



**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Российской академии наук
(ИГЕМ РАН)**

**ПОРОДО-, МИНЕРАЛО- И РУДООБРАЗОВАНИЕ:
ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ
ИССЛЕДОВАНИЙ**

Труды к 90-летию ИГЕМ РАН

Научное электронное издание

**Москва
2020 г.**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геологии рудных месторождений, петрографии,
минералогии и геохимии Российской академии наук
(ИГЕМ РАН)

**ПОРОДО-, МИНЕРАЛО- И РУДООБРАЗОВАНИЕ:
ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Труды к 90-летию ИГЕМ РАН

Научное электронное издание

Москва
ИГЕМ РАН
2020

УДК 553+552+548/549+550.4+550.3+502/504+550.93
ББК 26.3
П59

Породо-, минерало- и рудообразование: достижения и перспективы исследований. Труды к 90-летию ИГЕМ РАН. [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. (1 файл: 59,8 Мб). – М.: ИГЕМ РАН, 2020. – 1 Электрон.опт. диск (CD-ROM); 12 см. (Электронная книга). – Систем. требования: Pentium 3; операционные системы: MacOS/Linux/Windows (XP-10); программные средства: Adobe Acrobat Reader или другое программное обеспечение для просмотра pdf-файлов – Загл. с экрана. – ISBN 978-5-88918-060-9

В сборнике представлены труды по геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии, геохимии, геоэкологии, радиогеоэкологии, изотопной геохимии, геодинамике, рудообразованию, радиогеологии, посвященные 90-летию ИГЕМ РАН. Предназначен для научных работников и специалистов геологов.

Под редакцией академика РАН Н.С. Бортникова и чл.-корр. РАН В.А. Петрова.

Ответственные составители: чл.-корр. РАН А.В. Самсонов, чл.-корр. РАН Л.Я. Аранович, академик РАН И.В. Чернышев, чл.-корр. РАН С.В. Юдинцев, д.г.-м.н. А.В. Лаломов.

Редакционная коллегия: д.г.-м.н. И.А.Чижова, к.г.-м.н. А.А. Бочнева, к.г.-м.н. Р.М. Чефранов, к.г.-м.н. Н.Г. Любимцева, А.А. Котов, А.М. Бурилина.

ISBN 978-5-88918-060-9

© Коллектив авторов, 2020
© ИГЕМ РАН, 2020

Исследование поведения урана, ниобия и тантала в системе гранитный расплав-фторидный флюид при 800-950°C, 2300 бар

Редькин А.Ф.¹, Величкин В.И.², Шаповалов Ю.Б.¹

¹ИЭМ РАН, redkin@iem.ac.ru, ²ИГЕМ РАН, vel@igem.ru

По представлениям Ф.И. Вольфсона, В.И. Казанцева, Н.П. Лаверова и других исследователей месторождений урана соотношения магматических и рудообразующих процессов свидетельствовали о том, что одним из источников гидротермальных ураноносных растворов могли служить глубинные очаги гранитной магмы в наиболее поздних стадиях их эволюции. Высокие содержания фтора в ранних риолитах, захваченных в кварце, в биотитах вмещающих пород (трахибазальтах), присутствие флюорита одновременного со стадией рудообразования и в пострудных стадиях указывают на важную роль фтора в рудообразующем процессе (Алешин и др., 2007). В сходных физико-химических условиях замена хлора на фтор в растворе приводила к увеличению растворимости уранинита в однофазном гидротермальном растворе примерно на один порядок. Однако, увеличение концентрации фтора в растворе сопровождалось ростом содержания фтора в расплаве. Особый случай представляют многофазные водно-солевые флюиды. В области флюидной несмесимости изменение валовой концентрации соли приводит к изменению весовой доли одной из флюидных фаз, тогда как химический потенциал фтора (или точнее F_2O_{-1} , Dolejš, Baker, 2007) остается практически постоянным и не оказывает заметного влияния на концентрацию фтора в расплаве водонасыщенного гранита. Практический интерес для исследований представляет область флюидной несмесимости, находящаяся выше критической точки Q для систем соль-вода второго (P-Q) типа (Перетяжко, 2009; Котельникова, Котельников, 2010). Согласно данным, полученным в системе NaF-H₂O (Редькин и др., 2016), водный раствор NaF диспропорционирует на два флюида L₁ и L₂ при 800°C и давлении от 1650 до 2360 бар. Содержание NaF в L₁ и L₂ флюидных фазах при P=2300 бар равно 15 и 25 мас. %, соответственно. Т.к. в гидротермальных растворах преобладают соли натрия, то указанные концентрации фторидов в L₁ и L₂ флюидных фазах могут рассматриваться в качестве первого приближения при оценке границы несмесимости для гидротермальных F-содержащих растворов, равновесных с расплавами гранитов.

В основе всех построений лежат экспериментальные данные по растворимости уранинита, колумбита и пирохлора во фторидно-хлоридном растворе и в расплаве лейкогранита при общем давлении 2300 (±50) бар, температурах 750-800°C (±5°C) и 950±10°C. Исследования проводились в течение 7 суток в Pt ампулах при fO_2 заданном Co-CoO буфером и парциальном давлении H₂ равном 230 бар. Химический состав стекла гранита соответствовал составу включений риолита в кристаллах кварца (Chabiron et al., 2001) и составу Li-F-гранитов. Растворы были приготовлены из плавов фторидов (Na, K, Al, Li, Si, Ca) и сольванта, содержащего 0.373mNaCl+0.107mKCl+0.117mLiCl+0.0187mAlCl₃+0.00667mCaCl₂+0.018mHF. Концентрация фторидов в растворах была от 3 до 40 мас. %.

В ходе исследований было установлено, что взаимодействие раствора (многокомпонентного флюида) и расплава гранита приводило к изменению как раствора, так и расплава. Отмечено, что концентрация хлора и фтора в закаленных растворах была ниже, чем исходная (Рис. 1). Установлено, что потери хлора (Cl⁻) в растворах были связаны с захватом газовой-жидких включений (ГЖВ) силикатным расплавом. Концентрации фтора (F⁻) значительно отличались от исходных, ввиду того, что растворимые фториды как захватывались ГЖВ, так и выпадали из раствора в виде малорастворимых соединений (Na₃AlF₆ – криолит, CaF₂ – флюорит, LiF – грисеит, криолит – Na₃AlF₆).

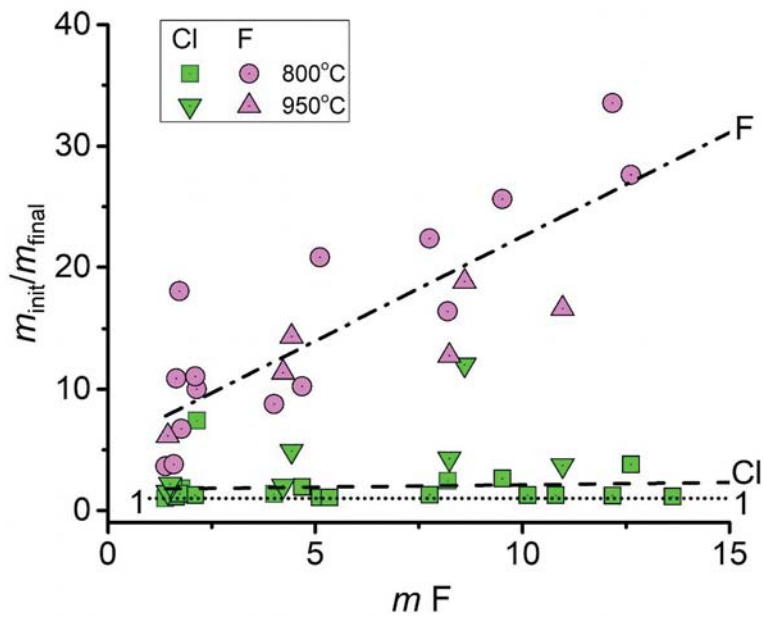


Рис.1. Зависимость отношения (коэффициент несоответствия) исходных (init) моляльных (m) концентраций хлора и фтора во фторидных растворах к m Cl и F в растворах после опытов (final) при 800°C (\square , \circ) и 950°C (∇ , Δ), от исходной концентрации фтора. Линии: F и Cl – линейные аппроксимации данных для F⁻ и Cl⁻ и 1-1 равенства $m_{init}=m_{final}$.

В растворе, содержащем 5 мас. % фторидов наблюдалось незначительное повышение относительного содержания лития и калия, тогда как в растворах, содержащих 25-30 мас % фторидов, наблюдался рост мольной доли натрия. Концентрация алюминия в растворах после опытов составляла в среднем 0.083 ± 0.037 моль/кг H₂O и имела слабую положительную зависимость от суммарной концентрации F в исходном растворе. Рост концентрации фторидов в растворе способствовал росту концентрации алюминия относительно лития. Согласно оценкам, выполненными нами по балансу масс петрогенных элементов, во флюидах, равновесных с расплавами Li-F гранитов, концентрация кремнекислоты была около 2 моль/кг H₂O. Общая тенденция изменения валовых (кажущихся) концентраций Na, R, Al, Li и Si в гетерогенном флюиде представлена на Рис. 2.

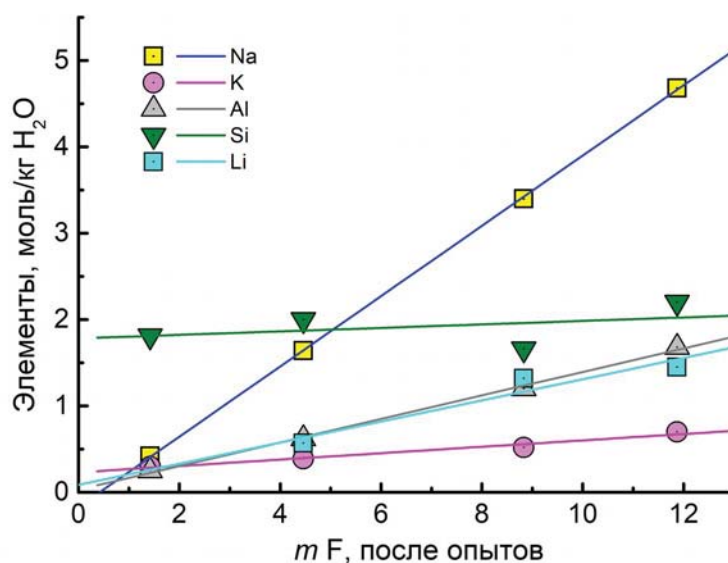


Рис.2. Влияние суммарной концентрации фторидов на валовые концентрации петрогенных элементов в растворах, равновесных с расплавом модельного Li-F гранита при 800°C и P = 2300 бар.

Согласно ICP-MS анализам, максимальная концентрация урана в растворах, вымытых из ампул после опытов при 800°C, 2300 бар и Co-CoO буфере, не превышала 3×10^{-4} моль/кг H₂O, ниобия – 10^{-3} м, а тантала $< 2 \times 10^{-6}$ м. В большинстве опытов концентрация U определялась растворимостью уранинита, а Nb и Ta – пирохлором, который в процессе эксперимента замещал исходный колумбит (ферро-манганат ниобия), а также агпаитностью (в моль. %: (Na+K)/Al) Al-Si расплава (Рис. 3 а, b).

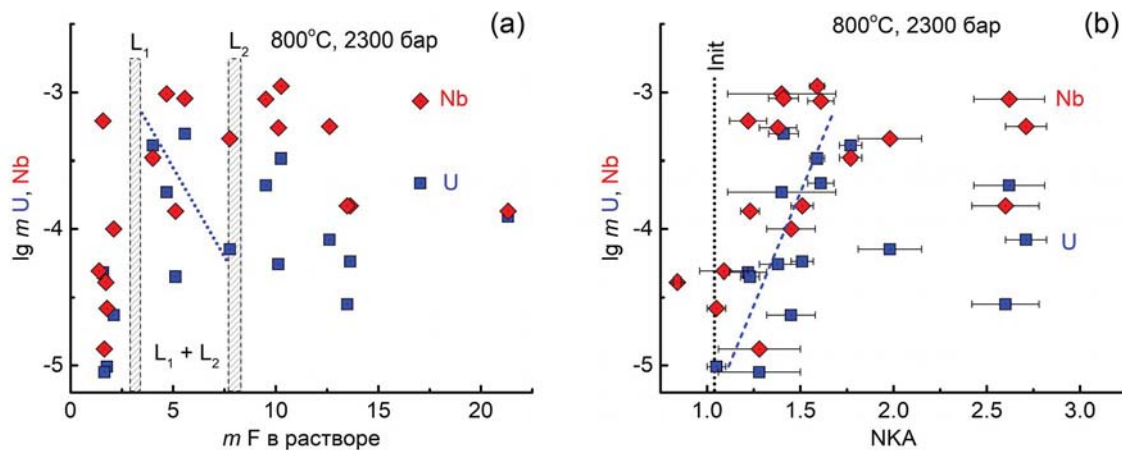


Рис.3. Влияние моляльности фтора и агпаитности гранитного расплава на содержание урана и ниобия в растворе, насыщенном уранинитом и уран-пирохлором при 800 (а, b) и 950°C (с, d). Границы области флюидной несмесимости L_1+L_2 для системы NaF-H₂O показаны на рис.

При 950°C и 2300 бар растворимость уранинита и пирохлора (Рис. 3 с, d) значительно выше, чем при 800°C и достигает 10^{-2} моль·кг⁻¹ H₂O. Такие концентрации рудных элементов в гидротермальных растворах являются достаточными при формировании крупных и уникальных месторождений (Редькин, Величкин, 2020).

Проведенные исследования показали, что флюид, равновесный с модельным расплавом Li-F гранита при $T=800^\circ\text{C}$ и $P=2300$ бар и содержащий от 5 до 12 моль·кг⁻¹ H₂O солей фторидов, является многофазным, содержит значительные количества кремнекислоты (>2 моль·кг⁻¹ H₂O), и фторидов натрия, алюминия, лития и калия (в порядке убывания).

Установлено, что в области несмесимости водно-солевых систем второго типа уран и ниобий способны накапливаться во фторидном рассоле (L_2 флюид) в концентрациях от 10^{-4} до $1 \cdot 10^{-3}$ моль·кг⁻¹ H₂O. Рост температуры с 800 до 950°C при $P=2300$ бар увеличивает растворимость уранинита примерно на один порядок и такой флюид, равновесный с расплавом гранита, может рассматриваться в качестве модельного магматогенного флюида в системах, контролирующего процессы гидротермального рудообразования.

Несмотря на полученные положительные результаты, мобилизационная способность (рудоносность) фторидных систем соль-вода второго типа, равновесных с расплавами Li-F гранитов, ограничена. Ввиду того, что равновесие между расплавом и флюидами при высоких параметрах осуществляется относительно быстро (несколько часов – несколько суток), буферное влияние Al-Si расплава оказывает главное влияние на кислотность флюидов и содержание HF в них и тем самым определяет содержание рудных компонентов в этих флюидах.

Работа выполнена при финансовой поддержке программой ОНЗ РАН, гранта РФФИ 20-05-00307 и ФНИ государственных Академий Наук АААА-А18-118020590151-3.

1. Алешин А.П., Величкин В.И., Крылова Т.Л. Генезис и условия формирования месторождений уникального молибден-уранового Стрельцовского рудного поля: Новые минералого-геохимические и физико-химические данные // Геология руд. месторождений. 2007. Т. 49. № 5. С. 446-470.

2. Котельникова З.А., Котельников А.Р. Экспериментальное изучение гетерогенных флюидных равновесий в системах силикат–соль–вода // Геология руд. месторождений. 2010. Т. 52. № 2. С. 171–185.
3. Перетяжко И.С. Включения магматических флюидов: PVTX свойства водных растворов разных типов, петрологические следствия // Петрология. 2009. Т. 17. №. 2. С. 197–221.
4. Редькин А.Ф., Котова Н.П., Шаповалов Ю.Б. Жидкостная несмесимость в системе NaF–H₂O и растворимость микролита при 800°C // Докл. АН. 2016. Т. 469. № 2. С. 210–214.
5. Редькин А.Ф., Величкин В.И. Исследование поведения урана, ниобия и тантала в системе гранитный расплав-хлоридный флюид при 750°C, 1000 бар. Геология руд. месторождений. 2020. Т. 62. № 5. С. 414–425.
6. Chabiron A., Alyoshin A.P., Cuney M., Deloule E., Golubev V.N., Velitchkin V.I., Poty B. Geochemistry of the rhyolitic magmas from the Streltsovka caldera (Transbaikalia, Russia): a melt inclusion study // Chem. Geology. 2001. V. 175. P. 273-290.
7. Dolejš D., Baker D. R. Liquidus equilibria in the system K₂O-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-F₂O₁-H₂O to 100 MPa: II. Differentiation paths of fluorosilicic magmas in hydrous systems // J. Petrology. 2007. V. 48. No. 4. P. 807-828.