

полей кристаллизации фаз основной массы щелочных пород и вкрапленников, перекристаллизация флогопита, по-видимому, связана с поздне- или постмагматической стадией формирования Дункельдыкского комплекса.

Таким образом, зафиксированное изменение ранних вкрапленников флогопита и апатита отражает интенсивное накопление летучих и флюидомобильных компонентов (Ba, Sr) на поздних стадиях развития магматической системы. Можно предположить, что развитые в пределах комплекса Ba, флюоритовое и редкометальное оруденения генетически связаны с пролонгированной эволюцией первичных (мантийных) магм, вплоть до формирования расплав-растворов и гидротермальных сред.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ и проекта Ведущих школ

Литература

1. Chakhmouradian A.R., Reguir E.P., Mitchell R.H. 2002. Can. Miner. V. 40. 121-136.
2. Watson E. B., Green T. H. 1981. Earth Planet. Sci. Lett. V. 56. 405-421.
3. Klemme S., Dalpe C. 2003. Am. Mineral. V. 88. 639– 646.
4. Ayers J. C., Watson E. B. 1993. Chem. Geol. V. 110, 299-314.
5. Соловова И.П., Гирнис А.В., Рябчиков И.Д. 1996.Петрология. Т. 4. № 4. 339-363.
6. Соловова И.П., Гирнис А.В., Гужова А.В., Наумов В.Б. 1992. Геохимия. № 1. с. 68-77.
7. Righter K., Carmichael I.S. 1996.Contrib. Mineral. Petrol. V. 123. P. 1–21.
8. Wunder B., Melzer S. 2002. Eur. J. Mineral. V.14. 1129–1138.
9. Beard A.D., Downes H., Hegner E., Sablukov S.M. 2000. Lithos. V. 51. 47–73
10. Годовиков А.А. Введение в минералогию. 1973. Изд. "Наука", Сиб. отд., 254 с.

ЯВЛЕНИЯ ФЛЮИДНО-МАГМАТИЧЕСКОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСПЛАВАХ, СОДЕРЖАЩИХ РУДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Сук Н.И.

*Институт экспериментальной минералогии РАН, г.Черноголовка Московской обл.
sukni@iem.ac.ru*

Расслоенные интрузивные комплексы являются продуктами сложной эволюции гетерогенных флюидно-магматических систем, представленных как алюмосиликатным расплавом, так и флюидной фазой, которая может трансформироваться в высококонцентрированную солевую жидкость. В предшествующих работах на примере гранитных систем было показано, что роль гидротермальных растворов в формировании рудных месторождений недостаточно эффективна [7, 13], в то время как важную рудогенерирующую роль приобретают плотные солевые фазы, которые возникают при эволюции флюидных систем, отделяясь в результате развития в них жидкостной неоднородности.

Наиболее полно свойства водно-силикатно-солевых смесей описываются фазовыми диаграммами. В настоящее время выделяют так называемые системы I-го и II-го типов [10, 6]. Эти типы систем разделяются по относительному положению критических кривых и кривых трехфазных равновесий. Для первого типа систем характерно отсутствие пересечения критической кривой кривой трехфазного равновесия. Обычно такие соли имеют положительный температурный коэффициент растворимости. Для второго типа систем характерно пересечение указанных двух кривых в точках, называемых верхней (Q) и нижней (P) критическими точками. Особенности фазовых отношений для водных растворов солей II-го типа (NaF, LiF, Na₂Si₂O₅, Na₂CO₃, Na₂SO₄ и др.) позволяют считать их оптимальной средой для процессов концентрирования, транспортировки и отложения рудных компонентов при

смене ТРХ-параметров минералогенеза. Именно такие солевые системы характерны для расслоенных щелочных интрузивов.

Флюидные компоненты характеризуются различным поведением в процессах магматического расслаивания силикатно-солевых систем. Поведение хлора (водные растворы солей которого относятся к системам I-го типа) больше характеризует миграцию из расплавов рудогенных металлов, определяя развитие рудных месторождений, удаленных от порождающих их магматических очагов. Фосфор и фтор (относящиеся к солям II-го типа) более тесно связаны с алюмосиликатным расслаиванием щелочных интрузивов, концентрируясь в их горизонтах, бедных кремнеземом. Их поведение раскрывает специфику рудоносности самих расслоенных интрузивов.

Силикатно-хлоридная несмесимость изучалась нами на примере алюмосиликатных расплавных систем с добавками рудных компонентов в виде Na_2WO_4 , TiO_2 или ZrO_2 и хлорида натрия (NaCl) в установке высокого газового давления при $T=1250^\circ\text{C}$ и давлении 2 кбар в запаянных платиновых ампулах с последующей закалкой. Избирательность хлоридной экстракции прослежена нами на примере W (который практически полностью переходит в солевой расплав), Ti и Zr (которые практически не экстрагируются хлоридными расплавами) [9].

Рассмотрение расслоенных нефелин-сиенитовых интрузивов в отношении их рудоносности приводит к выводу, что бедные кремнеземом (уртитовые и др.) горизонты вообще являются в них наиболее продуктивными в отношении различных типов полезных ископаемых (например, в отношении апатита в Хибинском щелочном массиве и в отношении лопаритовых (титано-ниобиевых) руд в Ловозерском щелочном массиве).

Существуют такие флюидно-магматические системы, в которых высококонцентрированный солевой расплав, отделяясь от алюмосиликатного расплава, может непосредственно образовывать собственные несиликатные породы (например, карбонатиты или апатитовые руды).

На петрохимической диаграмме (рис. 1) показана общая система рудоносных горизонтов нефелин-сиенитовых интрузивов. Они выражены трендами, связывающими уртиты и родственные им бедные кремнеземом породы с минералами, представляющими различные типы оруденения: сфеном, апатитом и лопаритом [8]. Диаграмма наглядно отражает различие выделенных типов оруденения, перечисленных в последовательности нарастания щелочности. Лопаритовое оруденение с этой точки зрения представляет собой самый щелочной тип и проявляется в приуроченности к лопаритовым горизонтам минералов щелочей (эгирина, амфибола и др.). В то же время апатит в них содержится в небольшом количестве, что обусловлено недостатком кальция и обогащенностью рудных слоев титаном, который связывает кальций в составе лопарита, так что фосфор остается в легко растворимых соединениях со щелочами и в дальнейшем мигрирует. В этом состоит геохимическая специфика горизонтов лопаритового оруденения в отличие от богатых кальцием горизонтов, благоприятных для отделения апатитовых расплавов. Общим же для тех и других является их связь с флюидным расщеплением нефелин-сиенитовых расплавов и формированием бедных кремнеземом расплавов: уртитовых, апатит-уртитовых и более щелочных, избирательно концентрирующих титан, ниобий, церий и другие элементы, формирующие в итоге горизонты лопаритового оруденения. Экспериментальное изучение силикатно-фосфатного расслаивания расплавов проводилось в установке высокого газового давления при $T=1250^\circ\text{C}$ и давлении 2 кбар в запаянных платиновых ампулах диаметром 3 мм, куда помещалась навеска и заливалась вода. Продолжительность опытов составляла 6 ч с последующей закалкой. В качестве исходного материала использовались смеси природных минералов (альбита, апатита, диопсида и калишпата) и реактив NaPO_3 . Полученные образцы анализировались на микрозонде. В исследуемой системе установлена широкая область расслоения на две несмешивающиеся жидкие фазы – силикатный и фосфатный расплавы, образующие как капли одного расплава в другом, так и слои с четкой фазовой границей

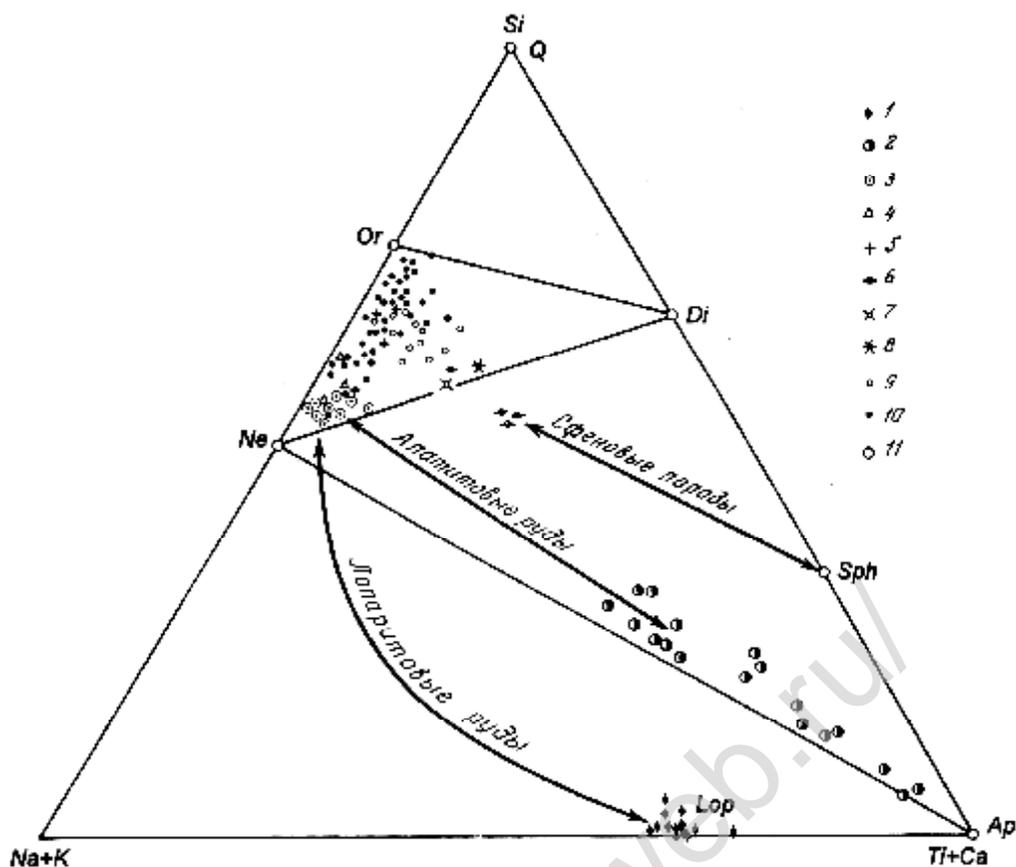


Рис. 1. Петрохимическая диаграмма (ат.%) Ловозерского и Хибинского массивов и тренды составов [1, 2, 4] рудоносных горизонтов (сфеновых, апатитовых, лопаритовых), свойственных нефелин-сиенитовым интрузивам (стрелки). 1 – лопаритовые руды; 2 – апатитовые руды (данные по Хибинскому массиву [2]); 3 – уртиты; 4 – ювиты; 5 – люавриты; 6 – сфеновые ийолиты; 7 – ийолиты; 8 – ричсчорриты; 9 – эвдиалитовые люавриты; 10 – сиениты и нефелиновые сиениты, тавиты, эгириновые и содалитовые сиениты; 11 – нормативные минералы: Ap – апатит, Di – диопсид, Or – ортоклаз, Ne – нефелин, Lop – лопарит, Q – кварц, Sph – сфен.



Рис. 2. Жидкостное расслоение в силикатно-фосфатных системах при $T=1250^{\circ}\text{C}$ и $P=2$ кбар в присутствии водного флюида (светлое – силикатный расплав, темное – фосфатный расплав).

между ними (рис. 2). Полученные результаты моделируют процессы обособления апатит-уртитового горизонта в нефелин-сиенитовом Хибинском массиве, определившие его рудогенерирующую специализацию. При этом экспериментальные исследования показали

преимущественное обогащение фосфатного расплава титаном и редкими землями (La, Ce) [12].

Экспериментально исследовались алюмосиликатные щелочные магматические системы, содержащие Ti, REE (La, Ce, Y), Sr и Nb. Чтобы выявить эффект флюидного воздействия, проводились параллельные эксперименты при $T=1200^{\circ}\text{C}$, $P=2$ кбар без участия летучих компонентов и под давлением водного флюида (количество которого по отношению к навеске составляло 10 мас.%). Исходная шихта готовилась из природных минералов

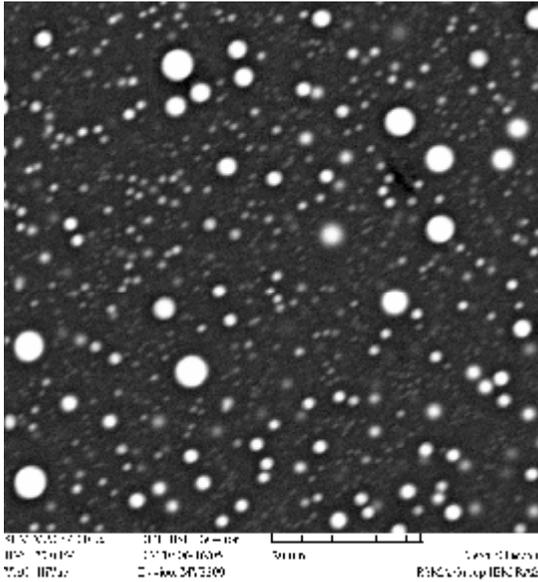


Рис. 3. Капельное расслоение в алюмосиликатной системе, содержащей Ti, REE (La, Ce, Y), Sr и Nb, под давлением водного флюида при $T=1200^{\circ}\text{C}$, $P=2$ кбар. Фотография сделана в отраженных электронах.

(или гелей) альбита и нефелина. Рудные элементы вводились в систему путем добавления окислов TiO_2 , La_2O_3 , CeO_2 , Y_2O_3 и Nb_2O_5 , иногда добавлялись CaO и SrCO_3 . Полученные образцы анализировались на микрозонде. В сухих системах, содержащих Ti, REE (La, Ce, Y), Sr и Nb, наблюдалось образование кристаллов лопарита в силикатной матрице. В этих же системах под давлением водного флюида было получено расслоение расплава на две жидкости: алюмосиликатную, образующую матрицу, и богатую Ti, REE (La, Ce, Y), Sr и Nb, образующую капли (рис. 3).

Возможность существования двух жидких фаз в простых силикатных системах CaO-SiO_2 , MgO-SiO_2 и FeO-SiO_2 впервые была экспериментально показана Грейгом [14], а затем в более сложных системах Реддером [11] и Григорьевым Д.П. и Искюль Е.В. [5]. Исследованные в настоящей работе в присутствии водного флюида алюмосиликатные щелочные системы, содержащие рудные металлы, также относятся к подобным системам, в которых расслаивание, по-видимому, обусловлено несмесимостью фаз, возникающих при разделении катионов-сеткообразователей и катионов-модификаторов [3] в структуре расплава (кремния и алюминия – с одной стороны и титана и ниобия – с другой). Содержание в системе оксидов Na, Ca, Sr, REE оказывает положительное влияние на возникновение несмесимости. Водный флюид в этих системах, по-видимому, также способствует разделению расплава на несмешивающиеся фазы, понижая температуру ликвидуса и повышая деполимеризацию расплава. Полученные данные могут иметь большое значение для понимания генезиса редкоземельно-ниобиевых (лопаритовых) месторождений.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 07-05-00217, 06-05-64904 и гранта «Ведущие научные школы» НШ-2849.2006.5

Литература

1. Власов К.А., Кузьменко М.В., Еськова Е.М. Ловозерский щелочной массив. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 623 с.
2. Галахов А.В. Петрология Хибинского щелочного массива. Л. 1975. 256 с.
3. Галахов Ф.Я., Варшал Б.Г. О причинах ликвации в простых силикатных системах. В кн.: «Ликвационные явления в стеклах». Сб. Л. 1969.
4. Герасимовский В.И., Волков В.П., Когарко Л.Н., Поляков А.И., Сапрыкина Т.В., Балашов Ю.А. Геохимия Ловозерского щелочного массива. М.: Наука, 1966. 396 с.
5. Григорьев Д.П., Искюль Е.В. Дифференциация некоторых силикатных расплавов как результат образования двух несмешивающихся жидкостей // Изв. АН СССР, сер.геол. 1937. № 1, с. 77-107.
6. Кортаев М.Ю., Кравчук К.Г. Гетерофазность гидротермальных растворов в условиях эндогенного минералообразования. Препринт, Черноголовка, 1985. 63 с.
7. Маракушев А.А., Граменицкий Е.Н., Кортаев М.Ю. Петрологическая модель эндогенного рудообразования // Геология рудных месторождений. 1983. № 1, с. 3-20.
8. Маракушев А.А., Сук Н.И. Экспериментальное моделирование рудоносности нефелин-сиенитовых интрузивов // ДАН. 1996, т.347, № 1, с.90-94.
9. Маракушев А.А., Сук Н.И., Новиков М.П. Хлоридная экстракция рудогенных металлов и проблема их миграции из магматических очагов // Докл. АН. 1997. Т.352, N 1. С.83-86.

10. Равич М.И. Водно-солевые системы при повышенных температурах и давлениях. М.: Наука, 1974. 151 с.
11. Реддер Е. Эволюция изверженных пород. Развитие идей за 50 лет. М.: Мир. 1983.
12. Сук Н.И. Жидкостная несмесимость в фосфорсодержащих расплавах в связи с генезисом апатитовых месторождений (экспериментальные исследования) // Петрология, 1993, т. 1, N 3, с. 282-291.
13. Чевычелов В.Ю. Распределение полиметаллов между гранитоидным расплавом, флюидно-солевой и флюидной фазами // Докл. РАН. 1992. Т. 325. № 2. С. 378-381.
14. Greig I.W. Immiscibility in silicate melts // Am.J.Sci. 1927. v.13. p.1-44.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЛОПАРИТОВ В ЩЕЛОЧНЫХ ФЛЮИДНЫХ СИСТЕМАХ

Сук Н.И., Котельников А.Р.

*Институт экспериментальной минералогии РАН, г. Черноголовка Московской обл.
sukni@iem.ac.ru; kotelnik@iem.ac.ru*

Экспериментальные исследования фазовых равновесий в системе лопарит – нефелин [1, 2], а также в системе луювритовый расплав – лопарит [3] показали широкие поля кристаллизации лопарита в агпаитовом расплаве. Однако исследования проводились без участия летучих компонентов, в то время как флюидный режим зачастую является важным фактором развития магматического процесса и связанного с ним рудогенеза, что неоднократно отмечалось разными авторами [4, 5]. Под давлением воды были проведены лишь единичные опыты при $T=850$ и 750°C и $P=1$ кбар [3].

Настоящие экспериментальные исследования были поставлены с целью их приближения к природным условиям развития магматизма и рудообразования, неразрывно связанных с флюидным воздействием на магматические системы. Поэтому кристаллизация лопарита экспериментально изучалась в сложных силикатно-солевых системах, содержащих карбонат, хлорид, фторид или сульфат натрия. Опыты проводились на гидротермальной установке высокого давления с внешним нагревом и холодным затвором при $T=400^{\circ}\text{C}$ и $T=450^{\circ}\text{C}$ и $P=1$ кбар в течение 30 сут., $T=840^{\circ}\text{C}$ и $P=1.5$ кбар в течение 5-7 сут. и на установке высокого газового давления при $T=1200^{\circ}\text{C}$ и $P=2$ кбар при разной длительности (6 час. и 1 сутки) с последующей закалкой. Навеска состояла из эвтектической гелевой смеси альбита и нефелина с добавлением оксидов Nb, La, Ce, Y, карбонатов Ca и Sr и избытка оксида титана, который в большей части опытов помещался на дно ампулы, а также с добавлением соответствующей соли (или комбинации солей). Опыты проводились в присутствии воды (10 или 20 мас.% от массы навески).

Во всех изученных системах наблюдалось образование лопарита. Во многих кристаллах обнаруживается зональность, которая проявляется, главным образом, в изменении содержаний Ti, Nb, La, Ce, Y, Ca, Sr (рис. 1, табл. 1). Наблюдается кольцевая зональность, как прямая (с увеличением содержания ниобия, стронция и в меньшей степени натрия и уменьшением содержания титана и редких земель от центра к краю кристалла), так и обратная, а также «пятнистая» зональность. Возникновение полученной зональности, вероятно, связано с кинетическими особенностями процесса кристаллизации, поскольку условия в ходе эксперимента оставались неизменными. Полученная зональность сопоставима с зональностью природных кристаллов лопарита Ловозерского щелочного массива (рис. 2).

По аналогии с экспериментальными результатами можно предположить, что составы и зональность природных кристаллов лопарита наряду с другими факторами также могли быть обусловлены влиянием флюида сложного состава на кристаллизацию лопарита из расплава.