

ряда, испытавших метаморфизм в условиях амфиболитовой, гранулитовой и эклогитовой фаций.

Высокая частота встречаемости в терригенных отложениях неогенового возраста Немировского и других участков юго-западной части УЩ высокожелезистых и высокотитанистых хромшпинелидов, источником которых были скорее всего щелочные пироксениты и габброиды, свидетельствует о возможности обнаружения здесь последних. Правильность этого прогноза подтверждается наличием в близко расположенных Зеленоярской и Тарасовской титано-циркониевых россыпях неогенового возраста характерных для щелочных пород и карбонатитов цирконов возрастом 2743, 1900, 1815, 1714 и 1059 млн. лет [6].

Имеющиеся данные показывают, что юго-западная часть УЩ неоднократно испытала тектоно-магматическую активизацию и с ней связано образование щелочных пород основного и ультраосновного состава. В этой связи большой интерес представляют Хмельникская и Немировская зоны глубинных разломов и прежде всего узел их пересечения, находящийся вблизи Немировского ореола хромшпинелидов.

Литература

1. Егоров В.В., Изох А.Э., Шелепаев Р.А. и др. Состав и условия образования мегакристовой ассоциации щелочных базальтоидов Шаварын-Царам (Монголия) и вулканического плато Дак Нонг (Вьетнам) // Геохимия, петрология, минералогия и генезис щелочных пород. – Матер. Всесоюз. совещания, Миасс, 18-23 сентября 2006 г. – Миасс: ИминУро, 2006. – С. 77-80.
2. Кривдик С.Г., Дубина О.В., Безвинный В.П. та ін. Калієві породи (піроксеніт – шонкініт – сієнітова серія) докембрію Побужжя (Український щит) // Мінерал. журн. – 2006. – **28**, № 1. – С. 73-78.
3. Кривдик С.Г., Дубина О.В., Юрчишин А.П. та ін. Новий тип апатитоносних габроїдів у Верхньому Побужжі // Мінерал. журн. – 2007. – **29**, № 1. – С. 23-34.
4. Кривдик С.Г., Ткачук В.И. Петрология щелочных пород Украинского щита. – Киев: Наук. думка, 1990. – 406 с.
5. Кривдик С.Г., Цымбал С.Н., Раздорозный В.Ф. Палеозойские щелочные породы Восточного Приазовья (Украинский щит) // Мінерал. журн. – 2006. – **28**, № 2. – С. 5-40.
6. Цымбал С.Н., Гриффин В.Л., Белоусова Е.А. и др. Возраст и коренные источники цирконов из титано-циркониевых россыпных месторождений Украинского щита // Россыпи и месторождения кор выветривания: факты, проблемы, решения: Тез. докл. XIII Международ. совещ. по геологии россыпей и месторождений кор выветривания (Пермь, 22-26 августа 2005 г.). – Пермский ун-т, 2005. – С. 303-306
7. Цымбал С.Н., Кривдик С.Г., Довгань Р.Н., Павлюк В.Н. Субщелочные габбро-диабазы юго-западной части Украинского щита // Мінерал. журн. – 2007. – **29**, № 1. – С. 44-57.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЩЕЛОЧНОСТИ РАСПЛАВА, ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ НА РАСТВОРИМОСТЬ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ (ТА, НВ) В ГРАНИТОИДНОМ РАСПЛАВЕ

Чевычелов В.Ю., Зарайский Г.П., Бородулин Г.П.

*Институт экспериментальной минералогии РАН, г. Черноголовка Московская область
chev@iem.ac.ru, факс: (49652)4-44-25, тел.: (49652)4-44-25*

Исследования растворимости тантала и ниобия в магматических расплавах различного состава и их распределения между флюидом и расплавом в области сравнительно невысоких P и T представляют большой интерес для понимания проблемы источника этих металлов и физико-химических условий генезиса месторождений Та и Nb, связанных с гранитоидным и щелочным магматизмом. Хотя известно, что Та и Nb имеют высокое

сродство к гранитному расплаву и в ходе эволюции накапливаются в поздних дифференциатах магматического расплава, тем не менее количественные данные о поведении этих металлов во флюидно-магматических системах весьма фрагментарны. Экспериментальные исследования проводились с модельными (Si-Al-Na-K) кислыми расплавами с различной степенью алкаитности (исходное мольное отношение Al/(Na+K), сокращенно (A/NK), – 0.64, 1.1, 1.7) в температурном диапазоне 650 – 850°C при давлении 30 – 400 МПа.

Исследование растворимости Ta и Nb осуществлялось с помощью растворения кристаллического колумбита в алюмосиликатном расплаве. Исходные водонасыщенные гомогенные обогащенные Li и F стекла были получены путем плавления гелевых смесей. Первоначально смесь плавил при 1 атм и ступенчатом подъеме температуры до 1500°C, а затем стекло измельчали и плавил в гидротермальных условиях после добавления FeO (0.5 %), MnO (0.5 %), LiF (2.5 %) и избытка 0.2 N р-ра HF при $P_{H_2O} = 100$ (30, 400) МПа, $T = 900^\circ\text{C}$ в присутствии буферной смеси Ni-NiO. В экспериментах были использованы кристаллы природного колумбита (Mn,Fe)(Nb,Ta)₂O₆. Кристалл колумбита помещали внутри порошка стекла и добавляли 0.2 N HF (2-4 мас.%). Эксперименты проводили в Au и Pt ампулах на установке высокого газового давления с внутренним нагревом (УВД 10000). Длительность опытов составляла 2.5 – 8 суток в зависимости от P и T . В процессе опыта колумбит растворялся диффузионным путем в алюмосиликатном расплаве.

Таблица 1. Растворимость Ta, Nb и Mn (мас.%) в гранитных расплавах различного состава при растворении колумбита. $T = 650 - 850^\circ\text{C}$, $P = 30 - 400$ МПа

	A/NK ~1.7			A/NK ~1.1			A/NK ~0.64		
	650°C	750°C	850°C	650°C	750°C	850°C	650°C	750°C	850°C
400 МПа									
Nb	-	0.08	-	0.15	0.29	0.61	-	2.54	3.17
Ta	-	0.09	-	0.13	0.41	0.48	-	1.15	1.33
Mn	-	0.30	-	0.23	0.47	0.50	-	0.65	0.71
100 МПа									
Nb	0.08	0.08	0.17	0.06*	0.37	0.76	2.12	3.60	4.65
Ta	0.18	0.15	0.31	0.16*	0.27	0.55	1.82	1.80	1.81
Mn	0.44	0.47	0.50	0.34*	0.39	0.46	0.81	1.00	1.22
30 МПа									
Nb	-	0.05*	0.06*	-	0.08*	0.22*	-	3.68	3.98
Ta	-	0.04*	0.18*	-	0.09*	0.15*	-	1.16	1.86
Mn	-	0.33*	0.17*	-	0.30*	0.23*	-	2.00	0.81

* В этих опытах стекло частично, местами, раскристаллизовано от первых до 30 об.%.

После опыта методом микронзондового анализа с помощью кристалл-дифракционных (волновых) спектрометров были измерены содержания Ta, Nb, и Mn в алюмосиликатном закалочном стекле вдоль профилей, перпендикулярных к границе кристалла колумбита. Полученные диффузионные профили были аппроксимированы с помощью экспоненциальных уравнений и рассчитаны максимальные концентрации Ta, Nb, и Mn в закалочном стекле непосредственно на границе с минералом, соответствующие растворимости этих металлов в расплаве (Табл. 1). Общий химический состав закалочного стекла определяли на электронном микроскопе CamScan MV-2300, оснащенный энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором с полупроводниковым Si-(Li)-детектором Link INCA Energy.

В широком диапазоне изменений трех основных факторов: состава расплава, температуры и давления экспериментально получены новые количественные данные по растворимости Ta и Nb в кислых расплавах. *Состав расплава* оказывает наибольшее влияние на величину растворимости колумбита (рис. 1). Содержания Ta и Nb максимальны в

щелочном расплаве ($A/NK \sim 0.64$), уменьшаются почти на порядок в расплаве нормального состава ($A/NK \sim 1.1$) и продолжают дальше заметно уменьшаться с увеличением глиноземистости расплава ($A/NK \sim 1.7$).

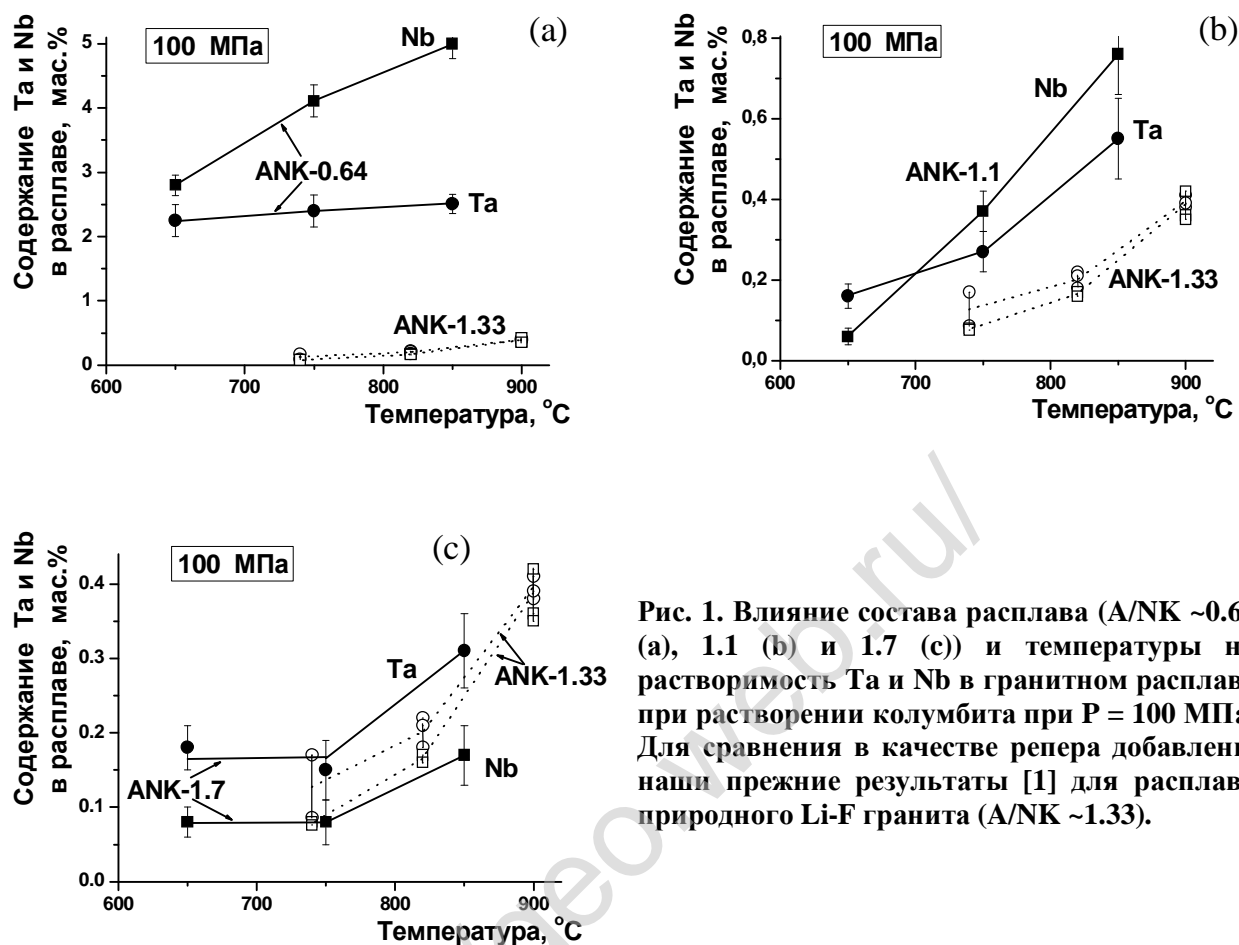


Рис. 1. Влияние состава расплава ($A/NK \sim 0.64$ (а), 1.1 (б) и 1.7 (с)) и температуры на растворимость Та и Nb в гранитном расплаве при растворении колумбита при $P = 100$ МПа. Для сравнения в качестве репера добавлены наши прежние результаты [1] для расплава природного Li-F гранита ($A/NK \sim 1.33$).

Температура оказывает более слабое влияние на растворимость Та и Nb по сравнению с составом расплава. Положительная температурная зависимость сильнее выражена в расплаве нормального состава с $A/NK \sim 1.1$ (рис. 1б) по сравнению со щелочным и глиноземистым составами. Для этого состава при $P = 100$ МПа с уменьшением температуры от 850 до 650°C содержание Та в стекле уменьшается в ~3.5 раза, а Nb - до ~10-15 раз. В обогащенном глиноземом ($A/NK \sim 1.7$) расплаве при $P = 100$ МПа во всем исследованном диапазоне температуры содержание Та выше, чем Nb ($Nb/Ta \sim 0.5$, рис. 1с). В щелочном расплаве соотношение обратное ($Nb/Ta \sim 1.25 - 2.0$, рис. 1а), а в расплаве с $A/NK \sim 1.1$ при 650°C содержится больше Та, а при 750-850°C – больше Nb (рис. 1б). Как правило, с понижением температуры Nb/Ta отношение в расплаве уменьшается. Это связано с более быстрым уменьшением растворимости Nb в гранитном расплаве с падением температуры по сравнению с Та.

Уменьшение давления от 400 до 30 МПа также слабее влияет на растворимость Та и Nb, чем состав расплава (табл. 1). Обобщая данные, можно предположить, что в исследованном диапазоне давления растворимость данных металлов максимальна при $P = 100$ МПа. Форма диффузионных профилей свидетельствует о существенно более высокой скорости диффузии Nb и Та при давлении 400 МПа и, соответственно, уменьшении скорости диффузии при $P = 30$ МПа, по сравнению с 100 МПа. То есть при повышенном давлении подвижность Nb и Та в расплаве заметно выше. Это в первую очередь связано с уменьшением вязкости расплава при росте давления.

Приложение результатов к проблеме генезиса танталовых месторождений

Рассмотрим некоторые особенности образования танталовых месторождений, связанных с редкометальными гранитами в свете изложенных экспериментальных данных. Полученные ранее данные по изучению распределения редких металлов между флюидом и расплавом [2, 3] позволяют заключить, что Nb и, в особенности, Ta с понижением температуры при флюидно-магматическом взаимодействии до конца сохраняются в магматическом расплаве, все более в нем концентрируясь и не переходя во флюид. Представленные в настоящем докладе экспериментальные данные показывают, что хотя растворимость Ta и Nb в кислых нормальных (A/NK ~1.1) и обогащенных глиноземом расплавах сильно понижается с падением температуры, тем не менее, она остается довольно высокой не менее 0.04 – 0.08 мас.%, что заметно выше средних содержаний этих металлов в рудах месторождений. Можно предположить, что при высокой степени раскристаллизации конечных порций глубоко дифференцированных низкотемпературных расплавов накопление Ta и Nb в остаточном расплаве может достигать концентрации насыщения, благодаря чему тантало-ниобаты получают возможность кристаллизоваться в виде собственных фаз непосредственно из силикатного расплава [2, 5]. Прямые визуальные доказательства кристаллизации колумбита-танталита из расплава в полосчатых телах орловских гранитов были получены в работе [4].

Тантало-ниобаты могут кристаллизоваться из расплава одними из последних, по границам зерен ранее образованных других минералов. Вероятность получения промышленных концентраций Ta в результате магматической кристаллизации минералов тантала не велика, однако большое значение для возможности последующего концентрирования Ta гидротермальным путем имеет сам факт появления в гранитах танталовых минералов в виде рассеянной акцессорной вкрапленности. Важным фактором формирования данного типа танталовых месторождений является пересыщенность летучими остаточного расплава [4]. Экспериментально показана высокая растворимость тантало-ниобатов в водных растворах HF и KF при температуре 550 -300°C и давлении 100 -50 МПа [5], что может обеспечить возможность массопереноса и переотложения растворами значительных количеств Ta и Nb (до 10^{-2} - 10^{-3} молей металла на 1 кг H₂O). Поднимающийся фторсодержащий высокотемпературный флюид, смешиваясь с флюидом, отделившимся от расплава на месте, вероятно, играл важную роль в концентрировании Ta и Nb до 100 -350 ppm, с образованием наиболее богатых рудных тел под экраном ороговикованной сланцевой толщи в верхней части куполов редкометальных гранитов, которые собственно и являются месторождениями тантала [2].

Рассмотрим некоторые отличия условий образования тантало-ниобиевых месторождений, связанных со щелочными породами. Экспериментальные данные [2, 3] показывают, что в системе щелочной расплав – фторидный флюид распределение Ta и Nb также резко смещено в пользу расплава. В соответствии с представленными выше экспериментальными данными, в щелочных расплавах растворимость Ta и Nb на порядок больше, чем в нормальных и глиноземистых составах. Поэтому можно предположить, что кристаллизация тантал-ниобиевых минералов в конечных порциях в значительной степени раскристаллизованного расплава начинается с достижения концентрации насыщения по другим элементам, например: по титану и РЗЭ для лопарита (экспериментальные данные работы [6]), по РЗЭ для фергусонита и т.п.

Работа выполнена при поддержке РФФИ - № 05-05-65233, № 05-05-64754, Научной школы - НШ-7650.2006.5 и «Фонда содействия отечественной науке».

Литература

1. Чевычелов В.Ю., Зарайский Г.П., Борисовский С.Е. Влияние температуры и состава расплава на растворимость колумбита в Li-F гранитоидных расплавах // Петрография на рубеже XXI века: итоги и перспективы. Материалы Второго Всероссийского петрографического совещания. т. III. Сыктывкар, 2000. С. 113-116.

2. *Чеvyчелов 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 редкометалльных гранитах // *Петрология*. 2005. том 13. № 4. С. 339-357.

3. *Бородулин Г.П., Чеvyчелов В.Ю., Зарайский Г.П.* Распределение Ta и Nb между водным фторидным флюидом и гаплогранитными расплавами с различным содержанием глинозема и щелочей при $T = 650 - 850^{\circ}\text{C}$ и $P = 100$ МПа. *Borodulin G.P., Chevychelov V.Yu., Zاراisky G.P.* Partitioning of Ta and Nb between aqueous fluoride fluid and haplogranitic melts with the various contents of alumina and alkalis at $T = 650 - 850^{\circ}\text{C}$ and $P = 100$ MPa. // *Электронный научно-информационный журнал "Вестник Отделения наук о Земле РАН" №1 (25)' 2007, раздел "Информационный бюллетень"*

4. *Reyf F.G., Seltmann R., Zاراisky 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 // *The Canadian Mineralogist*. 2000. V. 38. P. 915-936.

5. *Зарайский Г.П.* Условия образования редкометалльных месторождений, связанных с гранитным магматизмом // *Смирновский сборник - 2004*. Гл. ред. Старостин В.И. М.: Фонд им. акад. В.И. Смирнова, 2004. С. 105-192.

6. *Сук Н.И., Котельников А.Р.* Экспериментальное исследование образования лопарита в сложных флюидно-магматических системах // *Доклады Академии Наук*. (в печати)

ЕСТЬ ЛИ ОТЛИЧИЯ В СОСТАВЕ ЩЕЛОЧНЫХ ВУЛКАНИТОВ, ГЕНЕРИРОВАННЫХ РАЗНЫМИ МАНТИЙНЫМИ ПЛЮМАМИ?

Чернышева Е.А.

*Атлантическое отделение Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Калининград,
ioran@atlas.baltnet.ru*

Все больше появляется доказательств, что молодой (с миоцена до современного) щелочно-базальтовый вулканизм Западной Европы и Северной Африки, скорее всего, связан с активностью единого мантийного суперплюма, расположенного под Африканским континентом. Отдельные мантийные струи прорывают верхнюю мантию и литосферную оболочку, не считаясь с границами литосферных плит, их тектоническим строением и предшествующим геодинамическим развитием [1, 2]. В сферу воздействия Африканского суперплюма, несомненно, следует включать Канарские острова, архипелаг Зеленого Мыса, острова и континентальную окраину Камерунской линии, охваченные магматизмом в тот же период времени, что и Западная Европа со Средиземноморьем. Воздействие другого мантийного плюма – Исландского – распространяется на Северную Атлантику, Арктику и их континентальное обрамление. Интенсивный плюмовый магматизм в атлантическом секторе проявляется, начиная с палеоцена, до настоящего времени (Исландия).

Наиболее глубинные мантийные расплавы, генерированные названными плюмами, представлены щелочными ультраосновными магмами серии оливиновый мелилитит-нефелинит-фонолит, которые чаще всего наблюдаются на континентальных плитах (Гренландия, Европа, Африка), но также известны на Канарских островах и островах Зеленого Мыса [3-5]. Рассматривая данную серию пород в качестве «маркера» собственно плюмового магматизма, можно попытаться выявить: 1) есть ли отличия в составе щелочных вулканидов, генерированных разными плюмами, и 2) что общего у европейских, африканских и островных «ветвей» одного суперплюма?

Для сравнения мы взяли одну, наименее дифференцированную разновидность пород – оливиновые мелилититы, которые еще сохраняют признаки равновесия с мантийным субстратом, из которого они выплавлялись (высокая магнезиальность, повышенные содержания Ca и Ti, а также «совместимых» Cr, Ni и, одновременно, «несовместимых» редких элементов – Rb, Sr, Ba, Nb и легких РЗЭ). По литературным данным подобраны более