ГЕОХИМИЯ, 2024, том 69, № 8, с. 665–680

УДК 550.42

РАСТВОРЕНИЕ Ta–Nb И Nb МИНЕРАЛОВ В ГРАНИТОИДНЫХ РАСПЛАВАХ

© 2024 г. В. Ю. Чевычелов[a], *, А. А. Вирюс[a]

[a] *Институт экспериментальной минералогии им. акад. Д. С. Коржинского РАН, ул. Академика Осипьяна, д. 4, г. Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия*

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

Поступила в редакцию 03.10.2023 г.
После доработки 18.04.2024 г.
Принята к публикации 25.04.2024 г.

Экспериментально определены эффективные растворимости (максимальные содержания) Ta и Nb в модельных гранитоидных литий-фтористых расплавах различной щелочности и глиноземистости при растворении Ta–Nb и Nb минералов: пирохлора, микролита, ильменорутила и ферротапиолита при $T = 650–850$ °C и $P = 100$ и 400 МПа, а также изучено распределение Ta и Nb в системах минерал–расплав. При растворении пирохлора в гранитоидных расплавах при $P = 100$ МПа и $T = 650–850$ °C наибольшие эффективные растворимости Nb (0.7–1.8 мас. %) определены в щелочном расплаве, они значительно (до 0.03–0.5 мас. %) уменьшаются в субглиноземистом и высокоглиноземистом расплавах. Повышение температуры увеличивает растворимость (содержание) Nb в расплаве. При растворении микролита получены сходные зависимости растворимости Ta. В высокоглиноземистом гранитоидном расплаве микролит остается устойчивым, в то время как пирохлор становится нестабильным. Установлено, что в щелочном и субглиноземистом расплавах уменьшение давления от 400 до 100 МПа не оказывает существенного влияния на растворение микролита и пирохлора, при этом в высокоглиноземистом расплаве содержания Ta и Nb заметно уменьшаются. Зависимости растворимости и распределения Nb между гранитоидными расплавами и ильменорутилом от щелочности–глиноземистости расплава сходны с таковыми при растворении колумбита и танталита. От них отличаются зависимости, полученные при растворении ферротапиолита, пирохлора и микролита.

Ключевые слова: эксперимент, растворение, распределение, модельные гранитоидные расплавы, пирохлор, микролит, ильменорутил, ферротапиолит

DOI: 10.31857/S0016752524080025, **EDN:** IZRBLS

ВВЕДЕНИЕ

Геологические данные свидетельствуют о важной роли магматических процессов при образовании альбититовых, грейзеновых и других генетических типов редкометальных месторождений Ta, Nb, Sn, W, Mo и др. (Сырицо, 2002; Linnen, Cuney, 2005; Щекина и др., 2013; Melcher et al., 2017). Эти металлы имеют высокое сродство к кислороду и к гранитному расплаву, благодаря чему накапливаются в остаточном расплаве, обогащая поздние дифференциаты эволюционных гранитных серий. Такие месторождения, как правило, ассоциированы с высокодифференцированными многофазными обогащенными фтором гранитными плутонами. Например, тантал–ниобиевое оруденение в редкометальных литий-фтористых гранитах Восточного Забайкалья в значительной степени связано с магматическим этапом формирования этих гранитных массивов (Бескин и др., 1994а, 1994б; Зарайский и др., 2008; Баданина и др., 2010).

В процессе кристаллизации гранитного расплава концентрация в нем редких элементов может существенно изменяться. Основным фактором, контролирующим накопление этих элементов в остаточном расплаве или их отложение в составе породообразующих и собственных акцессорных минералов, является совместимость этих элементов с минералами или расплавом, а также растворимость акцессорных минералов в расплаве и, возможно, сосуществующем высокотемпературном флюиде. Эта растворимость определяется температурой, давлением и составом расплава. Ниобий и тантал являются несовместимыми высокозарядными элементами (HFSE). Они не могут встраиваться в структурную решетку большинства породообразующих минералов и поэтому концентрируются в силикатных расплавах при фракционной кристаллизации до насыщения расплава компонентами собственных акцессорных минералов.

Фракционирование Ta и Nb в условиях земной коры во многом определяется процессами флюидно–магматического взаимодействия и дифференциации гранитоидных магматических расплавов. Экспериментальные исследования

физико–химических условий этих процессов ранее проводились преимущественно с минералами группы колумбита–танталита (Linnen, Keppler, 1997; Чевычелов и др., 2010; Bartels et al., 2010; Van Lichtervelde et al., 2010; McNeil et al., 2020; Chevychelov, 2022), в меньшей степени пирохлора–микролита (Чевычелов и др., 2019; McNeil et al., 2020) и, как правило, при величине Nb/Ta отношения в расплаве больше единицы (Linnen, Keppler, 1997; Green, 1995; Hoffman, 1988).

В данной публикации представлены экспериментальные данные об эффективных растворимостях (содержаниях, концентрациях насыщения) Ta и Nb в модельных гранитоидных расплавах различной щелочности и глиноземистости при растворении таких Ta–Nb минералов как пирохлор, микролит, ильменорутил и ферротапиолит при $T = 650–850$ °C и $P = 100–400$ МПа, а также результаты изучения распределения Ta и Nb в системах минерал–расплав. Величина Nb/Ta отношения, как в расплаве, так и в исследованных минералах изменялась в широком диапазоне от 0.04–0.05 до 2–3. Полученные результаты позволяют оценить устойчивость и возможности кристаллизации этих Ta–Nb и Nb минералов в высокотемпературных условиях непосредственно из обогащенных летучими компонентами магматических расплавов.

Следует уточнить, что *эффективной растворимостью компонента в расплаве* (концентрацией насыщения) авторы называют максимально возможное содержание этого компонента в расплаве, сосуществующем с содержащим этот компонент минералом (фазой), при данных *P-T-X* условиях.

Пирохлор $(Na,Ca)_2Nb_2O_6(OH,F)$, *микролит* $(Na,Ca)_2Ta_2O_6(F,OH)$ и их твердые растворы являются типичными минералами пегматитов и высокодифференцированных гранитов, причем пирохлор более характерен для пегматитов нефелиновых сиенитов (а также карбонатитов), а микролит — для альбитизированных гранитных пегматитов и гранитов. Так, тантал–ниобиевые руды в редкометальных литий-фтористых гранитах Орловского и Этыкинского месторождений Восточного Забайкалья содержат минералы колумбит–танталитового $(Fe,Mn)(Nb,Ta,Ti)_2O_6$ и пирохлор–микролитового $(Na,Ca)_2(Nb,Ta,Ti)_2O_6(OH,F)$ рядов (Бескин и др., 1994а, 1994б). *Ильменорутил* $(Ti,Nb,Fe^{3+})O_2$ встречается в гранитных пегматитах в ассоциации с колумбитом, фергюсонитом, самарскитом, берилом и др., а также в альбитизированных участках щелочных нефелин–полевошпатовых пегматитов в ассоциации с пирохлором, цирконом, ильменитом, сфеном. *Ферротапиолит* $Fe^{2+}(Ta,Nb)_2O_6$ относится к очень редким акцессорным минералам гранитных пегматитов. Он имеет практически одинаковый химический состав с ферротанталитом, отличаясь тетрагональной сингонией (танталит имеет ромбическую сингонию).

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

В наших экспериментах была использована диффузионная методика, которая заключалась в растворении в расплаве минерала и последующем микрозондовом определении состава приконтактовой зоны расплава (Chevychelov, 2022). При этом измерялись содержания компонентов вдоль диффузионных профилей их растворения в расплаве, а сами профили мы старались расположить перпендикулярно к границе минерал–расплав.

Растворение минерала в гранитоидном расплаве лимитируется диффузионными процессами, вследствие весьма низких коэффициентов диффузии Ta и Nb. Существование контакта расплав–минерал обеспечивает постоянство концентрации диффундирующих компонентов на границе раздела. При постоянных *P-T* условиях, пока существует кристаллическая фаза, состав расплава на границе с ней существенно не изменяется и соответствует составу ликвидуса на диаграмме состояния системы гранитный расплав — растворяемый минерал (Эпельбаум, 1980, 1986; Чехмир, 1984; Чехмир и др., 1991). Поэтому метод измерения содержаний компонентов вдоль диффузионных профилей не требует полного достижения равновесия в системе по всему объему расплава, что особенно важно для вязких гранитоидных расплавов. При этом существенно уменьшается длительность проведения экспериментов, по сравнению с методом прямого насыщения расплава компонентами минерала вблизи контакта, а также отсутствует необходимость проведения экспериментов различной длительности. Нужно отметить, что вышесказанное заключение о постоянстве концентраций диффундирующих компонентов на границе раздела фаз и соответствии состава расплава на границе составу ликвидуса строго выполняется только при постоянном составе минерала. В нашем случае растворяемые природные минералы представляют собой твердые растворы, составы которых могли слабо изменяться даже на близких расстояниях, поэтому помимо анализа диффузионных профилей растворения мы также измеряли содержания Ta и Nb в расплаве на расстоянии 7–20 мкм от границы минерала. Это делалось для подтверждения результатов диффузионной методики и набора статистики. Проведенные нами эксперименты имели большую длительность, и авторы полагают, что полученные содержания достаточно близки к концентрациям насыщения данного расплава этими компонентами при заданных *P-T* условиях.

В экспериментах использовались отдельные кусочки, растворяемых Ta–Nb и Nb минералов, размером 1–3 мм (табл. 1). Эти природные минералы переменного состава могли незначительно (до первых процентов основных компонентов) изменять

Таблица 1. Составы Ta–Nb и Nb минералов[а], растворяемых в гранитоидных расплавах (в мас. %, нормировано к 100 %)

Минерал, место нахождения	Nb_2O_5	Ta_2O_5	TiO_2	Ce_2O_3	La_2O_3	FeO[б]	CaO	Na_2O	F/O = F[в]
Пирохлор (*Pcl*), щелочные пегматиты, Вишневогорский массив, Южный Урал	63.1	-	4.2	2.2	2.1	-	16.3	6.5	5.5/2.7
OH,Ca-микролит[г] (*Mic)*, гранитные пегматиты, штат Минас-Жерайс, Бразилия	4.8	73.9	1.3	-	-	1.0[б]	14.7	1.2	1.2/0.6
Ильменорутил (*Ilmrt*), пегматиты, д. Селянкино, Ильменские горы, Южный Урал	14.8	-	77.6	-	-	7.6[б]	-	-	-
Ферротапиолит[д] (*Tap-Fe*), гранитные пегматиты, штат Минас-Жерайс, Бразилия	6.7	78.3	-	-	-	13.7	-	-	-

Примечания.[а] Минералы для проведения экспериментов были любезно предоставлены нам И. В. Пековым и Н. В. Чукановым. [б] В микролите и ильменорутиле содержания оксида железа приведены в виде $Fe_2O_3(Fe^{+3})$.[в] Часть кислорода, замещенного в составе минерала на F и OH. [г] Микролит дополнительно содержит 1.4 Bi_2O_3, 0.4 MnO и 0.2 MgO. [д] Ферротапиолит дополнительно содержит 1.3 SnO_2.

свой состав даже в пределах каждого отдельного зерна.

Из гелевых смесей были наплавлены исходные водонасыщенные модельные гаплогранитоидные стекла состава SiO_2–Al_2O_3–Na_2O–K_2O с добавками 0.5 мас. % CaO и 1 мас. % LiF. В экспериментах были использованы стекла трех составов, исходно отличающиеся по показателю насыщения алюминием, мол. $Al_2O_3/(Na_2O+K_2O)$ = A/NK: 0.64 — щелочной состав, 1.10 — субглиноземистый состав и 1.70 — высокоглиноземистый состав (табл. 2). Все три состава исходно содержали ≈ 80.5 мол. % SiO_2 и одинаковое мольное отношение Na_2O/K_2O = 2.36. Ниже в статье также приводится другой показатель насыщения алюминием в гранитоидных стеклах после опыта: A/CNK = мол. $Al_2O_3/(CaO + Na_2O + K_2O)$. Гелевые смеси готовились по стандартной методике, подробно описанной ранее (Чевычелов и др., 2010). Конечная температура отжига смесей составляла 600 °C. Затем гелевые смеси плавили в течение 2–3 сут. при P = 0.1 МПа и медленном ступенчатом подъеме температуры до 1500 °C. Полученные стекла растирали в порошок, добавляли CaO и LiF и тщательно перемешивали и перетирали в ступке. Можно предположить, что высокий показатель насыщения расплава алюминием A/NK = 1.70 в третьем высокоглиноземистом составе (табл. 2) объясняется присутствием фтора (добавка LiF + раствор HF), так как в статье (Acosta-Vigil et al., 2003) показано, что для обычного гранитного расплава максимальное значение параметра A/CNK составляет ≈1.2.

Полученные смеси (160–170 мг) вместе с добавленным 0.2 н раствором HF (40–47 мг, исх. pH ≈ 2.0) плавили в заваренных ампулах при T = 960 °C, P = 100 МПа и фугитивности кислорода, f_{O2}, соответствующей буферу Ni–NiO, в течение 7 ч. Это делалось с целью получения флюидонасыщенного максимально однородного гранитоидного стекла. Для обеспечения надежной работы буфера Ni–NiO в этих опытах была использована методика тройных ампул: во внутренней ампуле — стекло с раствором, в средней — буфер Ni-NiO с H_2O, во внешней — чистая H_2O. Эта методика использовалась только в подготовительных опытах при наплавлении исходных стекол. В основных экспериментах по изучению растворимости минералов трехампульная методика не использовалась. Известно (Burnham et al., 2012), что ниобий и тантал присутствуют в расплаве только в виде пятизарядных

Таблица 2. Химические составы, мольные отношения и нормативные составы гелевых смесей, плавлением которых были получены модельные гранитоидные расплавы (в мас. %, нормировано к 100 %)

Составы	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	A/NK[а]	N/K[а]	SiO_2, мол. %	*Qz*[б]	*Ab*[б]	*Or*[б]	*Ns*[б]	*Crn*[б]
Щелочной состав (*Grn*-0.64)	75.11	11.87	7.92	5.11	0.64	2.36	80.7	29.2	32.6	30.2	8.0	-
Субглиноземистый состав (*Grn*-1.10)	73.56	16.14	6.27	4.03	1.10	2.36	80.2	21.7	53.1	23.8	-	1.5
Высокоглиноземистый состав (*Grn*-1.70)	72.85	19.22	4.83	3.11	1.70	2.36	80.2	32.9	40.9	18.4	-	7.9

Примечания.[а] A/NK — показатель насыщения алюминием = мол. $Al_2O_3/(Na_2O+K_2O)$. N/K — мол. Na_2O/K_2O. [б] Индексы миналов: *Qz* — кварц, *Ab* — альбит, *Or* — ортоклаз, *Ns* — силикат натрия (в реальных породах — эгирин и Na-амфиболы), *Crn* — корунд (в реальных породах — топаз).

катионов при всех возможных значениях летучести кислорода (от IW + 6.7 до IW — 4.3). Для наплавления оптически “беспузырного” стекла использовалась специально разработанная методика, которая заключалась в том, что перед плавлением из порошка стекла удаляли воздух, замещая его водным раствором (Чевычелов и др., 2005). Наплавленные стекла содержали ≈4 мас. % H_2O и были в условиях опытов водонасыщенными (Johannes, Holtz, 1996).

Основные эксперименты по изучению растворимости минералов в модельных гранитоидных расплавах проводились на установке “Сосуд высокого газового давления с внутренним нагревом, СВГД-7” при T = 650, 750 и 850 °С (погрешность до ± 5 °С) и P = 100 и 400 МПа (погрешность до ± 1 и ± 5 МПа). Опыты проводились в заваренных Pt ампулах. Они имели большую длительность, которая составляла от 4 до 10 суток в зависимости от температуры и давления. Длительность подбиралась таким образом, чтобы в алюмосиликатном стекле от границы с минералом можно было измерить достаточно хорошо выраженные диффузионные профили содержаний Nb и Ta. При снаряжении опытов на дно ампулы заливали от 4 до 40 мас. % 0.1 н раствора HF, чтобы расплав в условиях эксперимента оставался водонасыщенным. Затем засыпали порошок синтезированного стекла. В центре стекла помещали один достаточно крупный или несколько (до четырех) небольших кусочков минерала, как бы делая “сэндвич”: стекло–минерал–стекло. Засыпанную смесь уплотняли, ампулу продували Ar из газового баллона и заваривали, контролируя каждый этап прецизионным взвешиванием с точностью 10^{-5} г. В процессе опыта порошок стекла плавился, и минерал диффузионным путем растворялся в алюмосиликатном расплаве. В ампуле также присутствовала не растворившаяся в расплаве (избыточная) флюидная фаза.

После окончания эксперимента определялись содержания компонентов в стекле вдоль профилей. В результате обработки этих анализов были рассчитаны растворимости компонентов в гранитоидных расплавах в изученных условиях. Из полученных образцов готовились препараты для исследования методом рентгеноспектрального электронно-зондового анализа (РСЭЗА). Концентрации Ta_2O_5, Nb_2O_5, SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, $FeO(Fe_2O_3)$, CaO, Na_2O, K_2O и F определяли методом РСЭЗА, используя сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Tescan Vega II XMU, оснащенный энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (ЭДС) INCAx-sight (U = 20 кВ, I ≈ 0.3–0.4 нА, τ = 70 с). Анализы гранитоидных стекол проводили сканированием площадок 5 × 5 мкм или 10 × 10 мкм. Минералы анализировали сфокусированным зондом.

Концентрации Ta, Nb, Ti и F в этих же стеклах и минералах дополнительно с более высокой точностью определяли с помощью того же СЭМ, используя волновой (кристалл-дифракционный) спектрометр INCA Wave 700 (U = 20 кВ, I ≈ 20–21 нА, размер зонда 1300–1600 нм, общее время анализа τ ≈ 250 с, Ti $K\alpha_{1,2}$ PET (PM-20) и LiF (PM-25 и PM-26), Ta $M\alpha_{1,2}$ PET, Nb $L\alpha_{1,2}$ PET, F $K\alpha_{1,2}$ TAP, эталоны металлические Ti, Ta, Nb, на F — CaF_2, сканирование зондом площадок 5 × 5 мкм). Используемый СЭМ был оснащен одним волновым и одним энергодисперсионным спектрометрами. С помощью волнового спектрометра обычно в составе гранитоидного стекла анализировали по очереди два выбранных для этого элемента, все остальные элементы в этом же анализе определяли, с помощью менее прецизионного ЭДС. К сожалению, при этом вследствие применения большого тока и большего времени анализа происходило искажение общего анализа за счет потерь (уменьшения содержания) более летучих элементов (Na, K и др.). Поэтому концентрации отдельных элементов (Ta, Nb, Ti, F) в гранитоидных стеклах прецизионно анализировали, используя волновой спектрометр (табл. 4), а общий химический состав стекол определяли в других анализах, используя только ЭДС (табл. 3).

Анализ каждого образца стекла проводили вдоль нескольких (2–4) профилей, перпендикулярных к поверхности раздела минерал–стекло. Обычная длина профиля составляла от 100 до 1000 мкм. Расстояние между отдельными анализами вблизи границы минерала было 10 мкм, а с удалением возрастало до 50–500 мкм. Число замеров по каждому профилю составляло от 7 до 15. Измеренные методом РСЭЗА профили по отношению к фазовой границе минерал–расплав в трех пространственных измерениях не всегда являлись строго перпендикулярными, вследствие недостаточно ровных границ у кусочков минерала, и малого размера экспериментальных образцов. Поэтому измерения проводили вдоль нескольких профилей. Полученные вдоль профилей анализы были аппроксимированы с помощью экспоненциальных уравнений, и затем были рассчитаны предельные (максимальные) концентрации Nb, Ta и Ti в расплаве непосредственно на границе с минералом, которые соответствуют эффективной растворимости данного компонента в расплаве. Полученные по нескольким профилям результаты для каждого образца затем усреднялись.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО РАСТВОРЕНИЮ ПИРОХЛОРА И МИКРОЛИТА

Химические составы наименее измененных участков гранитоидных стекол (удаленных от вплавленных минералов на расстояние 300–1500 мкм), полученные с использованием ***ЭДС***, даны в табл. 3. В этой таблице мы не приводим, содержания Nb, Ta, Ti и Fe, кроме упомянутых

в примечании, так как их величины, по данным ЭДС, ниже среднеквадратичных отклонений 2σ.

Содержания Ta, Nb и F в гранитоидных стеклах вблизи границы вплавленных минералов (7–20 мкм от границы), по данным ***волнового спектрометра***, представлены в табл. 4. К сожалению, мы не располагаем полными химическими анализами исследуемых стекол вблизи или на границе с вплавленными минералами, так как полученные с помощью ЭДС анализы отличаются слишком большими отклонениями 2σ (см. выше). Помимо результатов, приведенных в табл. 4, содержания Ta и Nb в расплавах были рассчитаны путем аппроксимации снятых РСЭЗА профилей (рис. 1) с помощью экспоненциальных уравнений, как это описано выше.

Таблица 3. Химический состав наименее измененных гранитоидных стекол после экспериментов по растворению пирохлора, микролита, ильменорутила и ферротапиолита при T = 650–850 °C, P = 100 и 400 МПа (РСЭЗА, ЭДС, мас. %, норм. к 100 %)[а]

Минерал, номер опыта, T, °C	P, МПа	A/CNK[б]	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	F	n[в]
Пирохлор, PM-5, 850	100	0.63[г]	74.1	11.4	0.5	7.1	5.2	⩽ 0.5[е]	10
		1.06	73.5	15.6	0.3	5.9	4.1	⩽ 0.6[е]	13
		1.40	72.4	17.6	0.6	4.9	3.2	1.3	9
Пирохлор, PM-4, 750	100	0.64	75.4	11.6	0.4	7.2	5.0	⩽ 0.3[е]	7
		1.10	73.5	15.8	⩽ 0.2[е]	5.8	4.1	⩽ 0.5[е]	7
		1.45	72.4	17.8	0.4	4.8	3.3	1.2	4
Пирохлор, PM-6, 650	100	0.62	78.4	10.3	0.3	7.8	3.0	⩽ 0.1[е]	10
		1.06	73.7	15.4	0.3	5.8	4.1	⩽ 0.7[е]	16
		1.72	73.8	17.7	⩽ 0.2[е]	3.6	3.6	1.1	9
Пирохлор, PM-9, 750	400	0.69[г]	74.7	11.7	0.4	6.5	5.2	⩽ 0.3[е]	31
		1.05	73.6	15.6	0.4	5.8	4.3	⩽ 0.4[е]	32
		1.33	73.5	17.1	0.6	5.0	3.3	⩽ 0.6[е]	31
Микролит, PM-17, 750	100	0.69	75.3	11.7	0.5	6.4	5.2	0.9	7
		1.10	74.1	15.3	0.4	5.1	4.5	⩽ 0.6[е]	7
		1.52	74.1	17.4	0.4	4.4	3.2	⩽ 0.5[е]	7
Микролит, PM-10, 750	400	0.71	75.8	12.0	0.4	6.5	5.2	⩽ 0.1[е]	7
		1.06	73.7	15.6	0.4	5.7	4.2	⩽ 0.3[е]	4
		1.43	74.7	16.7	0.4	4.4	3.4	⩽ 0.4[е]	5
Ильменорутил, PM-20, 850	100	0.72[д]	75.5	11.5	0.4	5.9	5.0	⩽ 0.6[е]	7
		1.13	74.0	15.5	0.3	5.1	4.3	⩽ 0.7[е]	7
		1.61	73.8	17.6	⩽ 0.2[е]	4.1	3.4	⩽ 0.7[е]	8
Ильменорутил, PM-25, 750	100	0.69	74.3	12.3	0.3	7.1	5.1	0.9	7
		1.12	72.7	16.0	⩽ 0.2[е]	5.8	4.1	1.3	7
		1.61	72.0	18.9	0.4	4.6	3.2	0.9	7
Ильменорутил, PM-26, 650	100	0.57	78.1	10.0	0.5	8.3	2.7	⩽ 0.4[е]	13
		1.12	72.1	16.7	⩽ 0.2[е]	6.3	3.8	1.0	9
		1.89	73.0	18.7	⩽ 0.2[е]	3.4	3.6	1.1	17
Ферротапиолит, PM-21, 850	100	0.68	75.1	12.0	0.3	6.8	5.4	⩽ 0.4[е]	6
		1.08	73.3	15.8	0.3	5.6	4.4	⩽ 0.6[е]	6
		1.58	73.0	18.3	⩽ 0.2[е]	4.5	3.4	⩽ 0.5[е]	8
Ферротапиолит, PM-24, 750	100	0.67	74.3	12.3	0.4	7.3	5.3	⩽ 0.5[е]	8
		1.15	72.5	16.4	0.3	5.6	4.1	1.1	7
		1.60	71.7	19.0	0.3	4.7	3.3	0.9	5
Ферротапиолит, PM-22, 650	100	0.69	78.0	11.0	⩽ 0.2[е]	7.1	3.6	⩽ 0.1[е]	7
		1.30	77.4	14.3	⩽ 0.2[е]	4.3	3.4	⩽ 0.5[е]	7
		1.85	73.4	18.6	⩽ 0.2[е]	3.5	3.7	⩽ 0.6[е]	6

Примечания. [а] 2σ среднеквадратичные отклонения в анализах составляли: SiO_2 1.4–1.8 мас.%; Al_2O_3 0.5–0.8 мас. %; CaO 0.2–0.3 мас. %; Na_2O 0.4–0.6 мас. %; K_2O 0.3–0.4 мас. %; F 0.7–1.3 мас. %. [б] Показатель насыщения алюминием (мольное $Al_2O_3/(CaO + Na_2O + K_2O)$ отношение) в алюмосиликатном стекле. [в] Количество анализов. [г] Данные стекла содержат дополнительно по 1.2 мас. % Nb_2O_5. [д] Это стекло содержит дополнительно 0.9 мас. % TiO_2. [е] Ниже предела обнаружения.

Таблица 4. Содержания Ti, Ta, Nb и F в гранитоидных стеклах вблизи границы растворяемых минералов (7–20 мкм от границы) после экспериментов (РСЭЗА, волновой спектрометр, мас. %)

Минерал, номер опыта, *T*, °C	*P*, МПа	A/CNK[а]	Ti (2σ)[б]	Ta (2σ)[б]	Nb (2σ)[б]	F (2σ)[б]
Пирохлор, РМ-5, 850	100	0.63	-	-	1.7–1.8 (0.1)	1.0–1.1 (0.17)
		1.06	-	-	0.3–0.4 (0.04)	1.1–1.3 (0.2)
		1.40	-	-	0.3–0.5 (0.04)	1.7–2.1 (0.2)
Пирохлор, РМ-4, 750	100	0.64	-	-	0.6–1.0 (0.06)	0.7–1.0 (0.16)
		1.10	-	-	0.08–0.13 (0.03)	0.8–1.0 (0.16)
		1.45	-	-	0.11–0.14 (0.03)	1.6–1.9 (0.2)
Пирохлор, РМ-6, 650	100	0.62	-	-	0.5–0.7 (0.05)	0.4–0.7 (0.14)
		1.06	-	-	0.03–0.05 (0.01)	0.8–1.0 (0.16)
		1.72	-	-	0.05–0.10 (0.01)	-
Пирохлор, РМ-9, 750	400	0.69	-	-	0.7–0.9 (0.05)	0.3–0.6 (0.13)
		1.05	-	-	0.10–0.15 (0.02)	0.5–0.6 (0.14)
		1.33	-	-	0.18–0.20 (0.02)	0.9–1.2 (0.2)
Микролит, РМ-17, 750	100	0.69	-	0.6–0.7 (0.07)	0.02–0.03 (0.02)	-
		1.10	-	0.05–0.11 (0.04)	⩽ 0.02[в]	-
		1.52	-	0.28–0.34 (0.05)	⩽ 0.02[в]	-
Микролит, РМ-10, 750	400	0.71	-	0.4–0.6 (0.06)	0.03–0.05 (0.02)	-
		1.06	-	0.15–0.18 (0.04)	0.02 (0.02)	-
		1.43	-	0.42–0.47 (0.05)	0.07–0.08 (0.02)	-
Ильменорутил, РМ-20, 850	100	0.72	2.6–2.7 (0.08)	-	1.0–1.2 (0.07)	-
		1.13	0.45–0.49 (0.03)	-	0.07–0.10 (0.02)	-
		1.61	0.24–0.30 (0.02)	-	0.03–0.04 (0.02)	-
Ильменорутил, РМ-25, 750	100	0.69	1.3–1.6 (0.07)	-	0.4–0.8 (0.06)	-
		1.12	0.49–0.52 (0.03)	-	0.12–0.16 (0.02)	-
		1.61	0.17–0.25 (0.02)	-	0.02–0.04 (0.02)	-
Ильменорутил, РМ-26, 650	100	0.57	1.5–1.8 (0.07)	-	0.16–0.29 (0.04)	-
		1.12	0.28–0.37 (0.02)	-	0.02–0.04 (0.02)	-
		1.89	0.14–0.24 (0.02)	-	⩽ 0.02[в]	-
Ферротапиолит, РМ-21, 850	100	0.68	-	2.1–2.9 (0.13)	0.24–0.29 (0.03)	-
		1.08	-	0.43–0.56 (0.05)	0.03–0.07 (0.02)	-
		1.58	-	0.6–0.8 (0.06)	0.02–0.03 (0.02)	-
Ферротапиолит, РМ-24, 750	100	0.67	-	0.5–0.7 (0.07)	0.03–0.06 (0.02)	-
		1.15	-	0.24–0.30 (0.04)	⩽ 0.02[в]	-
		1.60	-	0.26–0.39 (0.05)	⩽ 0.02[в]	-
Ферротапиолит, РМ-22, 650	100	0.69	-	0.6–0.9 (0.08)	0.03–0.07 (0.02)	-
		1.30	-	0.22–0.43 (0.05)	0.02–0.03 (0.02)	-
		1.85	-	0.09–0.22 (0.04)	⩽ 0.02[в]	-

Примечания.[а] Показатель насыщения алюминием (мольное $Al_2O_3/(CaO + Na_2O + K_2O)$ отношение) в алюмосиликатном стекле. [б] Содержание элемента, в скобках дано 2σ среднеквадратичное отклонение. [в] Ниже предела обнаружения.

Экспериментальные исследования с пирохлором и микролитом были проведены при $P = 100–400$ МПа и $T = 650–850$ °C. При растворении пирохлора в модельных гранитоидных расплавах (табл. 4, рис. 2) при $P = 100$ МПа и $T = 650–850$ °C наибольшие эффективные растворимости (максимальные содержания) Nb (0.7–1.8 мас. %) определены в щелочном расплаве, они значительно (до 0.03–0.4 мас. %) уменьшаются в расплаве субглиноземистого состава и остаются практически на том же уровне (0.05–0.5 мас. %) в высокоглиноземистом расплаве (Чевычелов и др., 2019).

С повышением температуры растворимость пирохлора увеличивается. При $P = 100$ МПа зависимости содержаний Ta при растворении микролита в таких же гранитоидных расплавах аналогичны зависимостям, полученным для Nb при растворении пирохлора. Изменение давления по-разному влияет на растворение пирохлора и микролита в зависимости от состава гранитоидного расплава.

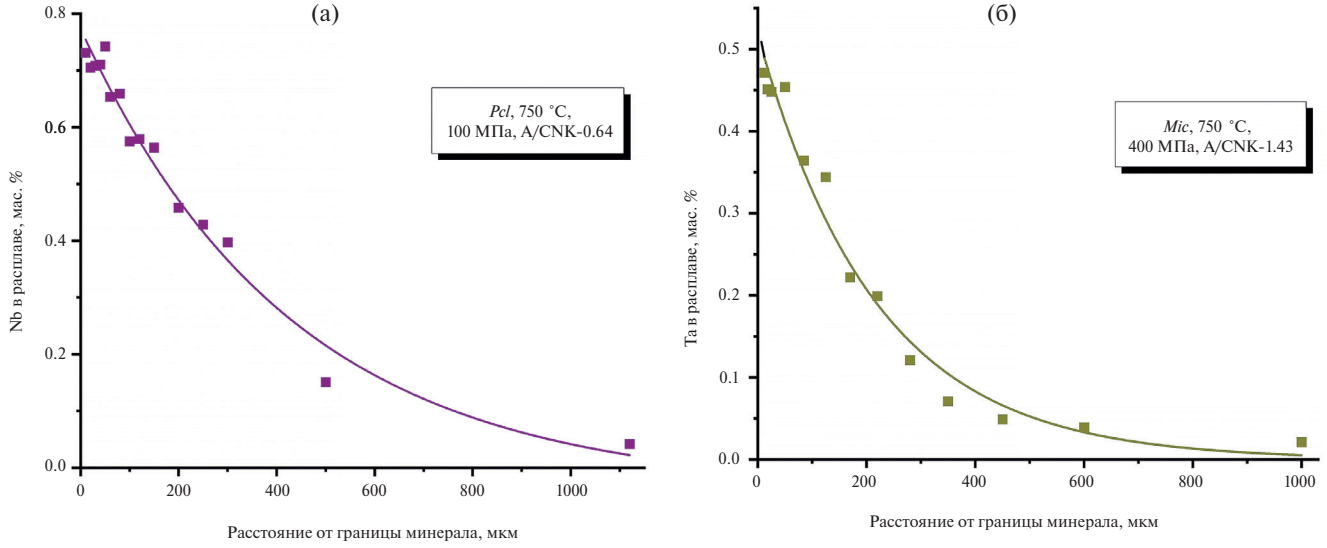


Рис. 1. Примеры РСЭЗА профилей (а) Nb при растворении пирохлора в щелочном гранитоидном расплаве (750 °C, 100 МПа, оп. РМ-4) и (б) Ta при растворении микролита в высокоглиноземистом гранитоидном расплаве (750 °C, 400 МПа, оп. РМ-10).

Установле но, что в щелочном и субглиноземистом расплавах уменьшение давления от 400 до 100 МПа не оказывает существенного влияния на растворение микролита и пирохлора, а в высокоглиноземистом расплаве с падением давления содержания Ta и Nb уменьшаются приблизительно в 1.5 раза (рис. 3 и 4). Результаты позволяют предполагать возможность кристаллизации этих минералов в высокотемпературных условиях непосредственно из высокоглиноземистых (плюмазитовых) магматических расплавов.

На рисунке 5 наши результаты по растворению пирохлора при P = 100 МПа и T = 750 °C сравниваются с полученными ранее при растворении колумбита и танталита. Эффективная растворимость Nb в щелочном и субглиноземистом расплавах при растворении пирохлора заметно ниже, чем при растворении колумбита или танталита, но, в отличие от последних, в высокоглиноземистом расплаве содержание Nb увеличивается относительно содержания в субглиноземистом составе. При этом при растворении богатого ниобием пирохлора (67 мас. % Nb_2O_5) содержание Nb в расплаве в несколько раз ниже, чем при растворении менее богатого Nb колумбита (58 мас. % Nb_2O_5) (Чевычелов и др., 2010; Чевычелов, 2013) и даже заметно ниже, чем при растворении танталита

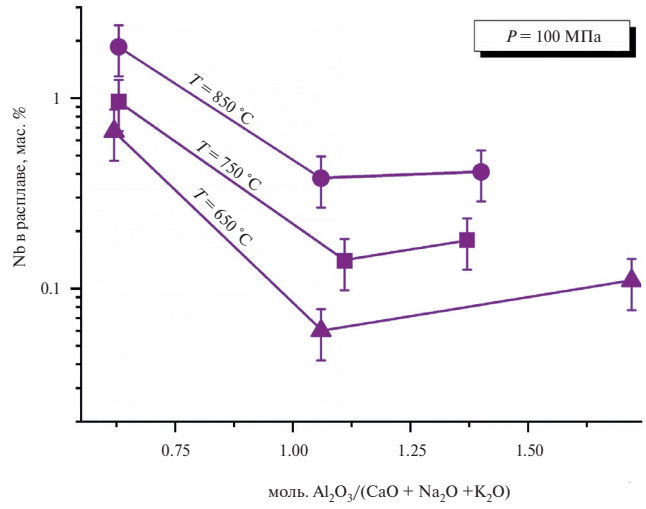


Рис. 2. Температурные зависимости эффективных растворимостей (максимальных содержаний) Nb в гранитоидных расплавах с различной щелочностью–глиноземистостью при растворении в них пирохлора.

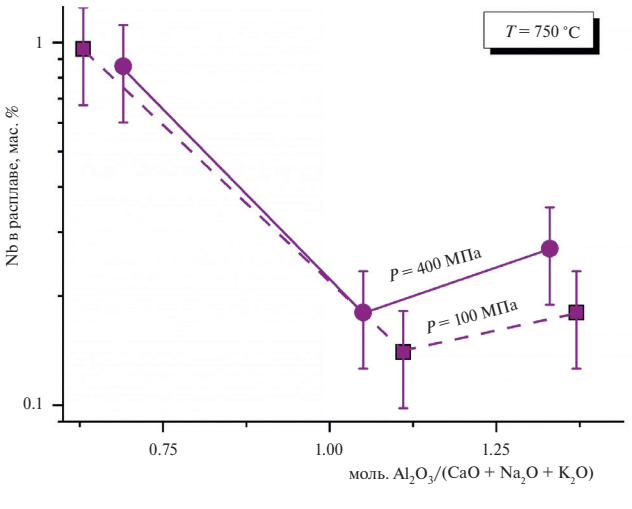


Рис. 3. Влияние давления (P = 100 и 400 МПа) на содержание Nb в гранитоидных расплавах при растворении в них пирохлора.

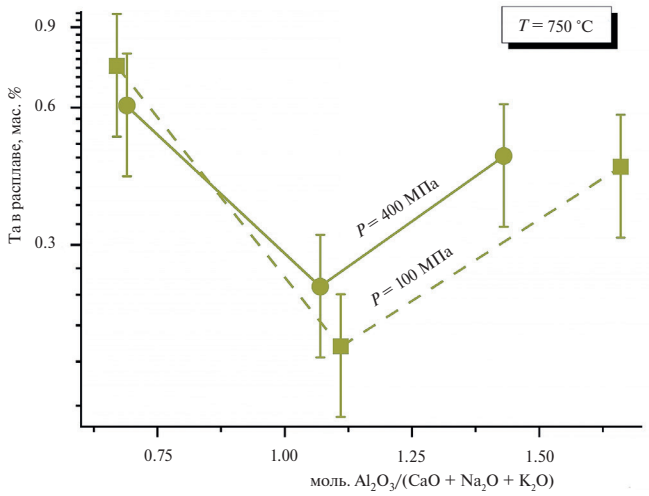


Рис. 4. Влияние давления (P = 100 и 400 МПа) на содержание Ta в гранитоидных расплавах при растворении в них микролита.

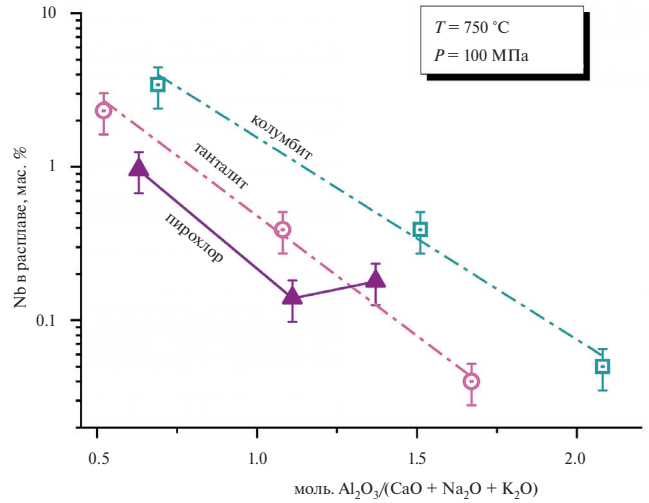


Рис. 5. Эффективные растворимости Nb в различных гранитоидных расплавах при растворении в них пирохлора при T = 750 °C и P = 100 МПа. Сравнение с нашими ранее полученными данными по растворению колумбита (Чевычелов и др., 2010) и танталита (Chevychelov, 2022).

(38 мас. % Nb_2O_5) (Chevychelov, 2022). Вид зависимости содержания Nb от щелочности-глиноземистости расплава слева на рисунке 5 остается как у колумбита и танталита: содержание Nb максимально в щелочном расплаве и с увеличением глиноземистости оно уменьшается. Линия зависимости на графике в диапазоне A/CNK = 0.6–1.1 практически параллельна зависимостям для колумбита и танталита. Но при дальнейшем увеличении глиноземистости в правой части рисунка (при показателе A/CNK = 1.1–1.45) наклон линии меняется на противоположный, и содержание Nb в расплаве начинает увеличиваться.

При этом пирохлор в высокоглиноземистом расплаве становится неустойчивым, и в нем выделяется краевая зона от 10 до 150 мкм мощностью, показанная на рис. 6, в которой состав минерала начинает меняться (табл. 5). В первую очередь из пирохлора выносятся Na, F, в меньшей степени Ca, и минерал, как “губка”, пропитывается гранитоидным расплавом. Между отдельными “островками” пирохлора “затекает” стекло, которое растворяет минерал.

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

При повышении давления до 400 МПа влияние щелочности–глиноземистости расплава на растворимости пирохлора и микролита уменьшается (рис. 7). Наибольшие содержания Nb (0.7–0.9 мас. %) и Ta (0.4–0.6 мас. %) характерны для щелочных гранитоидных расплавов с показателем A/CNK = 0.69–0.71 (табл. 4), в расплавах субглиноземистого состава при A/CNK = 1.05–1.06 содержания Nb и Ta значительно (в 6 и 3 раза) уменьшаются до 0.10–0.15

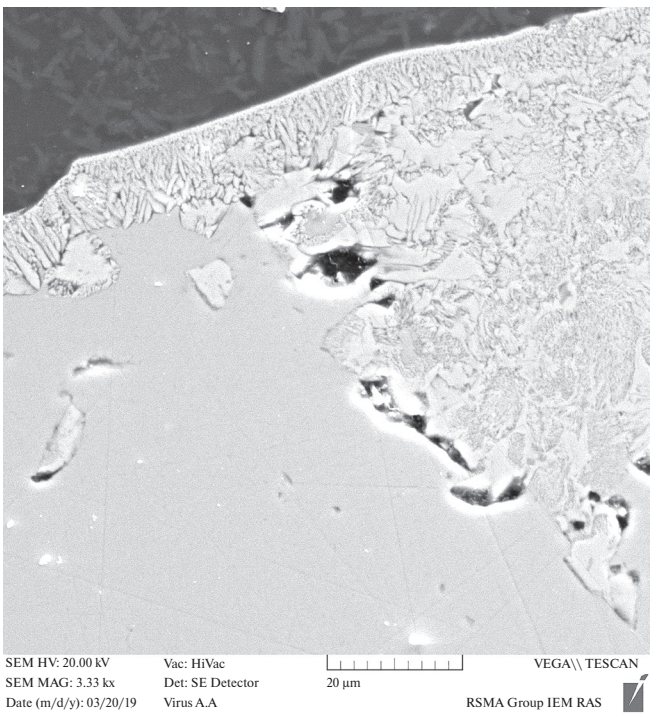


Рис. 6. Разложение (неустойчивость) пирохлора в высокоглиноземистом гранитоидном расплаве (оп. PM-6, 650 °C, 100 МПа, A/CNK = 1.7). Черное — стекло; серое однородное поле — неизмененный пирохлор.

Таблица 5. Изменение (неустойчивость) состава пирохлора в высокоглиноземистом гранитоидном расплаве (оп. РМ-6, 650 °С, 100 МПа, A/CNK = 1.7) (мас. %, норм. к 100 %)

Разновидности пирохлора	Nb_2O_5	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Ce_2O_3[a]	La_2O_3[a]	CaO	Na_2O	K_2O	F
Исходный пирохлор (из табл. 1)	63.1	-	4.2	-	2.2	2.1	16.3	6.5	-	5.5
Неизмененный пирохлор (оп. РМ-6)	67.7	-	4.4	-	0.9[a]	-	17.5	5.0	-	4.5
Измененный пирохлор в краевой зоне (оп. РМ-6)	69.4	8.3	4.1	2.0	0.9[a]	-	13.8	0.7	0.4	0.4

Примечания. [a] Содержания Ce_2O_3 вероятно занижены, а содержания La_2O_3 не определены, из-за больших аналитических погрешностей при определении этих элементов методом ЭДС. 2σ среднеквадратичные отклонения в анализах составляли: 1.1–1.2 мас. % для Ce_2O_3 и 1.4–1.5 мас. % для La_2O_3.

и 0.15–0.18 мас. %, соответственно, и затем в высокоглиноземистых расплавах при A/CNK = 1.33–1.43 снова возрастают примерно в 1.5–3 раза до 0.18–0.20 мас. % Nb и 0.42–0.47 мас. % Ta. Тренды зависимости содержаний Nb при растворении пирохлора и Ta при растворении микролита в расплавах являются довольно близкими между собой в пределах погрешности определения. Тренд содержания Nb в расплаве при растворении микролита по своей форме также подобен двум рассмотренным, но содержание в нем ниже на порядок, что связано с низким содержанием Nb в составе микролита. Данные по изменению Nb/Ta отношения в гранитоидных расплавах при растворении микролита по сравнению с Nb/Ta отношением в самом микролите рассмотрены ниже (табл. 6).

При давлении 400 МПа при растворении в высокоглиноземистом расплаве пирохлор также становится неустойчивым в краевой приконтактовой зоне. Микролит, в отличие от пирохлора, при растворении в высокоглиноземистом расплаве в изученных условиях является стабильным и не меняет свой состав в краевой зоне. При растворении микролита, также как и пирохлора, в высокоглиноземистом расплаве содержания Nb и Ta

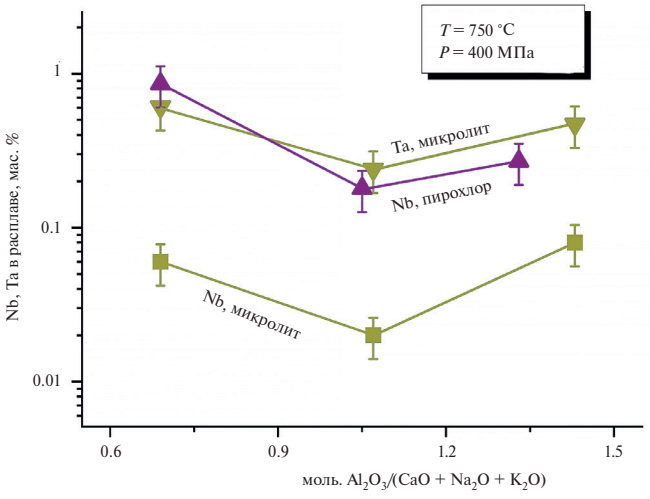


Рис. 7. Эффективные растворимости Nb и Ta в гранитоидных расплавах при растворении пирохлора и микролита при повышенном давлении.

увеличиваются относительно содержаний в субглиноземистом расплаве, в то время как при растворении колумбита и танталита эти содержания уменьшаются. По-видимому, дефицит в первую очередь Na, а возможно и Ca, K в высокоглиноземистых расплавах влияет на увеличение растворимости в них пирохлора и микролита, содержащих эти элементы. Можно предположить, что из высокоглиноземистых гранитоидных расплавов, в отличие от щелочных составов, будут кристаллизоваться минералы группы колумбита–танталита, а не группы микролита (пирохлора).

При растворении пирохлора и микролита в гранитоидных расплавах помимо содержаний Ta и Nb нами исследованы содержания F при различных *P-T-X* параметрах. В экспериментах по растворению пирохлора по данным волнового спектрометра (табл. 4, 750 и 850 °С, 100 и 400 МПа) показано, что содержание F в высокоглиноземистом расплаве увеличивается в два раза относительно щелочного и субглиноземистого расплавов. Можно предположить, что в этих экспериментах F как-то связан с Al в составе высокоглиноземистого расплава. Эта зависимость прослеживается также и по данным ЭДС анализа (табл. 3), то есть высокоглиноземистый расплав, как вблизи, так и вдали от минерала, обогащается фтором. Возможно, что данное обогащение обусловлено фтором, поступающим в расплав при растворении пирохлора, так как, по данным ЭДС, подобное обогащение не наблюдается при растворении других минералов (табл. 3), а, к сожалению, более прецизионные данные волнового спектрометра по фтору для большей части экспериментов отсутствуют.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО РАСТВОРЕНИЮ ИЛЬМЕНОРУТИЛА И ФЕРРОТАПИОЛИТА

Экспериментальные исследования по растворению ильменорутила и ферротапиолита были проведены при $P = 100$ МПа и $T = 650–850$ °С. Химические составы наименее измененных гранитоидных стекол после экспериментов, полученные с использованием ***ЭДС*** на расстоянии 300–1500 мкм

от границы минерала, даны в табл. 3. Содержания Ta, Nb и Ti в гранитоидных стеклах вблизи границы вплавленных минералов (7–20 мкм от границы) по данным ***волнового спектрометра*** представлены в табл. 4.

В результате исследований установлено, что ильменорутил оставался стабильным при его растворении в субглиноземистых и высокоглиноземистых гранитоидных расплавах во всем исследованном диапазоне температуры, а в щелочном расплаве только при $T = 650$ °C (Чевычелов и др., 2020). В то же время в щелочном расплаве при 850 °C на поверхности исходного минерала образуется кайма, около 20 мкм мощностью, в составе которой появляются такие примеси как (в мас. %): 3.4 SiO_2, 0.8 Al_2O_3, 0.3 K_2O и уменьшаются содержания Nb_2O_5 (до 9.7 мас. %) и Fe_2O_3 (до 5.1 мас. %). При 750 °C в щелочном расплаве поверхность ильменорутила была покрыта тонкой 10–20 мкм каймой, состоящей из титанита (в мас. %): 6.8 Nb_2O_5, 29.3 SiO_2, 38.1 TiO_2, 23.4 CaO и 2.4 Na_2O.

Ферротапиолит при растворении в высокоглиноземистом расплаве оказался устойчив при всех температурах эксперимента, а в щелочном и субглиноземистом расплавах на поверхности исходного минерала образуется тонкая кайма, мощностью не более 5–10 мкм (рис. 8). Кайма имеет состав близкий к микролиту (в мас. %): 72.1 Ta_2O_5, 6.1 Nb_2O_5, 11.1 CaO, 4.9 Na_2O и 3.3 F, и может содержать также до 2.6 мас. % FeO, а при 650 °C — до 5.4 мас. % SiO_2 и 0.8 мас. % SnO_2.

Таким образом, экспериментально показано, что при $T = 650$–850 °C и $P = 100$ МПа ильменорутил и ферротапиолит устойчивы в высокоглиноземистом расплаве, ильменорутил был устойчив также в субглиноземистом расплаве и при $T = 650$ °C в щелочном расплаве.

Гранитоидные стекла после экспериментов при $T = 750$, 850 °C являются гомогенными. В высокоглиноземистом стекле встречены отдельные редкие игольчатые кристаллы силлиманита–муллита размером приблизительно 1 × 20 мкм. При 650 °C наблюдалась повышенная пористость и значительная неравномерная раскристаллизация стекол с образованием альбита, калиевого полевого шпата, кварца и слюды. Максимальная степень раскристаллизации и пористости наблюдалась в субглиноземистом составе (местами до 60–90 мас. % кристаллов), в высокоглиноземистом составе она могла составлять до 40–75 мас. %, а в щелочном составе до 25–60 мас. %. При проведении анализов мы, по возможности, выбирали чистые нераскристаллизованные или наименее раскристаллизованные участки стекол.

На растворение ильменорутила в гранитоидных расплавах наибольшее влияние оказывает щелочность–глиноземистость расплава (табл. 4). Так, максимальное содержание Nb (1.0–1.2 мас. %) было получено в щелочном расплаве с A/CNK = 0.72, оно уменьшается до 0.12–0.16 мас. % в расплаве субглиноземистого состава (A/CNK = 1.12) и затем еще понижается до 0.02–0.04 мас. % в высокоглиноземистом расплаве (A/CNK = 1.61). Влияние температуры менее значимо по сравнению с составом расплава. В щелочном расплаве увеличение температуры от 650 до 850 °C все же оказывает положительное влияние на содержание Nb, а в субглиноземистом и высокоглиноземистом расплавах при 750 °C содержания Nb лишь чуть выше, чем при 850 и 650 °C. Содержание Ti при растворении ильменорутила

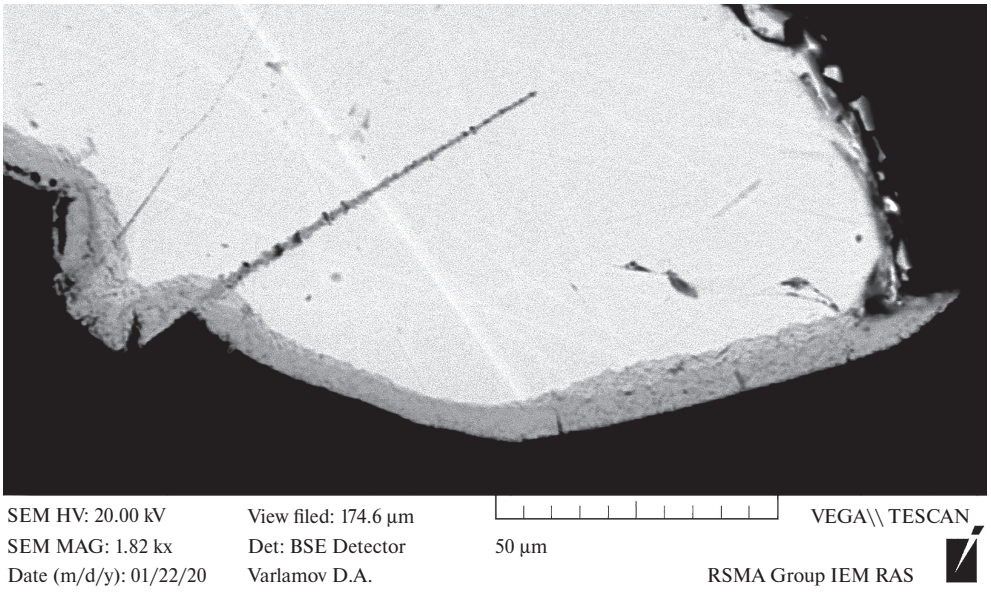


Рис. 8. Тонкая кайма, образующаяся на поверхности ферротапиолита при его растворении в щелочном (A/CNK = 0.67) гранитоидном расплаве при $T = 750$ °C, $P = 100$ МПа.

в этих расплавах изменяется подобно Nb. Вследствие более высокого содержания Ti в ильменорутиле, абсолютные величины содержаний Ti в расплавах существенно выше, чем Nb (2.6–2.7 мас. % в щелочном, 0.49–0.52 мас. % в субглиноземистом и 0.24–0.30 мас. % в высокоглиноземистом). При замене содержаний Nb и Ti в расплаве на их коэффициенты распределения между расплавом и ильменорутилом ($^{\text{расплав/минерал}}D_i = {}^{\text{расплав}}C_i/{}^{\text{минерал}}C_i$) мы компенсируем разницу в содержаниях Nb и Ti в минерале. В этом случае (рис. 9) распределение этих двух элементов является близким в пределах погрешностей. Как правило, в щелочном расплаве коэффициент распределения Nb несколько превышает такой коэффициент для Ti, а в высокоглиноземистом расплаве имеет место обратная зависимость.

На растворимость ферротапиолита щелочность–глиноземистость гранитоидного расплава оказывает заметно меньшее влияние по сравнению с растворимостью других исследованных нами тантало–ниобатов. Хотя общий вид зависимостей сохраняется прежним: максимальные содержания Ta и Nb (2.1–2.9 и 0.24–0.29 мас. %, соответственно) получены в щелочном расплаве с A/CNK = 0.68, содержания этих металлов уменьшаются до 0.43–0.56 и 0.03–0.07 мас. % в субглиноземистом расплаве (A/CNK = 1.08) и затем слабо изменяются в высокоглиноземистом расплаве (A/CNK = 1.58), увеличиваясь до 0.6–0.8 мас. % для Ta и уменьшаясь до 0.02–0.03 мас. % для Nb (табл. 4). При 850 °C содержание Nb в щелочном расплаве существенно выше, чем при 650–750 °C, а в субглиноземистом и особенно в высокоглиноземистом расплавах температурные различия в содержании Nb

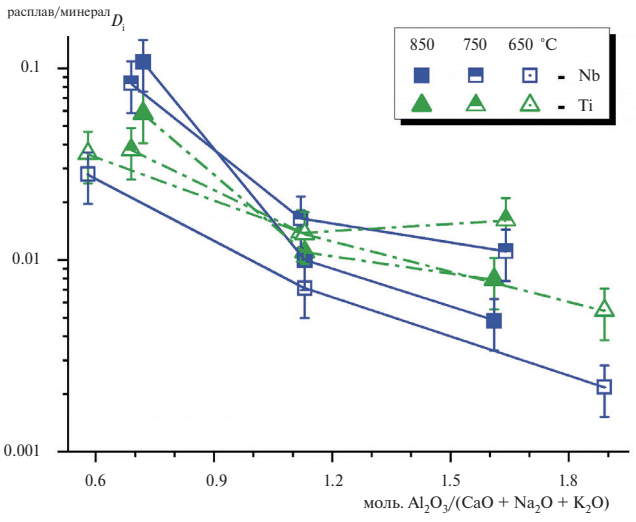


Рис. 9. Распределение Nb и Ti между гранитоидным расплавом и ильменорутилом в зависимости от щелочности–глиноземистости расплава при T = 650–850 °C и P = 100 МПа.

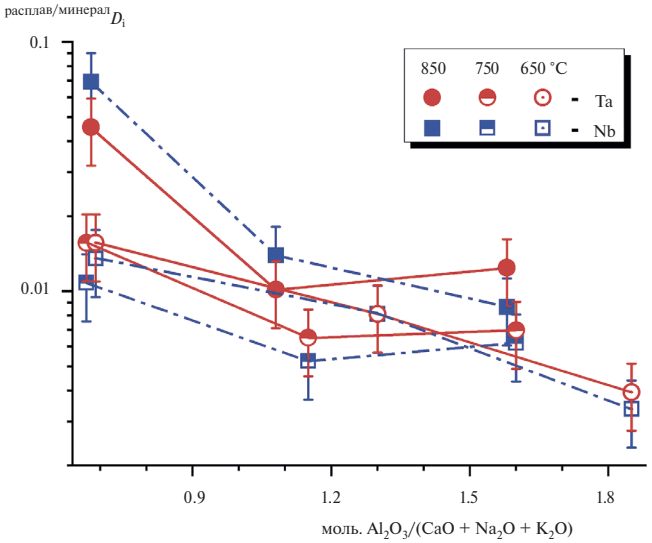


Рис. 10. Распределение Ta и Nb между гранитоидным расплавом и ферротапиолитом в зависимости от щелочности–глиноземистости расплава при T = 650–850 °C и P = 100 МПа.

уменьшаются и находятся в пределах погрешности определения. Содержания Ta (от 2.9 до 0.09 мас. %) в расплавах заметно выше содержаний Nb (от 0.29 до ⩽ 0.02 мас.%), что объясняется разницей в содержании этих металлов в минерале. Использование коэффициентов распределения Ta и Nb между расплавом и ферротапиолитом ($^{\text{расплав/минерал}}D_i$) позволяет учесть эту разницу в составе минерала. В этом случае (рис. 10) распределение этих двух элементов практически совпадает в пределах погрешностей. В большинстве экспериментов коэффициенты распределения Ta были чуть выше коэффициентов Nb, что согласуется с другими исследованиями (Hoffman, 1988; Чевычелов, 2013), и только при 850 °C в щелочном и субглиноземистом расплавах получена обратная зависимость.

Следует отметить, что Fe в значимых концентрациях в гранитоидных расплавах нами не обнаружено, вследствие, как возможного его поглощения Pt стенками ампул, так и из-за невысоких концентраций в растворяемых минералах (максимально до 13.7 мас. % FeO в ферротапиолите) и большой погрешности 2σ ЭДС анализа (0.3–0.5 мас. % FeO).

ОБСУЖДЕНИЕ И СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПО РАСТВОРЕНИЮ Ta–Nb И Nb МИНЕРАЛОВ В ГРАНИТОИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Сопоставление полученных данных по растворению пирохлора, микролита, ильменорутила и ферротапиолита в модельных гранитоидных расплавах с результатами по растворению колумбита (Чевычелов и др., 2010; Чевычелов, 2013)

и танталита (Chevychelov, 2022), при T = 750 °C и P = 100 МПа показывает, что зависимость распределения (и эффективной растворимости) Nb при растворении ильменорутила в щелочных и субглиноземистых расплавах сходна с зависимостями при растворении колумбита и танталита (рис. 11, зависимости первого типа). В то время как зависимости второго типа, полученные при растворении ферротапиолита, пирохлора и микролита в этих же расплавах, расположены на рисунке 11 существенно ниже. В высокоглиноземистых расплавах результаты по распределению (и эффективной растворимости) Nb при растворении всех рассмотренных Ta–Nb и Nb минералов попадают в пределах погрешности в одно поле, ограниченное трендами для колумбита и танталита, за исключением ильменорутила, для которого получен несколько более высокий коэффициент $^{\text{расплав/минерал}}D_{\text{Nb}}$.

Таким образом, наблюдаются два типа зависимостей коэффициентов распределения ниобия при растворении Ta–Nb и Nb минералов в гранитоидных расплавах с различной щелочностью и глиноземистостью. С ростом показателя глиноземистости расплава для зависимостей первого типа характерно значительное уменьшение коэффициента распределения Nb во всем диапазоне исследованных расплавов, а для зависимостей второго типа этот коэффициент изменяется в меньшей степени, уменьшаясь от щелочного к субглиноземистому расплаву, а затем с переходом к высокоглиноземистому расплаву он начинает слабо увеличиваться. При этом коэффициенты распределения Nb для обоих выделенных типов заметно различаются между собой в щелочных расплавах, в субглиноземистых расплавах различия между ними уменьшаются, а в области высокоглиноземистых расплавов они сближаются. Такие два типа зависимостей могут быть обусловлены структурными особенностями рассматриваемых минералов (Гуляева и др., 2019; Кукушкин и др., 2012; Linnen, Keppler, 1997), присутствием летучих компонентов (OH, F) в составе пирохлора и микролита или другими причинами. Для их выяснения требуются дополнительные исследования.

Можно предположить, что в опытах с пирохлором (второй тип зависимостей) увеличение содержания Nb в высокоглиноземистом расплаве, по сравнению с субглиноземистым, связано с повышенным содержанием в нем фтора. В то же время для двух других отнесенных ко второму типу минералов (микролит и ферротапиолит) в высокоглиноземистом расплаве повышенного содержания F не наблюдается (табл. 3).

Nb/Ta отношения в расплаве и минералах при растворении микролита и ферротапиолита в сравнении с Nb/Ta отношениями при растворении колумбита и танталита (Чевычелов и др., 2010; Chevychelov, 2022), а также Nb/Ti отношения

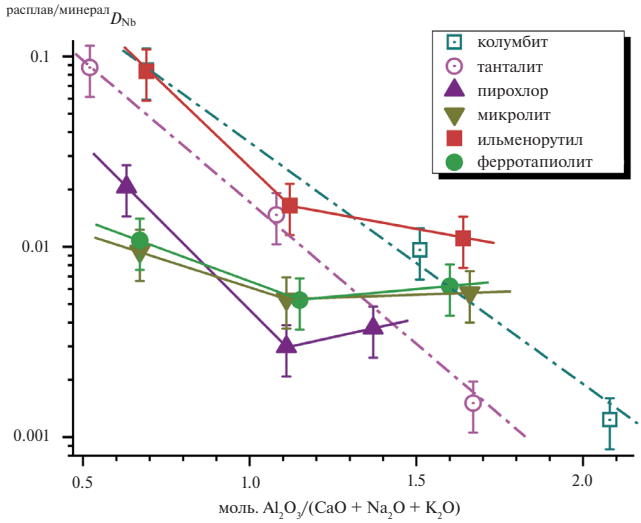


Рис. 11. Распределение Nb между гранитоидным расплавом и различными Ta–Nb и Nb минералами в зависимости от щелочности–глиноземистости расплава при T = 750 °C и P = 100 МПа. Зависимости первого типа получены при растворении колумбита, танталита и ильменорутила; зависимости второго типа — при растворении пирохлора, микролита и ферротапиолита.

в расплаве и минерале при растворении ильменорутила приведены в табл. 6. Ранее нами было установлено, что при растворении колумбита и танталита Nb/Ta отношение в расплаве всегда ниже, чем в минерале. Было показано, что наибольшей величины это отношение достигает в щелочном расплаве, оно уменьшается в субглиноземистом и становится минимальным в высокоглиноземистом расплаве (табл. 6). Это связано с более высоким сродством Ta относительно Nb к гранитоидному и, особенно, к высокоглиноземистому расплаву (Chevychelov, 2022; Linnen, Keppler, 1997). Также было показано, что с падением температуры величина Nb/Ta отношения в расплаве уменьшается. К сожалению, результаты наших экспериментов по растворению микролита и ферротапиолита не всегда однозначно подтверждают указанные выше закономерности, вследствие малых содержаний Nb в этих минералах и значительных 2σ при их определении даже с помощью волнового спектрометра. Однако результаты опыта РМ-21 по растворению ферротапиолита при T = 850 °C и P = 100 МПа подтверждают ранее полученные закономерности. Установлено уменьшение Nb/Ta отношения в расплавах от 0.10–0.11 в щелочном, до 0.07–0.13 в субглиноземистом и до 0.03–0.05 в высокоглиноземистом. При растворении микролита (опыты РМ-17 и РМ-10) при увеличении давления от 100 до 400 МПа и T = 750 °C величина Nb/Ta отношения в расплаве увеличивается и становится больше, чем в минерале. При этом Nb/Ta отношение в расплавах в зависимости

Таблица 6. Nb/Ta и Nb/Ti отношения в гранитоидных расплавах после экспериментов по растворению микролита, ферротапиолита, ильменорутила, колумбита и танталита

Минерал, номер опыта, T, °C	P, МПа	Nb/Ta в минерале	Nb/Ti в минерале	A/CNK или A/NKMF[а]	N_{prof}[б]	Nb/Ta[в] в расплаве	Nb/Ti[в] в расплаве
Микролит, РМ-17, 750	100	0.05–0.06	-	0.69	3	0.03–0.04	-
				1.10	3	⩽ 0.19	
				1.52	3	⩽ 0.05	
Микролит, РМ-10, 750	400			0.71	2	0.08	-
				1.06	2	0.11–0.13	
				1.43	2	0.17	
Ферротапиолит, РМ-21, 850	100	0.07–0.08	-	0.68	2	0.10–0.11	-
				1.08	2	0.07–0.13	
				1.58	3	0.03–0.05	
Ферротапиолит, РМ-24, 750	100			0.67	3	0.06–0.09	-
				1.15	3	⩽ 0.05	
				1.60	3	⩽ 0.04	
Ферротапиолит, РМ-22, 650	100			0.69	3	0.05–0.08	-
				1.30	3	0.07–0.09	
				1.85	3	⩽ 0.10	
Колумбит[г], G-8, 750	100	2.65–2.75	-	0.69	4–9	1.85–1.95	-
				1.51	2	1.55–1.70	
				2.08	2	0.25–0.50	
Танталит[г], ТМ-3, ТМ-8, 750	100	0.70–0.80	-	0.52–0.70	4	0.69–0.83	-
				1.08–1.09	4	0.45–0.50	
				1.67–1.72	3–4	0.10–0.15	
Ильменорутил, РМ-20, 850	100	-	0.20–0.26	0.72	3	-	0.38–0.44
				1.13	3	-	0.16–0.20
				1.61	3	-	0.13
Ильменорутил, РМ-25, 750	100			0.69	4	-	0.31–0.50
				1.12	4	-	0.24–0.31
				1.61	4	-	0.12–0.16
Ильменорутил, РМ-26, 650	100			0.57	4	-	0.11–0.16
				1.12	4	-	0.07–0.11
				1.89	4	-	⩽ 0.08

Примечания.[а] A/CNK или A/NKMF — показатели насыщения алюминием гранитоидных стекол после опыта: A/CNK = мол. $Al_2O_3/(CaO + Na_2O + K_2O)$ в опытах с микролитом, ферротапиолитом и ильменорутилом, а A/NKMF = $Al_2O_3/(Na_2O+K_2O+MnO+FeO)$ в опытах с колумбитом и танталитом. [б] Количество проанализированных профилей (объяснение в тексте). [в] Концентрации получены с помощью волнового спектрометра. Погрешности анализа составляли от 0.02 до 0.30 мас. % в зависимости от *T-P-X* параметров (в доверительном интервале P = 0.95). При низких содержаниях погрешности минимальны. Содержания Nb в анализах микролита и ферротапиолита близки к погрешности анализа. [г] Данные экспериментов с танталитом взяты из (Chevychelov, 2022), а экспериментов с колумбитом из (Чевычелов и др., 2010; Чевычелов, 2013).

от их щелочности–глиноземистости изменяется противоположным образом, а именно, оно минимально (0.08) в щелочном, возрастает (0.11–0.13) в субглиноземистом и становится наибольшим (0.17) в высокоглиноземистом.

При растворении ильменорутила (опыты РМ-20, РМ-25 и РМ-26) установлены положительные зависимости величины Nb/Ti отношения от температуры и щелочности расплава. Так, при T = 750 °C и P = 100 МПа это отношение в расплавах заметно уменьшается от 0.31–0.50 в щелочном, до 0.24–0.31 в субглиноземистом и до 0.12–0.16 в высокоглиноземистом, а с падением температуры от 850 до 650°C Nb/Ti отношение в щелочном расплаве уменьшается от 0.38–0.44 до 0.11–0.16.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. При растворении Ta–Nb и Nb минералов (пирохлора, микролита, ильменорутила и ферротапиолита) в модельных гранитоидных расплавах при T = 650–850 °C и P = 100 и 400 МПа экспериментально определены эффективные растворимости (максимальные содержания) Ta и Nb в этих расплавах, отличающихся по показателю насыщения

алюминием (A/NK): 0.64 щелочной, 1.10 субглиноземистый, 1.70 высокоглиноземистый составы, а также изучено распределение Ta и Nb в системах минерал–расплав.

2. При растворении пирохлора и микролита в модельных гранитоидных расплавах при P = 100 МПа наибольшие эффективные растворимости Nb и Ta получены в щелочных расплавах. Растворимости Nb и Ta заметно уменьшаются в субглиноземистых и высокоглиноземистых расплавах. Установлены положительные температурные зависимости растворимостей (содержаний) Nb и Ta в расплаве. В высокоглиноземистом гранитоидном расплаве микролит является устойчивым, в то время как пирохлор становится нестабильным. Эффективная растворимость Nb в щелочном и субглиноземистом расплавах при растворении пирохлора, содержащего 67 мас. % Nb_2O_5, заметно ниже, чем при растворении колумбита (58 мас. % Nb_2O_5) или танталита (38 мас. % Nb_2O_5). Можно предположить, что из щелочных остаточных магматических расплавов, обогащенных Ca, Na и F, пирохлор мог бы кристаллизоваться с большей вероятностью, чем колумбит–танталит, так как для его образования требуется заметно меньшая концентрация насыщения расплава Nb.

3. Изменение давления по-разному влияет на растворение пирохлора и микролита в зависимости от состава гранитоидного расплава. Установлено, что в щелочном и субглиноземистом расплавах уменьшение давления от 400 до 100 МПа не оказывает существенного влияния на растворение микролита и пирохлора, а в высокоглиноземистом расплаве с падением давления содержания Ta и Nb уменьшаются приблизительно в 1.5 раза. Результаты позволяют предполагать, что с понижением давления из высокоглиноземистых (плюмазитовых) гранитоидных расплавов, в отличие от щелочных составов, кристаллизация минералов группы колумбита–танталита более вероятна по сравнению с минералами из группы микролита (пирохлора).

4. Экспериментально показано, что при T = = 650–850 °C и P = 100 МПа ильменорутил и ферротапиолит устойчивы в высокоглиноземистом расплаве, ильменорутил устойчив также в субглиноземистом расплаве и при T = 650 °C в щелочном расплаве.

5. Выделены два типа зависимостей коэффициентов распределения Nb между гранитоидным расплавом и минералом при растворении Ta–Nb и Nb минералов. К первому типу относятся зависимости эффективной растворимости и распределения Nb при растворении колумбита, танталита и ильменорутила, а ко второму типу — зависимости, полученные при растворении пирохлора, микролита и ферротапиолита. С ростом показателя насыщения алюминием расплава для зависимостей первого типа характерно значительное уменьшение коэффициента распределения Nb во всем диапазоне исследованных составов, а для зависимостей второго типа этот коэффициент изменяется в меньшей степени, уменьшаясь от щелочного к субглиноземистому расплаву, а затем с переходом к высокоглиноземистому расплаву он начинает слабо увеличиваться. При этом коэффициенты распределения Nb для обоих выделенных типов заметно различаются между собой в щелочных расплавах, в субглиноземистых расплавах различия между ними уменьшаются, а в области высокоглиноземистых расплавов они сближаются.

6. При растворении ферротапиолита установлено уменьшение Nb/Ta отношения в расплаве с увеличением глиноземистости расплава. При растворении микролита с увеличением давления от 100 до 400 МПа величина Nb/Ta отношения в расплаве увеличивается и становится больше, чем в минерале. При этом Nb/Ta отношение в расплаве в зависимости от щелочности–глиноземистости увеличивается с ростом глиноземистости. К сожалению, вследствие низких содержаний Nb в микролите и ферротапиолите, полученные в наших экспериментах Nb/Ta отношения в расплаве не всегда однозначно подтверждают закономерности, установленные в экспериментах с колумбитом и танталитом. При растворении ильменорутила установлены положительные зависимости величины Nb/Ti отношения от температуры и щелочности расплава.

Авторы благодарны Н. В. Чуканову и И. В. Пекову за любезно предоставленные образцы минералов: пирохлора, микролита, ильменорутила и ферротапиолита. Авторы весьма признательны рецензентам и научному редактору, замечания и предложения которых способствовали значительной переработке и улучшению статьи.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Баданина Е. В., Сырицо Л. Ф., Волкова Е. В., Томас Р., Трамболл Р. Б. (2010) Состав расплава Li–F гранитов и его эволюция в процессе формирования рудоносного Орловского массива в Восточном Забайкалье. *Петрология* **18**(2), 139–167.

Бескин С. М., Гребенников А. М., Матиас В. В. (1994а) Хангилайский гранитный плутон и связанное с ним Орловское месторождение тантала в Забайкалье. *Петрология* **2**(1), 68–87.

Бескин С. М., Загорский В. Е., Кузнецова Л. Г., Курсинов И. И., Павлова В. Н., Прокофьев В. Ю., Цыганов А. Е., Шмакин Б. М. (1994б) Этыкинское редкометальное рудное поле в Восточном Забайкалье (Восточная Сибирь). *Геология рудных месторождений* **36**(4), 310–325.

Гуляева Р. И., Петрова С. А., Чумарев В. М., Мансурова А. Н. (2019) Высокотемпературная теплоемкость

и термическое расширение $FeTa_2O_6$. *Физика твердого тела* **61**(10), 1985–1992.

Зарайский Г. П., Чевычелов В. Ю., Аксюк А. М., Коржинская В. С., Котова Н. П., Редькин А. Ф., Бородулин Г. П. (2008) Экспериментальное обоснование физико–химической модели образования месторождений тантала, связанных с литий–фтористыми гранитами. *Экспериментальные исследования эндогенных процессов. Памяти академика В. А. Жарикова*. Черноголовка: Редакционно–издательский отдел ИПХФ РАН, 86–109.

Кукушкин С. А., Тентилова И. Ю., Пронин И. П. (2012) Механизм фазового превращения пирохлорной фазы в перовскитовую в пленках цирконата–титаната свинца на кремниевых подложках. *Физика твердого тела* **54**(3), 571–575.

Сырицо Л. Ф. (2002) Мезозойские гранитоиды Восточного Забайкалья и проблемы редкометального рудообразования. СПб.: Изд-во С.— Петерб. ун-та, 360 с.

Чевычелов В. Ю. (2013) Распределение летучих, породообразующих и рудных компонентов в магматических системах: экспериментальные исследования. Автореф. дис. ... д–ра геол.— мин. наук. Черноголовка: Институт экспериментальной минералогии РАН, 62 с.

Чевычелов В. Ю., Бородулин Г. П., Зарайский Г. П. (2010) Растворимость колумбита (Mn, Fe)$(Nb, Ta)_2O_6$ в гранитоидных и щелочных расплавах при 650–850 °C и 30–400 МПа: экспериментальные исследования. *Геохимия* (5), 485–495.

Chevychelov V. Yu., Borodulin G. P., Zaraisky G. P. (2010) Solubility of columbite, (Mn, Fe)$(Nb, Ta)_2O_6$, in granitoid and alkaline melts at 650–850 °C and 30–400 MPa: an experimental investigation. *Geochem. Int.* **48**(5), 456–464.

Чевычелов В. Ю., Вирюс А. А., Шаповалов Ю. Б. (2019) Растворение пирохлора и микролита в щелочных, субглиноземистых и высокоглиноземистых гранитоидных расплавах. *ДАН* **489**(6), 626–630.

Чевычелов В. Ю., Вирюс А. А., Шаповалов Ю. Б. (2020) Распределение Nb, Ta, Ti, Ce и La между гранитоидными магматическими расплавами и минералами. *ДАН. Науки о Земле* **495**(1), 19–25.

Чевычелов В. Ю., Зарайский Г. П., Борисовский С. Е., Борков Д. А. (2005) 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* **13**(4), 339–357.

Чехмир А. С. (1984) Экспериментальное изучение диффузионных процессов в магматических расплавах. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Черноголовка: Институт экспериментальной минералогии АН СССР, 23 с.

Чехмир А. С., Симакин А. Г., Эпельбаум М. Б. (1991) Динамические явления во флюидно–магматических системах. М.: Наука, 142 с.

Щекина Т. И., Граменицкий Е. Н., Алферьева Я. О. (2013) Лейкократовые магматические расплавы с предельными концентрациями фтора: эксперимент и природные отношения. *Петрология* **21**(5), 499–516.

Эпельбаум М. Б. (1980) Силикатные расплавы с летучими компонентами. М.: Наука, 256 с.

Эпельбаум М. Б. (1986) Флюидно–магматическое взаимодействие как процесс формирования и фактор эволюции гранитоидных магм и рудоносных флюидов. *Эксперимент в решении актуальных задач геологии*. М.: Наука, 29–47.

Acosta-Vigil A., London D., Morgan VI G.B., Dewers T. A. (2003) Solubility of excess alumina in hydrous granitic melts in equilibrium with peraluminous minerals at 700–800 °C and 200 MPa, and applications of the aluminum saturation index. *Contrib Mineral Petrol.* **146**, 100–119.

Bartels A., Holtz F., Linnen R. L. (2010) Solubility of manganotantalite and manganocolumbite in pegmatitic melts. *Amer. Mineral.* **95**, 537–544.

Burnham A. D., Berry A. J., Wood B. J., Cibin G. (2012) The oxidation states of niobium and tantalum in mantle melts. *Chem. Geol.* **330–331**, 228–232.

Chevychelov V. Yu. (2022) Tantalite solubility in granitoid melts and evaluation of the Ta and Nb diffusion coefficients. *Petrology* **30**(6), 652–670.

Green T. H. (1995) Significance of Nb/Ta as an indicator of geochemical processes in the crust–mantle system. *Chem. Geol.* **120**, 347–359.

Hoffman A. W. (1988) Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* **90**, 297–314.

Johannes W., Holtz F. (1996) Petrogenesis and experimental petrology of granitic rocks. Minerals and Rocks. № 22. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 335 p.

Linnen R. L., Cuney M. (2005) 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**, 45–67.

Linnen R. L., Keppler H. (1997) Columbite solutibility in granitic melts: consequences for the enrichment and fractionation of Nb and Ta in the Earth's crust. *Contrib. Mineral. Petrol.* **128**, 213–227.

McNeil A.G., Linnen R. L., Flemming R. L. (2020) Solubility of wodginite, titanowodginite, microlite, pyrochlore, columbite–(Mn) and tantalite–(Mn) in flux–rich haplogranitic melts between 700° and 850 °C and 200 MPa. *Lithos* **352–353**, 105239.

Melcher F., Graupner T., Gabler H.-E., Sitnikova M., Oberthur T., Gerdes A., Badanina E., Chudy T. (2017) Mineralogical and chemical evolution of tantalum–(niobium–tin) mineralisation in pegmatites and granites. Part II: Worldwide examples (excluding Africa) and an overview of global metallogenetic patterns. *Ore Geology Reviews* **89**, 946–987.

Van Lichtervelde M., Holtz F., Hanchar J. M. (2010) Solubility of manganotantalite, zircon and hafnon in highly fluxed peralkaline to peraluminous pegmatitic melts. *Contrib. Mineral. Petrol.* **160**, 17–32.

DISSOLUTION OF Ta–Nb AND Nb MINERALS IN GRANITOID MELTS

© 2024 V. Yu. Chevychelov[a], *, A. A. Viryus[a]

[a] D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of Russian Academy of Sciences (IEM RAS), Academician Osipyan str., 4, Chernogolovka, Moscow district, 142432 Russian Federation
**e-mail: chev@iem.ac.ru*

The effective solubilities (maximum contents) of Ta and Nb in acidic magmatic lithium-fluoride melts of varying alkalinity and alumina content were experimentally determined at the dissolution of Ta–Nb and Nb minerals: pyrochlore, microlite, ilmenorutile and ferrotapiolyte at T = 650–850 °C and P = 100 and 400 MPa, and also the partitioning of Ta and Nb in mineral–melt systems was studied. When pyrochlore is dissolved in granitoid melts at P = 100 MPa and T = 650–850 °C, the highest effective solubilities of Nb (0.7–1.8 wt. %) are obtained in alkaline melt; they decrease significantly (up to 0.03–0.5 wt. %) in subaluminous and peraluminous melts. Increasing the temperature increases the solubility (content) of Nb in the melt. When dissolving microlite, similar dependences of Ta solubility were obtained. In peraluminous granitoid melt microlite remains stable, while pyrochlore becomes unstable. It has been established that in alkaline and subaluminous melts, a decrease in pressure from 400 to 100 MPa does not have a significant effect on the dissolution of microlite and pyrochlore, while in the peraluminous melt the Ta and Nb contents noticeably decrease. The dependences of the solubility of Nb and partitioning of Nb between granitoid melts and ilmenorutile on the alkalinity–alumina content of the melt are similar to those for the dissolution of columbite and tantalite. The dependences obtained by dissolving ferrotapiolyte, pyrochlore and microlite differ from them.

Keywords: experiment, dissolution, partitioning, granitoid melts, pyrochlore, microlite, ilmenorutile, ferrotapiolite