

На правах рукописи

**ЧЕВЫЧЕЛОВ Виталий Юрьевич**

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ, ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ И  
РУДНЫХ КОМПОНЕНТОВ В МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ:  
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Специальность

25.00.04 – петрология, вулканология

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора геолого-минералогических наук

Москва – 2013 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки  
Институте экспериментальной минералогии РАН (ИЭМ РАН)

**Официальные оппоненты:** **Граменицкий Евгений Николаевич,**  
доктор геолого-минералогических наук, профессор  
геологического факультета Московского  
государственного университета имени М.В. Ломоносова

**Рыженко Борис Николаевич,**  
доктор химических наук, Институт геохимии и  
аналитической химии имени В.И. Вернадского –  
ГЕОХИ РАН, заведующий лабораторией

**Гирнис Андрей Владиславович,**  
доктор геолого-минералогических наук,  
Институт геологии рудных месторождений,  
петрографии, минералогии и геохимии –  
ИГЕМ РАН, заведующий лабораторией

**Ведущая организация:** Санкт-Петербургский государственный  
университет, геологический факультет,  
кафедра петрографии (г. Санкт-Петербург)

Защита состоится 18 января 2013 г. в 14:30 час. в ауд. 415 на заседании  
диссертационного совета Д.501.001.62 при Московском государственном  
университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские  
горы, МГУ, Геологический факультет

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале Отдела диссертаций  
Фундаментальной библиотеки Московского государственного университета имени  
М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., 27).

Автореферат разослан 12 декабря 2012 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д.501.001.62  
доктор геолого-минералогических наук

Зиновьева Н.Г.

В диссертации рассматриваются разнообразные процессы флюидно-магматического взаимодействия, имеющие важнейшее значение для геологии. С подобными процессами генетически связано образование эндогенных редкометальных и других типов месторождений, которые образуются как путем дифференциации магматических расплавов, так и в результате сложных процессов взаимодействия флюидов с магматическими расплавами и дальнейшей эволюции этих флюидов. С другой стороны с дегазацией магмы в результате флюидно-магматического взаимодействия связаны извержения вулканов, выделение огромных масс летучих компонентов в атмосферу Земли и т.п.

### ***Актуальность темы исследования***

Получение количественных данных о распределении компонентов в процессах флюидно-магматического взаимодействия является одной из важнейших задач современной физико-химической петрологии и геохимии. Актуальность данной работы определяется также недостаточностью экспериментальных данных о физико-химических условиях генезиса и эволюции магматических комплексов и об условиях образования рудоносных флюидов, которые необходимы для разработки количественных критериев прогноза рудоносности гранитоидов.

В применении к проблеме генезиса редкометальных месторождений принципиальное значение имеет влияние летучих на растворимость редких металлов в расплавах и возможность их последующего транспорта гидротермальными флюидами на стадии ретроградного кипения магмы, кристаллизации магмы и на постмагматическом этапе, имея в виду роль магмы как генератора гидротермальных флюидов. Поэтому экспериментальное исследование распределения летучих и рудных компонентов в процессах флюидно-магматического взаимодействия приобретает первостепенное значение.

### ***Цель и задачи работы***

Цель работы заключалась в установлении закономерностей эффективной растворимости и распределения целого ряда наиболее распространенных летучих, породообразующих и рудных элементов во флюидно-магматических (гранитоидных) системах в широком диапазоне  $P$ - $T$ - $X$  параметров.

Реализация цели потребовала решения следующих задач:

1. Определение растворимости водных хлоридных и фторидных флюидов (в том числе их совместной растворимости), а также растворимости хлоридов металлов в магматических расплавах различного состава.
2. Установление закономерностей распределения породообразующих компонентов в процессах флюидно-магматического взаимодействия в гранитоидных системах.
3. Анализ влияния  $P$ - $T$ - $X$  параметров на содержания Ta и Nb в магматических расплавах и на распределение Ta и Nb между водным фторидным флюидом и гранитными расплавами.
4. Оценка особенностей фракционирования редких металлов (на примере W и Mo) во флюидно-магматических гранитоидных системах.
5. Получение количественных данных о поведении полиметаллов (на примере Pb и Zn) во флюидно-магматических системах в широком диапазоне  $P$ - $T$ - $X$  параметров.

### ***Научная новизна***

- 1) Установлено сильное влияние состава магматического расплава на растворимость в нем хлора: при одинаковых  $P$ - $T$  условиях содержание Cl в расплаве модельного безжелезистого Са-базальта на порядок превышает его содержания в расплавах ортоклазового и альбитового состава.
- 2) Впервые проанализированы количественные экспериментальные данные по совместной эффективной растворимости Cl и F в кислых, щелочных и основных магматических расплавах.
- 3) Экспериментально установлено, что в результате взаимодействия двухфазного водного Na-K-Са-хлоридного флюида переменного состава с гранодиоритовым расплавом при  $P=100$  МПа и  $T=1000^{\circ}\text{C}$  солевая фаза обогащается  $\text{CaCl}_2$ , а в водно-паровой фазе преобладает NaCl, при этом с увеличением валовой солености флюида Na и K замещают Ca в силикатном расплаве, вытесняя последний во флюид.

4) Представлены новые количественные данные по концентрациям насыщения танталом и ниобием гранитоидных расплавов различного состава, полученные в экспериментах по растворимости колумбита. Впервые рассчитаны коэффициенты диффузии Ta и Nb в магматических расплавах, и также впервые получены количественные экспериментальные данные по распределению Ta, Nb, Mn и F между водным фторидным флюидом и гранитными расплавами различного состава.

5) Впервые получены количественные данные о фракционировании (различиях в распределении) W и Mo в системах с фторидным флюидом в гипабиссальных ( $P \sim 100$  МПа) условиях.

6) Впервые количественно оценено фракционирование Pb и Zn (1) в условиях флюидно-магматического взаимодействия при двухфазном флюиде состава  $H_2O-NaCl-CO_2$  и (2) в процессе глубокой ( $P \sim 500$  МПа) кристаллизации гранитного расплава.

#### **Практическое значение**

Экспериментально установленные закономерности распределения компонентов в процессах флюидно-магматического взаимодействия в широком диапазоне  $P$ - $T$ - $X$  параметров позволяют определять физико-химические условия образования и эволюции магматических комплексов и отдельных типов рудных месторождений, а также могут быть использованы для разработки поисковых и прогнозных критериев рудных залежей исследуемых металлов.

Полученные количественные значения коэффициентов распределения большого числа элементов являются фундаментальными константами, позволяющими проводить численное моделирование процессов флюидно-магматической дифференциации и формирования, связанных с этим, высокотемпературных магматогенных рудоносных флюидов и различных рудообразующих систем.

Экспериментальные данные по распределению Pb и Zn между солевой, водно-паровой фазами двухфазного флюида и гранитным расплавом используются в учебном процессе на геологическом факультете МГУ (курс "Экспериментальная и техническая петрология", Граменицкий и др., 2000, стр. 42, рис. 19).

Экспериментальные результаты по совместному распределению Cl и F дают количественную основу для понимания процессов дегазации в эволюционирующих щелочных и базальтовых магмах. Сделан вывод о том, что фонолитовые магмы вулкана Везувий перед извержениями за последние 2000 лет в малоглубинных магматических резервуарах сосуществовали с обогащенными Cl и F флюидными фазами. А в современных субщелочных базальтовых магмах вулкана Этна до извержения содержание хлора было существенно выше содержания фтора. Эти результаты важны для оценки масштабов выноса Cl и F в земную атмосферу в процессе вулканической деятельности и ее воздействия на изменения климата.

На основе экспериментальных и геохимических данных оценены физико-химические условия на магматическом этапе образования танталовых месторождений в Восточном Забайкалье.

#### **Основные защищаемые положения**

(1) Эффективная растворимость хлора в магматических расплавах наиболее значительно зависит от состава расплава и в меньшей степени от давления (10-300 МПа) и температуры (800-1000°C). Содержание Cl в расплаве возрастает более чем на порядок от  $\sim 0.2-0.3$  до  $\sim 3-5$  мас.% с ростом содержания Ca при переходе от полимеризованных гранитоидных к деполимеризованным базальтовым расплавам; барическая зависимость растворимости имеет максимум при  $P \sim 100-200$  МПа.

(2) Добавление F в систему фонолитовый расплав – хлоридный флюид способствует увеличению эффективной растворимости Cl в расплаве (от  $\sim 0.5$  до  $\sim 0.7$  мас.% при  $T \sim 850^\circ C$ ,  $P=200$  МПа,  $f_{O_2}=NNO$ ). Распределение Cl и F между биотитом, кристаллизующимся из расплава, и самим фонолитовым расплавом сильно различается: коэффициент распределения Cl ( $^{mica/melt}D_{Cl}$ ) меньше 1 и плавно возрастает (от 0.17 до 0.33) с ростом Cl в системе, а коэффициент распределения F больше 1 и резко уменьшается (от 3.0 до 1.0) с ростом F. Установлена тенденция увеличения эффективной растворимости Cl в расплаве и уменьшения растворимости F при переходе от кислых и щелочных к основным расплавам.

(3) Показан сильный эффект гидролиза для системы глиноземистый гранитный расплав – ~0.5-1н хлоридный флюид: в гипабиссальных магматических условиях ( $P=100$  МПа,  $T=750^{\circ}\text{C}$ ) флюид является кислым (рН после опыта ~1-1.5) и характеризуется высокой растворяющей способностью. В результате взаимодействия двухфазного водно-хлоридного ( $\text{NaCl-KCl-CaCl}_2$ ) флюида переменной концентрации с гранитоидным расплавом солевая фаза обогащается Са, а в водно-паровой фазе преобладает Na.

(4) Эффективные растворимости Ta и Nb при растворении колумбита в гранитном расплаве значительно зависят от состава расплава, изменяясь от ~2-5 до ~0.1 мас.%, и в меньшей степени - от  $T$  и  $P$ . Распределение Ta и Nb между фторсодержащим флюидом и гранитным расплавом резко смещено в пользу расплава ( $D_{\text{Nb,Ta}}^{\text{fluid/melt}}=0.001-0.022$ ). W и Mo, благодаря довольно большим коэффициентам распределения (~0.3-0.9 при  $P=100$  МПа и ~1.5-3 при 500 МПа), могут в заметных количествах выноситься флюидом из расплава, образуя руды гидротермально-метасоматическим путем, а Ta и Nb практически не покидают гранитный расплав, накапливаясь в нем.

(5) Наилучшему извлечению Pb и Zn из гранитного расплава благоприятствуют относительно невысокие давление (~100 МПа), температура (~750°C) и кислый ~1н хлоридный состав флюида. При двухфазном  $\text{H}_2\text{O-NaCl}$  флюиде происходит значительное (в ~5-7 раз) накопление Pb и Zn в солевой флюидной фазе относительно паровой, а добавление во флюид  $\text{CO}_2$  усиливает этот эффект: причем для Pb существенно больше, чем для Zn. В процессе кристаллизации гранитного расплава в абиссальных условиях ( $P\sim 500$  МПа) полиметаллы не переходят в отделяющийся флюид: Pb концентрируется в  $Pl$  и  $Kfs$ , а Zn остается в расплаве; но с уменьшением давления (до ~250 МПа) флюид заметно обогащается металлами.

#### **Фактический материал**

Работа основана на экспериментальных исследованиях, которые проводились автором в течение почти 30 лет (1982-2011г.г.) в Институте экспериментальной минералогии. Было проведено более 1000 индивидуальных экспериментов во флюидно-магматических (преимущественно гранитоидных) системах при давлении от ~10 до ~500 МПа и температуре от 550 до 1250°C. Работы по изучению совместного распределения Cl и F между водными кислыми флюидами и магматическими расплавами частично были проведены в Институте минералогии Университета Ганновер, в Германии, в рамках совместных исследований. Обработка экспериментальных данных проводилась методами оптической микроскопии, химического, спектрофотометрического, атомно-абсорбционного, ICP-MS, ICP-AES, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального и других методов анализа. Локальный рентгеноспектральный метод был основным: с его помощью выполнено более 10000 анализов.

В процессе работы использовались «полевые» материалы, собранные автором на грейзеновом W-Mo месторождении Акчатау в Центральном Казахстане, на Орловском и Этыкинском танталовых месторождениях в Восточном Забайкалье и других редкометальных месторождениях, связанных с гранитами. Образцы типичных пород и руд были использованы при проведении экспериментов. Геологические данные и результаты геохимических и изотопных исследований были привлечены для обобщения и интерпретации полученных экспериментальных данных.

#### **Структура работы**

Работа состоит из 6 глав, введения и заключения; общим объемом 500 страниц, включая текст, 110 иллюстраций, 70 таблиц и список литературы, содержащий 510 наименований. Литературные обзоры предшествующих экспериментальных исследований, а также использованные экспериментальные и аналитические методы даны в начале каждой главы (раздела) диссертации.

#### **Апробация работы**

Результаты исследования изложены в 102 публикациях, в том числе в 16 статьях в рецензируемых научных журналах из списка ВАК.

Основные результаты, изложенные в диссертации, обсуждались на научных совещаниях различного уровня: на XI Симпозиуме Международной ассоциации по генезису рудных месторождений (IAGOD) (Пекин, 1994); VIII Европейском Геологическом Конгрессе (EUG) (Страсбург, 1995); VIII Международном симпозиуме «Взаимодействие вода-порода» (WRI) (Владивосток, 1995); III Совещании Общества прикладной геологии (SGA) (Прага, 1995); VI и X

Гольдшмидтских геохимических конференциях (Гейдельберг, 1996; Оксфорд, 2000); VI, IX, X и XII Международных симпозиумах-конференциях по Экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (EMPG) (Байройт, 1996; Цюрих, 2002; Франкфурт-на-Майне, 2004; Инсбрук, 2008); XII, XIII, XIV, XV, XVI Совещаниях по экспериментальной минералогии (Миасс, 1991; Черноголовка, 1995, 2001; Сыктывкар, 2005; Черноголовка, 2010); Ежегодных семинарах по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (Хитариадах в ГЕОХИ, Москва) (1988, 1996, 1997, 1998, 2000, 2002, 2003; 2004; 2006, 2007, 2008); II Рабочем совещании «Магма и магматические флюиды» (Черноголовка, 1985); II Всесоюзном совещании «Генетические модели эндогенных рудных формаций» (Новосибирск, 1985); III сессии Сев.-Кавказского отд. ВМО АН СССР (Цей, 1986); Всесоюзном симпозиуме «Геохимия в локальном металлогеническом анализе» (Новосибирск, 1986); Школе-семинаре Амурского отд. ВМО АН СССР (Благовещенск, 1987); Симпозиумах «Термодинамика в геологии» (Миасс, 1988; Новосибирск, 1992); XI-th. AJRAPT Международной конференции (Москва, 1989); II Советско-Индийском симпозиуме «Экспериментальная минералогия» (Чимкент, 1989); Международной конференции «Глубинное строение литосферы и нетрадиционное использование недр Земли» (Киев, 1996); Международной Елисейской конференции «Проблемы генезиса магматических и метаморфических пород» (Санкт-Петербург, 1998); IX Научных чтениях памяти проф. И.Ф. Трусовой (Москва, МГГА, 1999); Международном симпозиуме, посв. 100-летию акад. Д.С. Коржинского (Москва, ИГЕМ, 1999); II Всероссийском петрографическом совещании (Сыктывкар, 2000); Совещании «Минералогия Урала» (Миасс, 2003); VII, XI, XII Международных конференциях «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле» (Москва-Борок, 2006, 2010, 2011); Ежегодных Международных совещаниях-семинарах «Геохимия магматических пород. Щелочной магматизм Земли» (Апатиты, 2003; Донецк, 2007; Коктебель, 2010); I Международной конференции «Граниты и эволюция Земли: геодинамическая позиция, петрогенезис и рудоносность гранитоидных батолитов» (Улан-Удэ, 2008); XXI Международной научной конференции, посв. 100-летию акад. В.И. Смирнова (Москва, МГУ, 2010) и других.

### **Благодарности**

В первую очередь хочется с благодарностью вспомнить своего учителя профессора д.г.-м.н.

**Г.П. Зарайского** которому автор искренне признателен за ценные научные консультации, помощь в исследованиях и всестороннюю поддержку. Автор благодарен профессору д.г.-м.н. М.Б. Эпельбауму, под руководством которого начиналась работа над диссертацией, и чл.-корр. РАН д.г.-м.н. Ю.Б. Шаповалову за постоянную поддержку и интерес к работе.

Автор выражает признательность и благодарность коллегам, с которыми осуществлялись совместные исследования на разных этапах работы: к.г.-м.н. Г.П. Бородулину, к.т.н. А.А. Вирюс, Т.К. Чевычеловой, Г.А. Каширцевой, д.ф.-м.н. А.Г. Симакину, к.г.-м.н. Т.П. Саловой, к.г.-м.н. Н.И. Сук, к.г.-м.н. Р.Е. Бочарникову, Н.В. Васильеву, к.г.-м.н. О.В. Удоратиной, д.г.-м.н. А.М. Аксюку, д.х.н. В.Н. Балашову, к.ф.-м.н. Г.В. Бондаренко, к.г.-м.н. С.Е. Борисовскому, Д.А. Боркову, к.г.-м.н. И.А. Брызгалову, Д.А. Варламову, к.г.-м.н. А.А. Графчикову, к.г.-м.н. В.Н. Девятовой, к.г.-м.н. А.М. Ковальскому, А.А. Коньшеву, к.х.н. В.С. Коржинской, д.г.-м.н. Ю.А. Костицину, д.г.-м.н. З.А. Котельниковой, к.х.н. Н.П. Котовой, А.Н. Некрасову, к.х.н. А.Ф. Редькину, к.г.-м.н. А.В. Федькину, д.г.-м.н. В.В. Шатову, а также Р. Зельтманну (R. Zeltmann) и Ф. Хольтцу (F Holtz).

За обсуждение различных аспектов работы автор благодарит д.г.-м.н. А.Р. Котельникова, академика РАН д.г.-м.н. А.А. Маракушева, д.г.-м.н. О.Г. Сафонова, д.г.-м.н. Л.Я. Арановича, д.г.-м.н. Н.И. Безмена, д.г.-м.н. Н.С. Горбачева, к.г.-м.н. **М.А. Коржинского**, к.г.-м.н. А.Д. Кузнецова, д.г.-м.н. Э.С. Персикова, к.ф.-м.н. И.М. Романенко, к.х.н. **В.И. Тихомирову**, к.г.-м.н. С.И. Ткаченко, к.х.н. А.С. Чехмира, д.г.-м.н. К.И. Шмуловича.

Особенно благодарен автор М.В. Фокееву за техническое обеспечение проведения экспериментов на «газовой бомбе», а также Г.М. Ахмеджановой, к.г.-м.н. П.Г. Бухтиярову, к.т.н. К.В. Вану, В.С. Воронову, Л.Т. Дмитренко, Т.Н. Докиной, Н.Н. Жданову, **М.А. Иванову**, к.х.н. В.К. Карандашеву, К.К. Короткову, к.т.н. Г.Н. Нечелюстову, Н.А. Полуэктовой, Т.В. Прасол, Ф.М. Стояновской, Д.М. Султанову, Т.В. Ушаковской, Е.В. Фокееву, Г.Н. Чернышевой и

В.П. Щербакову за техническую помощь в подготовке, в проведении экспериментов и при анализе полученных продуктов.

В разные годы работа поддерживалась инициативными грантами РФФИ (93-05-09822, 96-05-64709, РФФИ-DFG 96-05-00020G, 99-05-65439, 99-05-64106, 02-05-64414, 02-05-64413, 05-05-64754, 08-05-00865, 11-05-00991), Программой «Ведущие научные школы России» (рук. Г.П. Зарайский 96-15-98333, 00-15-98504, НШ-1644.2003.5, НШ-7650.2006.5, НШ-3763.2008.5), грантами Сороса ISF (MUR000, MUR300), INTAS (97-0721) и DAAD (2004г., ref-325).

### **Экспериментальные методы**

В диссертации рассмотрены результаты экспериментальных исследований распределения компонентов во флюидно-магматических системах, представляющих интерес для геологии. Исследовалось распределение летучих (Cl, F, H<sub>2</sub>O), породообразующих (Na, K, Ca, Fe, Mn, Al, Si) и рудных (Ta, Nb, W, Mo, Sn, Pb, Zn, Cu) элементов между водным хлоридным (фторидным) флюидом и магматическим расплавом в широком диапазоне *P-T* параметров. Состав флюида изменялся от чисто водного до солевого раствора-расплава при этом его рН варьировал от ~1 до ~10, хотя большая часть экспериментов проведена с ~1*n* слабоконцентрированными хлоридными (фторидными) подкисленными (рН ~1-2) флюидами. Преимущественно использованы расплавы гранитоидного и щелочного составов, несколько реже - базальтовые и андезитовые составы.

Полученные экспериментальные результаты представлены в виде коэффициентов распределения отдельных компонентов между сосуществующими флюидом и расплавом ( $D_M^{\text{fluid/melt}}$ ), которые равны весовому отношению концентраций компонентов в этих фазах,  $C_M^{\text{fluid}}/C_M^{\text{melt}}$  (Beattie et al., 1993). Эта величина в общем случае является функцией температуры, давления и состава фаз. В отдельных сериях экспериментов, проведенных при относительно низком давлении  $P=100$  МПа с ~1*n* водно-хлоридными или водно-фторидными флюидами можно предполагать гетерогенизацию флюида с образованием двух фаз: водно-паровой и существенно солевой (данные по краевым системам H<sub>2</sub>O-NaCl(KCl), H<sub>2</sub>O-NaF и т.д., Vodnar et al., 1985; Chou, 1987; Котельникова, Котельников, 2002; 2008; 2010; 2011 и др.). Определить это достоверно невозможно, так как такие сложные водно-солевые системы при высоких *P-T* параметрах не исследованы. В случае двухфазного флюида полученные коэффициенты распределения будут относиться к смеси флюидных фаз, то есть являться «кажущимися».

Одной из основных задач нашего исследования было экспериментальное определение физико-химических условий, способствующих увеличению содержания в расплаве исследуемого компонента (достижение максимально возможного его содержания, концентрации насыщения в данных условиях). При этом для обозначения этого содержания использован нестандартный термин «эффективная растворимость компонента», так как такой компонент обычно вводился в систему в виде содержащего его соединения, которое растворялось в силикатном расплаве, поэтому говорить о химической растворимости отдельного компонента в этих условиях некорректно.

При изучении распределения или эффективной растворимости компонентов использовали стекла, предварительно наплавленные из природных магматических пород или модельных гелевых смесей. Исходные алюмосиликатные стекла готовились в два этапа: (1) путем плавления (при необходимости двукратного) гелевых смесей или природных гранитов при атмосферном давлении и температуре до 1500°C и затем (2) плавлением «сухих» стёкол в присутствии чисто водного, или водно-хлоридного, или водно-фторидного флюида при *P-T* параметрах последующих экспериментов по распределению, чтобы насытить расплав флюидом. При необходимости на 2-м этапе в стекла вводили микродобавки рудных компонентов (обычно 0.05-0.5 мас.% оксидов). Весовое количество этих микродобавок было минимально достаточным для анализа продуктов опыта с помощью микронзондового метода. Как правило, использовали методику «двойных ампул» для поддержания постоянной фугитивности кислорода ( $f_{O_2}$ ) в системе: во внутреннюю ампулу помещали порошок стекла и водный раствор, а во внешнюю ампулу - буферную смесь Ni-NiO-H<sub>2</sub>O.

При изучении распределения породообразующих компонентов и полиметаллов между флюидом и гранитным расплавом использовали более 10-и водных растворов различной

концентрации (0.1н-1.5н), содержащих по отдельности NaCl, HCl, HF, NaOH, (HCl+NaCl), (NaOH+NaCl) и чистую H<sub>2</sub>O.

В экспериментах с водно-хлоридными флюидами переменного состава (от чисто водного до ~98 мас.% расплава солей) валовой состав раствора задавали путем добавления NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>×6H<sub>2</sub>O и SiO<sub>2</sub> к сложному водному раствору 0.05нHCl+2.4мас.%NaCl+2.2мас.%KCl+0.9мас.%CaCl<sub>2</sub>+0.49мас.%AlCl<sub>3</sub>×6H<sub>2</sub>O.

При снаряжении опытов по изучению распределения компонентов на дно ампулы заливался водный раствор, затем в центральной части ампулы подвешивался кусок флюидонасыщенного стекла с рудными компонентами, обернутый Au (Pt) фольгой (или подвешивалась зажатая ампула малого диаметра, набитая порошком такого стекла), и основная ампула заваривалась. Весовое соотношение раствор:стекло составляло от ~1:1 до ~4-6:1 в пользу раствора. В качестве исходных чаще других использовались ~1н ΣCl (F) подкисленные растворы. Значительная часть экспериментов проводилась методом «подхода к равновесию с двух сторон» - из расплава и из флюида; в них микродобавки рудных компонентов исходно вводились не только в алюмосиликатное стекло, но и в водный раствор.

В экспериментах по распределению Pb и Zn между паровой и солевой фазами двухфазного флюида и гранитным расплавом при H<sub>2</sub>O-NaCl и H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl составах флюида CO<sub>2</sub> вводили в виде щавелевой кислоты H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>×2H<sub>2</sub>O плюс перекись водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Равновесие гранитного расплава с солевой флюидной фазой и равновесие расплава с водно-паровой фазой изучали поочередно в разных опытах.

При изучении межфазовое распределение Pb и Zn в процессе кристаллизации гранитного расплава выяснилось, что при температуре выше солидуса кристаллизация расплава происходит крайне медленно, вследствие его высокой вязкости, особенно при низком давлении (~100-200 МПа). Поэтому эксперименты проводились в субсолидусной (но близосолидусной) области (по нашим оценкам для акчатауского гранита при P=250 МПа T<sub>сол.</sub> ~630-680°C, а при P=500 МПа T<sub>сол.</sub> ~600-650°C) и при давлении не ниже 250 МПа, где удалось получить достаточно высокую (выше ~50 об.%) степень раскристаллизации. Эксперименты проводили следующим образом. Предварительно наплавленный столбик (~1 г) гранитного стекла, обогащенного Pb, Zn и насыщенного при данном давлении ~1.1н хлоридным подкисленным флюидом, помещали в Pt ампулу. Кристаллизация проводилась путем медленного понижения температуры при двух давлениях (P ~270 и ~510 МПа): T=630→580°C, P=285→255 МПа и T=600→550°C, P=520→500 МПа в течение 7-14 сут. Для извлечения, выделившегося при кристаллизации флюида из межкристаллических пор, применялась изохорическая закалка (в отличие от обычно используемой изобарической). При этом с уменьшением температуры давление сбрасывалось с такой скоростью, чтобы поддерживался максимально допустимый свободный объем ампулы. После опыта основная часть раствора находилась в свободной от образца части ампулы и легко извлекалась под действием внутреннего давления при осторожном прокалывании стенки ампулы тонкой иглой.

При изучении растворимости хлоридов металлов в магматических расплавах в ампулу загружали тщательно перетертую и перемешанную смесь минералов, моделирующих состав расплава, (аморф. SiO<sub>2</sub>, Kfs, Ab, синт. стекло An<sub>80</sub>, Ne, Wo, синт. SrAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, синт. BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> и En) и хлоридов Na, K, Ca, а затем добавляли дистиллированную воду в соотношении H<sub>2</sub>O:твердые фазы ~0.06-0.11 : 1.

При исследовании совместной растворимости Cl- и F-содержащих кислых водных флюидов в различных магматических расплавах в ампулу заливали раствор HCl+HF различной концентрации и загружали порошок алюмосиликатного стекла (или отожженной при 850°C гелевой смеси) в соотношении ~0.09-0.18 : 1.

При снаряжении опытов по растворению колумбита в Li-F водонасыщенных гранитоидных расплавах на дно ампулы заливали 0.2н HF раствор и засыпали порошок стекла, как правило, содержащего ~2.5 мас.% LiF и по ~0.5 мас.% MnO и FeO, при этом внутри порошка стекла помещали кусок зерна колумбита (как бы делая «сэндвич»: стекло-колумбит-стекло). Соотношение



раствор:твердые фазы было ~0.02-0.04 :1. В процессе опыта порошок стекла плавился, и колумбит диффузионным путем растворялся в гранитном расплаве.

Наплавление исходных стекол при атмосферном давлении проводили в Pt ампулах или тиглях в высокотемпературных печах (с силитовыми или хромитлантановыми нагревателями). Эксперименты при высоком давлении проводились в Au (AuPd) или Pt ампулах на экзоклавных гидротермальных установках татловского типа ( $T$  до ~800-850°C,  $P$  до ~400-520 МПа) или на установках высокого газового давления с внутренним нагревом (УВГД-10000) ( $T$  до ~1300°C,  $P$  до ~600 МПа). Погрешности определения  $T$  и  $P$ , как правило, не превышали  $\pm 5^\circ\text{C}$  и  $\pm 1$  МПа. Скорости закалки опытов на обоих типах экспериментальных установок при высокой температуре составляли ~150-200°C/мин. В системах с расплавами, содержащими заметные количества CaO, температура проведения опытов была выше (950-1000°C при  $P=100$  МПа и 800-950°C при  $P=500$  МПа), что связано с более высокой температурой ликвидуса этих расплавов.

На гидротермальных установках фугитивность кислорода ( $f_{\text{O}_2}$ ) задавалась реакцией воды с твердым кислородным буфером Ni-NiO (NNO), который загружался в реактор в виде смеси порошков Ni и NiO, а при отсутствии буферной смеси  $f_{\text{O}_2}$  поддерживалась близкой к уровню NNO благодаря материалу реактора из сплава на основе никеля. На установках газового давления в большей части опытов  $\log f_{\text{O}_2}$  составлял ~NNO+3.5 (Berndt et al., 2005), а в экспериментах с базальтовым расплавом  $f_{\text{O}_2}$  специально поддерживалась на уровне NNO.

Длительность опытов была 2.5 - 10 суток (в отдельных опытах до 14-17 суток) в зависимости от  $P$ - $T$  параметров. На основании проведенных нами и литературных кинетических исследований такой длительности было вполне достаточно для достижения условий, близких к равновесным. Для оценки приближения к равновесию в одинаковых условиях ( $T=750^\circ\text{C}$ ,  $P=100$  МПа,  $0.1\text{H}\text{HCl}+1\text{H}\text{NaCl}$  исходный раствор, длительность - 5.5-7 сут) было изучено распределение Pb между флюидом и гранитным расплавом с использованием трех различных методик: экстракционной, реперной и комбинированной. Первая методика основана на экстракции компонентов из гранитного расплава во флюид. Рудные компоненты исходно вводились только в гранитный расплав. Такая система медленно приближается к равновесию, особенно в случае малоподвижных W и Mo. При реперной методике (Чехмир, 1988) в ампулу одновременно помещалось несколько кусочков гранитных стекол с разными содержаниями рудных компонентов (реперы), а также содержащий рудные компоненты раствор. После опыта определялось содержание металлов в краевой части гранитных стекол, а раствор, находившийся в избытке, не анализировался. Полноценными считались те опыты, в которых находились два кусочка стекла, в одном из которых содержание металла увеличивалось, а в другом – уменьшалось (подход к равновесию с двух сторон). Предполагая, что содержание металлов во флюиде существенно не изменяется, считали, что истинный коэффициент распределения  $^{fluid/melt}D$  находится в диапазоне между двумя коэффициентами распределения, рассчитанными для исходного флюида и исходных содержаний металла в этих двух реперных кусочках стекла. Третья комбинированная методика в части подготовки и проведения эксперимента является той же реперной методикой, но коэффициенты  $^{fluid/melt}D$  при этом рассчитывались, используя анализы флюида и реперных кусочков стекла после опыта, что позволило заметно повысить точность определения. В наших экспериментах коэффициенты, полученные с помощью комбинированной методики ( $^{fluid/melt}D_{\text{Pb}} \sim 7.6 \pm 1.2$ ), попадают в середину вилки, рассчитанной по реперной методике ( $10 > ^{fluid/melt}D_{\text{Pb}} > 5$ ), в то же время коэффициент распределения, полученный с помощью экстракционной методики оказался близким, но несколько выше ( $^{fluid/melt}D_{\text{Pb}} \geq 10.5$ ). Таким образом, сравнение результатов распределения Pb, из экспериментов по трем различным методикам, показывает сходство полученных величин, что может косвенно свидетельствовать об их правильности. В большинстве наших экспериментов использовали экстракционную и реже комбинированную методики. Кроме этого также применяли модифицированную комбинированную методику, при которой гранитоидные расплавы исходно содержали одинаковые количества рудных компонентов, а во флюиде исходные содержания этих компонентов были различными в разных опытах.

#### **Аналитические методы**

В экспериментах по изучению распределения компонентов из ампулы после опыта извлекали раствор (при достаточном его количестве) и готовили его к анализу следующими методами:

спектрофотометрическим (W, Mo, Si, Al), атомно-абсорбционным (Pb, Zn, Mo, Ca, Na, K), ICP-MS (Nb, Ta, Mn, W, Mo, Al), ICP-AES (Al, Si, K, Ca, Mn) и локальным рентгеноспектральным (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Cl, Pb, Zn, W, Mo; после предварительного сплавления сухого остатка раствора с LiBO<sub>2</sub> и GeO<sub>2</sub>(или SiO<sub>2</sub>) по методике Т.П. Саловой и др. (1983)). Как правило, одновременно использовали несколько методов анализа. Конкретные особенности методик подготовки и анализа описаны в отдельных разделах диссертации. Систематически проводили измерения pH растворов до и после опытов. В опытах с водно-хлоридными флюидами переменной концентрации (от чисто водного до расплава солей) содержание Cl в растворе определяли методом потенциометрии, используя Cl-селективный электрод. После опытов по изучению совместной эффективной растворимости Cl и F в магматических расплавах концентрации Cl, F и H<sub>2</sub>O во флюиде, сосуществующем с расплавом, оценивали методом баланса масс (раствора было недостаточно для анализа). После опытов по изучению распределения Ta, Nb, Mn и F между фторидным флюидом и кислыми расплавами концентрации F во флюиде также рассчитывали методом баланса масс.

Твердые продукты опытов при необходимости исследовали методами рентгенофазового анализа, затем из них изготавливали аншлифы для проведения петрографического и локального рентгеноспектрального анализов. Общий анализ обычно выполнялся в краевой (~10-15 мкм от края) и в центральной частях образца с использованием энергодисперсионного рентгеновского спектрометра (погрешности анализа, как правило, не превышали 0.2-0.4 мас.% для Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO, MgO, MnO, FeO, TiO<sub>2</sub> и 0.4-0.8 мас.% для SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, F), а точные содержания исследуемых летучих и рудных компонентов определяли с помощью волновых спектрометров (погрешности анализа, как правило, не более 0.1 мас.% для Cl, F, Ta, Nb, Mn, Pb, Zn, W, Mo). Анализ стекла проводили сканированием площадки от 5×5 до 15×15 мкм, а также использовали расфокусированный зонд (d~5-20 мкм) или постоянное перемещение зонда по образцу. Минералы анализировали точечным зондом.

В экспериментах по растворению колумбита использована методика измерения диффузионных профилей концентраций Ta и Nb в закалочном стекле от границы вплавленного кристалла колумбита. Растворение колумбита лимитируется диффузионными процессами, и по распределению его компонентов в расплаве можно определить как коэффициенты диффузии, так и эффективные растворимости в расплаве Ta и Nb. Последние рассчитывались как содержания Ta и Nb в расплаве непосредственно на границе с колумбитом. Для этого измеренные диффузионные профили были аппроксимированы с помощью экспоненциальных уравнений 2-го порядков ( $y = A_1 \times \exp(-x/t_1) + A_2 \times \exp(-x/t_2) + y_0$ ). Коэффициенты диффузии (D) этих элементов были рассчитаны, используя решение уравнения 2-го закона Фика, которое для нашего случая имеет вид:  $D = (S/(2\Delta c))^2 \times (\pi/t)$  (Чехмир и др., 1991).

После опытов по изучению совместной растворимости Cl и H<sub>2</sub>O в гранодиоритовом расплаве структурные параметры стекла и содержание в нем H<sub>2</sub>O определялись методами инфракрасной спектроскопии поглощения и FTIR-спектроскопии. С целью определения степени однородности в распределении Cl, эти стекла были исследованы методом ТЕМ-микроскопии.

После опытов по изучению совместной эффективной растворимости Cl и F в магматических расплавах содержание воды в стекле определяли с помощью метода кулонометрического Карл Фишер титрования (KFT; Behrens, 1995), методом «by-difference» (Devine et al., 1995; Freise et al., 2003), а также методом учета баланса масс воды.

### **Зависимость эффективной растворимости хлора в магматическом расплаве от состава расплава и P-T условий (обоснование первого защищаемого положения по материалам первой главы).**

Хлор является одним из важнейших комплексообразующих агентов, способных активно экстрагировать из расплава во флюид и транспортировать в его составе большинство химических, в том числе рудных элементов, встречающихся в расплавах (Маракушев, Граменицкий, Коротаев, 1983; Candela, Piccoli, 1995 и др.), за исключением Mo, Si, Al и т. п., хлориды которых подвержены сильному гидролизу.

1. Представлены результаты детального экспериментального изучения растворимости хлоридов металлов (эффективной растворимости Cl) в **модельных** магматических расплавах в

широком диапазоне составов (условно моделирующих дациты, сиениты, щелочные базальты и др.) при изменении давления от 10 до 300 МПа и при температуре 1250°C. По отдельности рассмотрено влияние содержаний каждого из таких распространенных петрогенных элементов, как Na, K, Ca, Mg, Sr и Ba, на содержание Cl в магматическом расплаве. Показано, что содержание хлора в исследованных расплавах изменяется в очень широком диапазоне от 0.2 до 4.7 мас.%.

Установлено сильное влияние состава магматического расплава на эффективную растворимость в нем хлора. Так при одинаковых *P-T* условиях содержание Cl в расплаве модельного безжелезистого Ca-базальта в 10-15 раз превышает его содержание в расплаве ортоклазового состава (рис. 1а). А с изменением давления от 10 до 300 МПа в расплавах одного состава содержание Cl изменяется гораздо меньше, максимум в 1.5-2 раза. Относительно слабое влияние давления в этих опытах связано с тем, что в алюмосиликатном расплаве растворяли маловодный расплав хлоридов, а, как показано ниже, при растворении водного хлоридного флюида (рис. 2) влияние давления может быть более сильным. В исследованном интервале давления для обогащенных Ca составов расплава установлен максимум растворимости хлора при ~100 МПа, а для Na-обогащенных составов этот максимум сдвигается к ~200 МПа.

Показано, что увеличение содержания двухвалентных щелочноземельных элементов (особенно Ca) способствует более высокой эффективной растворимости Cl в расплаве по сравнению с одновалентными щелочными элементами (рис. 1б, табл. 1). При обогащении расплава каждым последующим щелочноземельным элементом в рядах Ba–Sr–Ca и Mg–Ca содержание Cl в расплаве возрастает. В алюмосиликатном расплаве, обогащенном Na, содержание хлора - выше, чем в обогащенном K составе.

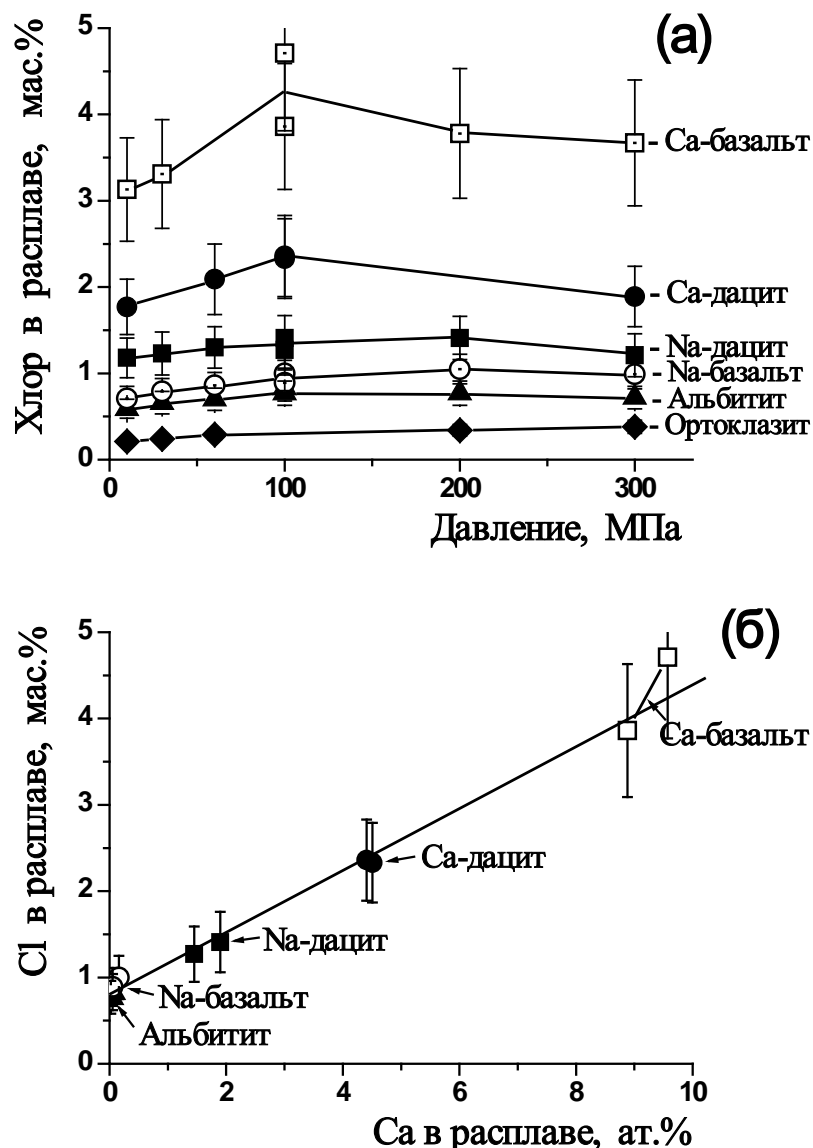
**Таблица 1.** Содержание хлора в модельных магматических расплавах различного состава при *P*=100 МПа и *T*=1250°C. Содержания всех компонентов даны в мас.%

	Cl	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	SrO	BaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Альбитит*	0.8	67.8/67.3	19.7	-	0.1	-	-	11.2/11.8	0.4
Na-базальт*	1.0/0.9	54.7/53.5	27.0/27.7	-	0.3	-	-	14.7/15.5	1.8/2.0
Na-дацит*	1.4/1.3	65.8/66.1	19.4/19.6	-	5.2/4.0	-	-	8.0/9.0	0.1
Ca-дацит*	2.3/2.4	60.8/62.2	20.2	-	12.0/11.8	-	-	4.5/3.5	0.1
Ca-базальт*	4.7/3.9	49.7/48.8	18.0/21.4	-	24.3/22.7	-	-	3.0/3.1	0.1
Ортоклазит**	0.3	67.4	17.1	-	-	-	-	1.4	13.8
Na-Ba-дацит	0.6	64.4	18.2	-	-	-	6.7	9.7	0.3
Na-Sr-дацит	0.8	67.1	18.9	-	-	2.8	-	10.3	-
Na-Ca-дацит	1.1	64.2	20.8	-	3.6	-	-	9.9	0.4
Mg-сиенит	1.3	66.2	14.1	6.2	0.2	-	-	11.7	0.2
Ca-сиенит	1.7	63.2	13.1	-	11.3	-	-	10.6	-

\* 2 серии опытов: в числителе - составы стекол из 1-й серии, в знаменателе – из 2-й.

\*\* Опыт проведен при давлении 60 МПа.

2. Получены новые экспериментальные данные по эффективной растворимости хлора в модельных расплавах гранодиоритового (в мас.%, 68SiO<sub>2</sub>, 17-19Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4.0-5.2CaO, 5.4-6.6Na<sub>2</sub>O, 1.7-3.3K<sub>2</sub>O), гранитного (73SiO<sub>2</sub>, 15-17Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.4-2.4CaO, 5.1-6.7Na<sub>2</sub>O, 2.2-3.2K<sub>2</sub>O) и лейкогранитного (76-76.5SiO<sub>2</sub>, 13.5-14.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.1-1.7CaO, 4.8-6.3Na<sub>2</sub>O, 1.9-2.7K<sub>2</sub>O) состава при *T*=800-1000°C, *P*=100 и 500 МПа и ~1.1*n* ΣCl кислом составе флюида. Содержание Cl в расплаве значительно возрастает с увеличением температуры, уменьшением давления и уменьшением содержания SiO<sub>2</sub> в составе расплава (рис. 2). Одной из причин сильной отрицательной барической зависимости, вероятно, является двухфазность водно-хлоридного флюида при *P*=100 МПа с образованием солевой и водно-паровой фаз, в то время как при *P*=500 МПа флюид оставался гомогенным (Kilinc, Burnham, 1972; Shinohara et al., 1989; Signorelli, Carroll, 2000). В этом случае в присутствии солевой фазы содержание Cl в магматическом расплаве будет существенно выше, чем в равновесии с гомогенным водно-хлоридным флюидом такой же валовой концентрации.

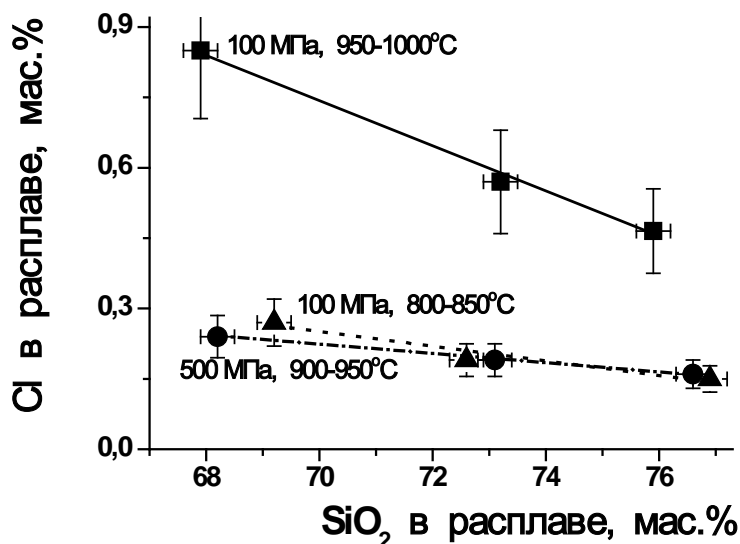


**Рис. 1. (а)** Зависимость содержания хлора в расплаве от химического состава расплава и от величины давления в экспериментах; **(б)** Увеличение содержания хлора с ростом содержания Ca в составе расплава при  $P=100$  МПа. Эксперименты по растворению расплава хлоридов металлов в модельных алюмосиликатных расплавах.

В гранодиоритовом расплаве при  $P=100$  МПа и  $T=1000^{\circ}\text{C}$  содержится максимальное количество хлора  $\sim 0.8-0.9$  мас.%, которое в 2-3 раза выше обычно приводимых экспериментальных данных для кислых расплавов. Такая повышенная эффективная растворимость Cl, помимо сравнительно низкого давления и высокой температуры, вероятно, главным образом связана с изменением химического состава расплава, в частности, с его обеднением Si и обогащением Ca.

Используя полученные данные о содержаниях Cl в гранитоидных расплавах, а также литературные данные для базальтового, андезитового и фonoлитового расплавов, нами оценена значимость корреляционных связей между содержанием Cl и концентрациями, а также мольными отношениями породообразующих компонентов в расплавах. Показано, что между содержаниями Cl и CaO (рис. 3), а также Cl и  $\text{SiO}_2$  существуют значимые корреляционные зависимости ( $R=0.99-0.96$ ,  $n=6(5)$ ), в первом случае - положительная и отрицательная - во втором. В то же время получены отрицательные корреляционные связи между Cl и  $\text{Na}_2\text{O}$  и отсутствие связей вообще между Cl и  $\text{K}_2\text{O}$ , и Cl и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Установлены значимые положительные корреляции между содержаниями Cl и мольными отношениями  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и некоторыми другими. Коэффициент агпаитности  $K_a$

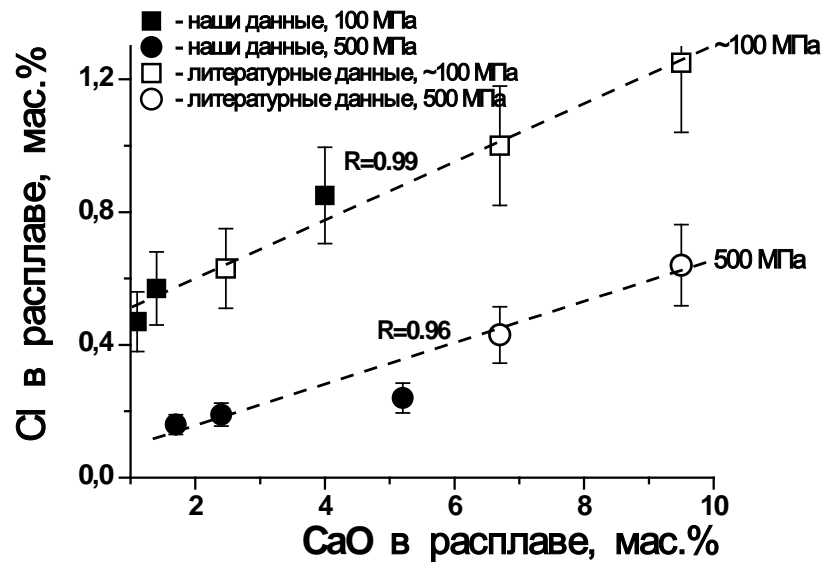
равный мол.  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$  (NK/A) является универсальным параметром, контролирующим эффективную растворимость Cl как в безкальциевых, так и в Ca-содержащих расплавах (рис. 4). Содержание Cl возрастает для щелочных составов (при  $K_a > 1$ ) с увеличением коэффициента агапитности, а для составов субщелочного и нормального ряда (при  $K_a < 1$ ) с уменьшением этого коэффициента. Установлено увеличение эффективной растворимости Cl при уменьшении концентрации  $\text{SiO}_2$  в составе расплава в диапазоне от лейкогранитного до, по крайней мере, толеитового составов.



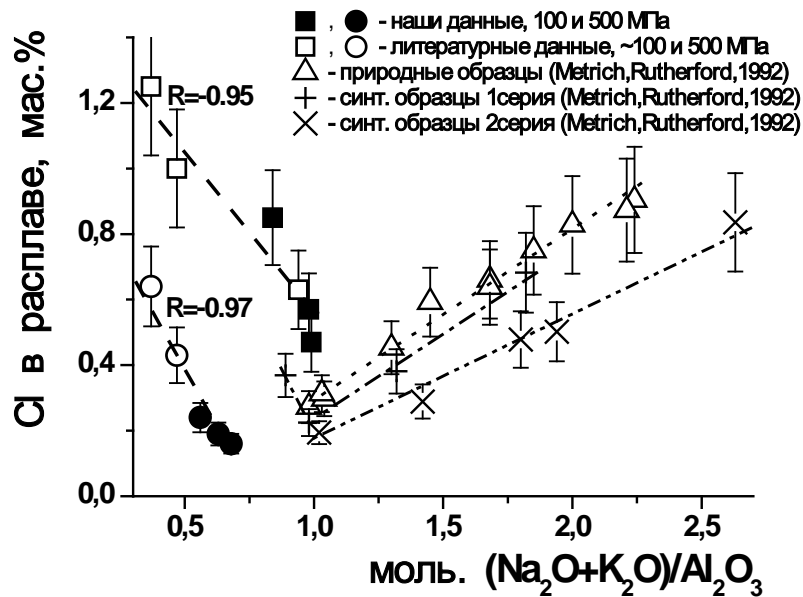
**Рис. 2.** Увеличение содержания хлора в расплаве при увеличении температуры (от 800-850° до 950-1000°C при  $P=100$  МПа), падении давления (от 100 до 500 МПа при  $T=900-1000^\circ\text{C}$ ) и уменьшении кремнекислотности расплава. Эксперименты по растворению водного  $\sim 1.1n \Sigma\text{Cl}$  подкисленного раствора в гранитоидных расплавах.

В.Н. Анфиловым с соавторами (1990) также было показано, что для силикатного и галогенидного компонентов взаимная растворимость уменьшается с увеличением содержания  $\text{SiO}_2$ . Несмесимость в подобных расплавах объясняется, прежде всего, несовместимостью ионной структуры типичных солей с ионно-ковалентной структурой  $\text{SiO}_2$ . В работах (Анфилов и др., 1984 и 1990) установлено, что растворимость  $\text{CaCl}_2$  в силикатном расплаве значительно выше, чем  $\text{NaCl}$ . Эти авторы предполагают, что более высокая растворимость  $\text{CaCl}_2$  связана с образованием в силикатно-солевом расплаве смешанных кислородно-галогенидных анионных группировок вокруг катионов  $\text{Ca}^{2+}$ .

3. При  $P=100$  МПа и  $T=1000^\circ\text{C}$  экспериментально изучены совместная растворимость Cl и  $\text{H}_2\text{O}$  в **модельном** гранодиоритовом расплаве (состав на с.11) при его взаимодействии с водно-солевым флюидом, в широком диапазоне валовой концентрации флюида от 0 до  $\sim 98$  мас. % хлоридов. При данных  $P$ - $T$  параметрах флюид в широком диапазоне составов от  $\sim 1-4$  до  $\sim 80-95$  мас. %  $\text{MeCl}$  (Vodnar et al., 1985; Chou, 1987; Shmulovich et al., 1995), вероятно, распался на 2 фазы: водно-паровую и солевую. В стеклах после опыта методами FTIR-спектроскопии в ближней области определены общее содержание и содержания отдельных форм воды ( $\text{H}_2\text{O}_{\text{мол}}$ , OH). Содержание Cl в гранодиоритовом расплаве составляет  $\sim 0.5-0.65$  мас. % при валовой солевой нагрузке флюида более  $\sim 15$  мас. % хлоридов. Общее содержание воды в гранодиоритовом расплаве равно  $\sim 4.2-4.6$  мас. %. По данным изучения ИК спектров закаленных стекол охарактеризована структура гранодиоритового расплава.



**Рис. 3.** Зависимость содержания Cl от содержания CaO в расплавах кислого, основного и щелочного состава при  $P \sim 100$  (200) и 500 МПа. Наши данные при  $T=900-1000^\circ\text{C}$ , данные по расплавам базальта и андезита при  $T=1100^\circ\text{C}$  (Горбачев, Ходоревская, 1995; Ходоревская, Горбачев, 1993) и по фонолитовому расплаву при  $T=850^\circ\text{C}$  (Metrich, Rutherford, 1992). R – коэффициент корреляции. Штрих-линии соответствуют уравнениям линейной регрессии.



**Рис. 4.** Зависимость содержания хлора от величины коэффициента агпайтности  $K_a$  в расплавах кислого, основного и щелочного состава. Данные экспериментов (Metrich, Rutherford, 1992) при  $P=100$  МПа и  $T=830-850^\circ\text{C}$ . Остальные обозначения как на рис. 3.

При валовой солевой нагрузке двухфазного флюида  $\sim 7-11$  мас.% MeCl установлена область «аномально» повышенной эффективной растворимости хлора (до 0.9-1 мас.%). Мы полагаем, что она связана с различиями в составе расплава (обогащением  $\sum(\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ ), при этом коэффициент глиноземистости мол.  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  (A/CNK) уменьшается от 0.90-1.09 до 0.76-0.80, а коэффициент ат.  $(\text{Al}+\text{Na}+\text{Ca})/\text{Si}$  (ANC/S) увеличивается от 0.41-0.48 до 0.47-0.54, соответственно. Эти различия в составе расплава оказывают более заметное влияние на растворимость хлора, чем на растворимость воды. Содержание Cl и  $\text{H}_2\text{O}$  в расплаве при содержании хлора менее  $\sim 0.7$  мас.% практически не зависят друг от друга. А при «аномально» повышенном содержании хлора, концентрации Cl и  $\text{H}_2\text{O}$  становятся обратно пропорциональными друг другу. Можно предположить, что при этом хлор начинает конкурировать с водой за одинаковые структурные позиции в расплаве.

ТЕМ микроскопия показала отсутствие солевых фаз в изученных стеклах при увеличении до  $\times 100000$ . Предложены два возможных механизма растворения Cl в гранодиоритовом расплаве. (1) Хлор (при содержании  $\sim 0.5-0.65$  мас.%), вероятно, входит в структуру полимеризованного расплава при разложении полевошпатовых и образовании содалитовых структурных элементов. Согласно данным (Simakin and Rincon, 2002), альбитовые миналы в кислом расплаве не устойчивы и частично разлагаются на нефелиновые + кварцевые миналы. При этом и хлор и вода могут входить в нефелиновые миналы, образуя миналы содалита, в виде которого можно представить себе локальное окружение Cl в расплаве, исходя из структуры твердого раствора NaCl в алюмосиликате. В структуру содалита, помимо Na, может входить и Ca (лазурит). (2) С другой стороны, для двухвалентного Ca имеется возможность образования солей типа оксихлоридов ( $\text{CaClO}^{\ominus}$ ), где кислород связан с полевошпатовыми структурными элементами. Хлор, связанный через Ca с сеткой, занимает вторую структурную позицию, которая насыщается дополнительно к чисто солевой. Растворение воды в расплаве, содержащем анортитовые структурные элементы, также может проходить с частичной гидратацией Ca. За эту позицию будет происходить конкуренция хлора и гидроксила. Можно предположить, что при «аномально» повышенной эффективной растворимости хлора ( $\sim 0.7-0.96$  мас.%) этот второй механизм растворения Cl начинает работать в исследованной системе вместе с первым.

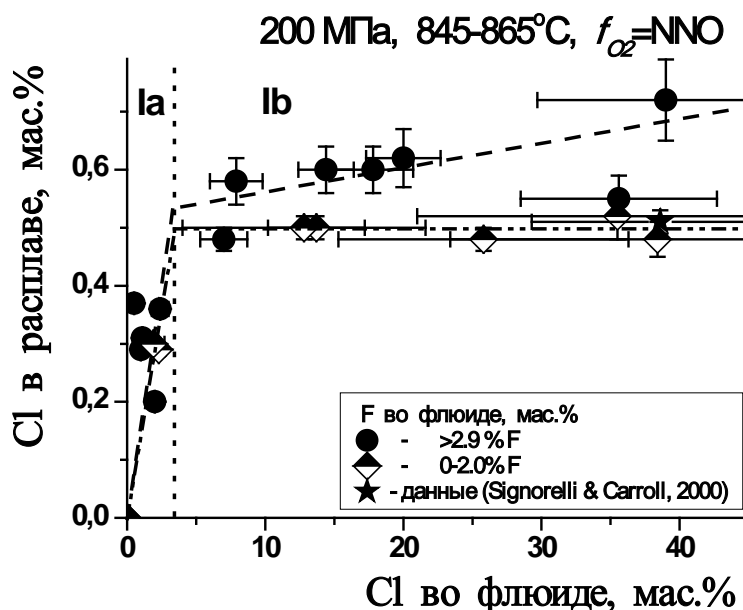
**Сравнение эффективной растворимости хлора и фтора в магматических расплавах различного состава; распределение F и Cl между биотитом и фонолитовым расплавом (обоснование второго защищаемого положения по материалам второй главы).**

Одним из обязательных условий образования рудных месторождений, связанных с магматизмом, является обогащение магматических пород летучими компонентами, среди которых наиболее важными часто являются вода, фтор и хлор (Рейф, 1990). Роль флюидно-магматического взаимодействия чрезвычайно высока. Кристаллизация сухих алюмосиликатных расплавов и магм, насыщенных флюидными компонентами, происходит в различных режимах. Присутствие летучих компонентов может не только сильно понижать вязкость расплава и температуру кристаллизации, но и принципиально влияет на фазовые соотношения в расплавных системах, существенно смещая положение котектических линий и составы эвтектик на фазовых диаграммах. Составы слюд (биотитов) весьма чувствительны к изменениям физико-химических условий минералообразования (кислотность-щелочность, флюидонасыщенность,  $T$ ,  $f_{\text{O}_2}$  и др.), поэтому экспериментальные данные по распределению компонентов в силикатных системах с участием слюд и летучих представляют особый интерес для понимания условий образования магматических горных пород и связанных с ними руд.

1. Экспериментально исследована растворимость Cl-F-содержащих флюидов различной концентрации в синтетическом аналоге **природного** K-фонолитового расплава вулкана Везувий при  $T=845-865$  и  $1000^{\circ}\text{C}$  и  $P=200$  МПа. При  $1000^{\circ}\text{C}$  продукты опытов состояли только из алюмосиликатного стекла, а после опытов при  $\sim 850^{\circ}\text{C}$  стекло содержало от 0 до  $\sim 5-10$  об.% минеральных фаз (в основном *Vt* и в подчиненном количестве *Pl* и *Срх*). При  $\sim 850^{\circ}\text{C}$  эффективная растворимость Cl в расплаве ( $\text{max } {}^m\text{C}_{\text{Cl}}$ ), сосуществующем с богатым хлором ( ${}^f\text{C}_{\text{Cl}} \sim 35.5$  мас.%) и бедным фтором флюидом, составляет  $\sim 0.5$  мас.%. Добавление F в систему увеличивает эффективная растворимость Cl в расплаве до  $\sim 0.7$  мас.% при  $\sim 39$  мас.% Cl и  $\sim 13$  мас.% F во флюиде (рис. 5). Непрямолинейная с изгибом форма линий зависимости на графике (постоянство величины  ${}^m\text{C}_{\text{Cl}} \sim 0.5$  мас.% при  ${}^f\text{C}_{\text{Cl}} > 5$  мас.% для бедных фтором флюидов – нижняя линия) указывает на сильную неидеальность системы и возможную двухфазность флюида с образованием в условиях эксперимента водно-паровой и солевой флюидных фаз (Shinohara et al., 1989). Степень неидеальности флюида уменьшается при добавлении F (положение верхней линии на рис. 5). Увеличение температуры от  $\sim 850$  до  $1000^{\circ}\text{C}$  не оказывает заметного влияния на содержание Cl в расплаве.

Эффективная растворимость F в фонолитовом расплаве, сосуществующем с богатым фтором флюидом, достигает 0.9 мас.% при  $\sim 850^{\circ}\text{C}$  и 1.3 мас.% при  $1000^{\circ}\text{C}$ . Коэффициенты распределения F между флюидом и расплавом во всех экспериментах выше 1. Это показывает, что F в фонолитовых

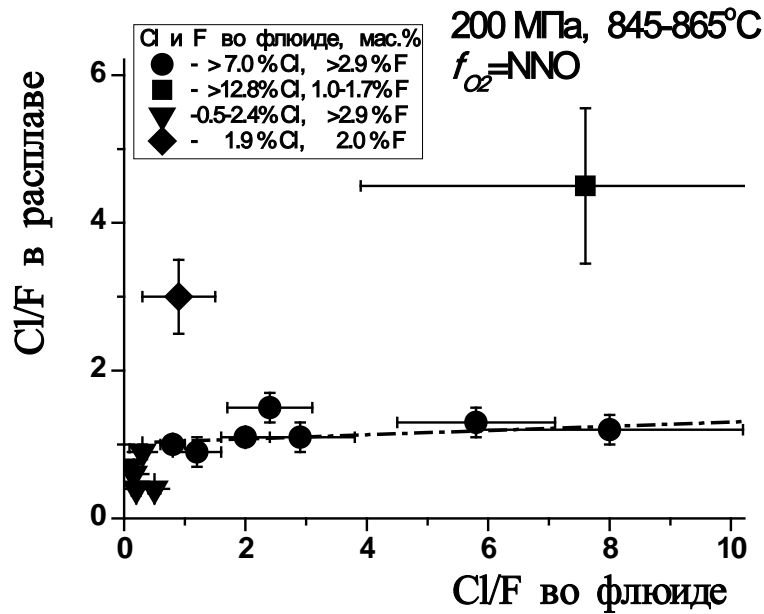
системах преимущественно распределяется во флюид, в отличие от более кислых гранитных и риолитовых систем. С падением давления от 400 до 50 МПа содержания Cl и F в фонолитовом расплаве увеличиваются, но для F заметно слабее по сравнению с Cl.



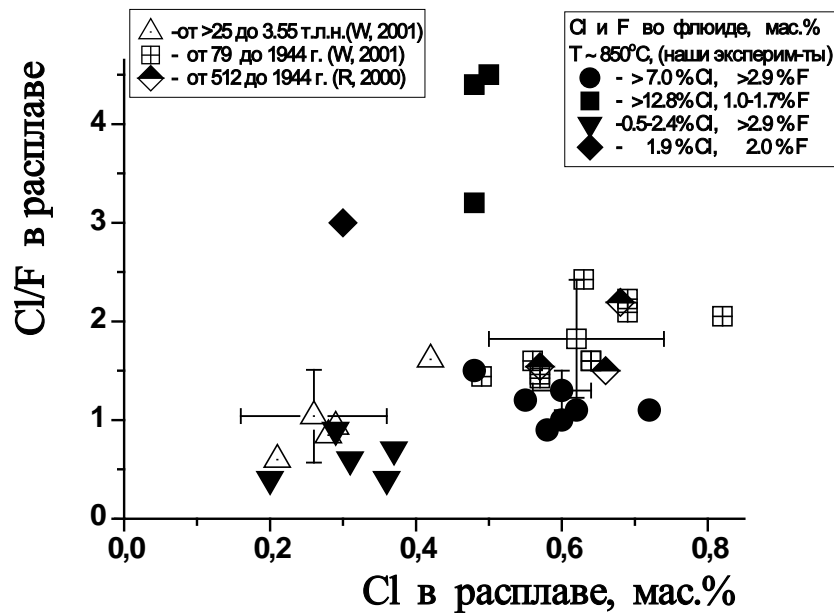
**Рис. 5.** Зависимость содержания Cl в фонолитовом расплаве от концентрации Cl в H<sub>2</sub>O-Cl-F-содержащем флюиде. Данные (Signorelli & Carroll, 2000) получены при 870°C, 200 МПа,  $f_{O_2} \sim NNO+1$ , в несодержащей F системе. Вертикальная пунктирная линия разделяет поле Ia с бедным Cl флюидом и поле Ib с обогащенным Cl флюидом

Установлено относительное постоянство (в диапазоне 0.9-1.5) весового Cl/F отношения в фонолитовом расплаве, сосуществующем с обогащенным Cl и F флюидом; при этом весовое Cl/F отношение во флюиде изменяется значительно (от 0.8 до 8.0) (рис. 6). Полученные экспериментальные данные позволяют предположить, что обогащенные Cl, F, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, S и др. фонолитовые магмы вулкана Везувий во время поздних извержений между 79 и 1944 гг. н.э. в близповерхностных магматических резервуарах (при  $P \sim 100-200$  МПа) могли сосуществовать с обогащенными Cl и F флюидными фазами (рис. 7). Эти флюиды могли выделяться из расплава при кристаллизации (Cioni, 2000; Webster & De Vivo, 2002; De Natale et al., 2006; Lima et al., 2007; Webster & Mandeville, 2007). Действительно, вулканические продукты старше 3.55 тысяч лет характеризуются пониженными концентрациями Cl и пониженными Cl/F отношениями подобно экспериментальным данным, полученным для бедных Cl и обогащенных F систем, а продукты извержений между 79 и 1944 гг. н. э. на рис. 7 попали в поле расплавов, сосуществующих в наших экспериментах с обогащенными Cl (>7 мас.%) и F (>2.9 мас.%) флюидами.





**Рис. 6.** Весовое отношение Cl/F в флюидовом расплаве в зависимости от весового отношения Cl/F в сосуществующем флюиде (в мас.%). Пунктирная линия демонстрирует тенденцию относительного постоянства Cl/F отношения в расплаве в обогащенных Cl и F системах

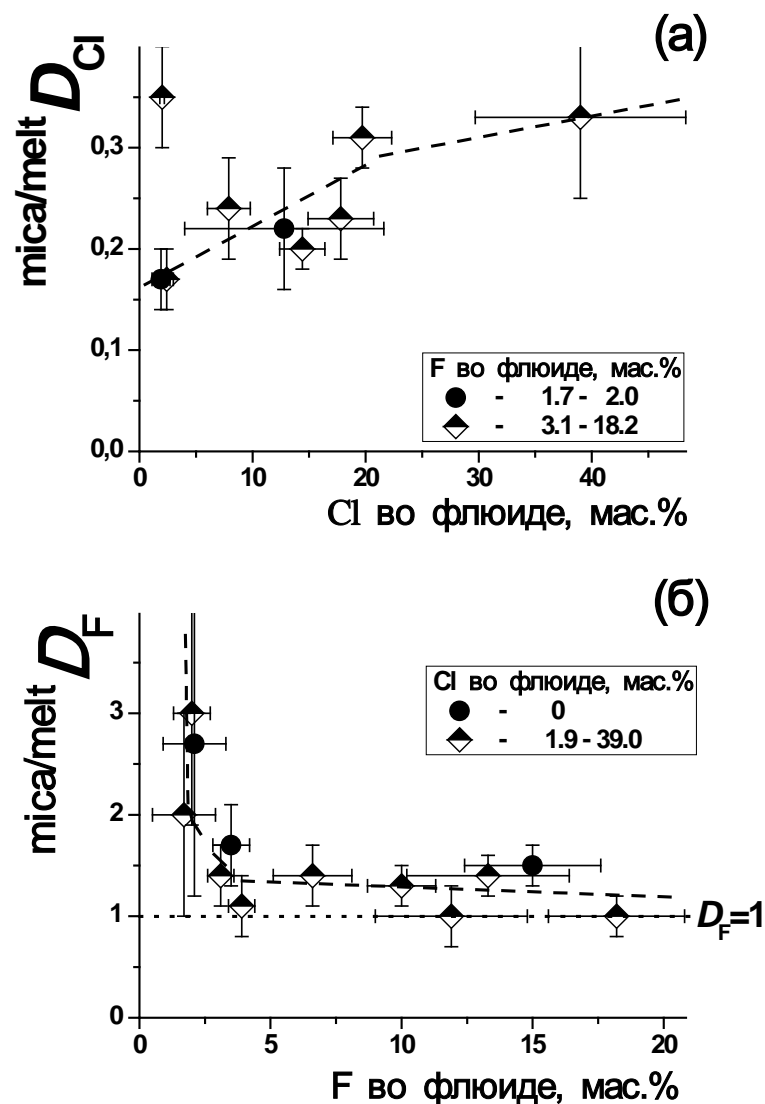


**Рис. 7.** Весовое отношение Cl/F в расплавных включениях из фенокристов клинопироксена в образцах Везувия, а также в наших экспериментах. Незакрашенные треугольники - образцы из извержений древнее 3.55 тысяч лет (Webster et al., 2001). Незакрашенные квадраты с крестами - извержения от 79 до 1944 гг. нашей эры (Webster et al., 2001). Наполовину залитые ромбы - извержения от 512 до 1944 гг. нашей эры (Raia et al., 2000). Залитые значки - наши эксперименты с различным содержанием Cl и F во флюиде. Погрешности равны 1  $\sigma$ .

2. Определен состав слюды (биотита, *Bt*), кристаллизующейся в флюидовом расплаве при  $T \sim 850^\circ\text{C}$ ,  $P=200$  МПа,  $f_{\text{O}_2} = \text{NNO}$ , и исследовано распределение F и Cl между сосуществующими фазами. Биотит в стекле составлял от 0 до  $\sim 8$  об.%. Он выделялся в виде относительно крупных пластинчатых кристаллов размером до 0.5-0.8 мм в поперечнике, концентрировавшихся вблизи поверхности образца стекла. *Bt* образовывался только в тех опытах, в которых исходный флюидовый расплав содержал микродобавки:  $\sim 0.2$  мас.%  $\text{TiO}_2$  и  $\sim 0.1$  мас.%  $\text{MnO}$ . Предположительно, синтезированный *Bt* (по анализу его состава) представлен смесью аннитового и

флогопитового миналов. Коэффициент  $Mg^\#$  в составе *Bt* (мол.  $Mg^\# = 100 \times C_{Mg} / (C_{Mg} + C_{Mn} + C_{Fe})$ ) изменяется от 41 до 57.

Установлено, что содержание Cl в слюде заметно меньше, чем в фонолитовом расплаве (рис. 8а) и тем более во флюиде. F в рассматриваемой системе ведет себя иначе: его содержание в слюде всегда выше, чем в фонолитовом расплаве (рис. 8б), но ниже, чем во флюиде. Также различаются и коэффициенты распределения Cl и F между слюдой и расплавом ( $^{mica/melt}D_{Cl(F)}$ ). Коэффициенты распределения Cl плавно возрастают от 0.17 до 0.33 с увеличением содержания Cl в системе (рис. 8а), а коэффициенты распределения F довольно резко уменьшаются от 3.0 до 1.0 с увеличением общего содержания F (рис. 8б). При возрастании коэффициента  $Mg^\#$  в составе слюды наблюдается уменьшение коэффициентов  $^{mica/melt}D_{Cl}$  и увеличение коэффициентов  $^{mica/melt}D_F$ , что связано с существованием Mg-F химического сродства, а также Fe-F и Mg-Cl структурной несовместимости в октаэдрических слоях биотитовых твердых растворов (по данным спектроскопических и теоретических исследований; Mason, 1992; Munoz, 1984). Распределение Cl и F между флюидом и слюдой резко смещено в пользу флюида.



**Рис. 8.** Распределение Cl (а) и F (б) между слюдой и фонолитовым расплавом ( $^{mica/melt}D_{Cl(F)}$ ) в зависимости от содержания Cl(F) в сосуществующем флюиде во время опытов при  $T \sim 850^\circ\text{C}$ ,  $P=200$  МПа

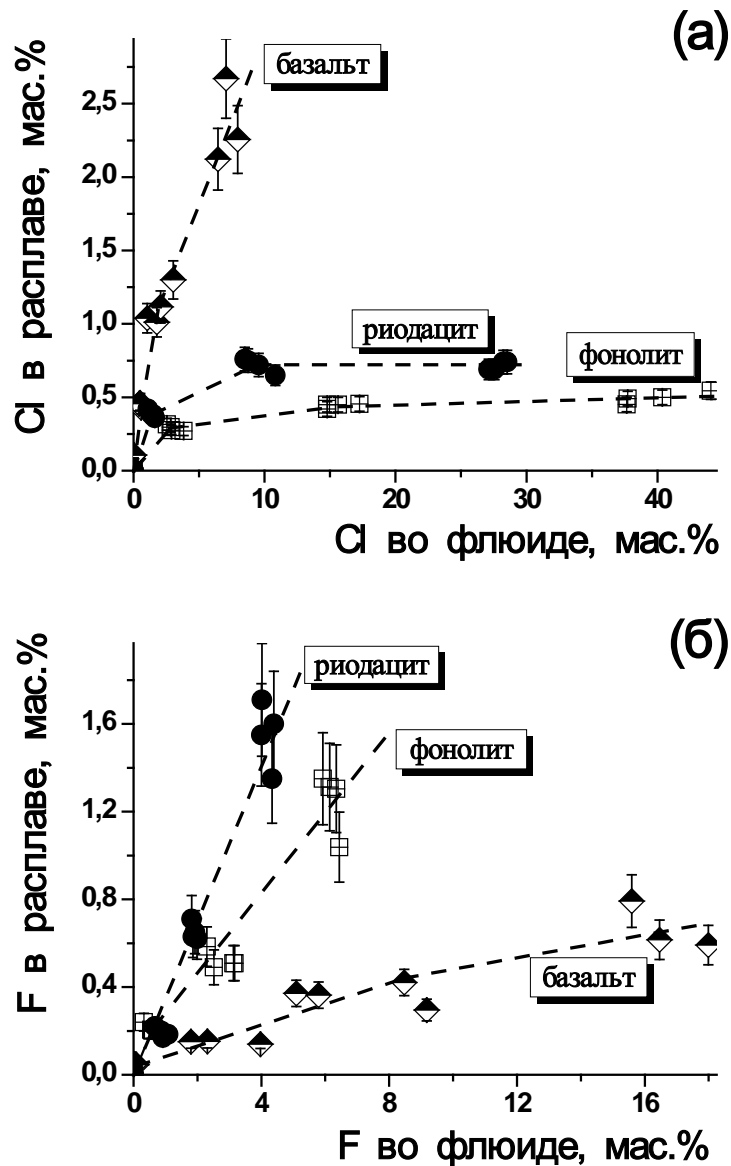
Данные по распределению F между *Vt* и основной массой (расплавом) в различных магматических породах, как правило, показывают существенно более высокие коэффициенты распределения, по сравнению как с нашими, так и с литературными (Icenhower, London, 1997) экспериментальными данными. Высказано предположение, что более высокие коэффициенты  $D_F^{Bt/glass}$  в природных образцах могут быть связаны как с наложением поздних реакций окисления или переуравновешиванием биотита с прогрессирующим уменьшением отношения  $f_{H_2O}:f_{HF}$ , так и с возрастанием величины данных коэффициентов при уменьшении общего содержания F в системе.

3. Экспериментально исследована растворимость Cl-F-содержащих флюидов в расплаве **природного** субщелочного базальта из вулкана Этна при  $T=1200^\circ\text{C}$ ,  $P=200$  МПа и  $f_{O_2} = \text{NNO}$ . Твердые продукты опытов состояли только из базальтового стекла без видимых кристаллов. Эффективная растворимость Cl в базальтовом расплаве составила  $\sim 2.7$  мас.%, а растворимость F  $\sim 0.8$  мас.%. Содержание F в расплаве исследованных базальтов значительно ниже, чем во флюиде. Установлен «аномальный» характер поведения Cl и F в исследованной системе, в результате которого Cl/F отношения в субщелочном базальтовом расплаве приблизительно на целый порядок величины выше, чем во флюиде.

Сравнение данных по Cl/F отношениям в газовых пробах из фумарол вулкана Этна (устойчивое Cl/F отношение 5-14 в 1992-1995 гг.; Pennisi & Le Cloaires, 1998) с нашими экспериментальными результатами позволяет предположить, что в магматических резервуарах под вулканом Этна содержание Cl в магме должно резко преобладать над F. И действительно, изучение содержаний Cl и F в базальтовых лавах вулкана Этна показывает исключительную обогащенность этих пород Cl (Metrich, 1990), а по данным анализа расплавных включений в оливиновых фенокристаллах в составе расплавов отмечается существенное преобладание Cl над F (Cl/F отношение  $\sim 3.6$ ; 0.17 мас.% Cl и 0.047 мас.% F; Metrich et al., 1993).

Экспериментально исследована растворимость Cl-F-содержащих флюидов в синтетическом аналоге **природного** риодацитового расплава вулкана Унзен при  $T=1000^\circ\text{C}$ ,  $P=200$  МПа,  $\log f_{O_2} \sim \text{NNO}+3.5$ . Твердые продукты опытов состояли только из алюмосиликатного стекла без видимых кристаллов. Эффективная растворимость Cl в риодацитовом расплаве составляет  $\sim 0.7-0.8$  мас.%, а растворимость F -  $\sim 1.7$  мас.%.

Сравнение данных по эффективной растворимости Cl и F в трех различных по составу расплавах: риодацитовом, фонолитовом ( $T=1000^\circ\text{C}$ ) и базальтовом ( $T=1200^\circ\text{C}$ ) показывает, что максимальная эффективная растворимость Cl (до  $\sim 2.7$  мас.%) получена в субщелочном базальтовом расплаве, а максимальная эффективная растворимость F (до  $\sim 1.7$  мас.%) - в риодацитовом расплаве (рис. 9а,б). В базальтовом расплаве эффективная растворимость Cl примерно в 3.5 раза выше таковой для F, а в расплавах фонолитового и риодацитового составов, напротив, эффективная растворимость F существенно (в 2.5 раза) выше, чем Cl.



**Рис. 9.** Зависимости содержаний Cl (а) и F (б) в риодацитовом, базальтовом и фонолитовом расплавах от концентрации  $H_2O$ -Cl-F-содержащего флюида, растворяемого в расплаве при  $T=1000(1200)^\circ C$  и  $P=200$  МПа

Изменение состава (по порообразующим компонентам) и кислотности водно-хлоридных флюидов в результате взаимодействия с гранитоидными магматическими расплавами; влияние давления и температуры (обоснование третьего защищаемого положения по материалам третьей главы).

В связи с проблемой источников рудного вещества внимание исследователей привлекают процессы формирования высокотемпературного магматогенного флюида и его дальнейшей эволюции с понижением температуры и давления, ведущей к образованию различных типов рудных месторождений. Формирование этого флюида – сложный процесс, включающий в себя на высокотемпературном этапе, как взаимодействие с магмами потоков трансмагматических флюидов глубинного происхождения, так и взаимодействие с магматическими расплавами флюидов, выделяющихся при декомпрессии или кристаллизации.

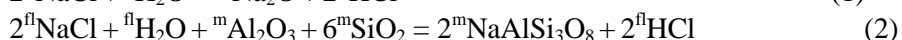
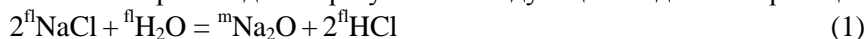
1. Приводится подробный литературный обзор результатов экспериментальных исследований (Holland, 1972; Рябчиков, 1975; Lagache & Carron, 1981; Малинин, Хитаров, 1984; Urabe, 1985; Кравчук и др., 1987; 1992; Малинин, Кравчук, 1991; Bai & Koster van Groos, 1999 и др.) по

распределению основных породообразующих компонентов в результате взаимодействия флюида с гранитоидным расплавом.

Нами получены экспериментальные данные по распределению породообразующих компонентов ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) между флюидом и расплавом природного плюмазитового гранита из массива Акчатау, Центральный Казахстан ( $A/CNK \sim 1.05$ ) при  $T=750^\circ\text{C}$ ,  $P=100$  МПа и водных флюидах состава  $\text{NaCl}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $(\text{HCl}+\text{NaCl})$ ,  $(\text{NaOH}+\text{NaCl})$  различной концентрации (от 0.1н до 1-1.5н). Кислотность-щелочность растворов измерялась до и после опытов.

Установлено, что в процессе опытов происходило заметное подкисление 0.5-1н растворов  $\text{NaCl}$  от 5 до 1.5-2 и уменьшение кислотности 0.1-0.5н растворов  $\text{HCl}$  (табл. 2). Таким образом, в результате взаимодействия с гранитным расплавом все хлоридные флюиды после опыта имеют кислую реакцию ( $\text{pH} \sim 1-1.5$ ) и поэтому отличаются высокой растворяющей способностью. В составе такого флюида приблизительно 5-15 мас.% от общей массы хлоридов, вероятно, присутствовало в виде  $\text{HCl}$ ; наши оценки подтверждаются данными других исследователей (Рябчиков, 1975; Shinohara et al., 1984; Williams et al., 1997; Frank et al., 2003; Duc-Tin et al., 2007). При этом закономерно изменялся состав расплава: в опытах с растворами  $\text{NaCl}$  расплав обогащался  $\text{Na}_2\text{O}$ , а в опытах с  $\text{HCl}$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Отклонения от исходной алкаитности и глиноземистости в составе расплава обычно возрастают с увеличением концентрации раствора. Отметим, что в опытах с 0.1н $\text{HCl}$ +1н $\text{NaCl}$  исходным раствором, который использовался нами и в ряде других серий опытов, как удачно моделирующий состав природного флюида, несмотря на небольшие изменения в составе расплава, коэффициенты глиноземистости  $A/CNK$  и алкаитности  $NK/A$  практически совпадают с исходными и с полученными в опытах с чистой  $\text{H}_2\text{O}$  (табл. 2). Это объясняется разнонаправленным и компенсирующим друг друга влиянием растворов  $\text{HCl}$  и  $\text{NaCl}$ .

Изменение величины  $\text{pH}$  хлоридных флюидов при взаимодействии с гранитоидным расплавом может происходить в результате следующих модельных реакций гидролиза:



В экспериментах с растворами  $\text{NaCl}$  в соответствии с реакцией (2) натрий из флюида взаимодействует с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  в глиноземистом расплаве с образованием полевошпатового компонента-минала и подкислением флюида, образующейся  $\text{HCl}$ . В результате в составе расплава уменьшается глиноземистость и возрастает алкаитность. В экспериментах с растворами  $\text{HCl}$  взаимодействие происходило также по реакциям (1) или (2), но справа налево.

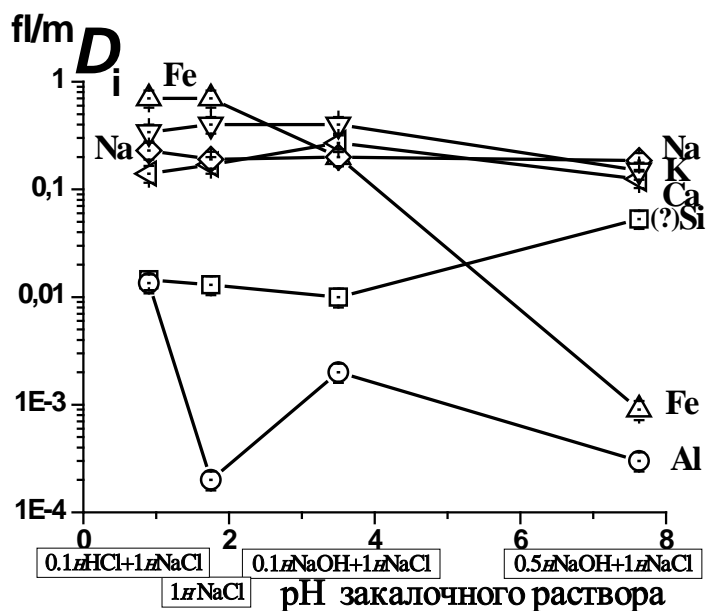
**Таблица 2.** Изменение кислотности-щелочности ( $\text{pH}$ ) водных хлоридных растворов, а также изменение глиноземистости и алкаитности гранитного расплава (краевая часть) в экспериментах при  $T=750^\circ\text{C}$  и  $P=100$  МПа; исходные  $A/CNK^*=1.05$  и  $NK/A^*=0.83$

Исходный раствор	0.1н $\text{HCl}$	0.5н $\text{HCl}$	0.5н $\text{NaCl}$	1н $\text{NaCl}$	0.1н $\text{HCl}$ +1н $\text{NaCl}$	$\text{H}_2\text{O}$
$\text{pH}$ до опыта	1	0.5	5	5	< 1	5
$\text{pH}$ после опыта	1-1.5	< 1	1.5-2	1.5-2	~1	5
$A/CNK^*$	1.37	1.27	0.98	0.92	1.08	1.06
$NK/A^*$	0.59	0.67	0.96	1.05	0.84	0.81

\*  $A/CNK$  – коэффициент глиноземистости, равный мольному  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ ;  
 $NK/A$  – коэффициент алкаитности ( $K_a$ ), равный мольному  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$

Все полученные коэффициенты распределения породообразующих компонентов меньше единицы (рис. 10). Однако хлоридные растворы могут экстрагировать из гранитного расплава в заметных количествах  $\text{Fe}$  (в кислых растворах  $^{\text{fluid/melt}}D$  до 0.6-0.7), а также  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$  и  $\text{Ca}$  (как в кислых, так и щелочных растворах  $^{\text{fluid/melt}}D$  до 0.2-0.4), при этом  $\text{Si}$  и  $\text{Al}$  ( $^{\text{fluid/melt}}D$  обычно не более ~0.01), оставаясь в расплаве, будут накапливаться в нем за счет выноса других компонентов. Менее кислые фторидные растворы, а также щелочные растворы  $\text{NaOH}$  и чистая  $\text{H}_2\text{O}$  способны к довольно незначительному выносу породообразующих компонентов из расплава (в системах с этими растворами коэффициенты распределения уменьшаются на один-два порядка). При взаимодействии

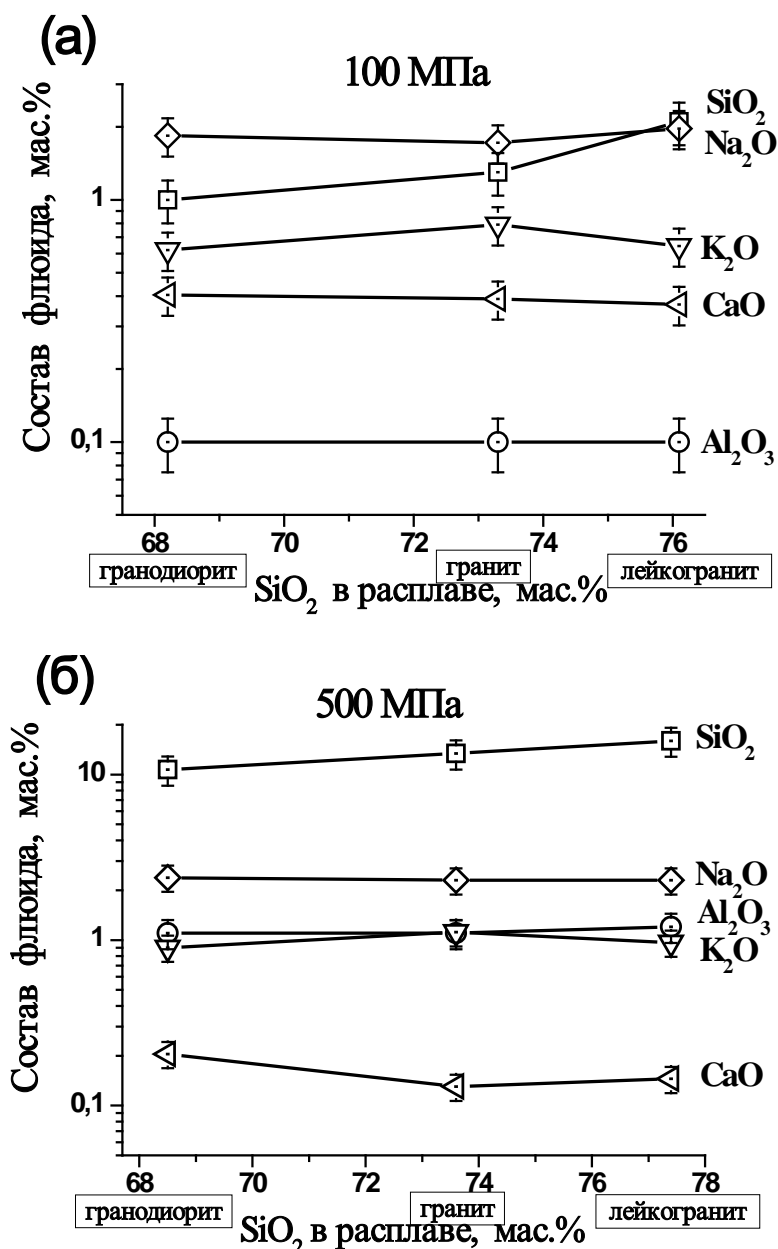
гранитного расплава с флюидом состав расплава изменяется, оставаясь при этом в пределах кислых пород гранитного ряда. Коэффициент агпаитности расплава  $NK/A$  уменьшается при взаимодействии с  $HCl$  и  $HF$  флюидами (за счет выноса щелочных элементов), и состав расплава смещается в сторону лейкогранита. А при взаимодействии расплава с  $NaCl$  и  $NaOH$  флюидами коэффициент агпаитности увеличивается (за счет привноса  $Na$ ), и состав расплава смещается к субщелочному граниту-гранодиориту.



**Рис. 10.** Распределение порообразующих компонентов между флюидом и расплавом в зависимости от кислотности-щелочности и состава ( $1HNaCl+HCl(NaOH)$ ) флюида при  $T=750^{\circ}C$ ,  $P=100$  МПа

2. При  $P=100$  МПа,  $T=750-1000^{\circ}C$  (гипабиссальные условия становления гранитного интрузива),  $P=500$  МПа,  $T=700-950^{\circ}C$  (абиссальные условия формирования гранитной магмы) и при  $\sim 1.1H$  хлоридном подкисленном составе флюида определены концентрации  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $K_2O$  и  $Na_2O$  как в расплаве, так и в сосуществующем флюиде, а также коэффициенты распределения этих компонентов в системах с расплавом **природного** акчатауского гранита и с **модельными** расплавами гранодиорита, гранита и лейкогранита (составы на с. 11).

Повышение давление от 100 до 500 МПа оказывает заметное влияние на процесс растворения компонентов расплава в хлоридном флюиде, при этом компоненты расплава ведут себя по-разному (рис. 11а,б). Так содержания  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$  во флюиде увеличиваются приблизительно на порядок величины. Содержания  $K_2O$  и, возможно,  $Na_2O$  увеличиваются значительно слабее в  $\sim 1.2-1.5$  раза, а содержание  $CaO$  в противоположность этому уменьшается приблизительно в 2-3 раза, демонстрируя отрицательную барическую зависимость. С повышением давления общая минерализация флюида может возрастать в несколько раз (главным образом за счет содержания  $SiO_2$ ), при этом кислотность закалочного раствора уменьшается на 2-3 единицы pH.



**Рис. 11.** Содержание порообразующих компонентов во флюиде в зависимости от давления:  $P = 100$  МПа (а) и 500 МПа (б) и от состава сосуществующего расплава модельных гранитоидов при  $T = 900-1000^\circ\text{C}$  и  $\sim 1.1H \Sigma\text{Cl}$  кислом составе флюида

Выявлено закономерное влияние давления на изменение состава расплава, так при 100 МПа происходило суммарное обогащение расплавов щелочными компонентами на  $\sim 1-1.5$  мас.%, а при 500 МПа - примерно такое же обеднение этими компонентами. Коэффициенты агпаитности  $\text{NK/A}$  гранодиоритового - гранитного и лейкогранитного расплавов при 100 МПа увеличиваются до 0.84-0.95-0.97 по сравнению с исходными - 0.64-0.69-0.74, а при 500 МПа уменьшаются до 0.53-0.60-0.64. А коэффициенты глиноземистости  $\text{A/CNK}$  изменяются противоположным образом: при 100 МПа они уменьшаются до 0.79-0.89-0.89 по сравнению с исходными - 0.86-1.02-1.00, а при 500 МПа увеличиваются до 0.98-1.18-1.19. Такие изменения, главным образом, связаны с различной растворимостью во флюиде компонентов расплава при этих двух давлениях.

Давление оказывает весьма существенное влияние и на распределение основных порообразующих компонентов между флюидом и гранитоидным расплавом. При росте давления от 100 до 500 МПа коэффициенты распределения Na и K (наиболее высокие по сравнению с другими компонентами) увеличиваются с  $\sim 0.2-0.3$  до  $\sim 0.5-0.55$ , а коэффициент  $D_{\text{CaO}}^{\text{fluid/melt}}$  напротив уменьшается от 0.1-0.34 до 0.04-0.09. Сильнее других возрастают коэффициенты  $D_{\text{SiO}_2}^{\text{fluid/melt}}$  от 0.02-

0.03 до 0.16-0.21 и  $D_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{fluid/melt}}$  от 0.01 до 0.06-0.08, но все равно они остаются низкими. В целом, изменения коэффициентов распределения неплохо коррелируют с изменениями содержаний этих компонентов во флюидной фазе.

Установлено, что с повышением температуры общая минерализация  $\sim 1.1n$  хлоридного кислого флюида уменьшается (7.3 $\rightarrow$ 5.3 мас.% при 100 МПа и 750 $\rightarrow$ 860 $^\circ\text{C}$ , и 9.9 $\rightarrow$ 8.0 $\rightarrow$ 6.2 мас.% при 500 МПа и 700 $\rightarrow$ 800 $\rightarrow$ 900 $^\circ\text{C}$ ). Повышение температуры при 100 МПа приводит к небольшому уменьшению кислотности закалочного раствора от  $\sim 1$  до  $\sim 2$  pH, в то же время при 500 МПа кислотность такого раствора сохраняется постоянной (pH  $\sim 4$ ).

С увеличением содержания  $\text{SiO}_2$  в расплаве (при переходе от гранодиоритового к гранитному и лейкогранитному составам) содержание  $\text{SiO}_2$  в составе флюида заметно увеличивается (1.0 $\rightarrow$ 1.3 $\rightarrow$ 2.1 мас.% при 100 МПа и 10.7 $\rightarrow$ 13.4 $\rightarrow$ 16.0 мас.% при 500 МПа). При этом также возрастают коэффициенты  $D_{\text{CaO}}^{\text{fluid/melt}}$  и (при 500 МПа) коэффициенты  $D_{\text{SiO}_2}^{\text{fluid/melt}}$  и  $D_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{fluid/melt}}$ , в то же время коэффициенты распределения для  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  практически не зависят от состава расплава. С ростом  $\text{SiO}_2$  в составе расплава возрастает общая минерализация флюида (до  $\sim 30$  %), и (при 500 МПа) уменьшается кислотность закалочного раствора от  $\sim 2$ -2.5 до  $\sim 4$ -4.5 pH.

3. При  $P=100$  МПа и  $T=1000^\circ\text{C}$  экспериментально исследовано взаимодействие **модельного** гранодиоритового расплава (состав на с.11) с водно-хлоридным двухфазным флюидом во всем диапазоне концентраций от чистой воды до солевого расплава ( $\sim 98$  мас.% MeCl). Весовые соотношения хлоридов в исходном растворе эмпирически подбирали таким образом, чтобы состав гранодиоритового расплава в результате взаимодействия с флюидом изменялся в минимальной степени. В предварительных опытах при увеличении валовой солености флюида и постоянном соотношении в нем NaCl, KCl,  $\text{CaCl}_2$  было установлено резкое обеднение кальцием гранодиоритового расплава (Ca в расплаве замещался натрием и калием), поэтому в дальнейшем с ростом концентрации флюида добавка  $\text{CaCl}_2$  в общем составе хлоридов постоянно возрастала. После опытов раствор извлекали из ампулы и определяли в нем содержания Ca, Na, K, Si, Al и Cl с помощью атомно-абсорбционного, фотометрического и локального рентгеноспектрального методов анализа. Содержание Cl определяли с помощью Cl-селективного электрода. Закалочные растворы были практически чисто водно - Na-Ca-K-хлоридными, так как содержания Si и Al в них были на несколько порядков меньше содержаний Ca, Na и K.

При данных  $P$ - $T$  параметрах изучаемая система находится в области двухфазного флюида в весьма широком диапазоне: ориентировочно от  $\sim 1$ -4 до  $\sim 80$ -95 мас.% MeCl (Bodnar et al., 1985; Chou, 1987a; Shmulovich et al., 1995). Установлено, что паровая флюидная фаза в равновесии с гранодиоритовым расплавом обогащена NaCl относительно KCl и  $\text{CaCl}_2$ , а в составе солевой флюидной фазы среди хлоридов преобладает  $\text{CaCl}_2$  (рис. 12). В области двухфазного флюида с ростом валовой концентрации хлоридов в общем составе флюида возрастает содержание  $\text{CaCl}_2$  и уменьшаются содержания NaCl и KCl. Эти зависимости неплохо описываются уравнениями линейной регрессии:  $R=0,91$  ( $n=14$ ) для  $\text{CaCl}_2$  и  $R=-0,84$  ( $n=14$ ) для NaCl.

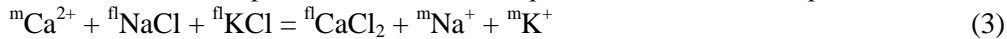
Для сравнения с полученными нами зависимостями был рассчитан состав хлоридов во флюидах из опытов с гранитным расплавом, исходно содержащим 0.95 мас.% CaO, по данным классической работы Х.Д. Холланда (1972), в которой при  $P\sim 200$  МПа и  $T=820$ -840 $^\circ\text{C}$  исследовалось взаимодействие гранитных расплавов с хлоридными флюидами переменного состава. Результаты показаны на вставке рис. 12. И хотя общая концентрация хлоридов во флюиде изменяется в меньшем диапазоне от  $\sim 8$  до 41 мас.% MeCl, тип зависимостей очень близок с полученными нами. Так как в нашем исследовании и в работе (Holland, 1972) заметно различаются не только  $P$ - $T$  параметры опытов и составы расплавов, но и фазовое состояние флюидных фаз (в экспериментах Х.Д. Холланда водно-хлоридный флюид, скорее всего, был гомогенный), то можно предположить, что установленные зависимости изменения Na-K-Ca соотношений во флюиде при увеличении валовой солености такого флюида могут быть распространены достаточно широко.

Полученный нами эффект косвенно подтверждают результаты работы (Шмулович, Грэм, 2008), в которой экспериментально исследовано обменное равновесие плагиоклаз – NaCl- $\text{CaCl}_2$ -флюид при  $P=500$  МПа и  $T=700^\circ\text{C}$  и показано, что повышение валовой солености флюида при постоянном отношении Ca/(Na+Ca) в нем приводит к альбитизации плагиоклаза; авторы объясняют



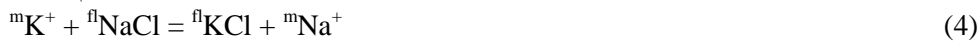
это тем, что увеличение валовой солености флюида увеличивает активности одновалентных катионов относительно двухвалентных и, соответственно, стимулирует такие реакции, в которых щелочноземельные катионы замещаются щелочными.

По нашим данным рассчитана константа равновесия обменной реакции:



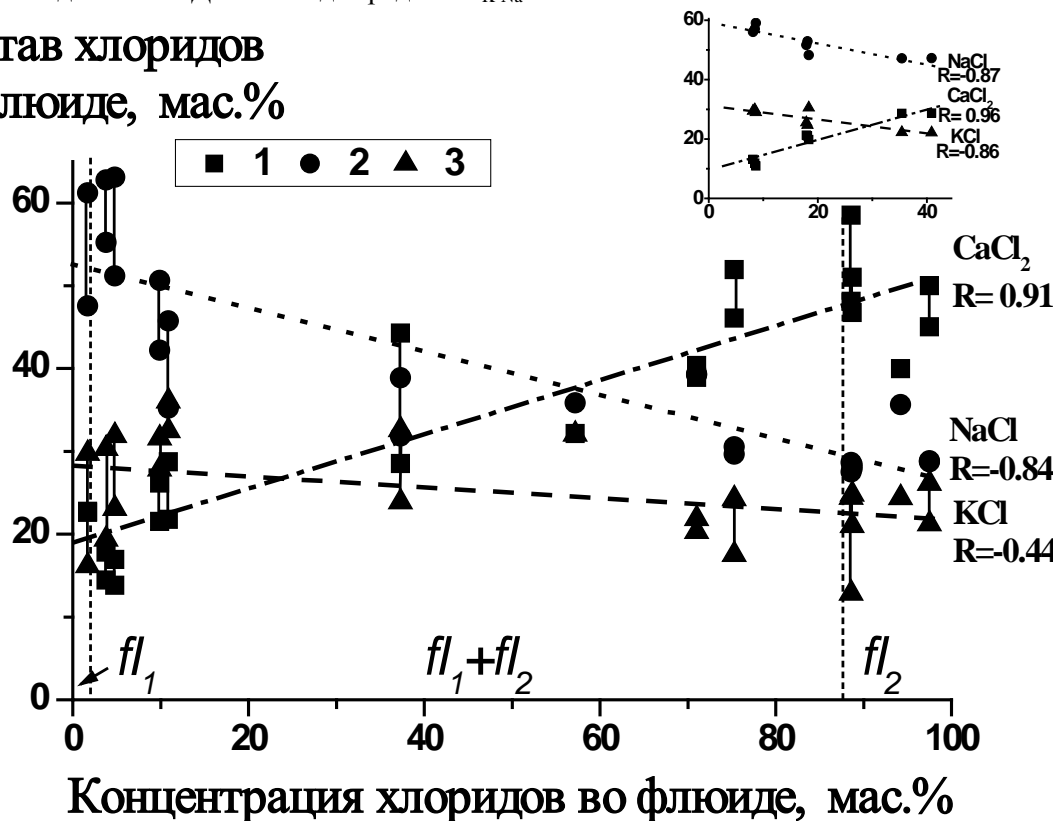
При высокой концентрации флюида ( $> 57\text{мас.}\%$  MeCl) средняя величина константы этой реакции  $K_{\text{Ca-Na-K}} \sim 0.71$ . Можно предположить, что в этих условиях взаимодействие в системе в первом приближении описывается данной реакцией. Рассчитанная по данным Х.Д. Холланда средняя  $K_{\text{Ca-Na-K}} \sim 0.66$ .

Реакция К-Na обмена –



экспериментально изучена в работах (Holland, 1972; Рябчиков, 1975; Lagache, Carron, 1981; Дельбов и др., 1986; Кравчук и др., 1987; 1992; Малинин, Кравчук, 1991 и др.) и было показано, что в широком диапазоне как  $P$ - $T$  параметров, так и составов расплава и флюида константа равновесия этой реакции  $K_{\text{K-Na}} \sim 0.66 \pm 0.14$ . С этой величиной согласуется средняя, рассчитанная по нашим данным,  $K_{\text{K-Na}} \sim 0.76$  и рассчитанная по данным Х.Д. Холланда средняя  $K_{\text{K-Na}} \sim 0.75$ .

### Состав хлоридов во флюиде, мас.%



**Рис. 12.** Содержания NaCl, KCl и CaCl<sub>2</sub> среди хлоридов в составе водно-солевого двухфазного флюида как функция общей концентрации этого флюида при  $P=100$  МПа и  $T=1000^\circ\text{C}$ . 1 - содержания CaCl<sub>2</sub>; 2 – NaCl; 3 – KCl; вертикальными линиями соединены результаты атомно-абсорбционного и микрозондового анализов для каждого опыта, штрихпунктирная, точечная и пунктирная линии соответствуют уравнениям линейной регрессии для CaCl<sub>2</sub>, NaCl и KCl; R – коэффициент корреляции,  $fl_1$  и  $fl_2$  – соответственно, области парового и солевого флюидов,  $fl_1+fl_2$  – область сосуществования двух этих флюидов. На вставке – содержания хлоридов Na, K и Ca среди хлоридов в составе флюида при  $P \sim 200$  МПа и  $T \sim 830^\circ\text{C}$ , рассчитанные по данным (Holland, 1972), оси координат и условные обозначения те же.

Таким образом показано, что Ca, наряду с Na и K, может принимать активное участие в процессах взаимодействия концентрированных водно-хлоридных фаз с расплавами кислого состава, причем с ростом концентрации хлоридов во флюиде вклад кальция будет увеличиваться. По аналогии с Ca можно предположить подобное поведение и для других двухвалентных катионов, например, Fe,

Mg и пр. В природных условиях образование Ca-обогащенных хлоридных рассолов можно ожидать при *P-T* параметрах вулканических процессов. Полученные данные дают количественную информацию об избирательности процессов накопления-рассеяния породообразующих компонентов в конкретных условиях флюидно-магматического взаимодействия.

**Эффективная растворимость и диффузия Ta и Nb в кислых и щелочных расплавах; распределение Ta, Nb и W, Mo между фазами при флюидно-магматическом взаимодействии (обоснование четвертого защищаемого положения по материалам четвертой и пятой глав).**

Для оценки рудогенерирующих способностей магматических систем и путей миграции рудного вещества необходимо знать общие закономерности поведения рудных элементов-примесей в процессах флюидно-магматического взаимодействия в условиях земной коры. Надежно определенные экспериментально коэффициенты распределения рудных элементов необходимы для интерпретации данных по их геохимии. Экспериментальные исследования могут помочь получить более четкие представления о физико-химических условиях генезиса редкометальных месторождений, связанных с гранитоидным магматизмом. Геологические данные свидетельствуют о важной роли магматических факторов при образовании альбититовых, грейзеновых и других генетических типов редкометальных месторождений Ta, Nb, Sn, W, Mo и др. По своим химическим свойствам эти металлы имеют высокое сродство к кислороду и к магматическому расплаву, благодаря чему накапливаются в остаточном расплаве, обогащая собой поздние дифференциаты эволюционных гранитных серий. Такие месторождения, как правило, связаны с высокодифференцированными многофазными гранитными плутонами.

1. Приведен подробный литературный обзор-сводка результатов экспериментальных исследований за последние ~30 лет по распределению редких металлов (Ta, Nb, W, Mo, а также Sn) в системах флюид - магматический расплав и по их эффективной растворимости в магматических расплавах.

Представлены результаты нашего экспериментального изучения эффективной растворимости Ta и Nb при растворении природного манганоколумбита  $(Mn,Fe)(Nb,Ta,Ti)_2O_6$  (в мас.%, ~14.2MnO, ~4.6FeO, ~58.0Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ~18.4Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ~2.6TiO<sub>2</sub>, ~1.1SnO<sub>2</sub>, ~0.7WO<sub>3</sub>, ~0.4Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в водонасыщенных расплавах **природных** и **модельных** гранитоидов различного состава (коэффициент  $Al_2O_3/(Na_2O+K_2O+CaO +MnO+FeO (A/NKCMF) \sim 0.7-2.0$ ), в диапазонах температуры (650-980°C) и давления (30-400 МПа).

Установлено сильное влияние температуры на эффективную растворимость Ta и Nb в расплаве **природного** редкометального Li-F гранита (A/NKCMF ~1.27). С понижением температуры от 980 до 740°C при *P*=100 МПа растворимости Ta и Nb в этом расплаве уменьшаются в 6-9 раз от ~0.7-0.8 до 0.09-0.14 мас.% (рис. 13). Содержания Mn и Fe в расплаве при этом также снижаются, но намного слабее 0.16→0.09 и 0.22→0.17 мас.%, соответственно; а Nb/Ta отношение в расплаве уменьшается от ~1.2 до 0.7, проходя через 1.0 при ~900°C. Такое фракционирование Ta и Nb при уменьшении температуры связано с более быстрым снижением растворимости Nb в гранитном расплаве по сравнению с Ta. При *T*=820°C растворимость Ta и Nb в расплавах различных разновидностей редкометальных Li-F гранитоидов из Орловского месторождения довольно низкая. Предельное содержание Ta в расплавах **природных** Li-F гранитов и гранитов, обогащенных альбитом (A/NKCMF ~1.34) и амазонитом (A/NKCMF ~1.25) составляет ~0.2-0.3 мас.%, а предельное содержание Nb в этих же расплавах ~0.2 мас.%, при этом Nb/Ta отношение было ~0.9-0.7. Для гранитного расплава, обогащенного кварцем, (A/NKCMF ~1.73) содержания Ta и Nb еще ниже и составляют ~0.1 мас.%. Изменения содержания SiO<sub>2</sub> и коэффициента A/NKCMF в составе расплава могут оказывать заметное влияние на процесс растворения колумбита: так содержания Ta и Nb в расплаве уменьшаются в два раза при переходе от расплава Li-F гранита к расплаву гранита, обогащенного кварцем.

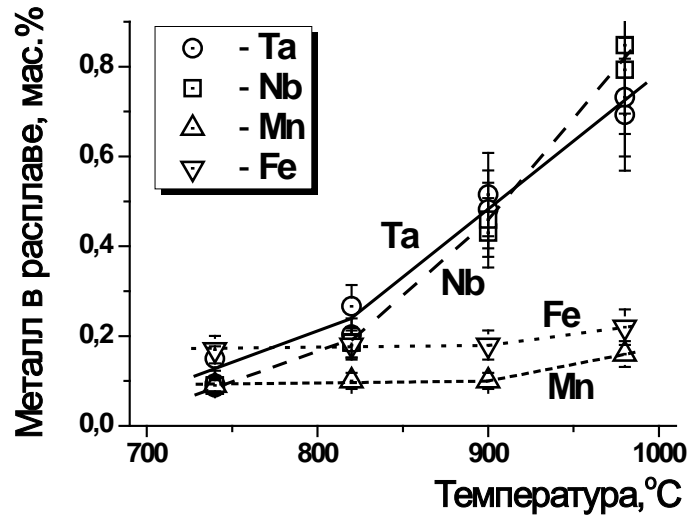


Рис. 13. Влияние температуры на эффективные растворимости Ta, Nb, Mn и Fe при растворении манганокolumбита в расплаве **природного** редкометалльного Li-F гранита ( $A/NKCMF \sim 1.27$ ) при  $P=100$  МПа

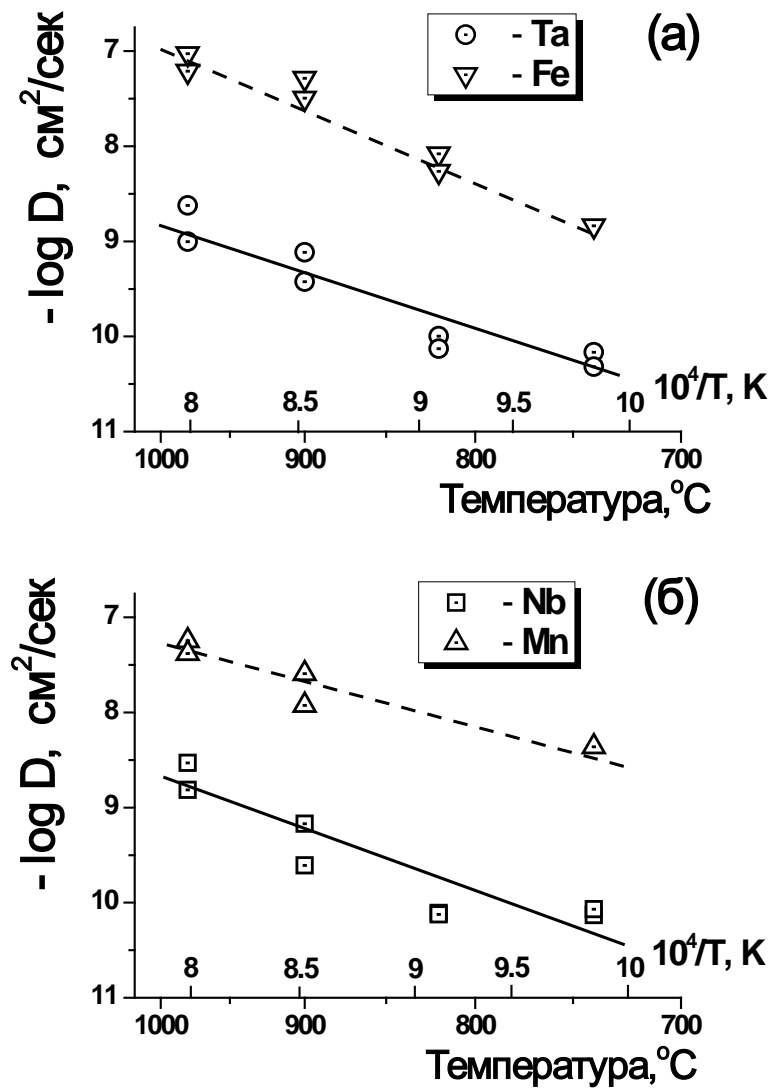
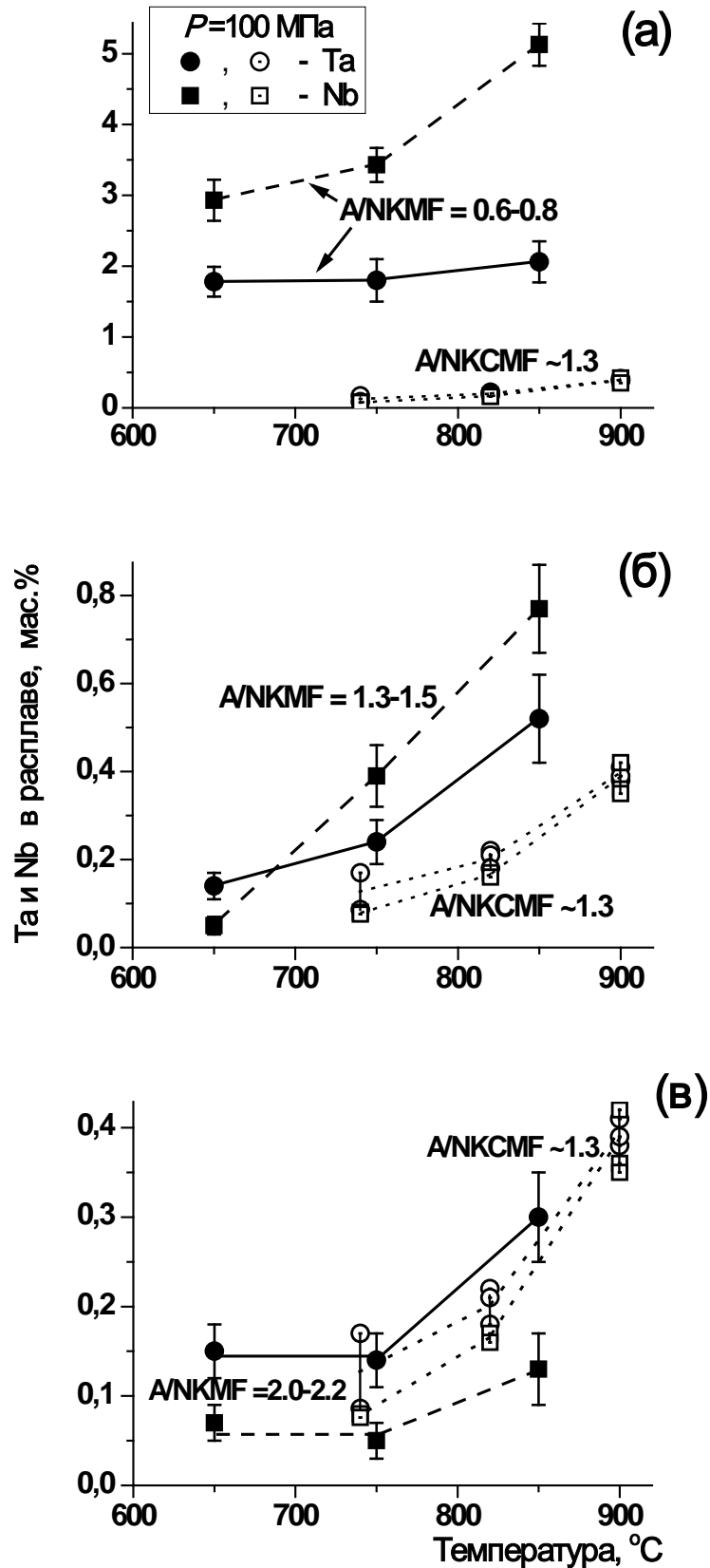


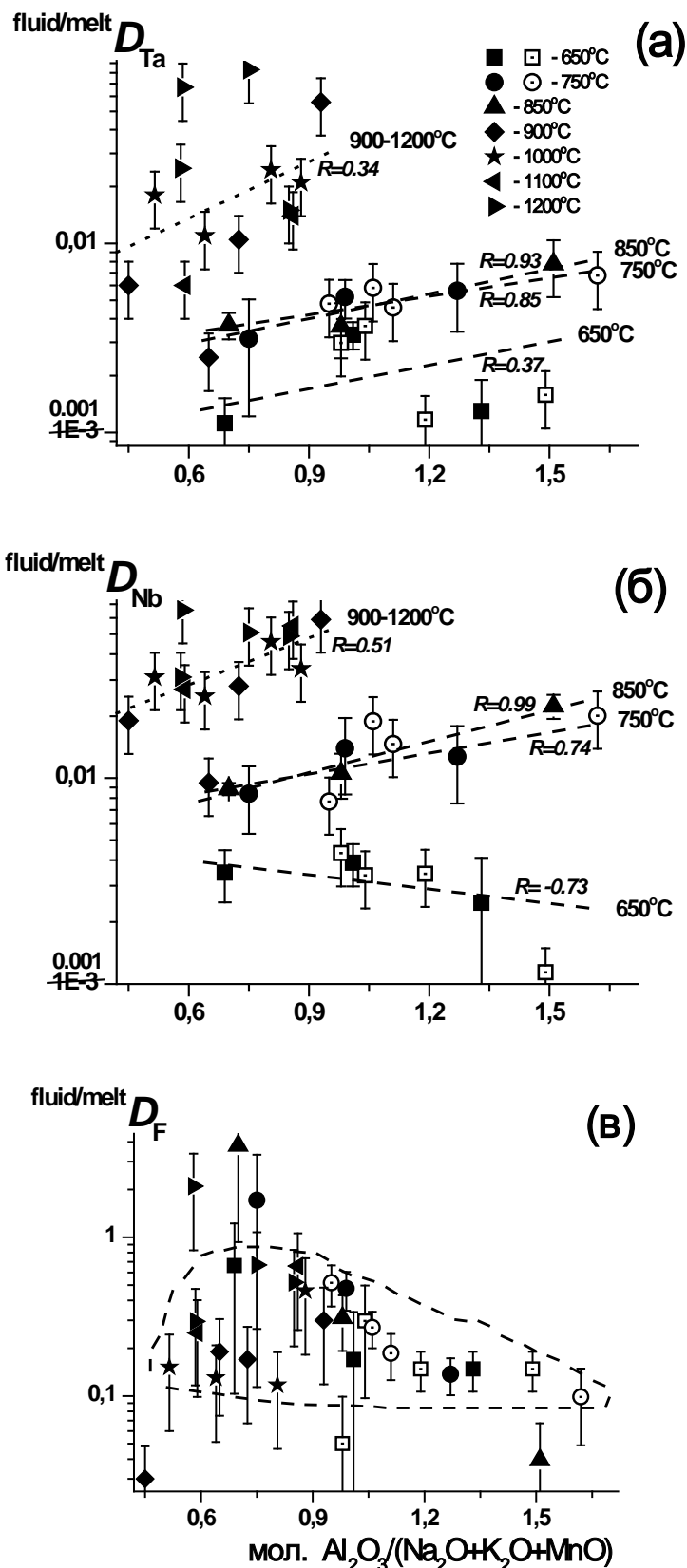
Рис. 14. Влияние температуры на величины коэффициентов диффузии Ta, Fe (а) и Nb, Mn (б) в расплаве **природного** редкометалльного Li-F гранита при  $P=100$  МПа

Впервые получены количественные данные о скорости диффузионного переноса Ta и Nb в магматических расплавах при  $T=740-980^{\circ}\text{C}$  и  $P=100$  МПа, которые позволяют на магматическом этапе оценивать процессы транспорта этих металлов и возможной кристаллизации танталовых минералов, в связи с рудообразованием в редкометальных Li-F гранитах. Установлено, что при растворении колумбита в расплаве **природного** редкометального Li-F гранита коэффициенты диффузии для Ta и Nb на 1.5-2 порядка меньше, чем для Fe и Mn (рис. 14). Так, при  $T=900^{\circ}\text{C}$  коэффициенты  $D_{\text{Ta}}$  и  $D_{\text{Nb}}$  составляют  $\sim(3-8)\times 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/сек, а коэффициенты  $D_{\text{Fe}}$  и  $D_{\text{Mn}}$   $\sim(1-5)\times 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/сек. Таким образом, диффузионное растворение колумбита в исследованных условиях происходит с разложением, при этом  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  диффундируют самостоятельно со значительно меньшей скоростью по сравнению с FeO и MnO. С понижением температуры от 980 до  $740^{\circ}\text{C}$  все полученные коэффициенты диффузии уменьшаются приблизительно на 1.5 порядка величины. Изменение содержаний  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  в составе расплава при  $T=820^{\circ}\text{C}$  не оказывает явного влияния на коэффициенты диффузии  $D_{\text{Ta}}$  и  $D_{\text{Nb}}$ .

Установлено очень сильное влияние состава **модельных** расплавов различной щелочности-глиноземистости на эффективные растворимости в них Ta и Nb при растворении колумбита ( $T=650-850^{\circ}\text{C}$ ,  $P=30-400$  МПа). В щелочном расплаве (в мас.%,  $\sim 67-70.5\text{SiO}_2$ ,  $\sim 10-11.2\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\sim 0.9-1.1\text{FeO}$ ,  $\sim 0.9-2.0\text{MnO}$ ,  $\sim 3.6-7.6\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\sim 4.3-4.8\text{K}_2\text{O}$ ,  $\sim 0.5-2.6\text{F}$ , мол.  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{MnO}+\text{FeO})$  (A/NKMF)  $\sim 0.5-0.8$ ) эти растворимости максимальны и составляют  $\sim 2.1$  мас.% Ta и  $\sim 5.1$  мас.% Nb при  $T=850^{\circ}\text{C}$ ,  $P=100$  МПа. Такие высокие содержания Ta и Nb объясняются (Hess, 1991) возможностью их связывания с Na и K в структуре расплава согласно равновесию  $2\text{SiO}(\text{K},\text{Na})+\text{NbONb} = 2\text{NbO}(\text{K},\text{Na})+\text{SiOSi}$ . В расплаве слабо глиноземистого состава (в мас.%,  $\sim 72.5-75.5\text{SiO}_2$ ,  $\sim 15.2-15.8\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\sim 0.4-0.7\text{FeO}$ ,  $\sim 0.4-0.6\text{MnO}$ ,  $\sim 3.2-5.7\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\sim 3.2-3.9\text{K}_2\text{O}$ ,  $\sim 0.9-2.4\text{F}$ , A/NKMF  $\sim 1.1-1.5$ ) растворимости Ta и Nb уменьшаются на порядок и более ( $\sim 0.5$  мас.% Ta и  $\sim 0.8$  мас.% Nb при  $T=850^{\circ}\text{C}$ ,  $P=100$  МПа) и, наконец, в сильно обогащенном глиноземом расплаве (в мас.%,  $\sim 72-74\text{SiO}_2$ ,  $\sim 18.1-18.7\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\sim 0.4-0.6\text{FeO}$ ,  $\sim 0.4-0.6\text{MnO}$ ,  $\sim 2.4-4.5\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\sim 2.6-3.2\text{K}_2\text{O}$ ,  $\sim 0.8-1.5\text{F}$ , A/NKMF  $\sim 1.5-2.2$ ) эти содержания часто снижаются еще в 2-6 раз (до  $\sim 0.3$  мас.% Ta и  $\sim 0.1$  мас.% Nb при тех же  $T$  и  $P$ ). При этом в щелочном расплаве выше содержание Nb, а в сильно глиноземистом – Ta. Температурные зависимости эффективных растворимостей Ta и Nb в модельных расплавах положительные, но выражены слабее, чем влияние состава. Они наиболее заметно проявлены в расплаве слабо глиноземистого состава, в котором с понижением температуры от 850 до  $650^{\circ}\text{C}$  содержания Ta и Nb уменьшаются от  $\sim 0.5-0.8$  до  $0.14-0.05$  мас.%, при этом также снижается  $^{\text{melt}}C_{\text{Mn}}$   $0.43 \rightarrow 0.28$  мас.%. С понижением температуры Nb/Ta отношение в расплаве, как правило, уменьшается. Влияние давления на растворимости Ta и Nb в изученном диапазоне 30-400 МПа выражено слабее. Однако с уменьшением давления до 30 МПа эффективные растворимости Ta и Nb в гранитных расплавах могут уменьшаться в 3-6 раз до  $0.04-0.05$  мас.%.



**Рис. 15.** Эффективные растворимости Ta и Nb в модельных расплавах на границе с колумбитом в зависимости от температуры (черные значки). Коэффициенты  $A/NKMF$  в составе расплава изменяются от 0.6-0.8 (а) до 2.0-2.2 (в). Линии показывают тенденции изменения растворимости Ta и Nb в расплаве с температурой. Для сравнения в качестве репера даны растворимости в расплаве природного Li-F гранита ( $A/NKCMF \sim 1.27$ , см. рис. 13, незакрашенные значки, точечные линии).



**Рис. 16.** Зависимости распределения Ta (а), Nb (б) и F (в) между  $\sim 1n$  фторидным флюидом и модельными щелочными кислыми расплавами от коэффициента А/НКМ в составе расплава при  $T=650-1200^\circ\text{C}$  и  $P=100$  МПа. Черные значки - средние арифметические из параллельных опытов. Незакрашенные значки - индивидуальные опыты. R – коэффициенты корреляции при  $n=7(13)$ . Штриховые линии показывают тенденции изменения коэффициентов распределения при разной температуре. (в) Выделена наиболее вероятная область коэффициентов распределения фтора ( $\sim 0.1-0.7$ ) в изученных условиях.

2. Впервые получены экспериментальные количественные данные по распределению Ta, Nb, Mn и F между  $\sim 1n$  фторидным подкисленным флюидом и **модельными** щелочными кислыми расплавами различного состава (коэффициент мол.  $Al_2O_3/(Na_2O+K_2O+MnO)$  (A/NKM)  $\sim 0.5-1.6$ ) в двух температурных диапазонах  $650-850^\circ C$  и  $900-1200^\circ C$  при  $P=100$  МПа.

В более высокотемпературном диапазоне  $900-1200^\circ C$  в системах с 4-я **модельными** расплавами: с A/NKM (1)  $\sim 0.5-0.6$ , (2)  $\sim 0.6-0.65$ , (3)  $\sim 0.7-0.8$  и (4)  $\sim 0.85-0.93$  - коэффициенты распределения Ta, Nb и Mn меньше 0.1 ( $^{fluid/melt}D_{Ta} = 0.002-0.080$ ,  $^{fluid/melt}D_{Nb} = 0.005-0.080$ ,  $^{fluid/melt}D_{Mn} = 0.004-0.045$ ), то есть распределение этих металлов резко смещено в пользу расплава. Тем не менее, коэффициенты  $^{fluid/melt}D$  при исследованных условиях изменяются весьма существенно - в 40 раз для Ta и в 16 раз для Nb. Коэффициенты распределения Ta и Nb имеют наиболее низкие значения в ряду редких металлов: W-Mo-Sn-Nb-Ta. Уменьшение температуры оказывает заметное влияние на коэффициенты  $D_{Ta}$  и значительно слабее влияет на коэффициенты  $D_{Nb}$ . В системе слабощелочной (A/NKM  $\sim 0.9$ ) гранитный расплав - фторидный флюид коэффициенты распределения  $^{fluid/melt}D_{Ta}$ , а также содержание Ta во флюиде возрастают в четыре раза с уменьшением температуры от  $1200$  до  $900^\circ C$ . Коэффициенты распределения фтора в этой системе составляют  $\sim 0.1-0.3$  при  $900-1000^\circ C$  и  $\sim 0.3-0.7$  при  $1100-1200^\circ C$ . Они увеличиваются с переходом от ультращелочных и щелочных (A/NKM  $\sim 0.5-0.7$ ) расплавов к слабощелочному гранитному составу, а также с ростом температуры.

В более низкотемпературном диапазоне  $650-850^\circ C$  в системах с 3-я **модельными** расплавами: с A/NKM (1)  $\sim 0.7-0.75$ ; (2)  $\sim 0.95-1.05$ ; (3)  $\sim 1.1-1.6$  - коэффициенты распределения Ta, Nb и Mn еще понижаются ( $0.001-0.008$  для Ta,  $0.001-0.022$  для Nb и  $0.002-0.010$  для Mn) относительно более высокотемпературных. В целом, коэффициенты  $^{fluid/melt}D_{Ta}$  и  $^{fluid/melt}D_{Nb}$  возрастают как с увеличением коэффициента A/NKM в составе стекла, так и с ростом температуры. В изученных условиях фтор преимущественно концентрируется в расплаве: коэффициенты распределения F меньше единицы и находятся в пределах  $0.1-0.7$ .

3. Экспериментально полученные новые количественные данные по эффективной растворимости Ta и Nb в гранитоидных и щелочных расплавах, и по распределению Ta, Nb и F между этими расплавами и флюидом, а также сопоставление этих данных с результатами исследования природных месторождений позволяют оценивать **физико-химические условия на магматическом этапе образования танталового оруденения** (Чевычелов, Зарайский и др., 2005; Зарайский, Чевычелов, Аксюк и др., 2008 и т.д.).

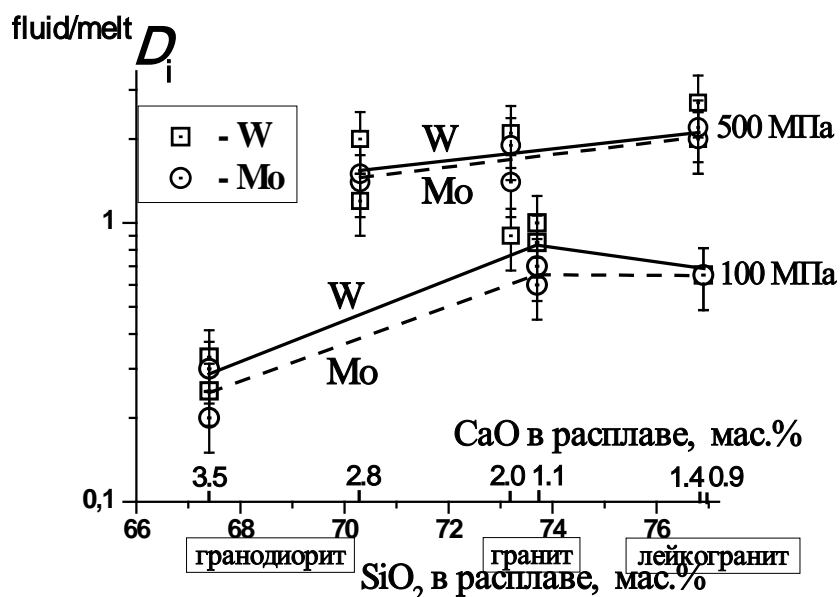
Редкометальные Li-F граниты являются плюмазитовыми и их расплавы имеют наиболее низкие концентрации насыщения Ta и Nb по сравнению с другими составами. Благодаря высокому содержанию F, температуры солидуса этих гранитных расплавов могут понижаться на  $100^\circ C$  и более. В над- и субликвидусных условиях Ta и Nb концентрируются в расплаве, не переходя во флюид и не рассеиваясь в других минералах. В близосolidусных условиях при достижении насыщения расплава по этим элементам, Ta и Nb могут кристаллизоваться в виде собственных фаз, в частности колумбита-танталита, непосредственно из магматического расплава. При пониженной температуре концентрация насыщения танталом редкометальных Li-F гранитов становится существенно выше, чем ниобием. С этим связано образование собственно танталовых месторождений (например, Орловского и Этыкинского месторождений в Восточном Забайкалье), в рудах которых Nb/Ta отношение меньше 1.

Самые высокие содержания Ta и Nb получены в щелочном агпаитовом расплаве. При температуре  $650^\circ C$ , близкой к температуре кристаллизации богатого водой и фтором кислого расплава, содержания Ta и Nb достигают  $\sim 1.8$  и  $\sim 2.9$  мас.%, соответственно. Максимальные содержания этих металлов в рудах месторождений в «агпаитовых» массивах на несколько порядков ниже (например, в рудах Ловозерского месторождения на Кольском полуострове). Поэтому можно предположить, что кристаллизация тантал-ниобиевых минералов из щелочного расплава на ранних стадиях (в субликвидусной области) невозможна. На этом этапе более вероятным представляется рассеивание Ta и Nb в титаносиликатах, цирконосиликатах и т.д. Но в близосolidусной области минералы, содержащие Nb и Ta, уже могут выделяться из глубоко дифференцированного (остаточного) расплава при достижении концентраций насыщения вначале по другим элементам,

например, по Ti и PЗЭ для лопарита (экспериментальные данные работы Сук, Котельников, 2008), по PЗЭ для фергусонита и т.п. При этом по мере кристаллизации, в связи с обогащением остаточного расплава Nb и Ta, их содержание в составе образующихся минералов будет увеличиваться. В агпаитовых расплавах содержание Nb всегда выше Ta, с чем коррелирует образование богатых Nb руд на месторождениях этого типа.

4. При  $P=100$  МПа,  $T \sim 950-1000^\circ\text{C}$  и  $P=500$  МПа,  $T \sim 770-920^\circ\text{C}$  получены экспериментальные количественные данные по распределению W и Mo между  $\sim 1.1n$  хлоридным подкисленным флюидом и расплавами **модельных** гранодиорита, гранита и лейкогранита (составы на с.11), а также между  $\sim 0.2n$  фторидным кислым флюидом и теми же расплавами.

При хлоридном составе флюида и  $P=100$  МПа с изменением расплава от гранодиоритового к гранитному и лейкогранитному установлено  $\sim$ трехкратное увеличение коэффициентов распределения W и Mo между флюидом и алюмосиликатным расплавом (от  $\sim 0.2-0.3$  до  $\sim 0.6-1.0$ ), что обусловлено уменьшением содержания CaO и увеличением SiO<sub>2</sub> в составе расплава (рис. 17). Кальций способен удерживать W и Mo в расплаве в виде «шеелит-повеллитового» компонента-минерала, типа Ca(W,Mo)O<sub>4</sub>, а SiO<sub>2</sub> способствует переводу этих металлов в раствор. С ростом давления от 100 до 500 МПа эти коэффициенты увеличиваются более заметно (до 4-6 раз при гранодиоритовом и лейкогранитном расплавах). Полученные коэффициенты распределения для W и Mo практически совпадают между собой в пределах погрешности определения.



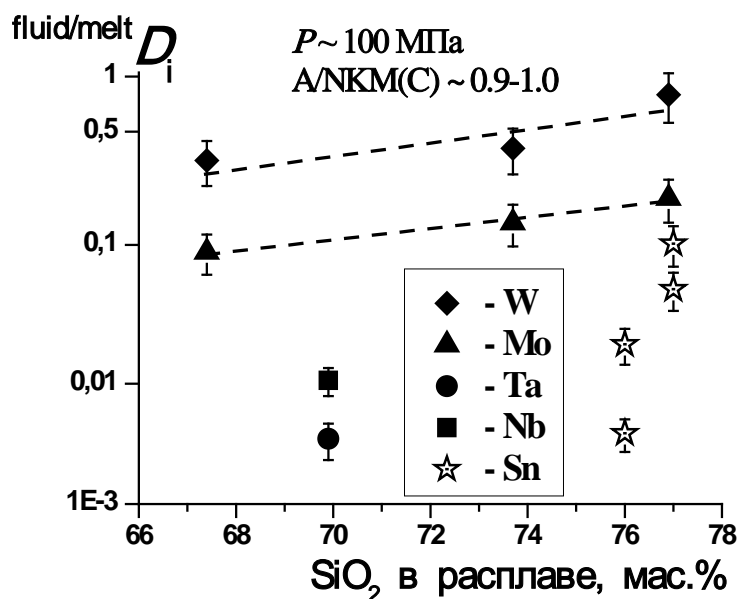
**Рис. 17.** Зависимость распределения W и Mo между  $\sim 1.1n$  хлоридным флюидом и расплавами модельных гранодиорита, гранита и лейкогранита от содержаний SiO<sub>2</sub> и CaO в расплаве при  $P=100$  МПа,  $T \sim 950-1000^\circ\text{C}$  и  $P=500$  МПа,  $T \sim 770-920^\circ\text{C}$

Основное отличие результатов при фторидном флюиде по сравнению с хлоридным заключается в существенном в 3-4.5 раза уменьшении коэффициентов распределения Mo (до  $\sim 0.09-0.20$ ) при  $P=100$  МПа, которое связано с заметным увеличением содержания Mo в расплаве (от  $\sim 0.02-0.08$  до  $0.12-0.16$  мас.%). При этом коэффициенты  $^{fluid/melt}D_{Mo}$  становятся существенно ниже, чем  $^{fluid/melt}D_W$  ( $\sim 0.34-0.80$ ). С ростом давления до  $P=500$  МПа коэффициенты распределения этих металлов сильно возрастают, при  $P=500$  МПа коэффициенты  $^{fluid/melt}D_W$  и  $^{fluid/melt}D_{Mo}$  практически совпадают ( $\sim 1.6-2.5$ ) и, за исключением систем с гранитными расплавами ( $\sim 2.4-5$ ), не сильно отличаются от результатов при хлоридных флюидах ( $\sim 0.9-2.7$ ). При фторидном флюиде и  $P=100$  МПа установлено  $\sim$ двухкратное увеличение коэффициентов  $^{fluid/melt}D_W$  и  $^{fluid/melt}D_{Mo}$  с изменением состава расплава от гранодиоритового и гранитного к лейкогранитному, а при  $P=500$  МПа такого увеличения не наблюдается.

Сопоставление между собой наших результатов по распределению редких металлов (Ta, Nb, W, Mo) в системах водно-фторидный флюид – гранитный расплав и литературных экспериментальных данных по распределению Sn в таких же системах представлено на рисунке 18. Показано, что наибольшие коэффициенты распределения имеют W ( $\sim 0.3-0.8$ ) и Mo ( $\sim 0.1-0.2$ ),



наименьшие коэффициенты  $D_{i}^{fluid/melt}$  характерны для Ta (~0.004) и Nb (~0.011), а коэффициент распределения для Sn занимает промежуточное положение, изменяясь от ~0.004 до ~0.1 по данным разных авторов (Соболев, 1982; Keppler, Wyllie, 1991; Duc-Tin et al., 2007; Hu et al., 2008).



**Рис. 18.** Сравнение коэффициентов распределения редких металлов: Ta, Nb, W, Mo и Sn между водно-фторидными флюидами и гранитными расплавами. Ta, Nb, W, Mo - наши данные; Sn – по данным (Соболев, 1982; Keppler, Wyllie, 1991; Duc-Tin et al., 2007; Hu et al., 2008)

Коэффициенты распределения W и Mo между флюидом и расплавом увеличиваются с изменением состава расплава от гранодиоритового к гранитному и лейкогранитному. Эти результаты хорошо согласуются с геологическими данными о генетической связи грейзеновых месторождений W и Mo с лейкогранитами и с гидротермально-метасоматическим, а не магматическим способом их образования. Экспериментальные данные показывают, что при накоплении W и Mo в остаточных расплавах обычно не достигается насыщения по этим компонентам. Вследствие довольно больших величин коэффициентов  $D_{i}^{fluid/melt}$  эти металлы в заметных количествах выносятся отделяющимся флюидом, а оставшиеся в расплаве W и Mo рассеиваются в виде примесей в породообразующих минералах гранитов. Поэтому грейзеновые месторождения этих металлов образуются гидротермальным, а не магматическим путем. В то же время Ta и Nb не покидают силикатный расплав при отделении гидротермальных флюидов и остаются в нем даже в случае ликвидации с отделением металлофильного солевого фторидного расплава.

По экспериментальным данным для грейзеновых месторождений вольфрама и молибдена нет затруднений с гидротермальным транспортом и отложением этих металлов, так как коэффициенты их распределения между флюидом и лейкогранитным расплавом лежат в пределах ~0.1-1.0, а растворимость в водно-солевых флюидах достаточно высока: при 300-600°C находится на уровне  $10^{-2}$ - $10^{-4}$  моль/кг H<sub>2</sub>O и имеет положительную температурную зависимость. Для их отложения из растворов достаточно простого понижения температуры. Массоперенос и отложение редких металлов W, Mo, Be и Sn, характерных для грейзеновых месторождений, преимущественно происходит при участии кислых хлоридно-фторидных постмагматических растворов, отделяющихся от магматического расплава на стадии его дифференциации до уровня лейкогранита и Li-F-гранита.

#### **Распределение Pb и Zn между фазами во флюидно-магматических гранитоидных системах (обоснование пятого защищаемого положения по материалам шестой главы).**

Для большинства месторождений Pb и Zn генетические и парагенетические связи с гранитоидным магматизмом являются опосредованными или, в отличие от месторождений редких металлов, не прослеживаются вообще. Одной из причин данной закономерности могут выступать различия в геохимических характеристиках этих двух групп металлов в высокотемпературных флюидно-магматических системах. Приведенные ниже результаты исследований дают

экспериментальное обоснование некоторых геохимических особенностей поведения полиметаллов и потенциальной рудоносности высокотемпературного магматогенного флюида на различных этапах флюидно-магматической эволюции.

Свинец и цинк в обстановке магматических и постмагматических процессов часто выступают совместно. Различия в их поведении при высоких  $P$ - $T$  параметрах связаны с разным размером ионных радиусов ( $r_{\text{Pb}^{2+}} = 0.119$  нм, а  $r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.074$  нм), поэтому Pb в основном замещает K, а Zn – Mg или Fe. В результате свинец преимущественно концентрируется в полевом шпате, в то время как цинк – в биотите. Распределение Zn и Pb в ряду дифференциатов от диоритов до гранитов показывает, что Zn содержится в этих породах более или менее в равных количествах, а содержание Pb заметно возрастает в наиболее кислых дифференциатах, обогащенных калиевым полевым шпатом.

1. Приведен подробный литературный обзор-сводка результатов экспериментальных исследований за последние ~30 лет по распределению полиметаллов (Pb, Zn и Cu) в системах флюид - магматический расплав и по их эффективной растворимости в магматических расплавах.

Нами получены экспериментальные данные по распределению Pb и Zn между флюидом и расплавом **природного** плюмазитового гранита из массива Акчатау при  $T=750^\circ\text{C}$  и  $P=100$  МПа и водных флюидах состава NaCl, HCl, HF, NaOH, (HCl+NaCl), (NaOH+NaCl) различной концентрации (от 0.1н до 1-1.5н).

Наименьшие коэффициенты распределения получены в системах с чистой  $\text{H}_2\text{O}$  и с 0.1н и ~0.5н исходными растворами NaOH и HF ( $^{fluid/melt}D_{\text{Pb}} \text{ и } ^{fluid/melt}D_{\text{Zn}} \sim 0.003-0.08$ ), причем с увеличением концентрации раствора коэффициенты несколько увеличиваются. В системах с NaCl и HCl коэффициенты распределения заметно возрастают, составляя при 0.5н растворе > 3 и 3.3 для Pb и 1.3-2 для Zn. В системах с растворами более сложного состава коэффициенты малы при слабощелочном 0.5нNaOH+1нNaCl растворе ( $^{fluid/melt}D_{\text{Pb}} \text{ и } ^{fluid/melt}D_{\text{Zn}} \leq 0.13-0.06$ ) и возрастают до максимальных из полученных нами величин ( $^{fluid/melt}D_{\text{Pb}} > 10.8$  и  $^{fluid/melt}D_{\text{Zn}} > 8.8$ ) при подкисленном хлоридном 0.1нHCl+1нNaCl исходном растворе (pH после опыта ~1) (рис. 19). В системах со сложными (0.1н(0.5н)HCl,NaOH+1нNaCl) хлоридными флюидами распределение Pb и Zn обратно пропорционально величине pH флюида ( $\log ^{fluid/melt}D_{\text{Pb,Zn}} \approx -1/3 \times \text{pH}_{\text{закал. р-ра}}$ ).

В системах с хлоридными подкисленными флюидами коэффициенты  $^{fluid/melt}D_{\text{Pb,Zn}}$  увеличиваются пропорционально квадрату хлоридной концентрации флюида:  $^{fluid/melt}D_{\text{Pb}} \approx (7 \pm 1.6) \times ^{fluid}C_{\text{Cl}^-}^2$  и  $^{fluid/melt}D_{\text{Zn}} \approx (5.7 \pm 2.0) \times ^{fluid}C_{\text{Cl}^-}^2$ , что позволяет предположить чисто хлоридные комплексы в этих системах для Pb и Zn, как двухвалентных ионов (рис. 20). Вследствие относительно большой длительности наших экспериментов исходно разные флюиды HCl и NaCl в ходе взаимодействия с гранитным расплавом сближаются по своей кислотности и химическому составу. Сравнение полученных коэффициентов распределения для Pb и Zn показывает их близость, как по абсолютным величинам, так и по характеру зависимостей от состава и концентрации флюида. Тем не менее, можно отметить, что в системах с хлоридными и щелочными флюидами несколько выше коэффициенты для Pb, а при фторидном флюиде или чистой  $\text{H}_2\text{O}$  - для Zn.

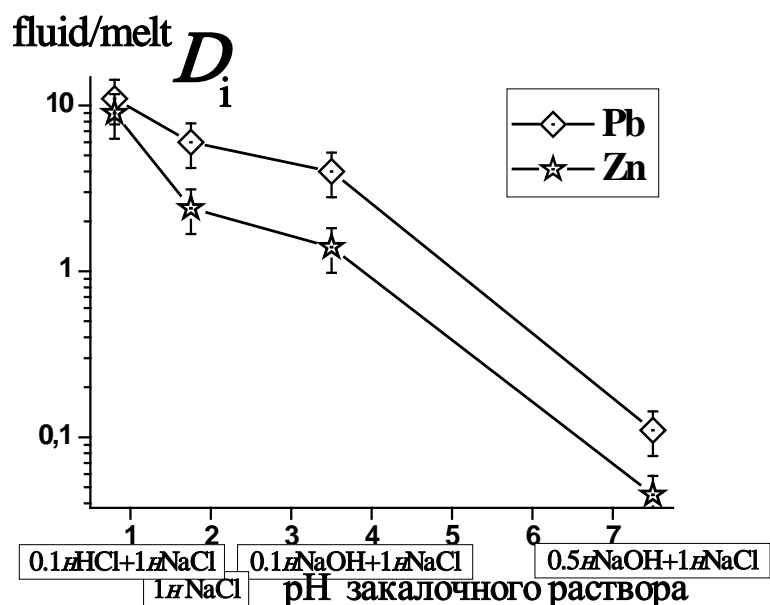


Рис. 19. Влияние состава и кислотности сложного флюида  $0.1H(0.5H)HCl, NaOH+1HNaCl$  на распределение Pb и Zn в системе флюид - гранитный расплав при  $T=750^{\circ}C$  и  $P=100$  МПа

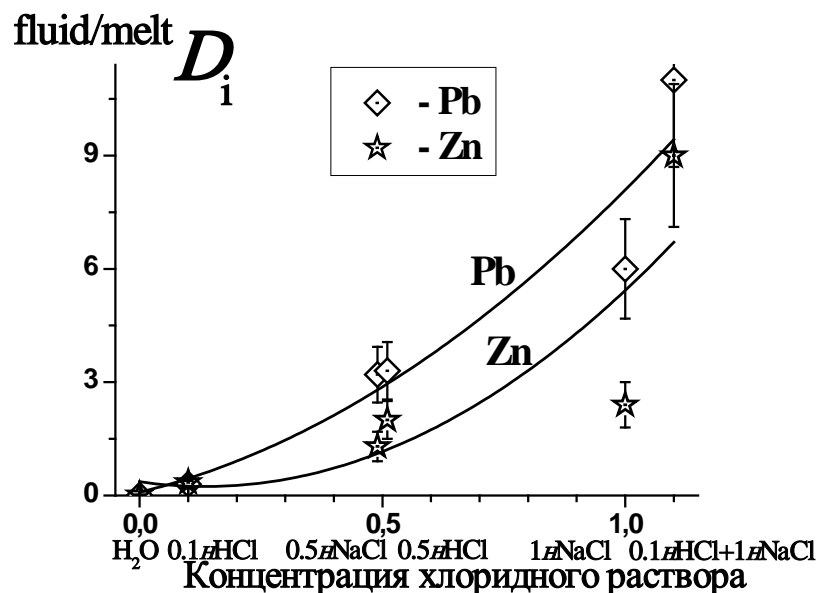
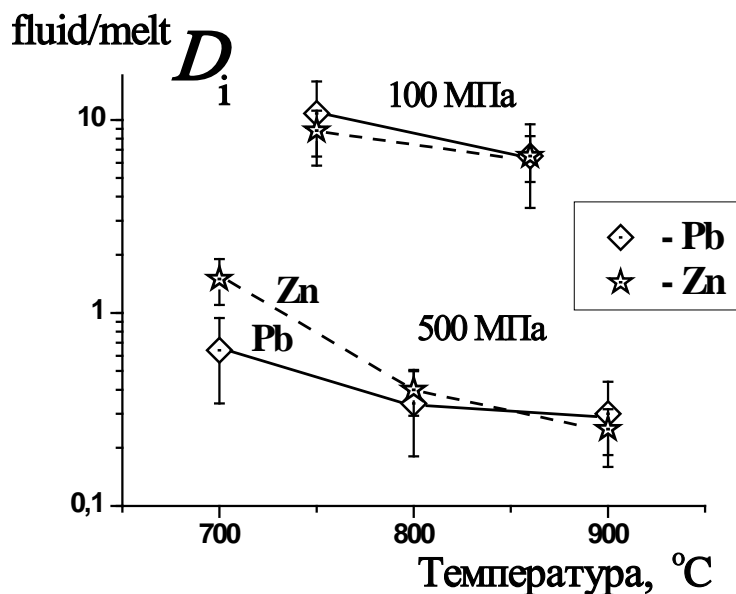


Рис. 20. Влияние концентрации и состава хлоридного флюида ( $HCl, NaCl$ , чистая  $H_2O$ ) на распределение Pb и Zn в системе флюид - гранитный расплав при  $T=750^{\circ}C$  и  $P=100$  МПа

Получены экспериментальные количественные данные по распределению Pb и Zn между  $\sim 1.1H$  хлоридным подкисленным флюидом и расплавом **природного** акчатауского гранита при  $P=100$  МПа,  $T=750-860^{\circ}C$  (гипабиссальные условия становления гранитного интрузива) и  $P=500$  МПа,  $T=700-900^{\circ}C$  (абиссальные условия формирования гранитной магмы).

Установлено, что повышение температуры при  $P=100$  и  $500$  МПа понижает коэффициенты  $D_{Pb}$  и  $D_{Zn}$  (рис. 21), при этом также уменьшаются содержания этих металлов во флюиде и общая минерализация флюида, а при  $P=100$  МПа снижается кислотность флюида. Такое понижение коэффициентов распределения, вероятно, связано с удерживанием полиметаллов в расплаве, вследствие повышения концентрации Cl в расплаве с ростом температуры. Увеличение давления от  $100$  до  $500$  МПа при  $T=700(750)^{\circ}C$  существенно (до  $1-1.5$  порядков) уменьшает коэффициенты распределения Pb и Zn (рис. 21). Эта закономерность преимущественно связана со снижением содержания полиметаллов во флюиде, сопровождающимся уменьшением кислотности флюида ( $pH_{\text{закал.}} \sim 1 \rightarrow 4$ ), хотя при этом содержания щелочных металлов и, особенно, кремнезема увеличиваются (возрастает общая минерализация флюида  $\sim 7 \rightarrow \sim 9$  мас.%). Полученные

коэффициенты распределения для Pb и Zn близки между собой по абсолютным величинам и по характеру  $T$ - $P$  зависимостей.



**Рис. 21.** Зависимость распределения Pb и Zn между  $\sim 1.1n$  хлоридным подкисленным флюидом и гранитным расплавом от температуры и давления

Согласно полученным результатам кристаллизация гранитоидных массивов на разных глубинах при прочих равных условиях будет продуцировать магматогенные флюиды с разной степенью потенциальной рудоносности в отношении полиметаллов. Большую потенциальную продуктивность будут иметь гипабиссальные ( $\sim 100$  МПа) тела по сравнению с глубинными ( $\sim 500$  МПа). Естественно, что рудоносность интрузивов вследствие влияния многих факторов не соотносится напрямую с различиями в глубине их заложения. Но с установленной закономерностью могут соотноситься содержания изучаемых компонентов в гранитоидах. Так, глубинные интрузии будут содержать в своем составе большие количества Pb и Zn по сравнению с гипабиссальными. Если в целом эволюцию магматической системы связывать с понижением температуры и давления, то следует предположить, что порции последующих флюидов будут все более обогащены Pb и Zn.

Показана потенциальная возможность формирования высокотемпературного рудоносного магматогенного флюида, содержащего  $\sim 220$  ppm Pb и  $\sim 530$  ppm Zn, за счет механизма экстракции этих металлов кислым хлоридным флюидом из гранитного расплава с кларковыми содержаниями Pb и Zn. Степень экстракции флюидом этих металлов достаточна для образования рудного тела, соизмеримого по масштабу с мелким промышленным свинцово-цинковым месторождением и, следовательно, наличие металлогенической специализации магм для образования подобных месторождений не всегда обязательно. В то же время для редких металлов, таких как W, Mo и Sn, в целом, подобный механизм их экстракции из гранитоидных расплавов высокотемпературными флюидами является менее характерным, вследствие меньших коэффициентов распределения между флюидом и расплавом. Кажущееся противоречие с геологическими данными, согласно которым именно для редкометальных месторождений более характерна связь с гранитоидными комплексами, объясняется относительно низкими температурами отложения полиметаллических руд, и длительной эволюцией рудоносного флюида, в течение которой флюид может значительно удаляться от первичного источника.

2. Экспериментально исследовано распределение Pb и Zn между водно-паровой и солевой фазами двухфазного флюида и расплавом **природного** гранита из массива Акчатау при  $T=800^\circ\text{C}$ ,  $P=100$  МПа и  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$  исходных составах флюида.

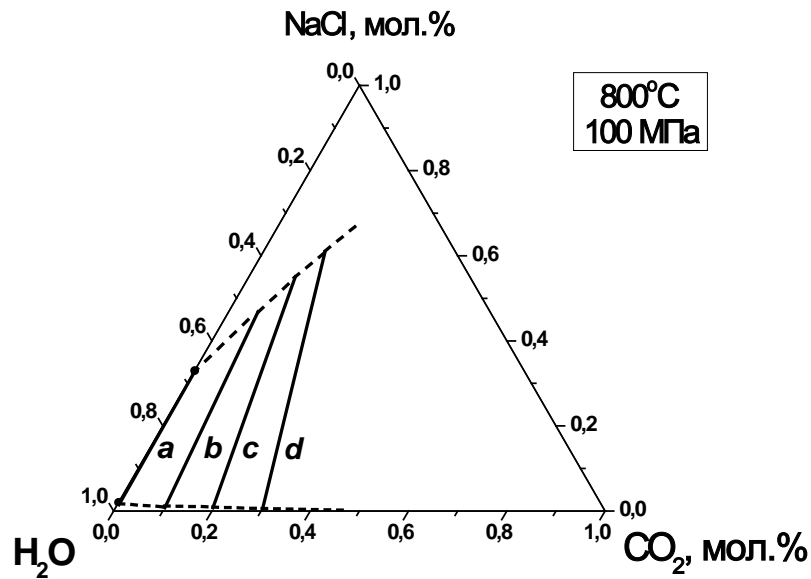


Рис. 22. Схематическая фазовая диаграмма части системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$  при  $T=800^\circ\text{C}$  и  $P=100$  МПа;  $a, b, c, d$  – конноды

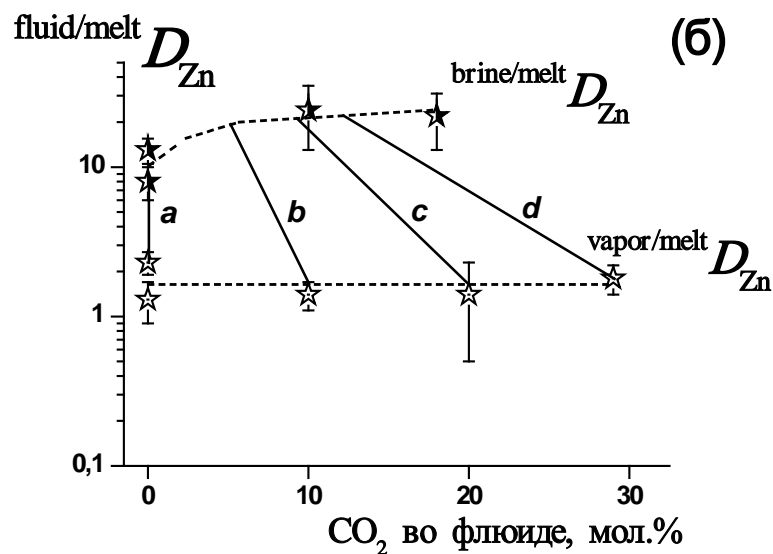
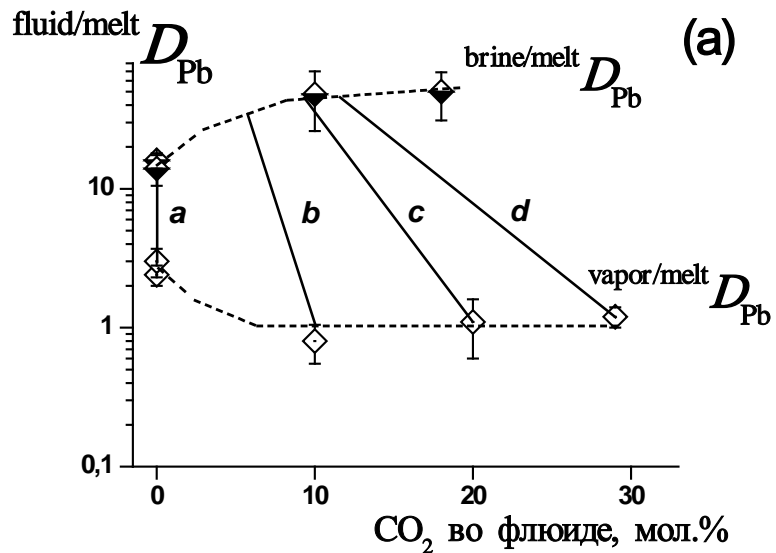


Рис. 23. Распределение Pb (а) и Zn (б) между  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$  флюидными фазами различной плотности и гранитным расплавом в зависимости от содержания  $\text{CO}_2$  во флюиде при  $T=800(750)^\circ\text{C}$  и  $P=100$  МПа. Линии  $a, b, c, d$  соответствуют коннодам на рис. 22

При данных  $P$ - $T$  параметрах в двухфазной области системы  $H_2O$ - $NaCl$  в равновесии друг с другом сосуществуют флюидные фазы, содержащие около 62 мас.%  $NaCl$  (33 мол.%, солевая) и около 2 мас.%  $NaCl$  (0.6 мол.%, водно-паровая) (Vodnar et al., 1985). Тройная система  $H_2O$ - $CO_2$ - $NaCl$  при магматических параметрах слабо изучена. Схематическая фазовая диаграмма части этой системы (рис. 22) построена на основании данных (Такеноучи, Кеннеди, 1968; Gehrig, 1980; Bowers, Helgeson, 1983; Vodnar et al., 1985; Коротаяев, Кравчук, 1985; Popp, Frantz, 1990). На диаграмме показано широкое поле устойчивости двух флюидных фаз: водно-паровой и солевой. Конноды (a, b, c, d), соединяющие составы сосуществующих фаз, проведены условно с учетом общей тенденции и экстраполяции низкотемпературных (до  $T=550^\circ C$ ) экспериментальных данных.

Величины pH закалочных растворов для системы  $H_2O$ - $NaCl$  составляли  $\sim 4.5$  для солевой и  $\sim 1.5$  для водно-паровой фазы, то есть последняя, как и ожидалось, была более кислой. Добавление во флюид  $CO_2$  несколько понижает pH растворов до  $\sim 4.0$  и  $\leq 1$ , соответственно.

Результаты экспериментов показывают возможность существенного концентрирования полиметаллов в плотной солевой флюидной фазе при гетерогенизации хлоридного флюида во флюидно-расплавной системе. Установлено, что при  $H_2O$ - $NaCl$  составе флюида коэффициенты распределения между соевым флюидом и гранитным расплавом в 5-7 раз выше таковых между водно-паровым флюидом и расплавом (рис. 23а,б). Добавление к составу флюида  $\sim 6$ -10 мол.%  $CO_2$  существенно увеличивает коэффициенты  $^{brine/vapor}D_{Pb,Zn}$  (до  $\sim 41$ -45 для Pb и до  $\sim 12$ -16 для Zn), а при дальнейшем увеличении содержания  $CO_2$  в системе эти коэффициенты остаются практически на постоянном уровне. Обращает на себя внимание разница в распределении Pb и Zn при добавлении в систему  $CO_2$ : обогащение свинцом солевой флюидной фазы более значительно, чем для цинка.

То, что в присутствии флюида состава  $H_2O$ - $NaCl$  коэффициенты распределения  $^{brine/melt}D_{Pb,Zn}$  существенно превышают коэффициенты  $^{vapor/melt}D_{Pb,Zn}$ , не является неожиданным и объясняется образованием устойчивых хлоридных комплексов в солевой флюидной фазе. Принципиально новыми являются данные, полученные при добавлении в состав флюида  $CO_2$ . Надкритическое высаливание  $CO_2$  значительно расширяет поле устойчивости двухфазного флюида (рис. 22). При этом водно-паровая фаза обедняется, а солевая фаза существенно обогащается  $NaCl$ .

Полученные результаты подтверждают гипотезу о важной роли солевой флюидной фазы в процессах рудогенеза. Согласно А.А. Маракушеву с соавторами (Маракушев, 1979; Маракушев, Граменицкий, Коротаяев, 1983; Маракушев, Безмен, 1992; Маракушев, Шаповалов, 1993; 1994) рудогенерирующая способность гранитных систем возникает при эволюции гетерофазности флюидов, выражающейся в обособлении в силикатном расплаве плотных солевых флюидных фаз, которые являются эффективными концентраторами рудных металлов. Металлогеническая специализация возникает в относительно закрытых гранитных системах, в которых кристаллизационное накопление рудных металлов сопровождается концентрацией солевых компонентов. С другой стороны, реальность существования солевых флюидных фаз, содержащих до 14-40%  $Cl$  и сосуществующих с гранитоидными расплавами при магматических  $P$ - $T$  параметрах, подтверждена в целом ряде работ (например, Reynolds, Beane, 1985; Чевычелов, 1987а; Рейф, 1990; Соловова и др., 1991 и др.).

3. Экспериментально было изучено межфазовое распределение Pb и Zn в процессе кристаллизации флюидонасыщенного расплава **природного** акчатауского гранита в блисколидусных условиях при  $T=630 \rightarrow 580^\circ C$ ,  $P=285 \rightarrow 255$  МПа и  $T=600 \rightarrow 550^\circ C$ ,  $P=520 \rightarrow 500$  МПа.

После экспериментов в центральной части штабиков закалочных образцов наблюдалось образование больших полостей, стенки которых были сложены достаточно крупными кристаллами полевых шпатов и кварца, размером до 50-100 мкм. По мере удаления от полости вглубь образца размеры кристаллов существенно уменьшаются. Степень раскристаллизации образца достигала  $\sim 50$  об.% и выше. Кристаллизующиеся в системе твердые фазы были представлены альбитом (*Ab*), олигоклазом (*Olg*), анортоклазом (*Ancl*) и обогащенным  $K_2O$  поевым шпатом неопределенного нами вида (*Kfs*). Поля расплава (стекла), остающегося после кристаллизации, довольно велики. Их размер

достигает 50-1000 мкм и более. Величины рН собранных закалочных растворов составили ~4.0 при  $P \sim 270$  МПа и ~6.0 при  $P \sim 510$  МПа, то есть с увеличением давления кислотность флюида уменьшается.

В таблице 3 приведены содержания Pb и Zn во флюиде, полевых шпатах, а также эффективные коэффициенты распределения полиметаллов между этими фазами. Эти коэффициенты названы «эффективными», так как были определены в безусловно неравновесных экспериментах. Установлено существенное влияние давления на распределение Pb и Zn между выделяющимся из гранитного расплава флюидом и кристаллизующимися полевыми шпатами. Так при  $P \sim 270$  МПа цинк предпочтительнее концентрируется во флюиде, чем в кристаллических фазах, за исключением *Kfs*; а свинец равномерно входит в разные фазы - коэффициенты его распределения близки к единице. При  $P \sim 510$  МПа содержания полиметаллов во флюиде уменьшаются более чем на порядок, одновременно содержания свинца в *Olg* и *Kfs* существенно (в 6-7 раз) увеличиваются. При таком давлении полиметаллы начинают концентрироваться, главным образом, в полевых шпатах (за исключением Zn в *Ab*), причем в большей степени в *Olg* и *Kfs*. По-видимому, в наших экспериментах свинец может присутствовать в структуре полевых шпатов в виде «свинцового анортитового» комплекса-минала ( $PbAl_2Si_2O_8$ ), либо заменяя два атома калия с образованием одной катионной вакансии в *Kfs* ( $PbAl_2Si_6O_{16}$ ). Цинк в этих условиях скорее остается в расплаве или в *Olg*, минимально входя в *Ab*. Природные геохимические данные свидетельствуют, что при кристаллизации кислых магматических пород полевые шпаты концентрируют Pb лучше других минералов. В то время как Zn при этом преимущественно накапливается в слюдах и амфиболах, замещая двухвалентные магний и железо (Антипин и др., 1984).

**Таблица 3.** Концентрации Pb и Zn в кристаллизующихся полевых шпатах и выделяющемся из расплава флюиде и эффективные коэффициенты распределение Pb и Zn

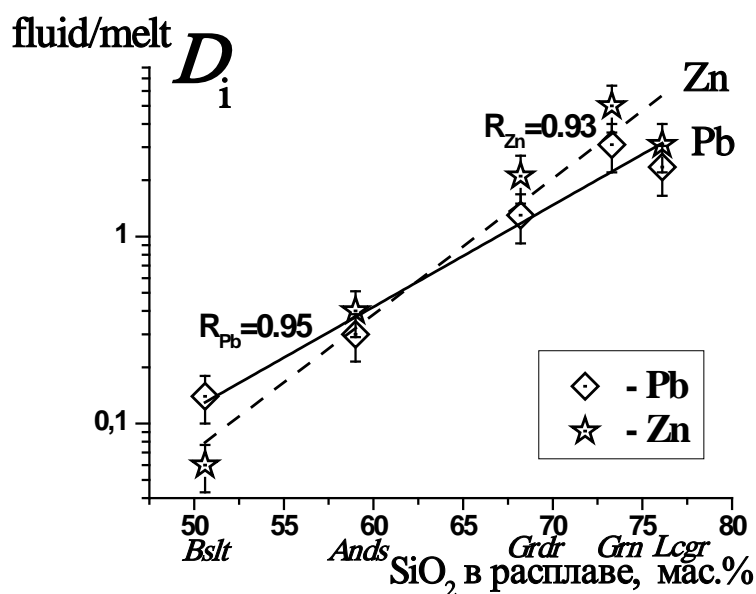
	$T=630 \rightarrow 580^\circ\text{C}$ , $P=285 \rightarrow 255$ МПа		$T=600 \rightarrow 550^\circ\text{C}$ , $P=520 \rightarrow 500$ МПа	
	Pb	Zn	Pb	Zn
$^{fluid}C$ , мас. %	0.27±0.07	0.23±0.05	0.02±0.01	0.016±0.005
$^{Ab}C$ , мас. %	0.25	0.04	0.4	< 0.015
$^{Olg}C$ , мас. %	-	-	1.76	0.24
$^{Ancl}C$ , мас. %	0.28	0.03	-	-
$^{Kfs}C$ , мас. %	0.3	0.24	1.76	0.08
$^{fluid/Ab}D$	1.1	6	0.05	> 1.1
$^{fluid/Olg}D$	-	-	0.01	0.07
$^{fluid/Ancl}D$	1	8	-	-
$^{fluid/Kfs}D$	0.9	1	0.01	0.2

Кристаллизация гранитных массивов на разных глубинах при прочих равных условиях будет продуцировать магматогенный флюид с разной степенью потенциальной рудоносности. Большую потенциальную продуктивность в отношении Pb и Zn будут иметь менее глубинные (~250 МПа) тела. В условиях глубинной (~500 МПа) кристаллизации магмы, в зоне ее образования, Pb практически не будет уходить во флюид, концентрируясь в *Pl* и *Kfs*, которые в результате дальнейшего взаимодействия с флюидами и перекристаллизации могут также служить источником рудного вещества на постмагматическом этапе. Цинк, в отличие от свинца, в гораздо меньшей степени входит в полевые шпаты. И поскольку в рудных месторождениях эти металлы залегают совместно, образование рудоносных флюидов, связанных с лейкократовыми гранитами, по механизму *solid* → *fluid* на постмагматическом этапе представляется менее предпочтительным, по сравнению с образованием высокотемпературного рудоносного магматогенного флюида в результате взаимодействия *melt* → *fluid*, при котором поведение Pb и Zn является более сходным.

4. При  $P=100$  МПа,  $T=950-1000^\circ\text{C}$  и  $P=500$  МПа,  $T=800-950^\circ\text{C}$  получены экспериментальные количественные данные по распределению Pb и Zn между ~1.1n хлоридным подкисленным флюидом и расплавами **модельных** гранодиорита, гранита и лейкогранита (составы на с.11).

В изученных условиях коэффициенты распределения  $D_{Pb,Zn}^{fluid/melt}$  больше единицы и варьируют от  $\sim 1$  до  $\sim 5$ . При этом коэффициенты для Zn несколько выше, чем для Pb. С изменением состава гранитоидного расплава (увеличением содержания  $SiO_2$  и уменьшением CaO) коэффициенты распределения слабо возрастают приблизительно в два-три раза: от  $\sim 1-2$  при гранодиоритовом составе до  $\sim 2-5$  при гранитном и лейкогранитном расплавах. Такое влияние состава расплава вероятно связано с более высоким содержанием Cl в гранодиоритовом расплаве. Полученные результаты нельзя использовать для оценки влияния по отдельности температуры или давления на распределение Pb и Zn, так как в опытах одновременно изменялись оба этих параметра.

При изменении состава расплава в широком диапазоне от лейкогранитного до андезитового и базальтового коэффициенты распределения  $D_{Pb,Zn}^{fluid/melt}$  сильно (на  $\sim 1.5-2$  порядка) уменьшаются (рис. 24). Установлены положительные прямолинейные корреляционные зависимости между коэффициентами  $D_{Pb,Zn}^{fluid/melt}$  и содержанием кремнезема в составе расплава. Для этих зависимостей рассчитаны высокие коэффициенты корреляции:  $R_{Pb}=0.95$  ( $n=5$ ), а  $R_{Zn}=0.93$  ( $n=5$ ). Полученные результаты дают убедительные экспериментальные доказательства влияния различий в составе магматического расплава на распределение полиметаллов в процессе флюидно-магматического взаимодействия. Вероятно, данный эффект связан как с содержанием и свойствами летучих компонентов, в частности хлора, и главных породообразующих компонентов в силикатном расплаве, с образованием в нем различных компонентов-миналов, способных в определенных условиях удерживать металлы в расплаве, так и с изменением состава и свойств высокотемпературного магматогенного флюида, сосуществующего с расплавом и отражающего изменения в его составе.



**Рис. 24.** Распределение Pb и Zn между  $\sim 1n$  хлоридным кислым флюидом и магматическим расплавом в широком диапазоне составов от лейкогранитного до базальтового при  $P=100(200)$  МПа,  $T=950-1100^\circ C$ . Данные по базальтовым и андезитовым расплавам взяты из работ Л.И. Ходоровской и Н.С. Горбачева (1993, 1995). Линии показывают тенденции изменения коэффициентов распределения. R – коэффициенты корреляции.

Исследования расплавных и флюидных включений во вкрапленниках кварца из риодацитов и риолитов Узельгинского рудного поля на Южном Урале методом LA-ICP-MS позволили установить высокие содержания Cu, Zn и Pb в первичных магматогенных флюидах и магматических расплавах (Викентьев и др., 2012). Получены прямые данные о потенциальной рудоносности кислых вулканических комплексов, с которыми пространственно ассоциируют колчеданные месторождения Урала. Подобные высокотемпературные высокобарические рудоносные водные флюиды, возникшие при дегазации магматических расплавов кислого состава, установлены рядом исследователей (например, Khin Zaw et al., 2003; Карпухина и др., 2009; Прокофьев и др., 2011 и др.), что позволяет предполагать реальное участие таких магматогенных флюидов в рудообразовании.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены следующие особенности поведения редких металлов (Ta, Nb, W, Mo и Sn) и полиметаллов (Pb, Zn и Cu) во флюидно-магматических системах.

Эффективные растворимости редких металлов в гранитном расплаве близки между собой. Например, в субнормальном ( $A/NK \sim 1$ ) гранитном расплаве при  $T \sim 750-850^\circ\text{C}$ ,  $P \sim 100-200$  МПа и  $f_{\text{O}_2} \sim \text{Ni-NiO}$  они составляют  $\sim 0.2-0.8$  мас.% и увеличиваются в ряду  $\text{Mo} \leq \text{W} \leq \text{Sn} \leq \text{Nb} \leq \text{Ta}$ . Растворимости редких металлов существенно возрастают с увеличением щелочности расплава и, в меньшей степени, с ростом температуры. В этих условиях эффективные растворимости Zn и, вероятно, Pb в гранитном расплаве более высокие ( $\sim 1.8$  мас.% и выше), а растворимость Cu довольно низкая ( $\sim 0.02-0.04$  мас.%). Растворимости полиметаллов увеличиваются в ряду  $\text{Cu} < \text{Zn} (?) \leq \text{Pb}$ .

Коэффициенты распределения  $^{fluid/melt}D$  редких металлов ниже, чем для полиметаллов. Например, при распределении металлов между  $\sim 1n \sum \text{Cl}(F)$  флюидом и субнормальным гранитным расплавом при вышеуказанных  $P-T-f_{\text{O}_2}$  условиях коэффициенты уменьшаются в последовательности  $(D_{\text{Cu}} \approx 4-5.5) > (D_{\text{Zn}} \approx 1-2 \text{ и более}) \geq (D_{\text{Pb}} \approx 1-2) \text{ и } (D_{\text{Mo}} \approx 1.0-1.4) \geq (D_{\text{W}} \approx 0.6-1.0) > (D_{\text{Sn}} \approx 0.05-0.1) > (D_{\text{Nb}} \approx 0.005-0.015) \geq (D_{\text{Ta}} \approx 0.002-0.005)$ . Повышение давления увеличивает коэффициенты распределения W, Mo и Cu и уменьшает их для Pb и Zn. Рост температуры увеличивает  $^{fluid/melt}D_{\text{Cu}}$  и уменьшает  $^{fluid/melt}D_{\text{Pb}}$  и  $^{fluid/melt}D_{\text{Zn}}$ . Распределение редких металлов в пользу флюида сильно зависит от состава раствора: Sn и W лучше экстрагируются из расплава хлоридными кислыми флюидами, Mo (и W) предпочитают щелочные, а Nb и Ta (и W) – фторсодержащие флюиды. Pb, Zn и Cu лучше всего экстрагируются из расплава кислыми хлоридными высокотемпературными флюидами. В условиях гетерогенизации хлоридного флюида ( $T=750-800^\circ\text{C}$ ,  $P=100$  МПа) Cu, Pb, Zn и W обогащают солевую фазу флюида относительно паровой фазы:  $^{br/v}D_{\text{Cu}} \sim 5-200$ ,  $^{br/v}D_{\text{Pb}} \sim 5-45$ ,  $^{br/v}D_{\text{Zn}} \sim 5-17$ ,  $^{br/v}D_{\text{W}} \sim 15$ .

Состав расплава заметно влияет на распределение элементов. Установлена отрицательная корреляционная зависимость между  $^{fluid/melt}D_{\text{Mo, W}}$  и содержанием CaO в составе гранитного расплава, а также положительная зависимость между  $^{fluid/melt}D_{\text{Mo}}$  и содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в составе расплава. Для Sn, Ta, Nb и Pb, Zn и Cu установлены положительные зависимости  $^{fluid/melt}D$  от коэффициента глиноземистости ( $A/CNK$ ) гранитного расплава. При изменении состава расплава от гранитного до базальтового ( $P \sim 200-100$  МПа) коэффициенты  $^{fluid/melt}D_{\text{Pb, Zn и Cu}}$  уменьшаются на 2 порядка и более.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Чевычелов В.Ю.** Распределение полиметаллов между гранитоидным расплавом, флюидно-солевой и флюидной фазами // Докл. Академии наук. 1992. Т. 325. № 2. С.378-381.
2. **Chevychelov V.Yu., Chevychelova T.K.** Partitioning of Pb, Zn, W, Mo, Cl and major elements between aqueous fluid and melt in the systems granodiorite (granite, leucogranite) –  $\text{H}_2\text{O}$  – NaCl – HCl // **Н. Яб. Miner. Abh.** 1997. V. 172. № 1. P.101-115.
3. **Чевычелов В.Ю.** О растворимости хлора во флюидонасыщенных магматических расплавах гранитоидного состава: влияние кальция // **Геохимия.** 1999. № 5. С.522-535.
4. **Чевычелов В.Ю., Чевычелова Т.К.** Экспериментальное исследование взаимодействия гранодиоритового расплава с двухфазным хлоридным флюидом: изменение соотношения Na, K и Ca при различной валовой солености флюида // **ДАН** 2002. Т.383. №4. С.537-541.
5. **Чевычелов В.Ю., Сук Н.И.** Влияние состава магматического расплава на растворимость в нем хлоридов металлов при давлении 0.1–3.0 кбар // **Петрология.** 2003. Т.11. №1. С.68-81.
6. **Чевычелов В.Ю., Симакин А.Г., Бондаренко Г.В.** О механизме растворения хлора в модельном водонасыщенном гранодиоритовом расплаве: использование методов ИК спектроскопии // **Геохимия.** 2003. № 4. С.443-458.
7. **Костицын Ю.А., Зарайский Г.П., Аксюк А.М., Чевычелов В.Ю.** Rb-Sr изотопные свидетельства генетической общности биотитовых и Li-F гранитов на примере месторождений Спокойнинское, Орловское и Этыкинское (Восточное Забайкалье) // **Геохимия.** 2004. № 9. С.940-948.
8. **Чевычелов В.Ю., Зарайский Г.П., Борисовский С.Е., Борков Д.А.** Влияние состава расплава и температуры на распределение Ta, Nb, Mn и F между гранитным (щелочным) расплавом и

- фторсодержащим водным флюидом: фракционирование Ta, Nb и условия рудообразования в редкометальных гранитах // **Петрология**. 2005. Т.13. № 4. С.339-357.
9. **Чевычелов В.Ю., Бочарников Р.Е., Хольцц Ф.** Экспериментальное исследование распределения хлора и фтора между флюидом и субщелочным базальтовым расплавом // **Докл. Академии Наук**. 2008. Т. 422. № 1. С.93-97.
  10. **Чевычелов В.Ю., Бочарников Р.Е., Хольцц Ф.** Экспериментальное исследование содержаний фтора и хлора в слюде (биотите) и их распределения между слюдой, фonoлитовым расплавом и флюидом // **Геохимия**. 2008. № 11. С.1149-1157.
  11. **Chevychelov V.Yu., Botcharnikov R.E., Holtz F.** Partitioning of Cl and F between fluid and hydrous phonolitic melt of Mt. Vesuvius at ~850-1000°C and 200 MPa // **Chem. Geol.** 2008. V. 256. № 3-4. P.172-184.
  12. **Васильев Н.В., Чевычелов В.Ю., Зарайский Г.П., Бородулин Г.П., Удоратина О.В.** Особенности тантало-ниобиевой минерализации Тайкеуского рудного узла (Полярный Урал) // **Зап. Рос. минерал. об-ва**. 2008. Ч. 137. № 5. С.1-16.
  13. **Zaraisky G.P., Aksyuk A.M., Devyatova V.N., Udoratina O.V., Chevychelov V.Yu.** Zr/Hf ratio as an indicator of fractionation of rare-metal granites by the example of the Kukulbei complex, Eastern Transbaikalia // **Petrology**. 2008. V. 16. № 7. P.710-736.
  14. **Зарайский Г.П., Аксюк А.М., Девятова В.Н., Удоратина О.В., Чевычелов В.Ю.** Цирконий-гафниеый индикатор фракционирования редкометальных гранитов // **Петрология**. 2009. Т. 17. № 1. С.28-50.
  15. **Бородулин Г.П., Чевычелов В.Ю., Зарайский Г.П.** Экспериментальное исследование распределения тантала, ниобия, марганца и фтора между водным фторсодержащим флюидом и гранитным и щелочным расплавами // **Докл. Акад. Наук** 2009 Т.427 №2 С.233-238
  16. **Чевычелов В.Ю., Бородулин Г.П., Зарайский Г.П.** Растворимость колумбита (Mn,Fe)(Nb,Ta)<sub>2</sub>O<sub>6</sub> в гранитоидных и щелочных расплавах при 650-850°C и 30-400 МПа: экспериментальные исследования // **Геохимия**. 2010. № 5. С.485-495.
  17. **Чевычелов В.Ю., Эпельбаум М.Б.** Распределение Pb, Zn и петрогенных компонентов в системе гранитный расплав-флюид. В кн.: Очерки физико-химической петрологии (Экспериментальное исследование проблем магматизма). М.: Наука, 1985. Вып.13. С.120-136.
  18. **Чевычелов В.Ю., Эпельбаум М.Б.** Возможный механизм формирования свинец- и цинк-содержащего магматического флюида. В кн.: Генетические модели эндогенных рудных формаций. Тезисы докладов II Всесоюзн. совещания. г. Новосибирск. Т.2. 1985. С.80-81.
  19. **Чевычелов В.Ю.** Возможный механизм формирования рудоносного (свинец- и цинк-содержащего) магматогенного флюида. В кн.: Построение моделей рудообразующих систем. Новосибирск: Наука, 1987. С.71-84.
  20. **Чевычелов В.Ю.** Распределение рудных компонентов (Pb и Zn) между гранитным расплавом и двухфазным водно-солевым флюидом. В кн.: Магматизм, флюиды и оруденение. Тез. докл. школы-семинара Амур. отд. ВМО АН СССР. Благовещенск, 1987. С.5-6.
  21. **Чевычелов В.Ю.** Распределение рудных и петрогенных компонентов между флюидом, породой и остаточным расплавом в процессе кристаллизации гранитоидного расплава. В кн.: Инф. о новых эксперим. работах в обл. геохимии глубин. процессов. Магмаобразование, твердофазовые превращения, техника и методика эксперимента. Москва, 1988. С.70.
  22. **Чевычелов В.Ю., Эпельбаум М.Б.** Влияние температуры и давления на распределение свинца и цинка между флюидом и гранитным расплавом. В кн.: Термодинамика в геологии. Тезисы докл. II Всесоюзного симпозиума. г.Миасс. Т.2. Свердловск, 1988. С.198-199.
  23. **Chevychelov V. Yu.** Experimental study of partitioning of ore (Pb, Zn) species between chloride fluid, granite melt and magmatic crystals of feldspar. In: II Советско-Индийский симпозиум «Экспериментальная минералогия». Тез. докладов. г.Чимкент 1989. P.93-94.
  24. **Salova T.P., Epelbaum M.B., Chevychelov V. Yu.** Ore fluid formation: distribution of ore species between fluid and magmatic melt at high pressures and temperatures. In: High pressure science and technology. Proc.XI-th. AJRAPT Int.Conf. V.2. 1989. Kiev:Nauk. dumka. P.53-56.

25. *Salova T.P., Chevychelov V.Yu.* Distribution coefficients for W, Mo, Pb and Zn partitioning between melt and phases of heterogeneous fluid H<sub>2</sub>O+NaCl. In: Experiment-89. Informative volume. 1990. Moscow, Nauka. P.21.
26. *Chevychelov V. Yu.* Partitioning of Pb and Zn species in chloride fluid, granitic melt and feld-spar crystals of magmatic origin. In: Proc. of the II-th Indo-Soviet Workshop on Experimental Mineralogy and Petrology (ILTP), Chimkent, Oct.1989. 1991. Government of India. P.13-18.
27. *Чевычелов В.Ю.* Распределение свинца и цинка между фазами гетерогенного флюида состава H<sub>2</sub>O-NaCl, H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl и гранитоидным расплавом. В кн.: XII Всесоюзное совещание по экспериментальной минералогии. Тезисы докладов. Миасс, 1991. С.143.
28. *Chevychelov V.Yu.* Distribution of lead and zinc between the phases of heterogeneous fluid of the composition H<sub>2</sub>O-NaCl, H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl and the granitoid melt // Experiment in GeoSciences. 1992. V. 1. № 1. P.87.
29. *Chevychelov V.* Evolution of high temperature ore-bearing fluid coexisting with the granitoid melt: an experimental study. In: Abstr. of the II-th Intern. Symp. "Thermodynamics of Natural Processes" and Russian Symposium "Thermodynamics in Geology", Novosibirsk. 1992. P.91.
30. *Chevychelov V.Yu.* Differentiation of Pb and Zn between the phases of fluid-granitic melt system // Experiment in GeoSciences. 1993. V. 2. № 2. P.18-25.
31. *Чевычелов В.Ю., Салова Т.П., Эпельбаум М.Б.* Дифференциация рудных компонентов (Pb, Zn и W, Mo) во флюидно-магматической (гранитоидной) системе. В кн.: Экспериментальные проблемы геологии. М.: Наука, 1994. С.104-121.
32. *Chevychelov V.* Formation and evolution of orebearing fluid coexisting with the granitoid melt: an experimental study. In: 9-th Symposium IAGOD. Abst. 1994. V.2. Beijing, Chine. P.510-511.
33. *Chevychelov V. Yu.* Base (Pb, Zn) and rare (W, Mo) metals behavior in the system chloride fluid-granitoid melt (experimental data). In: Mineral Deposits: from Their Origin to Their Environmental Impacts. Proc. of the 3-th biennial SGA meeting. 1995. Prague, Czech Rep. P.423-426.
34. *Chevychelov V. Yu.* Partitioning of ore components between the phases at fluid – granitoid melt interaction processes. In: Water-Rock Interaction. Proceedings of the 8-th International Symposium on Water-Rock Interaction (WRI 8). 1995. Vladivostok, Russia. P.793-796.
35. *Chevychelov V. Yu.* The behaviour of Pb, Zn and W, Mo in fluid - granitoid melt systems. Effects of variations in the melt composition. In: Terra Nova. Abstract supplement. Terra abstracts. European Union Geosciences (EUG 8). 1995. V. 7. № 1. Strasbourg, France. P.305.
36. *Чевычелов В.Ю., Чевычелова Т.К.* Влияние состава кислого магматического расплава на распределение Pb, Zn и W, Mo между хлоридным флюидом и расплавом. В кн.: XIII Рос. совещ. по эксперимент. минералогии. Тез. докл. Черногловка: ИЭМ РАН, 1995. С.113.
37. *Chevychelov V., Chevychelova T.* Partitioning of ore components between melt and aqueous fluid in the systems granodiorite (granite, leucogranite) -H<sub>2</sub>O -NaCl -HCl // J. Conference Abstracts. 6-th V.M. Goldschmidt Conference. 1996. V. 1. № 1. Heidelberg, Germany. P.107.
38. *Chevychelov V.* The influence of the granitoid melt composition on the partitioning of W, Mo in the systems melt - chloride fluid and melt – fluoride fluid. In: Terra Nova. Abstract supplement. 6-th International Symposium on EMPG. 1996. V.8. №1. Bayreuth, Germany. P.12.
39. *Chevychelov V. Yu., Chevychelova T. K.* The influence of the acid magmatic melt composition on the partitioning of Pb, Zn and W, Mo between chloride fluid and melt // Experiment in GeoSciences. Khitariada. Abstracts. 1996. V. 5. № 1. P.3-5.
40. *Чевычелов В.Ю., Чевычелова Т.К.* Моделирование поведения рудных компонентов (Pb, Zn и W, Mo) во флюидно-магматической гранитоидной системе. В кн.: Глубинное строение литосферы и нетрадиционное использование недр Земли. Киев, 1996. С.307-308.
41. *Zaraisky G.P., Seltmann R., Shatov V.V., Aksyuk A.M., Shapovalov Yu.B., Chevychelov V.Yu.* Petrography and geochemistry of Li-F granites and pegmatite-aplite banded rocks from the Orlovka and Etyka tantalum deposits in Eastern Transbaikalia, Russia. In: Mineral Deposits: Research and exploration. Where do they meet? Proceedings of the fourth biennial SGA meeting. Turku. Finland. Papunen H. (ed). Balkema. Rotterdam. 1997. P.695-698.

42. *Chevychelov V.Yu.* Partitioning of W, Mo and Pb, Zn in the fluid-magmatic granitoid systems. Effect of the melt composition // Experiment in GeoSciences. 1997. V. 6. № 1. P.27.
43. *Chevychelov V.Yu.* Solubility of chlorine in calcium-containing granitoid melts. Correlation in the melt composition // Experiment in GeoSciences. Khitari.-97. Abst. 1997. V.6. №2. P.10-11.
44. *Чевычелов В.Ю.* Влияние состава гранитоидных расплавов на поведение рудных металлов (Pb, Zn, W, Mo) и петрогенных компонентов в системе расплав – водный флюид. В кн.: Экспериментальное и теоретическое моделирование процессов минералообразования. М.: Наука, 1998. С.118-130.
45. *Чевычелов В.Ю., Зельтманн Р., Аксюк А.М., Шатов В.В., Федькин А.В., Зарайский Г.П.* Сравнительная геохимия породообразующих, редких и рассеянных элементов в гранитах и породах полосчатого комплекса танталовых месторождений Орловка и Этыка, Восточное Забайкалье. В кн.: Проблемы генезиса магматических и метаморфических пород. Тез. докл. межд. Елисеевской конф. С.-Петербург: Изд-во СПбГУ. 1998. С.147-148.
46. *Chevychelov V.Yu.* Experimental study of chlorine solubility in a granitic melt: influence of melt composition alteration (granodiorite, granite, leucogranite) at  $T=1000^{\circ}\text{C}$  and  $P=1$  kbar // Experiment in GeoSciences. 1998. V. 7. № 1. P.11.
47. *Chevychelov V.Yu., Zاراisky G.P., Borisovsky S.E.* Solubility of columbite-tantalite in the melts of Li-F granite, and pegmatite-aplite banded rocks from the Orlovka tantalum deposit in Eastern Transbaikalia // Experiment in GeoSciences. Khitari.-98. Abst. 1998. V.7. №2. P.9-11.
48. *Chevychelov V.Yu., Zاراisky G.P.* Experimental study of solubility of tantalite and limits of Ta incorporation into melts of rocks from the Orlovka tantalum deposit in Transbaikalia: effect of compositional alteration (Li-F granite, albitite, quartz-amazonite pegmatoid) at  $T=820^{\circ}\text{C}$ ,  $P=1$  kbar // Experiment in GeoSciences. Short reports. 1999. V. 8. № 1. P.45-47.
49. *Чевычелов В.Ю., Сук Н.И., Каширцева Г.А.* Поведение хлора, некоторых рудных (Pb, Zn, W, Mo, Ta) и петрогенных элементов в процессах флюидно-магматического взаимодействия: экспериментальные исследования. В кн.: Физ.-хим. проблемы эндоген. геол. процессов. Тез. докл. межд. симп. к 100-ию Д.С. Коржинского. Москва, 1999. С.185.
50. *Чевычелов В.Ю., Зарайский Г.П., Борисовский С.Е.* Влияние температуры и состава расплава на растворимость колумбита в Li-F гранитоидных расплавах. В кн.: Петрография на рубеже XXI века. Материалы Второго Всероссийского петрографического совещания. Том III. Сыктывкар. 2000. С.113-116.
51. *Chevychelov V.Yu., Simakin A.G., Chevychelova T.K., Bondarenko G.V.* The effect of composition and phase state of chloride fluid on chlorine solubility in granodiorite melt at  $T=1000^{\circ}\text{C}$ ,  $P=1$  kbar // Experiment in GeoSciences. Khitariada-2000. Abstracts. 2000. V.9, №1. P.44-45. URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/5-2000/magm36](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/5-2000/magm36)
52. *Chevychelov V., Simakin A., Bondarenko G.* Experimental study of the effect of composition and phase state of chloride fluid on solubility of chlorine in the granodiorite melt. On structural positions of chlorine in the melt // J. Conference Abstracts. V.M. Goldschmidt Conference. 2000. V. 5. № 2. Oxford, UK. P.303.
53. *Зарайский Г.П., Аксюк А.М., Чевычелов В.Ю., Зельтманн Р.* Геохимические критерии прогноза редкометального оруденения, связанного с гранит-лейкогранитовой магматической формацией по геологич. и эксперимент. данным. В кн.: Геол. служба и минерал.-сырьевая база России на пороге XXI века. Тез. докл. Всерос. съезда геол. и науч.-практ. геол. конф., к 300-ию Горно-геол. службы России. Т.4. СПб.: ВСЕГЕИ, 2000. С.64-66.
54. *Чевычелов В.Ю., Симакин А.Г., Бондаренко Г.В.* Исследование механизма растворения хлора и воды в модельном гранодиоритовом расплаве: применение методов ИК-спектроскопии. В кн.: XIV Рос. сов. эксп. минерал. Тез. докл. Черноголовка, 2001. С.73.
55. *Чевычелов В.Ю., Сук Н.И.* Влияние состава магматического расплава на растворимость хлора при давлении 1 кб и ниже. В кн.: XIV РСЭМ. Тез. докл. Черноголовка, 2001. С.74.
56. *Чевычелов В.Ю., Чевычелова Т.К.* Распределение Ca, Na и K между гранодиоритовым расплавом и сложным водно-хлоридным флюидом при  $T=1000^{\circ}\text{C}$  и  $P=1$  кбар: влияние общего содержания хлоридов во флюиде. В кн.: XIV РСЭМ. Тез. докл. ИЭМ. 2001. С.75.

57. Котельников А.Р., Сук Н.И., **Чевычелов В.Ю.**, Ковальский А.М., Гурбанов А.А., Герасимова Е.В. Распределение хлора и серы между содалитом и флюидом и соотношение Cl/S при петрогенезе щелочных пород Ловозерского массива. В кн.: Труды научной школы «Щелочной магматизм Земли». Москва: ГЕОХИ РАН. 2001. С.42-43.
58. Котельников А.Р., Сук Н.И., **Чевычелов В.Ю.**, Ковальский А.М., Гурбанов А.А., Некрасов А.Н., Герасимова Е.В. Оценка состава флюидов при формировании пород Ловозерского щелочного массива по содалит-содержащим парагенезисам (по экспериментальным данным). В кн.: XIV Рос. сов. по экспер. минералогии. Тез. докл. Черноголовка: 2001. С.262.
59. **Chevychelov V.**, Simakin A., Bondarenko G., Experimental investigation of Cl and H<sub>2</sub>O solubilities in granodiorite melts // J.Confer.Abstr. 9-th Intern. Sympos. on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry (EMPG IX). 2002. V.7. №1. Zurich, Switzerland. P.24
60. **Чевычелов В.Ю.**, Сук Н.И. Растворимость хлора в магматических расплавах в диапазоне давления 0.1-3.0 кб: влияние содержания кальция, магния, натрия, калия, стронция и бария в составе расплава // Эл. науч.-инф. ж.«Вест. Отд. наук о Земле РАН». 2002. №1(20). URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2002/informbul-1.htm#magm-16](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2002/informbul-1.htm#magm-16)
61. Зарайский Г.П., Аксюк А.М., **Чевычелов В.Ю.** Геохимические критерии прогноза редкометального оруденения, связанного с посторогенными гранитами, по геологическим и экспериментальным данным. В кн.: Мат. Всерос. науч. конф. «Геология, Геохимия, Геофизика на рубеже XX и XXI веков», к 10-летию РФФИ. Том 2. «Петрология, геохимия, минералогия, геология месторожд. полезн. ископ., геоэкология». М., 2002. С.86-88.
62. **Чевычелов В.Ю.**, Зарайский Г.П., Бородулин Г.П., Удоротина О.В., Ефимов В.Ф., Некрасов А.Н. О двух типах тантало-ниобиевой минерализации в гранитах на примере месторождений Тайкеу (Полярный Урал) и Этыкинского (Восточное Забайкалье). В кн.: Минералогия Урала-2003. Том 1. Миасс: ИМин УрО РАН. 2003. С.135-142.
63. Бородулин Г.П., **Чевычелов В.Ю.**, Некрасов А.Н. Сравнение рудной минерализации на двух типах танталовых месторождений в гранитах (Тайкеу, Полярный Урал и Этыкинское, Восточное Забайкалье). В кн.: Минералогия Урала-2003. Том 1. Общие вопросы минералогии и кристаллографии. Миасс: ИМин УрО РАН. 2003. С.142-145.
64. Сук Н.И., Котельников А.Р., **Чевычелов В.Ю.**, Ковальский А.М. Условия образования пород Ловозерского щелочного массива по данным геотермометрии. В кн.: Геохимия магматических пород. Тр. XXI Всерос. семинара. Апатиты: ГИ КНЦ РАН, 2003. С.148.
65. **Чевычелов В.Ю.**, Симакин А.Г., Сук Н.И., Чевычелова Т.К., Бондаренко Г.В. Растворимость хлора в магматических расплавах. В кн.: Экспериментальная минералогия: некоторые итоги на рубеже столетий. Том I. М.: Наука, 2004. С.149-190.
66. **Chevychelov V.**, Zaraisky G., Borisovsky S., Borkov D. Partitioning of Ta and Nb between magmatic melt and aqueous (K,Na,H)F-containing fluid. Effects of temperature and chemical composition of the melt // Lithos. Abstr. of the 10-th Intern. Symp. on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry (EMPG X). 2004 V.73, №1-2. Frankfurt/Main, Germany. S17.
67. Удоротина О.В., **Чевычелов В.Ю.**, Зарайский Г.П. Особенности состава редкометальных минералов Усть-Мраморного месторождения (Полярный Урал). В кн.: Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского. Пермь: Перм. ун-т, 2004. Вып. 6. С.47-56.
68. Котельников А.Р., **Чевычелов В.Ю.**, Сук Н.И., Котельникова З.А., Кравчук И.Ф. Растворимость Cl в алюмосиликатных расплавах и проблема трансмагматических флюидов. В кн.: ЕСЭМПГ-2004. Тез. докладов. Москва: ГЕОХИ РАН, 2004. С.39-40.
69. **Чевычелов В.Ю.**, Зарайский Г.П., Борисовский С.Е., Некрасов А.Н. Растворимость колумбита и диффузия Ta, Nb, Fe и Mn в Li-F-гранитных расплавах при 740-980°C и 1 кб. В кн.: XV Рос. совещ. по эксп. мин. ИГ Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар. 2005. С.123-125.
70. **Чевычелов В.Ю.**, Бочарников Р.Е., Хольцц Ф. Растворимость Cl и F в фонолитовых расплавах и распределение Cl и F между флюидом, расплавом и слюдой при 850-865°C, 2 кбар и  $f_{O_2}$ , соответствующей буферу Ni-NiO. В кн.: XV Рос. совещ. по эксперимент. минералогии: Инст. геол. Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар: Геопринт. 2005. С.125-127.

71. *Котельников А.Р., Чевычелов В.Ю., Сук Н.И., Котельникова З.А.* Изучение растворимости хлора в силикатных расплавах в связи с проблемой трансмагматических флюидов. В кн.: *Метаморфизм, космические, экспериментальные и общие проблемы петрологии*: Мат. межд. петрограф. совещ. Т.4. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2005. С.138-139.
72. *Чевычелов В.Ю., Бочарников Р.Е., Хольцц Ф.* Экспериментальное исследование растворимости Cl, F и H<sub>2</sub>O в расплаве фонолитового состава // *Электронный научно-информац. журнал "Вестник Отделения наук о Земле РАН"*. 2006. №1(24)'. М.:ИФЗ РАН. URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2006/informbul-1\\_2006/term-41.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/informbul-1_2006/term-41.pdf)
73. *Чевычелов В.Ю., Чевычелова Т.К., Бочарников Р.Е., Хольцц Ф.* Содержание F и Cl в биотите и распределение F и Cl между биотитом, флюидом и фонолитовым расплавом: экспериментальные исследования при ~850°C и 200 МПа. В кн.: *Физ.-хим. и петрофизич. исследования в науках о Земле*. Матер. 7-й межд. конф. 2006. Москва. Борок. С.77-80.
74. *Бородулин Г.П., Чевычелов В.Ю., Зарайский Г.П., Борисовский С.Е.* Экспериментальное исследование растворимости кристаллического колумбита в гранитных расплавах глиноземистого (A/NK ~1.7), нормального (A/NK ~1.1) и щелочного (A/NK ~0.64) состава при  $T = 650-850^{\circ}\text{C}$  и  $P = 0.3-4$  кбар: первые результаты // *Электронный научно-информац. журнал "Вестник Отделения наук о Земле РАН"* 2006. №1(24)'. М.:ИФЗ РАН. URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2006/informbul-1\\_2006/term-32.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/informbul-1_2006/term-32.pdf)
75. *Чевычелов В.Ю., Зарайский Г.П., Бородулин Г.П.* Экспериментальное исследование влияния щелочности расплава, температуры и давления на растворимость редких металлов (Ta, Nb) в гранитоидном расплаве. В кн.: *Щелочной магматизм Земли и его рудоносность*. Материалы международного совещания. Донецк - Киев. 2007. С.259-263.
76. *Чевычелов В.Ю.* Растворимость Cl и F в риодацитовом расплаве при  $T = 1000^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 200$  МПа и  $f_{\text{O}_2} \sim \text{QFM}+4$ . Сравнение растворимости Cl и F в расплавах риодацитового, базальтового и фонолитового состава // *Электронный научно-информационный журнал "Вестник Отделения наук о Земле РАН"*. 2007. №1(25)'. М.: ИФЗ РАН. URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2007/informbul-1\\_2007/term-37.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2007/informbul-1_2007/term-37.pdf)
77. *Чевычелов В.Ю., Бочарников Р.Е., Хольцц Ф.* Растворимость Cl и F в базальтовом расплаве и распределение Cl и F между флюидом и расплавом при  $T = 1200^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 200$  МПа и  $f_{\text{O}_2} = \text{NiNiO}$  // *Эл. н.-инф. ж. "Вест. Отд. наук о Земле РАН"* 2007. №1(25)'. М.: ИФЗ РАН. URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2007/informbul-1\\_2007/term-38.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2007/informbul-1_2007/term-38.pdf)
78. *Зарайский Г.П., Аксюк А.М., Чевычелов В.Ю., Коржинская В.С., Котова Н.П.* Экспериментальные критерии условий образования месторождений тантала в «апогранитах». В кн.: *Проблемы геохимии эндогенных процессов и окружающей среды*. Мат. всерос. науч. конф. памяти академика Л.В. Таусона. Т. 3. Иркутск, 2007. С.149-154.
79. *Удоратина О.В., Зарайский Г.П., Чевычелов В.Ю.* Особенности химического состава редкометалльных минералов Лонготьюганского месторождения, Полярный Урал. В кн.: *Проблемы минералогии, петрографии и металлогении*. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского. Пермь: Перм. ун-т, 2007. Вып. 10. С.62-69.
80. *Удоратина О.В., Зарайский Г.П., Чевычелов В.Ю., Бородулин Г.П., Васильев Н.В.* Особенности химического состава фергусонитов месторождения Тайкеу (Полярный Урал). В кн.: *Минер. сб. №35*. Тр. ИГ Коми НЦ УрО РАН. Вып.122. Сыктывкар, 2007. С.68-81.
81. *Бородулин Г.П., Чевычелов 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 // *Электронный научно-информац. журнал "Вестник Отделения наук о Земле РАН"* 2007. №1(25)'. М.: ИФЗ РАН. URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2007/informbul-1\\_2007/term-22.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2007/informbul-1_2007/term-22.pdf)
82. *Зарайский Г.П., Чевычелов В.Ю., Аксюк А.М., Коржинская В.С., Котова Н.П., Редкин А.Ф., Бородулин Г.П.* Экспериментальное обоснование физико-химической модели образования месторождений тантала, связанных с литий-фтористыми гранитами. В кн.: *Экспериментальные исследования эндогенных процессов*. Памяти академика В.А. Жарикова. Черногловка: Ред.-изд. отдел ИПХФ РАН, 2008. С.86-109.

83. **Чевычелов В.Ю., Муханова А.А.** Влияние изменения давления в диапазоне 50-400 МПа на распределение Cl и F между флюидом и фонолитовым расплавом при  $T=1000^{\circ}\text{C}$  и  $f_{\text{O}_2} \sim \text{Ni-NiO}+3.5$  // Эл. н.-инф. ж. "Вест. Отд. наук о Земле РАН" 2008. №1(26)'. М.:ИФЗ РАН. URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2008/informbul-1\\_2008/magm-41.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2008/informbul-1_2008/magm-41.pdf)
84. **Чевычелов В.Ю.** Сравнение данных по распределению Cl и F между флюидом и алюмосиликатными расплавами риодацитового, базальтового и фонолитового состава // Электрон. науч.-инф. жур. "Вестн. Отд. наук о Земле РАН". 2008. №1(26)'. М.:ИФЗ РАН. URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2008/informbul-1\\_2008/magm-40.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2008/informbul-1_2008/magm-40.pdf)
85. **Чевычелов В.Ю., Бородулин Г.П., Зарайский Г.П.** Влияние состава расплава и  $P$ - $T$  условий на растворимость и распределение Ta и Nb в системе водный флюид – гранитоидный расплав: экспериментальные данные. В кн.: Граниты и эволюция Земли: геодинамическая позиция, петрогенезис и рудоносность гранитоидных батолитов: Материалы I международной конф. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН. 2008. С.419-423.
86. **Chevychelov V., Botcharnikov R., Holtz F.** On partitioning of chlorine and fluorine between fluid and subalkaline basaltic melt: experimental study. In: 12-th Intern. Conf. on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry (EMPG XII). Abstr. 2008. Innsbruck, Austria. P.17.
87. **Зарайский Г.П., Аксюк А.М., Чевычелов В.Ю., Коржинская В.С., Котова Н.П., Бородулин Г.П., Удоратина О.В.** Физико-химическая модель генезиса месторождений тантала, связанных с литий-фтористыми гранитами. В кн.: Проблемы геологии рудных месторождений, минералогии, петрологии и геохимии. Материалы научной конференции, посв. 100-летию академика Ф.В. Чухрова. М.: ИГЕМ РАН, 2008. С.74-77.
88. **Чевычелов В.Ю.** Изучение растворимости природного танталита-колумбита в расплавах гранитоидного и щелочного состава при  $650-850^{\circ}\text{C}$  и 100 МПа. Сравнение с данными по растворимости колумбита. В кн.: XVI РСЭМ. Тез. докл. Черногловка. 2010. С.122-124.
89. **Чевычелов В.Ю.** Экспериментальные исследования магматического этапа образования танталовых месторождений. В кн.: Мат. XI межд. конф. «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле». Москва-Борок: ГЕОХИ РАН. 2010. С.290-294.
90. **Чевычелов В.Ю., Зарайский Г.П.** Роль магматических факторов в образовании танталовых месторождений в гранитах: экспериментальные данные. В кн.: Мат. XXI межд. научн. конф. Фундаментальные проблемы геологии месторождений полезных ископаемых и металлогении. Посвящ. 100-ию В.И. Смирнова. Москва. 2010. С.212-213.
91. **Чевычелов В.Ю., Каширцева Г.А., Вирюс А.А.** Определение коэффициентов диффузии тантала, ниобия и марганца в водонасыщенных модельных гранитоидных и щелочных расплавах по данным экспериментов по растворимости колумбита в расплавах при  $650-850^{\circ}\text{C}$  и 30-400 МПа. В кн.: XVI РСЭМ. Тез. докл. Черногловка. 2010. С.120-122.
92. **Chevychelov V.Yu.** Differentiation of tantalum and niobium in the fluid-magmatic (alkaline and granitic) systems (experimental study). In: Geochemistry of magmatic rocks-2010. Abstr. of 27-th Intern. Conf. School "Geochemistry of Alkaline rocks". Moscow-Koktebel'. 2010. P.42-43.
93. **Чевычелов В.Ю.** Совместное распределение F и Cl в системе флюид–базальтовый расплав: сравнение результатов экспериментов в Pt и Au-Pd ампулах // В кн.: 12-ая межд. конф. «Физ.-хим. и петрофизич. иссл. в науках о Земле». Москва-Борок. 2011. С.297-300.
94. **Чевычелов В.Ю.** Совместное распределение Cl и F во флюидно-магматических системах различного состава // В кн.: 12-ая межд. конф. «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле». Москва-Борок. Москва: ИФЗ РАН. 2011. С.301-304.
95. **Чевычелов В.Ю.** Экспериментальные исследования растворимости и диффузии Ta и Nb в гранитных и щелочных расплавах в широком диапазоне температуры, давления и составов // В кн.: 12-ая межд. конф. «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле». Москва-Борок. Москва: ИФЗ РАН. 2011. С.305-308.