 695–698.
- Zaraisky G.P., Aksyuk A.M., Devyatova V.N., et al.* Zr/Hf ratio as an indicator of fractionation of rare-metal granites by the example of the Kukulbei complex, Eastern Transbaikalia // *Petrology.* 2008. V.16. № 7. P. 710–736.
- Zaraisky G.P., Korzhinskaya V., Kotova N.* Experimental studies of Ta₂O₅ and columbite-tantalite solubility in fluoride solutions from 300 to 550°C and 50 to 100 MPa // *Mineral. Petrol.* 2010. V. 99. № 3–4. P. 287–300.

PHYSICAL AND CHEMICAL PARAMETERS OF PROCESSES PRODUCING RARE-METAL DEPOSITS IN GRANITOID SYSTEMS WITH FLUORINE: EXPERIMENTAL DATA

**Yu.B. Shapovalov¹, V.Yu. Chevychelov^{1,*}, V.S. Korzhinskaya¹,
N.P. Kotova¹, A.F. Redkin¹, A.A. Konyshev^{1,2}**

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

² *Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences
119991, Moscow, Russia*

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

The problem of the origin of rare-metal deposits in granites is considered, taking into account the results of experimental studies, which make it possible to introduce restrictions on the interpretation of geological materials and the construction of genetic models. The role of both magmatic and hydrothermal-metasomatic factors in the formation of various types of rare-metal deposits is discussed. The saturation concentrations of Ta and Nb in granite melt significantly depend on the melt composition, varying from ~ 2–5 to ~ 0.1 wt.%. They depend on temperature and pressure, to a lesser extent. The partitioning of Ta and Nb between the fluorine-containing fluid and the granite melt is sharply biased in favor of the melt. The principal difference in the partitioning of W and Ta, Nb, Sn in melt granite-salt systems is shown. Fluoride water-salt phase is a very effective extractant of tungsten, while Ta, Nb and Sn completely remain in the aluminosilicate melt. The model magmatic fluid, that is in equilibrium with Li-F granite melt, is multiphase and contains significant amounts of SiO₂ and fluorides of Na, Al, Li and K. The solubility of ore minerals in this fluid is insignificant, but the concentration of Nb substantially exceeds that of Ta. The concentrations of HF in high-temperature magmatic fluids were estimated that could reach ~ 0.5–1 M HF. The experimentally determined solidus temperatures of Li-F granites are ~ 570–630°C at a pressure of 100–200 MPa. At $T = 300–550^{\circ}\text{C}$ and $P = 50–100$ MPa the actual hydrothermal transfer of Ta and Nb is possible only by sufficiently highly concentrated solutions (fluids) of HF and, possibly, KF. At alkaline sodium solutions, hydrothermal transport of Nb is quite probable, and for Ta it is difficult, at that the solubility of pyrochlore is higher than the solubility of columbite.

Keywords: rare metal deposits, granites, magmatic processes, hydrothermal-metasomatic processes, tantalum, niobium, fluorine, experiment

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-5903276617-637>