

## ИЗМЕНЕНИЕ ОТНОШЕНИЯ Ta/Nb В ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОМ ДИФФЕРЕНЦИАТАХ ГРАНИТНОГО РАСПЛАВА (расчеты на основе экспериментальных данных)

Я.О. Алферьева, Е.Н. Граменицкий, Т.И. Щекина

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские горы, Россия

На основании экспериментальных данных ( $T = 650\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1\text{--}2$  кбар) по растворимости колумбита и танталита в силикатном расплаве, а также по распределению Ta и Nb между сосуществующими силикатным расплавом, водным флюидом и соевым алюмофторидным расплавом проведен расчет возможного изменения индикаторного отношения Ta/Nb в остаточных глубоко дифференцированных гранитных расплавах. В качестве исходных содержаний принимались кларки этих металлов в кислых породах земной коры. В основе расчетов использовался метод баланса масс.

Показано, что в результате отделения флюида в закрытой магматической системе породообразующие минералы—силикатный расплав—вода отношение Ta/Nb в остаточном расплаве может возрасти примерно в 2 раза от исходного кларкового значения.

В системе породообразующие минералы—силикатный расплав—соевой алюмофторидный расплав при условии исходного содержания фтора, соответствующего биотитовым гранитам, Ta/Nb в остаточном расплаве может увеличиться примерно до 1.

В результате последовательной кристаллизации минералов колумбит-танталитового изоморфного ряда значение Ta/Nb в остаточном расплаве может превысить 2.

Кристаллизация биотита приводит к значительному росту отношения Ta/Nb и препятствует накоплению этих металлов в остаточном силикатном расплаве.

*Редкометалльные граниты, месторождения Ta и Nb, колумбит, танталит, индикаторное отношение Ta/Nb.*

## CHANGES IN THE Ta/Nb RATIO IN SUCCESSIVELY FORMED DIFFERENTIATES OF GRANITE MELT (calculations based on experimental data)

Ya.O. Alferyeva, E.N. Gramenitskii, and T.I. Shchekina

Based on experimental data ( $T = 650\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1\text{--}2$  kbar) on the solubility of columbite and tantalite in silicate melt and on the distribution of Ta and Nb among coexisting silicate melt, aqueous fluid, and aluminum fluoride melt, we calculated a possible change in the Ta/Nb indicator ratio in residual deeply differentiated granite melts. The Clarke values of these metals in acid rocks of the Earth's crust were taken as their initial contents. The calculations were made by the mass balance method.

It is shown that the separation of fluid in the closed magmatic system rock-forming minerals—silicate melt—water can lead to an approximately twice increase in Ta/Nb in the residual melt as compared with the initial Clarke value.

In the system rock-forming minerals—silicate melt—aluminum fluoride melt with the initial content of fluorine close to that in biotite granites, the Ta/Nb ratio in the residual melt can increase to ~1.

Successive crystallization of minerals of the isomorphic columbite—tantalite series can lead to Ta/Nb > 2 in the residual melt.

Crystallization of biotite causes a significant increase in Ta/Nb and prevents the accumulation of these metals in the residual silicate melt.

*Rare-metal granites, Ta and Nb deposits, columbite, tantalite, Ta/Nb indicator ratio*

## ВВЕДЕНИЕ

Ta и Nb являются тяжелыми литофильными металлами. Положение в периодической системе определяет близость их свойств и сходное поведение в геологических процессах. Эти элементы характеризуются близкими радиусами атомов и потенциалами ионизации, что приводит к совместному их нахождению в минералах и горных породах. В ходе кристаллизационной дифференциации Ta и Nb накапливаются в остаточных порциях магматических расплавов. Их содержания достигают максимальных значений в наиболее глубоко дифференцированных разновидностях пород.

Кларк Ta в земной коре примерно в 10 раз меньше кларка Nb [Солодов, 1978]. Эмпирически установленные отличия отношения Ta/Nb от кларковых в отдельных случаях значительны и рассматриваются в качестве геохимического индикатора. Например, для ниобиевых месторождений в карбонатитах Ta/Nb достигает 0.02. В гранитоидах в зависимости от их геохимического типа средние значения отношения Ta/Nb изменяются от 0.05 до 0.5 [Таусон, 1977]. В наиболее эволюционированных разновидностях Li-F гранитов, которые являются продуктами дифференциации гранитоидов исходно нормальной щелочности, содержания Ta и Nb близки, а иногда Ta даже преобладает [Коваленко, 1977; Бескин, 2014].

Примерами последнего типа месторождений в России являются Орловское и Этыкинское в Восточном Забайкалье. Для редкометалльных Li-F гранитов этих месторождений материнскими породами являются биотитовые граниты кукульбейской серии, которые содержат  $Ta = 5 \cdot 10^{-4}$ ,  $Nb = 2 \cdot 10^{-3}$  мас. % [Сырицо и др., 2001], что лишь немного выше кларков этих элементов в кислых породах земной коры. В более поздних дифференциатах (микроклин-альбитовых топазсодержащих гранитах) концентрации вырастают до  $Ta = 7 \cdot 10^{-3}$ ,  $Nb = 1 \cdot 10^{-2}$  мас. % [Зарайский и др., 2009]. В некоторых наиболее дифференцированных разновидностях пород апикальных частей массивов  $Ta = 4 \cdot 10^{-2}$ ,  $Nb = 3 \cdot 10^{-2}$  мас. % [Баданина и др., 2010], что в десятки раз превышает исходные кларковые значения. На фоне увеличения концентраций этих металлов в последовательных дифференциатах магмы растет и отношение Ta/Nb: 0.25, 0.7 и 1.3 соответственно.

Подобный рост отношения Ta/Nb отмечается также для последовательных дифференциатов гранитов Эрцгебирге (Erzgebirge) в Германии [Forster, 1998]; в комплексах гранитов-рапакиви, имеющих в качестве поздних дифференциатов топаз- или криолитсодержащие граниты (например, в провинции Питинга в Бразилии) [Lenhago, 2003]; в топазсодержащих гранитах штока Кими (Kumi), ассоциирующихся с выборгскими гранитами-рапакиви [Naarala, Lukkari, 2005]; штока Еурайоки (Eurajoki) [Naarala, 1997] и др. В некоторых щелочных породах, характеризующихся высокой степенью дифференциации расплавов, также отмечается постепенное закономерное изменение отношения Ta/Nb (например, Зашихинское и Улугтанзекское месторождения) [Бескин, 2014]. В большом количестве разновидностей пегматитов как поздних дифференциатов магматического расплава также характерны высокие значения отношения Ta/Nb [Cerny, Ercit, 1985].

В данной работе ограничимся рассмотрением нормальных и субщелочных кислых пород, плюмазитовых или с мольным отношением  $Al_2O_3/(Na_2O + K_2O) = A/NK \approx 1$ , наиболее дифференцированные разновидности которых представлены топаз- и/или криолитсодержащими высокофтористыми гранитами.

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рост содержаний Ta и Nb в кислых магматических породах неразрывно связан с процессами кристаллизационной дифференциации. Формирование породообразующих и аксессуарных минералов, образование на магматической стадии водного флюида или отделение ликвационным путем от силикатного расплава другой жидкой фазы могут привести к увеличению содержаний Ta и Nb в остаточном расплаве вплоть до достижения произведений растворимости собственных Ta-Nb фаз. Причинами роста отношения Ta/Nb в последовательных дифференциатах магмы, по-видимому, являются те же процессы.

1. При низкой концентрации в расплаве Ta и Nb как малые компоненты распределяются между расплавом L и сосуществующими фазами X. Поведение Ta и Nb в этих случаях описывается коэффициентами разделения  $K_{pMe} = C_{Me}^X / C_{Me}^L$ , где  $C_{Me}^X$ ,  $C_{Me}^L$  — содержание металла (мас.%) в фазе X и в силикатном расплаве соответственно. Рост отношения  $C_{Ta}^L / C_{Nb}^L$  в остаточном расплаве достигается, если величина  $K_{pNb}$  больше, чем  $K_{pTa}$ .

В качестве фазы X могут выступать: 1) силикатные или другие минералы (S), содержащие Ta и Nb в небольших примесных количествах; 2) водный флюид (fl); 3) солевые, водно-силикатные или любые другие жидкие фазы (B), образующиеся по механизму жидкостной несмесимости, которые в литературе назывались как солевой расплав, расплав-рассол, флюидный расплав, «тяжелая фаза», LF, фторидно-кальциевый расплав, brine и др. [Ферсман, 1960; Доломанова, 1966; Рябчиков, Хамилтон, 1971; Когарко, Кригман, 1981; Граменицкий, Щекина, 1993; Veksler, 2002; Граменицкий и др., 2005; Рейф, 2009; Перетяжко, Савина, 2010; Щекина и др., 2013; Перетяжко и др., 2010, 2011].

2. В результате кристаллизационной дифференциации содержания Ta и Nb в расплаве возрастают настолько, что достигается произведение растворимости их собственных фаз, например, тантал-ниобатов. Рост отношения  $C_{Ta}^L / C_{Nb}^L$  в остаточном расплаве становится возможным при более ранней кристаллизации существенно-ниобиевого минерала и формировании существенно-танталового аналога на более поздних этапах.

В данной работе на основе экспериментальных данных с использованием методов математического моделирования делается попытка определить, какие из названных процессов ведут к накоплению Ta относительно Nb в последовательных дифференциатах магматического расплава.

Для решения поставленной задачи изучены следующие модельные системы:

1. Силикатный расплав и фазы, содержащие Ta и Nb в небольших примесных количествах:

1.1) L—S — расплав и кристаллические фазы,

1.2) L—fl — расплав и водный флюид (закрытая система),

1.3) L—B — силикатный расплав и какая-либо несмешивающаяся с ним жидкая фаза.

2. Силикатный расплав и рудные существенно Ta—Nb фазы, которые в данной работе ограничены рядом танталит—колумбит (L—TN).

Для численного сравнения результатов используются следующие параметры:

1)  $C_{Ta}^L/C_{Nb}^L$  в остаточном расплаве, масса которого  $M_L$  равна 0.0001 от массы исходного расплава  $M_{L_0}$ ;

2) концентрации металлов  $C_{Ta}^L$  и  $C_{Nb}^L$  в остаточных порциях расплава.

## МЕТОДИКА ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

**1.1. Силикатный расплав и кристаллические фазы, содержащие Ta и Nb в примесных количествах (L—S).** Рассмотрим закрытую модельную систему, в которой из исходного алюмосиликатного расплава  $L_0$ , содержащего кларковые количества Ta и Nb, в условиях идеальной фракционной кристаллизации [Боуэн, 1934; Маалое, 1976; Арискин, Бармина, 2000] идет кристаллизация минералов (S), один из которых (1S) в качестве примеси содержит Nb и Ta. На любом шаге кристаллизации ( $N$ ) масса металла в образовавшемся кристаллическом веществе S ( $m_{Me}^{S(N)}$ ) равна массе металла в фазе 1S ( $m_{Me}^{1S(N)}$ ).

Так как количество вещества в системе не изменяется, на любом шаге кристаллизации сумма масс металла в элементарном объеме кристаллического вещества ( $m_{Me}^{S(N)} = m_{Me}^{1S(N)}$ ) и в равновесном расплаве ( $m_{Me}^{L(N)}$ ) равна массе металла в расплаве предыдущего шага ( $m_{Me}^{L(N-1)}$ ):

$$m_{Me}^{L(N-1)} = m_{Me}^{L(N)} + m_{Me}^{1S(N)}.$$

Масса металла в любой фазе X равна

$$m_{Me}^X = C_{Me}^X M_X, \quad (1)$$

где  $M_X$  — масса этой фазы. Массовая доля фазы 1S составляет  $h$  ( $M_{1S} = hM_S$ , для  $0 \leq h \leq 1$ ), заменяя концентрацию металла в кристаллическом веществе на измеренную величину  $K_{pMe} = C_{Me}^{1S}/C_{Me}^L$ , получим

$$C_{Me}^{L(N-1)} M_{L(N-1)} = C_{Me}^{L(N)} M_{L(N)} + K_{pMe} C_{Me}^{L(N)} h M_{S(N)}.$$

Так как  $M_{S(N)} = M_{L(N-1)} - M_{L(N)}$ , то

$$C_{Me}^{L(N)} = \frac{C_{Me}^{L(N-1)} M_{L(N-1)}}{M_{L(N)} (1 - hK_{pMe}) + M_{L(N-1)} hK_{pMe}}. \quad (2)$$

Выражение (2) представляет собой зависимость содержания металла в остаточном расплаве  $C_{Me}^L$  от количества этого расплава  $M_L$ . В предельном виде ( $M_{L(N-1)} - M_{L(N)} \rightarrow 0$ ) данное выражение тождественно уравнению, полученным в работе [Арискин, Бармина, 2000].

В случае закономерного изменения количества 1S в элементарном объеме S в ходе кристаллизации коэффициент  $h$  может быть задан как функция от массы остаточного расплава  $M_L$ .

**1.2. Силикатный расплав и водный флюид (L—fl).** Флюид в магматической системе может появиться в результате ретроградного кипения кристаллизующегося расплава, декомпрессии или из внешних источников. В данной работе рассмотрим только первый вариант. В силу высокой подвижности и низкой вязкости флюид имеет ряд особенностей, которые необходимо учитывать при расчетах.

Рассмотрим систему, в которой изменение отношения  $C_{Ta}^L/C_{Nb}^L$  может происходить только за счет взаимодействия L—fl. Исходный расплав  $L_0$  содержит кларковые количества Ta и Nb и насыщен водой. При кристаллизации породообразующих минералов, не содержащих Ta и Nb, на фоне уменьшения количества расплава в системе происходит увеличение массы флюида, а также рост  $C_{Ta}^L/C_{Nb}^L$ .

Если каждая элементарная порция флюида удаляется и в дальнейшем не взаимодействует с веществом системы (идеальное фракционирование), то для шага дифференциации  $N$  справедливы равенства:

$$\begin{aligned} m_{Me}^{L(N-1)} &= m_{Me}^{L(N)} + m_{Me}^{fl(N)}, \\ m_{H_2O}^{L(N-1)} &= m_{H_2O}^{L(N)} + m_{H_2O}^{fl(N)}, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $m_{Me}^{fl(N)}$  и  $m_{H_2O}^{fl(N)}$  соответственно масса металла и масса воды в элементарной порции флюида, образовавшегося на шаге  $N$ .

С учетом (1) и заменяя концентрацию металла во флюиде на измеренную величину  $K_{\text{pMe}} = C_{\text{Me}}^{\text{fl}} / C_{\text{Me}}^{\text{L}}$ , получим

$$C_{\text{Me}}^{\text{L}(N)} = C_{\text{Me}}^{\text{L}(N-1)} \frac{M_{\text{L}(N-1)}}{M_{\text{L}(N)} + K_{\text{pMe}} M_{\text{fl}(N)}},$$

$$M_{\text{fl}(N)} = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}(N-1)} M_{\text{L}(N-1)} - C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}(N)} M_{\text{L}(N)}}{C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}(N)}}, \quad (4)$$

где  $C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}(N)}$ ,  $C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}(N)}$  — массовая доля воды в остаточном расплаве и в элементарном объеме флюида на шаге  $N$  соответственно.

В итоге

$$C_{\text{Me}}^{\text{L}(N)} = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}(N)} C_{\text{Me}}^{\text{L}(N-1)} M_{\text{L}(N-1)}}{M_{\text{L}(N)} \left( C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}(N)} - K_{\text{pMe}} C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}(N)} \right) + K_{\text{pMe}} C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}(N-1)} M_{\text{L}(N-1)}}. \quad (5)$$

Если весь флюид, образовавшийся в процессе кристаллизации, остается в системе и в силу своей низкой вязкости приходит в равновесие с каждым новым составом расплава, то выражения (3) можно записать в виде:

$$m_{\text{Me}}^{\text{L}_0} = m_{\text{Me}}^{\text{L}(N)} + m_{\text{Me}}^{\text{fl}(1,2,\dots,N)},$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}_0} = m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}(N)} + m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}(1,2,\dots,N)},$$

где  $m_{\text{Me}}^{\text{fl}(1,2,\dots,N)}$  и  $m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}(1,2,\dots,N)}$  соответственно масса металла и масса воды во всем флюиде, образовавшемся до шага ( $N$ ) включительно. Далее по аналогии с (4) и принимая  $M_{\text{L}_0} = 1$ , получим:

$$C_{\text{Me}}^{\text{L}(N)} = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}(1,2,\dots,N)} C_{\text{Me}}^{\text{L}_0}}{M_{\text{L}(N)} \left( C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}(1,2,\dots,N)} - K_{\text{pMe}} C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}(N)} \right) + K_{\text{pMe}} C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}_0}}. \quad (6)$$

Выражения (5) и (6) представляют собой зависимость содержания  $C_{\text{Me}}^{\text{L}}$  от массы остаточного расплава  $M_{\text{L}}$ . В природе, скорее всего, какая-то часть флюида успевает прийти в равновесие с расплавом в ходе кристаллизации, какая-то — нет. Поэтому выражения (5) и (6) дают крайние значения возможного диапазона изменений содержаний металлов в остаточных порциях расплава в результате взаимодействия L—fl.

**1.3. Силикатный расплав и несмешивающаяся с ним жидкая фаза (L—B).** Условимся фазой В считать любую жидкую фазу, которая образуется в равновесии с глубоко дифференцированным алюмосиликатным расплавом по механизму жидкостной несмесимости. Форма области несмесимости и положение критических кривых могут быть различными в зависимости от  $PT$ -параметров и состава системы [Валяшко, 1990]. Предлагаемый метод расчета не учитывает изменение состояния фаз в зависимости от  $PT$  условий.

Рассмотрим модельную систему, в которой в результате кристаллизации в остаточном алюмосиликатном расплаве помимо Ta и Nb накапливается компонент Z, необходимый для формирования жидкости В. При данных  $PT$ -условиях и составе системы фаза В образуется при достижении в расплаве максимальной концентрации компонента Z. Распределение Ta и Nb между сосуществующими расплавами описывается выражением  $K_{\text{pMe}} = C_{\text{Me}}^{\text{B}} / C_{\text{Me}}^{\text{L}}$ .

При фракционировании или равновесном существовании двух расплавов  $C_{\text{Me}}^{\text{L}}$  в силикатном расплаве по аналогии с п. 1.2 будет определяться по формулам:

$$C_{\text{Me}}^{\text{L}(N)} = \frac{C_{\text{Z}}^{\text{B}(N)} C_{\text{Me}}^{\text{L}(N-1)} M_{\text{L}(N-1)}}{M_{\text{L}(N)} \left( C_{\text{Z}}^{\text{B}(N)} - K_{\text{pMe}} C_{\text{Z}}^{\text{L}(N)} \right) + K_{\text{pMe}} C_{\text{Z}}^{\text{L}(N-1)} M_{\text{L}(N-1)}}$$

ИЛИ

$$C_{\text{Me}}^{\text{L}(N)} = \frac{C_{\text{Z}}^{\text{B}(1,2,\dots,N)} C_{\text{Me}}^{\text{L}_0}}{M_{\text{L}(N)} \left( C_{\text{Z}}^{\text{B}(1,2,\dots,N)} - K_{\text{pMe}} C_{\text{Z}}^{\text{L}(N)} \right) + K_{\text{pMe}} C_{\text{Z}}^{\text{L}_0}}, \quad (7)$$

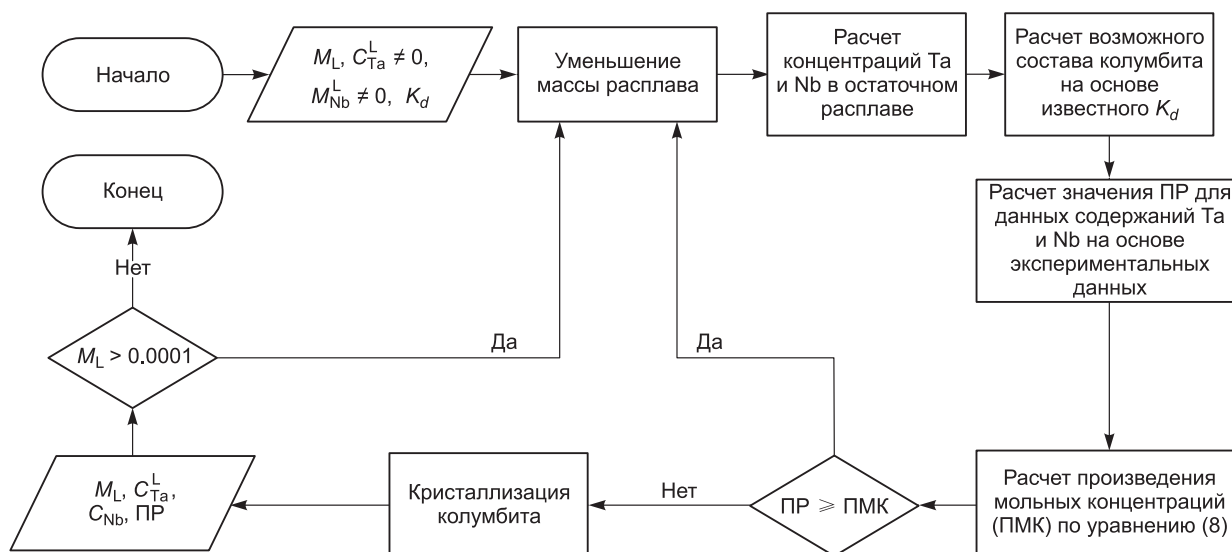


Рис. 1. Алгоритм расчета  $C_{Ta}^L$  и  $C_{Nb}^L$  в остаточном силикатном расплаве при кристаллизации минералов изоморфного ряда колумбит—танталит.

где  $M_L$  ограничивается областью стабильности жидкости В,  $C_Z^{L0}$ ,  $C_Z^{L(N)}$  — содержание компонента Z в исходном и глубокодифференцированном силикатном расплаве соответственно,  $C_Z^{B(N)}$  — содержание Z в элементарном объеме жидкости В,  $C_Z^{B(1,2,\dots,N)}$  содержание Z в суммарном объеме В.

**2. Силикатный расплав и рудные Ta—Nb фазы (L—TN).** Кристаллизация рудных Ta-Nb минералов рассмотрена на примере изоморфного ряда колумбит (Col)—танталит (Tan).

В результате кристаллизационной дифференциации концентрация Ta и Nb в остаточном расплаве увеличивается вплоть до достижения произведения растворимости колумбита—танталита (Col—Tan), который в данной модели представлен безжелезистым миналом и имеет общую формулу  $MnTa_{2x}Nb_{2(1-x)}O_6$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Содержание MnO в силикатном расплаве принято постоянным и равно распространенному в гранитах 0.2 мас. %.

Оценить влияние кристаллизации Col—Tan на величину  $C_{Ta}^L/C_{Nb}^L$  можно с помощью алгоритмов вычислений, описанных в [Арискин, Бармина, 2000], экспериментально определенных значений произведения растворимости ПР и коэффициента распределения  $K_d$ :

$$K_d = \frac{n_{Nb_2O_5}^{Col} n_{Ta_2O_5}^L}{n_{Nb_2O_5}^L n_{Ta_2O_5}^{Col}}, \quad (8)$$

где  $n_{MeO}^{L,Col}$  — мольная концентрация оксида в соответствующей фазе.

$K_d$  сохраняется постоянным для идеальных твердых растворов. Ограниченное количество экспериментальных данных не позволяет оценить степень идеальности раствора Tan—Col. Однако из-за близости химических и термодинамических свойств Ta и Nb можно предположить, что в случае незначительного изменения состава силикатного расплава и примерно постоянного количества Mn  $K_d \approx const$ .

Критерием начала кристаллизации колумбита в расплаве L является равенство значений экспериментально полученного ПР и произведения мольных концентраций (ПМК) в степенях стехиометрических коэффициентов  $MnTa_{2x}Nb_{2(1-x)}O_6$ :

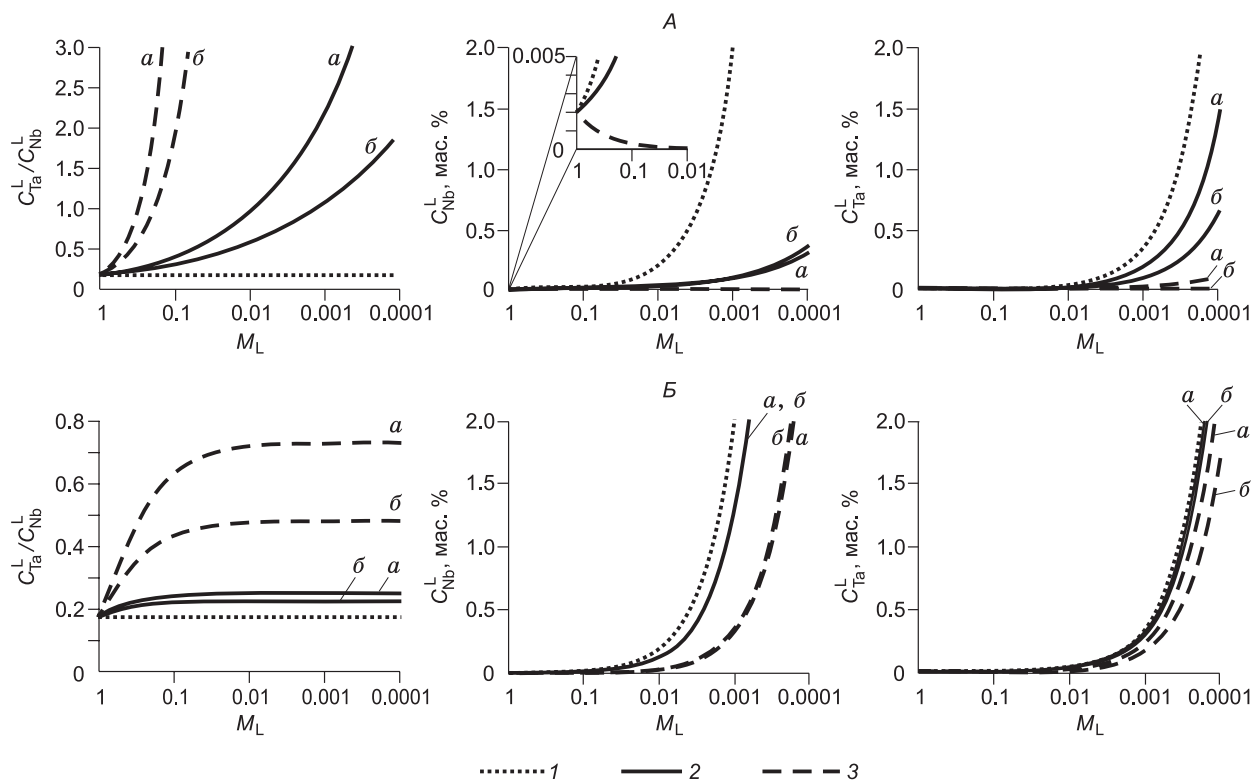
$$ПМК = n_{MnO}^L (n_{Ta_2O_5}^L)^x (n_{Nb_2O_5}^L)^{1-x}. \quad (9)$$

Алгоритм вычислений в общих чертах описывается блок-схемой (рис. 1).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сразу оговоримся, что приведенные выше формулы являются достаточно универсальными и могут быть использованы для оценки содержаний различных микроэлементов в результате взаимодействия различных фаз. Численные значения, полученные ниже, являются примерами расчетов с применением этих формул и не имеют универсального значения.





**Рис. 2.** Результаты моделирования в системе L—S на примере взаимодействия силикатного расплава и биотита.

Изменение отношения  $C_{Ta}^L/C_{Nb}^L$  и содержания Ta и Nb в остаточном силикатном расплаве в зависимости от количества биотита в элементарном кристаллизующемся объеме: А — количество биотита постоянно на протяжении всей кристаллизации; Б — количество биотита линейно убывает до 0 мас. % в последних порциях расплава. Исходное количество биотита равно: 1 — 0 мас. %, 2 — 5 мас. %, 3 — 20 мас. %. Кривые получены на основе экспериментальных данных: а — [Nash, Crecraft, 1985], б — [Acosta-Vigil et al., 2010].

Кларки Nb и Ta в кислых породах земной коры приняты равными  $C_{Nb}^{L_0} = 2.0 \cdot 10^{-3}$ ,  $C_{Ta}^{L_0} = 3.5 \cdot 10^{-4}$  мас. % [Справочник..., 1990].

**1.1. Силикатный расплав и кристаллические фазы, содержащие Ta и Nb в примесных количествах (L—S).** В качестве примера рассмотрим систему, в которой кристаллической фазой (1S), содержащей Ta и Nb в примесных количествах, является биотит [Nash, Crecraft, 1985; Acosta-Vigil et al., 2010].

В предельном случае, в котором количество биотита равно нулю, в формуле (2)  $h = 0$ , отношение  $C_{Ta}^L/C_{Nb}^L$  остается постоянным, а содержание Ta и Nb в остаточном расплаве увеличивается, как показано на рис. 2. Система L—S с  $h = 0$  является гипотетическим случаем отсутствия рассеяния Ta и Nb в кристаллических или любых других фазах и характеризует максимально возможное накопление этих металлов в остаточном расплаве. В реальных условиях содержания Ta и Nb в расплаве ограничены формированием фаз, содержащих Ta и Nb в примесных количествах, а также пределами растворимости Ta-Nb минералов.

Согласно данным [Nash, Crecraft, 1985; Acosta-Vigil et al., 2010], коэффициенты разделения Ta и Nb между кислым расплавом и биотитом равны  $K_{pTa} = 1.9—3.6$  и  $K_{pNb} = 8.7—9.1$ . Как показано на рис. 2, А, даже 5 мас. % биотита способствует значительному росту отношения  $C_{Ta}^L/C_{Nb}^L$  и замедлению накопления Ta и Nb в остаточном расплаве. Постоянное 20 %-е содержание Vt обеспечивает быстрый рост  $C_{Ta}^L/C_{Nb}^L$ , однако рассеяние металлов в кристаллическом веществе настолько высокое, что накопление Nb в остаточном расплаве становится невозможным.

В большинстве природных гранитных интрузивных комплексов содержание темноцветных минералов значительно уменьшается от ранних к более поздним фазам внедрения. Качественно оценим, может ли уменьшение количества биотита в последовательных порциях кристаллического материала влиять на полученные выше результаты.

В качестве примера примем, что количество биотита в элементарном кристаллизующемся объеме линейно зависит от массы остаточного расплава  $M_L$  и уменьшается от 5 или 20 мас.% в первых порциях кристаллического вещества до нуля в последних. На рисунке 2, *Б* показано, что при заданных параметрах, обуславливающих постепенное уменьшение «цветного индекса» последовательных дифференциатов, биотит способен обеспечить рост отношения  $C_{Ta}^L/C_{Nb}^L$  на начальных стадиях кристаллизации и не столь значительно, как в первом случае, препятствует накоплению этих металлов в остаточных порциях расплава.

Строго говоря, количество биотита в элементарном кристаллизующемся объеме не является функцией от массы остаточного расплава. Оно зависит от состава расплава, наличия флюида и пр. В различных природных системах оно будет существенно отличаться. Простая линейная зависимость, приведенная в работе для примера, неточно отражает реальные изменения содержания биотита в кристаллизующемся материале, однако достаточно наглядно демонстрирует их значимость. Изменение «цветного индекса» породы при переходе от ранних к поздним дифференциатам, по-видимому, необходимо учитывать при построении математических моделей рудно-магматических систем.

**1.2. Силикатный расплав и водный флюид (L—fl).** В работах [Чевычелов и др., 2005; Бородулин и др., 2009] значения  $K_{pMc}$  для резко и умеренно плюмазитовых фторсодержащих гранитных систем получены при  $T = 650—750$  °С и  $P = 1$  кбар в условиях равновесного существования силикатного расплава и водного флюида. Равновесие достигается в результате перераспределения между расплавом и флюидом всех компонентов, находящихся в системе, т. е. состав флюида в значительной мере определяется составом равновесного расплава. Для таких систем  $K_{pTa}$  и  $K_{pNb}$  варьируют в пределах 0.001—0.006 и 0.003—0.01 соответственно [Бородулин и др., 2009].

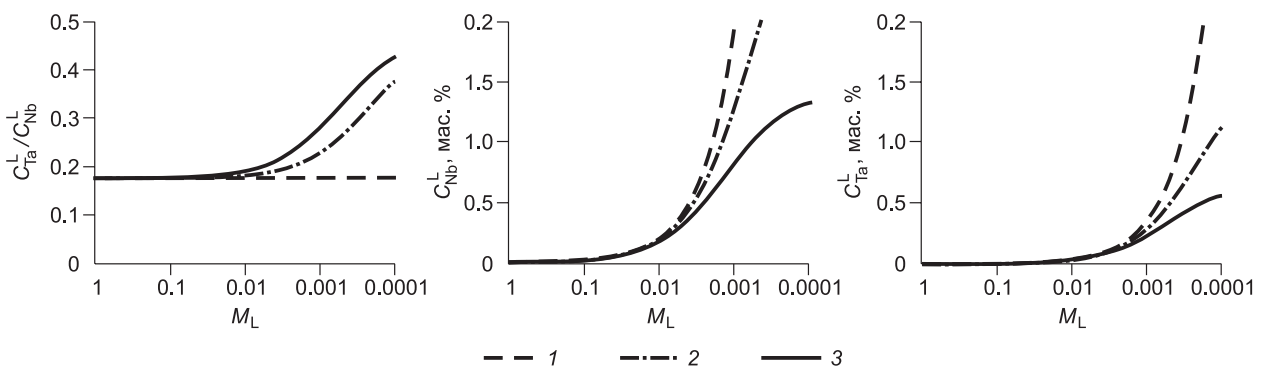
В формулах (5) и (6) можно принять

$$C_{H_2O}^{fl(N)} \approx C_{H_2O}^{fl(1,2,\dots,N)} \approx 1.$$

На рисунке 3 представлены результаты расчетов взаимодействия L—fl. В условиях идеального фракционирования наличие флюида практически не отражается на содержании Ta и Nb в остаточном силикатном расплаве. В выбранном масштабе эти данные совпадают с результатами расчетов в безфлюидной системе. Наиболее сильно влияние флюида проявлено в условиях отсутствия фракционирования между L и fl, когда весь отделившийся от расплава флюид остается в системе и приходит в равновесие с последовательными дифференциатами расплава.

Согласно экспериментальным данным [Holtz et al., 1993; Webster, 2004; Baker, Alletti, 2012; Алферьева и др., 2018], растворимость воды в силикатном расплаве зависит от наличия в системе примесных компонентов. Например, присутствие фтора может при относительно низком давлении 1 кбар и температуре около 800 °С увеличить растворимость воды в кислом расплаве от 4 до 7—8 мас. %. В последовательных дифференциатах природных расплавов, по-видимому, возможен еще больший рост растворимости.

Однако в условиях закрытой системы количество образованного магматогенного флюида практически определяется валовым количеством соответствующего летучего компонента (в данном случае воды) и его растворимостью в исходном расплаве.



**Рис. 3. Результаты моделирования в системе силикатный расплав—водный флюид (L—fl).**

Изменение отношения  $C_{Ta}^L/C_{Nb}^L$  и содержания Ta и Nb в остаточном силикатном расплаве: 1 — идеальное фракционирование L—fl при  $C_{H_2O}^{L(0)} = C_{H_2O}^{L(N)} = 15$  мас. % (совпадает с кривой, характеризующей полное отсутствие флюида в системе); 2 — равновесная система L—fl, в которой растворимость флюида растет от  $C_{H_2O}^{L(0)} = 4$  до  $C_{H_2O}^{L(N)} = 15$  мас. % (совпадает с кривой постоянной растворимости  $C_{H_2O}^{L(0)} = C_{H_2O}^{L(N)} = 4$  мас. %); 3 — равновесная система L—fl при  $C_{H_2O}^{L(0)} = C_{H_2O}^{L(N)} = 10$  мас. %.

Таблица 1. Результаты расчетов. Отношение  $C_{\text{Ta}}^{\text{L}}/C_{\text{Nb}}^{\text{L}}$  и содержание Ta и Nb в остаточном силикатном расплаве  $M_{\text{L}} = 0.0001M_{\text{L}_0}$  в различных модельных системах

Модельная система		$C_{\text{Ta}}^{\text{L}}/C_{\text{Nb}}^{\text{L}}$	$C_{\text{Ta}}^{\text{L}}$	$C_{\text{Nb}}^{\text{L}}$
			мас. %	
L—S	0 % Bt	0.18	3.5	19.9
	5 % Bt	1.8—4.8	0.7—1.4	0.3
	20 % Bt	>1900	0.004—0.1	$1.5 \cdot 10^{-6}$
	5—0 % Bt	0.2	2.9—3.2	12.8
	20—0 % Bt	0.5—0.7	1.7—2.4	3.4
L—fl	15% fl (фракционирование)	0.18	3.5	19.9
	4 % fl (равновесие)	0.37	1.1	3.0
	10 % fl (равновесие)	0.42	0.6	1.3
L—LF	LF (фракционирование)	0.25	3.1	13.5
	LF (равновесие)	0.7—0.9	0.5—0.6	0.7—0.8
L—TN A/NK = 1.3—1.7	$K_d = 1.7$	0.7	0.6*	0.9*
	$K_d = 6.9$	2.9	2.1*	0.7*

\* Значения соответствуют произведению растворимости колумбита. Подробнее см. раздел 2 (L—TN).

Согласно полученным результатам (см. рис. 3) в равновесной системе в условиях постепенного увеличения растворимости воды от 4 до 15 мас. % возможен примерно двукратный рост отношения  $C_{\text{Ta}}^{\text{L}}/C_{\text{Nb}}^{\text{L}}$  в остаточном расплаве. Такой же результат получен при постоянной растворимости воды в расплаве 4 мас. %. Несколько сильнее взаимодействие L-fl проявлено при исходной высокой (10 мас. %) растворимости воды. В этом случае отношение  $C_{\text{Ta}}^{\text{L}}/C_{\text{Nb}}^{\text{L}}$  растет в 2.5 раза. Однако в исходных гранитных расплавах, не характеризующихся высокой степенью кристаллизационной дифференциации, такая растворимость воды представляется нереальной.

Взаимодействие L—fl в рамках закрытой системы из всех рассмотренных процессов оказывает наименьшее влияние на изменение отношения  $C_{\text{Ta}}^{\text{L}}/C_{\text{Nb}}^{\text{L}}$  (табл. 1). Как и в случае 1.1, образование флюида несколько замедляет накопление Ta и Nb в остаточных порциях силикатного расплава.

**1.3. Силикатный расплав и несмешивающаяся с ним жидкая фаза (L—В).** Рассмотрим систему, в которой Ta и Nb распределяются между силикатным L и алюмофторидным LF расплавами. Для этой пары фаз имеется фактический материал, который позволяет оценить влияние равновесия на изменение  $C_{\text{Ta}}^{\text{L}}/C_{\text{Nb}}^{\text{L}}$ . При 800 °C и 1 кбар получены  $K_{\text{pMe}}$  и определены составы равновесных L и LF [Граменицкий, Щекина, 1993; Граменицкий и др., 2005; Алферьева и др., 2011; Алферьева, 2012].

В данной системе в качестве компонента Z, маркирующего насыщение силикатного расплава по алюмофторидному, выступает F [Граменицкий и др., 2005]. Поэтому выражения (7) для L—LF примут вид:

$$C_{\text{Me}}^{\text{L(N)}} = \frac{C_{\text{F}}^{\text{LF(N)}} C_{\text{Me}}^{\text{L(N-1)}} M_{\text{L(N-1)}}}{M_{\text{L(N)}} (C_{\text{F}}^{\text{LF(N)}} - K_{\text{pMe}} C_{\text{F}}^{\text{L(N)}}) + K_{\text{pMe}} C_{\text{F}}^{\text{L(N-1)}} M_{\text{L(N-1)}}$$

или

$$C_{\text{Me}}^{\text{L(N)}} = \frac{C_{\text{F}}^{\text{LF(1, 2, \dots, N)}} C_{\text{Me}}^{\text{L}_0}}{M_{\text{L(N)}} (C_{\text{F}}^{\text{LF(1, 2, \dots, N)}} - K_{\text{pMe}} C_{\text{F}}^{\text{L(N)}}) + K_{\text{pMe}} C_{\text{F}}^{\text{L}_0}}. \quad (10)$$

В исходных условиях концентрация F в гранитном алюмосиликатном расплаве  $L_0$  примерно соответствует 0.2—0.3 мас. % [Баданина и др., 2010]. Насыщение кварцнормативного силикатного расплава по алюмофторидному при  $T = 800$  °C и  $P = 1$  кбар может наступать при содержании F в силикатном расплаве от 5 мас. % [Граменицкий и др., 2005]. Тогда

$$M_{\text{L}} / M_{\text{L}_0} = C_{\text{F}}^{\text{L}_0} / C_{\text{F}}^{\text{L}} = 0.04,$$



Таблица 2. Содержание Ta и Nb (мас. %) в продуктах закалки L и LF на основании данных работ [Граменицкий и др., 2005; Алферьева и др., 2011; Алферьева, 2012]

№ п/п	A/NK	Фаза	Ta	Nb	$K_{pTa}$	$K_{pNb}$
1	0.95	L	$1.6 \pm 0.1$	$1.1 \pm 0.1$	0.12	0.73
		LF	$0.2 \pm 0.1$	$0.8 \pm 0.3$		
2	1.1	L	$1.3 \pm 0.1$	$1.1 \pm 0.1$	0.15	0.64
		LF	$0.2 \pm 0.1$	$0.7 \pm 0.2$		

т. е. насыщение по LF может быть достигнуто при степени раскristаллизации исходного силикатного расплава примерно на 96 мас. %.

В соответствии с формулами (10) и данными работ [Граменицкий и др., 2005; Алферьева и др., 2011; Алферьева, 2012], сведенными в табл. 2, взаимодействие L—LF может приводить к росту  $C_{Ta}^L/C_{Nb}^L$  в последовательных дифференциатах силикатного расплава (рис. 4). Как и в системе L—fl, наиболее сильно результаты взаимодействия проявлены в условиях сохранения равновесия L—LF и отсутствия существенного фракционирования этих фаз.

Солевой алюмофторидный расплав более эффективно, чем водный флюид, участвует в процессе распределения металлов. Даже в случае полной изоляции L и LF друг от друга на поздней стадии дифференциации в силикатном расплаве отмечается небольшой рост отношения  $C_{Ta}^L/C_{Nb}^L$ . В случае же закрытой равновесной системы содержания металлов в силикатном расплаве в результате взаимодействия L—LF могут становиться практически одинаковыми.

Как и в системах 1.1 и 1.2, образование LF негативно сказывается на накоплении Ta и Nb в остаточных порциях силикатного расплава и приводит к частичному рассеянию этих металлов.

**2. Силикатный расплав и изоморфный ряд танталит—колумбит (L—TN).** На рисунке 5 приведены значения произведений растворимости минералов ряда танталит—колумбит для кварцнормативных расплавов различной агпаитности. Растворимость танталита во всех системах несколько выше, чем крайнего Nb минала колумбита. Данных по растворимости колумбитов Ta-Nb состава в литературе очень мало. Кривая изменения произведения растворимости в изоморфном ряду колумбит—танталит может быть построена только для плюмазитовой части системы на основе данных, полученных в работах [Чевычелов и др., 2010; Aseri et al., 2015].

Произведение растворимости колумбита в плюмазитовой части системы достигается при содержании кристаллического вещества около 99 мас.% (рис. 6). Коэффициенты распределения ( $K_d$ ) Ta и Nb между расплавом и минералами ряда колумбит—танталит получены на основе экспериментальных данных [Чевычелов и др., 2010]. Для умеренно плюмазитовой (A/NK = 1.3) системы  $K_d = 1.7$ ; для резко плюмазитовой (A/NK = 1.7)  $K_d = 6.9$ . Такая разница коэффициентов распределения приводит к различным значениям отношения  $C_{Ta}^L/C_{Nb}^L$  в остаточных порциях расплава разного состава (см. рис. 6). Наиболее сильный рост отношения  $C_{Ta}^L/C_{Nb}^L$  отмечается в резкоплюмазитовой части системы.

Таким образом кристаллизация минералов изоморфного ряда колумбит—танталит также приводит к росту отношения  $C_{Ta}^L/C_{Nb}^L$  в остаточных порциях силикатного расплава. Если в ходе кристаллиза-

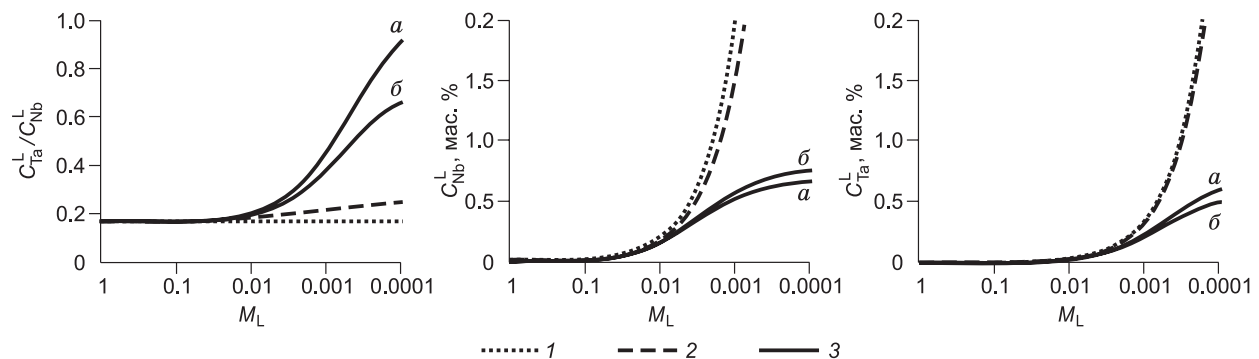
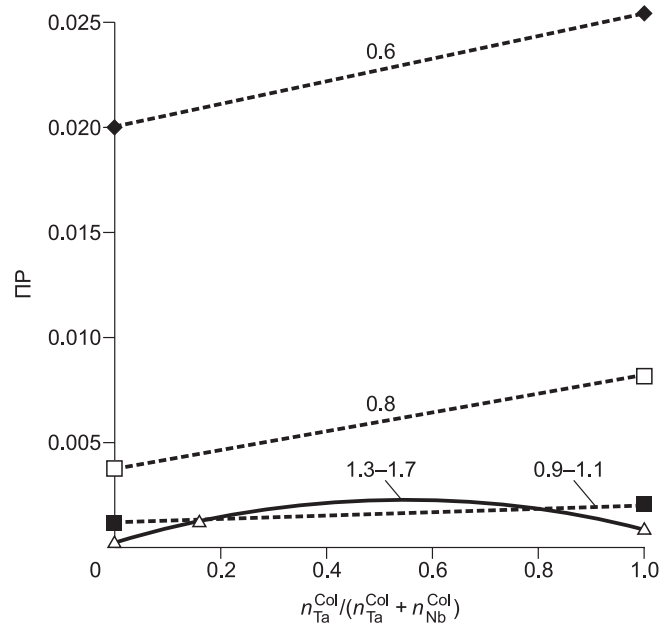


Рис. 4. Результаты моделирования в системе L—В на примере взаимодействия силикатного и алюмофторидного расплавов L—LF.

Изменение отношения  $C_{Ta}^L/C_{Nb}^L$  и содержания Ta и Nb в остаточном силикатном расплаве: 1 — LF не образуется, 2 — идеальное фракционирование L—LF, 3 — равновесная система L—LF: а — A/NK = 0.95, б — A/NK = 1.1.

**Рис. 5. Усредненные значения произведений растворимости минералов изоморфного ряда колумбит—танталит, по данным работ [Linnen, Kerpler, 1997; Чевычелов и др., 2010; Fiege et al., 2011; Aseri et al., 2015], в зависимости от молярного ( $n_{Me}^{Col}$ ) соотношения Ta и Nb.**

Штриховые линии соединяют значения ПР крайних минералов, полученные при одинаковых значениях A/NK расплава: 0.6, 0.8 или 0.9—1.1. Сплошная — линия аппроксимации значений ПР при A/NK = 1.3—1.7. Уравнение линии аппроксимации:  $y = -0.0066x^2 + 0.0072x + 0.0003$ .



ции системы происходит существенное фракционирование кристаллических и жидких фаз и локализация остаточного глубоко дифференцированного расплава, то достижение ПР колумбита—танталита не приводит к существенному рассеянию Ta и Nb.

Произведение растворимости колумбита на заключительной стадии кристаллизационной дифференциации характеризуется значениями  $C_{Ta}^L$  и  $C_{Nb}^L$  при  $M_L = 0.0001M_{L_0}$  системы L—TN (см. табл. 1).

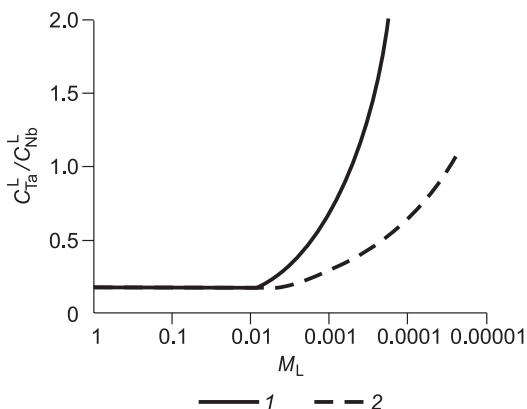
**Пределы применимости.** Все приведенные выше модели основаны только на масс-балансовых расчетах и не отражают хода кристаллизации в зависимости от температуры, давления и изменения флюидного режима.

Некоторый вклад в отклонение от приведенных здесь расчетов, возможно, внесет изменение  $K_d$  в зависимости от состава силикатного расплава и содержания Mn и Fe в системе L—TN. Значения изменения произведения растворимости в изоморфном ряду колумбит—танталит требуют уточнений, так как сейчас они основаны только на одном экспериментально изученном составе Ta—Nb колумбита.

В реальных условиях на изменение  $C_{Ta}^L/C_{Nb}^L$  влияют и такие факторы, как кристаллизация пирокла, касситерита, ильменита, различных темноцветных минералов и др. Приведенные расчеты не отражают все многообразие природных процессов. Они показывают направление изменения величин и относительную интенсивность механизмов распределения Ta и Nb в результате взаимодействия рассмотренных фаз. При наличии необходимых эмпирических данных с использованием приведенных формул возможно существенно расширить список систем и в результате их суммирования получить более полную картину перераспределения Ta и Nb на всем протяжении кристаллизации гранитного массива.

Одной из перспективных фаз, способной участвовать в образовании месторождений редких металлов, может быть водно-силикатная жидкость (ВСЖ), описанная в работах [Smirnov et al., 2012; Томас и др., 2014; Смирнов, 2015; Смирнов и др., 2017]. Ввиду недостаточного количества информации об условиях ее формирования она не включена ни в одну из расчетных моделей. Ее можно рассматривать либо как фазу, образующуюся по механизму жидкостной несмесимости в равновесии с силикатным расплавом, или как силикатный расплав, который в результате постепенного изменения достиг соответствующего состава. В первом случае при наличии необходимых эмпирических данных роль ВСЖ может быть с соответствующими поправками рассчитана по модели L—В. Во втором — L—TN.

По этой же причине в списке природных объектов, в которых можно рассчитывать поведение Ta и Nb, нет пегматитов. В силу многообразия возможных путей эволюции пегматитовых систем необходимые детали формирования пегматитового расплава до сих пор неоднозначны.



**Рис. 6. Результаты моделирования в системе L—TN на примере взаимодействия силикатного расплава и минералов изоморфного ряда колумбит—танталит.**

Изменение отношения  $C_{Ta}^L/C_{Nb}^L$  в остаточном силикатном расплаве: 1 —  $K_d = 6.9$ , 2 —  $K_d = 1.7$ .

В зависимости от точки зрения их также можно отнести к частным случаям одного из рассмотренных механизмов.

**Фракционирование и магматическая дифференциация.** Согласно приведенным расчетам кристаллизация колумбита может начинаться только при  $\approx 99$  мас. % кристаллического вещества в системе. Формирование гранитных массивов с повышенным содержанием колумбита—танталита, по всей видимости, возможно только в условиях сильного фракционирования кристаллического нерудного вещества и остаточного расплава. Поскольку речь идет о вязких гранитных расплавах, то такое фракционирование на первый взгляд кажется сомнительным. Однако в ряде работ [Dingwell et al., 1985, 1996; London, 2005; Giordano et al., 2008] отмечается, что увеличение содержания воды, фтора и щелочных металлов в кислом силикатном расплаве приводит к значительному снижению его вязкости и трансформации в специфический флюидизированный расплав. Как следствие, в наиболее дифференцированных расплавах способность к фракционированию кристаллического и жидкого материала. В природных системах высокая степень фракционирования показана, например, для альбит-циннвальдитовых микрогранитов месторождения Циннвальд [Webster et al., 2004].

При расчетах стартовые содержания Ta и Nb в  $L_0$  задавались на уровне кларковых, поэтому природными аналогами таких исходных пород могут быть безрудные материнские граниты различных месторождений. Основываясь на данных работы [Бескин и др., 1994], можно оценить количественное соотношение безрудных материнских гранитов и их редкометалльных дифференциатов на примере Хангилайского плутона и Ta-Nb месторождения Орловское в Восточном Забайкалье. Согласно приведенным в работе данным гравиметрической съемки, общий объем материнских гранитов Хангилайского плутона может быть оценен примерно в  $2500 \text{ км}^3$ . Примерный объем рудоносных гранитов месторождения не превышает  $0.6 \text{ км}^3$ , что составляет  $0.02$  % от общего объема исходного расплава. Поэтому, если считать Орловский массив продуктом кристаллизационной дифференциации гранитного расплава Хангилайского плутона, то кристаллизация редкометалльных гранитов месторождения начиналась при наличии в системе около  $99.98$  % кристаллического материала. Эта цифра на доли процента больше, чем полученный в данной работе масс-балансовый минимум степени раскристаллизованности системы, необходимый для начала образования колумбита.

## ВЫВОДЫ

1. Расчет балансов масс, выполненный на основе данных различных экспериментов, показал, что все описанные в работе процессы ведут к росту отношения Ta/Nb в последовательных дифференциатах гранитного расплава.

2. В отличие от других описанных систем взаимодействие силикатного расплава и колумбита—танталита (L—TN) обеспечивает рост отношения  $C_{\text{Ta}}^L/C_{\text{Nb}}^L$  в остаточных порциях силикатного расплава и не приводит к рассеянию Ta и Nb в веществе земной коры. При идеальном фракционировании расплава и кристаллических фаз на всем протяжении кристаллизации позднее достижение насыщения по CoI—Tan способствует локализации рудного вещества. Экспериментально определенные значения  $K_d$  и ПР обеспечивают существенный рост содержания Ta относительно Nb вплоть до преобладания Ta в глубоко дифференцированных гранитных расплавах.

3. Процесс отделения от магматического расплава водного флюида в закрытой системе может обеспечить рост отношения  $C_{\text{Ta}}^L/C_{\text{Nb}}^L$ , но эффективность взаимодействия L—fl существенно меньше, чем во всех остальных рассмотренных системах.

4. Роль алюмофторидного расплава и темноцветных минералов в перераспределении Ta и Nb близка. Формирование этих фаз может приводить к значительному росту отношения  $C_{\text{Ta}}^L/C_{\text{Nb}}^L$ . Однако эти процессы ведут к существенному рассеиванию металлов в веществе земной коры и в конечном итоге препятствуют формированию месторождений Ta и Nb.

Авторы выражают искреннюю благодарность и глубокую признательность Ю.А. Строчкову, О.Ю. Лавровой, А.Р. Котельникову, В.Ю. Чевычелову, П.Ю. Плечову, А.Ю. Бычкову, Д.Ю. Бычкову за проявленный интерес и плодотворное обсуждение различных аспектов работы.

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы «Режим петрогенеза внутренних геосфер Земли».

## ЛИТЕРАТУРА

**Алферьева Я.О.** Явления силикатно-солевой жидкостной несмесимости в модельной гранитной и нефелин-сиенитовой системе Si—Al—Na—Li—H—F—O: Автореф. дис. ... к. г.-м. н. М., МГУ, 2012, 23 с.

**Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И.** Экспериментальное изучение фазовых отношений в литийсодержащей богатой фтором гаплогранитной и нефелинсиенитовой системе // Геохимия, 2011, № 7, с. 713—728.

**Алферьева Я.О., Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н.** Предельное содержание фтора и воды в гранитных высоко эволюционированных расплавах // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология, 2018, № 3, с. 70—76.

**Арискин А.А., Бармина Г.С.** Моделирование фазовых равновесий при кристаллизации базальтовых магм. М., МАИК «Наука/Интерпериодика», 2000, 363 с.

**Баданина Е.В., Сырицо Л.Ф., Волкова Е.В., Томас Р., Грамболл Р.Б.** Состав расплава Li-F гранитов и его эволюция в процессе формирования рудоносного орловского массива в Восточном Забайкалье // Петрология, 2010, т. 18, № 2, с. 139—167.

**Бескин С.М.** Геология и индикаторная геохимия тантал-ниобиевых месторождений России (редкометалльные граниты). М., Научный мир, 2014, 112 с.

**Бескин С.М., Гребенников А.М., Матиас В.В.** Хангилайский гранитный плутон и связанное с ним Орловское месторождение тантала в Забайкалье // Петрология, 1994, т. 2, № 1, с. 68—87.

**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 // ДАН, 2009, т. 427, № 2, с. 233—238.

**Боуэн Н.Л.** Эволюция изверженных пород. М., ОНТИ НКТП СССР, 1934, 324 с.

**Валяшко В.М.** Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем. М., Наука, 1990, 270 с.

**Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И.** Фазовые отношения в ликвидусной части гранитной системы с фтором // Геохимия, 1993, № 6, с. 821—840.

**Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Девятова В.Н.** Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами. М., ГЕОС, 2005, 186 с.

**Доломанова Е.И.** О возможной роли ликвации силикатных расплавов в рудообразовании // Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов. М., Наука, 1966, с. 127—151.

**Зарайский Г.П., Аксюк А.М., Девятова В.Н., Удортатина О.В., Чевычелов В.Ю.** Цирконий-гафниевый индикатор фракционирования редкометалльных гранитов // Петрология, 2009, т. 17, № 1, с. 28—50.

**Коваленко В.И.** Петрология и геохимия редкометалльных гранитоидов. Новосибирск, Наука, 1977, 206 с.

**Когарко Л.Н., Кригман Л.Д.** Фтор в силикатных расплавах и магмах. М., Наука, 1981, 126 с.

**Перетяжко И.С., Савина Е.А.** Флюидно-магматические процессы при образовании пород массива онгонитов Ары-Булак (Восточное Забайкалье) // Геология и геофизика, 2010, т. 51 (10), с. 1423—1442.

**Перетяжко И.С., Савина Е.А., Дриль С.И., Герасимов Н.С.** Rb-Sr изотопная система и особенности распределения Rb и Sr в породах массива онгонитов Ары-Булак, образованных при участии процессов фторидно-силикатной магматической несмесимости // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (11), с. 1776—1789.

**Рейф Ф.Г.** Условия и механизмы формирования гранитных рудно-магматических систем (по термобарогеохимическим данным): избранные научные труды / Ред. А.А. Кременецкий. М., ИМГРЭ, 2009, 497 с.

**Рябчиков И.Д., Хамилтон Д.Л.** О возможности отделения концентрированных хлоридных растворов в ходе кристаллизации кислых магм // Докл. АН СССР, 1971, т. 197, № 4, с. 933—936.

**Смирнов С.З.** Флюидный режим кристаллизации водонасыщенных гранитных и пегматитовых магм: физико-химический анализ // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (9), с. 1643—1663.

**Смирнов С.З., Томас В.Г., Каменецкий В.С., Козьменко О.А.** Водно-силикатные жидкости в системе редкометалльный гранит— $\text{Na}_2\text{O}$ — $\text{SiO}_2$ — $\text{H}_2\text{O}$  как концентраторы рудных компонентов при высоких давлениях и температуре // Петрология, 2017, т. 25, № 6, с. 646—658.

**Солодов Н.А.** Проблемы геологии редких элементов. М., Наука, 1978, 304 с.

**Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых / Ред. А.П. Соловов. М., Недра, 1990, 336 с.**

**Сырицо Л.Ф., Табунс Э.В., Волкова Е.В., Баданина Е.В., Высоцкий Ю.А.** Геохимическая модель формирования Li-F гранитов Орловского массива, Восточное Забайкалье // Петрология, 2001, т. 9, № 3, с. 313—336.

**Таусон Л.В.** Геохимические типы и потенциальная рудоносность гранитоидов. М., Наука, 1977, 280 с.

**Томас В.Г., Смирнов С.З., Козьменко О.А., Дребущак В.А., Каменецкий В.С.** Образование и свойства водно-силикатных жидкостей в системах  $\text{Na}_2\text{O}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$ — $\text{H}_2\text{O}$  и гранит— $\text{Na}_2\text{O}$ — $\text{SiO}_2$ — $\text{H}_2\text{O}$  при 600 °С и 1.5 кбар // Петрология, 2014, т. 22, № 3, с. 327—344.

**Ферсман А.Е.** Пегматиты. М., Изд-во АН СССР, 1960, 742 с.

**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 фторсодер-



жащим водным флюидом: фракционирование Ta, Nb и условия рудообразования в редкометалльных гранитах // Петрология, 2005, т. 13, № 4, с. 339—357.

**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 °С и 30—400 МПа: экспериментальные исследования // Геохимия, 2010, № 5, с. 485—495.

**Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Алферьева Я.О.** Лейкократовые магматические расплавы с предельными концентрациями фтора: эксперимент и природные отношения // Петрология, 2013, т. 21, № 5, с. 499—516.

**Acosta-Vigil A., Buick I., Hermann J., Cesare B., Rubatto D., London D., Morgan G.B.** Mechanisms of crustal anatexis: A geochemical study of partially melted metapelitic enclaves and host dacite, SE Spain // J. Petrol., 2010, v. 51, p. 785—821.

**Aseri A., Linnen R., Xu Dong Che, Thibault Y., Holtz F.** Effects of fluorine on the solubilities of Nb, Ta, Zr and Hf minerals in highly fluxed water-saturated haplogranitic melts // Ore Geol. Rev., 2015, № 64, p. 736—746.

**Baker D.R., Alletti M.** Fluid saturation and volatile partitioning between melts and hydrous fluids in crustal magmatic systems: The contribution of experimental measurements and solubility models // Earth Sci. Rev. 2012, № 114, p. 298—324.

**Cerny P., Ercit T.S.** Some recent advances in the mineralogy and geochemistry of Nb and Ta in rare-element granitic pegmatites // Bull. Mineral., 1985, v. 108, p. 499—532.

**Dingwell D.B., Scare C.M., Cronin D.J.** The effect of fluorine on viscosities in the system Na<sub>2</sub>O—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>: implications for phonolites, trachytes, rhyolites // Amer. Miner., 1985, v. 70, p. 80—87.

**Dingwell D.B., Romano C., Hess K.-U.** The effect of water on the viscosity of a haplogranitic melt under P-T-X conditions relevant to silicic volcanism // Contr. Miner. Petrol., 1996, v. 124, p. 19—28.

**Fiege A., Kirchner C., Holtz F., Linnen R.L., Dziony W.** Influence of fluorine on the solubility of manganotantalite (MnTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) and manganocolumbite (MnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) in granitic melts — An experimental study // Lithos, 2011, № 122, p. 165—174.

**Forster H.J.** The chemical composition of REE-Y-Th-U-rich accessory minerals in peraluminous granites of the Erzgebirge-Fichtelgebirge region, Germany, Part I: The monazite-(Ce)-brabantite solid solution series // Amer. Mineral., 1998, v. 83, p. 259—272.

**Giordano D., Russell J.K., Dingwell D.B.** Viscosity of magmatic liquids: A model // Earth Planet. Sci. Lett., 2008, № 271, p. 123—134.

**Haapala I.** Magmatic and Postmagmatic Processes in Tin-mineralized Granites: Topaz-bearing Leucogranite in the Eurajoki rapakivi granite stock, Finland // J. Petrol., 1997, v. 38, № 12, p. 1645—1659.

**Haapala I., Lukkari S.** Petrological and geochemical evolution of the Kymi stock, a topaz granite cupola within the Wiborg rapakivi batholith, Finland // Lithos, 2005, v. 80, p. 347—362.

**Holtz F., Dingwell D.B., Behrens H.** Effects of F, B<sub>2</sub>O and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on the solubility of water in haplogranite melts compared to natural silicate melts // Contr. Miner. Petrol., 1993, v. 113, p. 492—501.

**Lenharo S., Pollard P.J., Helmut B.** Petrology and textural evolution of granites associated with tin and rare-metals mineralization at the Pitinga mine, Amazonas, Brazil // Lithos, 2003, v. 66, p. 37—61.

**Linnen R.L., Keppler H.** Columbite solubility in granitic melts: consequences for the enrichment and fractionation of Nb and Ta in the Earth's crust // Contr. Miner. Petrol., 1997, v. 128, p. 213—227.

**London D.** Granitic pegmatites: an assessment of current concepts and directions for the future // Lithos, 2005, v. 80, p. 281—303.

**Maaloe S.** Quantitative aspects of fractional crystallization of major elements // J. Geol., 1976, v. 84, p. 81—96.

**Nash W., Crecraft H.** Partition coefficients for trace elements in silicic magmas // Geochim. Cosmochim. Acta, 1985, v. 49, p. 2309—2322.

**Smirnov S.Z., Thomas V.G., Kamenetsky V.S., Kozmenko O.A., Large R.R.** Hydrosilicate liquids in the system Na<sub>2</sub>O—SiO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O with NaF, NaCl and Ta: evaluation of their role in ore and mineral formation at high *T* and *P* // Petrology, 2012, v. 20, № 3, p. 271—285.

**Veksler I.V.** Liquid immiscibility and its role at the magmatic-hydrothermal transition: a summary of experimental studies // Chem. Geol. 2004, v. 210, № 1—4, p. 7—31.

**Webster J., Thomas R., Forster H.J., Seltmann R., Tappen Ch.** Geochemical evolution of halogen-enriched granitic magmas and mineralizing fluids of the Zinnwald tin-tungsten mining district, Erzgebirge, Germany // Mineral. Deposita, 2004, v. 39, p. 452—472.