

Zr Hf коэффициенты распределения высокотемпературных ликвидусных минералов высококальциевого мелилитового нефелинита по экспериментальным данным

Асавин А. М. , Сенин В. Г., Аносова М. О.

ГЕОХИ РАН, Москва, aalex06@inbox.ru

Аннотация. При экспериментальном плавлении мелилитового нефелинита в окислительных условиях в интервале температур 1150–1260 °С были исследованы коэффициенты распределения литофильных и редких элементов (Кр) в равновесиях кристалл-расплав. При этих температурах первым ликвидусными минералами были оливин с магнетитом а при более низких температурах активно кристаллизовался клинопироксен. В опытах исследовалось влияние концентрации редкого элемента в расплаве на величину Кр. Концентрации Zr и Hf менялись в широком интервале (0.0n-n %). Низкие содержания Zr и Hf в минералах коррелируют с повышением величины Кр. Этот тренд особенно заметен для Кр клинопироксена. Например, для изотермы 1180 °С Кр Zr меняется от 0.25 до 0.9 при росте концентрации Zr в расплаве от 0.01 до 1 %. Вместе с тем, на величину Кр для Ni и Co большое влияние оказывает температура равновесия. При понижении температуры Кр Ni и Co сильно увеличиваются, а Кр Zr и Hf почти не зависят от температуры. Очень сильным фактором, влияющим на Кр этих элементов, оказался уровень концентрации в расплаве литофильного элемента. Рост величины Кр позволяет говорить об открытии нового эффективного механизма противодействия накоплению литофильных элементов в расплаве – повышению величины Кр клинопироксена при приближении к уровню котектической насыщенности редкого элемента. Для оливина такой закономерности не установлено. При значительно более низких величинах Кр Zr оливина (0.00n) при росте температуры до от 1230 °С до 1260 °С Кр меняется от 0.01 до 0.06 и не зависит от концентрации Zr. Для Кр Hf оливина не удалось выявить таких закономерностей. Величина Кр Hf оливина того же порядка что и для Zr, но разброс значений не связан с температурным фактором или уровнем содержания гафния. В целом Кр оливина низкий и в большинстве опытов уровень содержания Hf в оливине ниже предела обнаружения. Полученные новые данные по распределению Кр литофильных элементов в недосыщенных кремнеземом высоко кальциевых расплавах позволяют строить более обоснованные модели формирования магматических месторождений этих элементов.

Ключевые слова: коэффициенты распределения, литофильные элементы, модели дифференциации, закон Генри, дифференциация щелочных расплавов, мелилитовые магмы

Experimental estimation of Zr Hf distribution coefficients Ol-Cpx-Liq equilibriq from melilite nephelinite

Asavin A. M. , Senin V. G., Anosova M. O.

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, aalex06@inbox.ru

Abstract. In this article offer results of runs of the experimental melting of melilite nephelinite under oxidizing conditions in the temperature range 1150–1260 °С, and the distribution coefficients of lithophile and trace elements in crystal-melt equilibria (Kd) were studied. At these temperatures, the first liquidus mineral was olivine with magnetite, and at lower temperatures clinopyroxene actively crystallized. The experiments investigated the effect of the concentration of a trace elements Zr, Hf in the melt on the value of Kd. The concentrations of Zr and Hf varied over a wide range (0.0n-n %). Low concentrations of Zr, Hf in minerals are correlated with a increase in the Kd value. This is especially visible in the Kd of clinopyroxene. For example, for the 1180 °С isotherm Kd, Zr changes from 0.25 to 0.9 with an increase in the Zr concentration in the melt from 0.01 to 1 %. At the same time, the value of Kp Ni, Co is more influenced by the equilibrium temperature. As the temperature decreases Kd Ni, Co increases greatly, but Kp Zr, Hf are almost independent of temperature. A very strong factor for these elements was the level of concentration of the lithophile element in the melt. An increase in the K value suggests the discovery of a new effective mechanism for control the accumulation of lithophile elements in the melt - an increase in the Kd value of clinopyroxene as liquid approaches the level of cotectic saturation of this trace element. For olivine, such a pattern has not been established. At significantly lower values of Kd Zr of olivine (0.00n) with increasing temperature to from 1230 °С to 1260 °С Kd changes from 0.01 to 0.06, and does not depend on the concentration of Zr. For Kp

Hf of olivine, it was not possible to identify such specific patterns. The value of K_d is of the same order as for Zr, but the spread of values is not related to the temperature factor or the level of hafnium content. In the most experiments, the Hf content in olivine is lower than the limit of detection. The new data obtained on the distribution of K_d lithophile elements in high-calcium melts undersaturated with silica make it possible to construct more substantiated models of the formation of magmatic deposits of these elements.

Keywords: lithophilic elements, coefficient distribution, trace elements, differentiation alkaline magma, melilitic melts.

Введение

Высококальциевые недосыщенные по кремнезему щелочные расплавы рассматриваются как первичные магмы для высокодифференцированных вулканических серий расплавов и карбонатитсодержащих кольцевых высокодифференцированных щелочных плутонических комплексов. Эти комплексы являются родоначальными для крупнейших магматических месторождений циркония, ниобия, редкоземельных элементов. В этой связи большой интерес для понимания генезиса этих месторождений представляют данные о распределении редких элементов между кристаллами и расплавом – коэффициенты распределения редких элементов. К сожалению, именно для этих недосыщенных ультраосновных щелочных расплавов такие константы плохо изучены и мало исследованы.

Особый интерес представляет собой изучение влияния концентрации редкого элемента в расплаве на Кр. В ряде работ собственные минералы циркония описаны в мантийных ксенолитах, что говорит о возможности достижения высоких концентраций уже в процессах частичного плавления (Ionov et al., 1999; Dawson & Kinny, 2001; Heaman & Le Cheminant, 2001; Zaccarini et al., 2004). В целом, низкие Кр в ходе дифференциации приводят к накоплению литофильных элементов. При этом концентрация меняется на 2–3 порядка. Таким образом, изменение концентрации литофильных элементов создает возможность влияния этого фактора на величину Кр. Опубликован ряд экспериментальных работ по оценке коэффициентов распределения в равновесиях кристалл-расплав (Blundy et al., 1998; Johnson, 1998; Pertermann & Hirshmann, 2002; McDade et al., 2003; Johnston & Schwab, 2004; Кузюра и др., 2015; Ma & Shaw, 2021) при мантийных условиях частичного плавления и низких содержаниях Zr и Hf. Однако нет экспериментальных данных, полученных при высоких концентрациях Zr в расплаве, за исключением нашей работы (Asavin et al., 2004). В ней аналитические данные были получены с помощью рентгеноспектрального микроанализа по специальной методике (Сенин и др., 1989). Сейчас появилась возможность с помощью метода LA-ICP-MS провести дополнительные аналитические исследования продуктов опытов. Это позволило расширить информацию о величине Кр в областях низких концентраций литофильных элементов в расплаве, уточнить данные по величинам Кр для других фаз.

В данной работе мы исследовали состав фаз, полученных при плавлении мелилитового нефелинита в окислительных условиях при добавлении в расплав Zr и Hf в широком интервале концентраций, оценили значения Кр для этих компонентов в равновесиях оливин-клинопироксен-расплав, оценили влияние температурного и концентрационного факторов на величины Кр.

Методика

Опыты проводились при атмосферном давлении в изотермической печи с контролируемой температурой. Температура Pt-Pt90 – Rh10 термодпары калибровалось по точке плавления золота. Вертикальная трубчатая печь позволяла работать с температурой, контролируемой с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$, до 1500°C . Порошки образцов помещали в платиновые капсулы диаметром 5 мм. Полный вес смеси в капсуле составлял около 200 мг. Длительность выдержки при заданной температуре равновесия опыта составляла от 24 до 57 часов в зависимости от температуры. После чего проводилась закалка в воду. Так как опыты проводились при неконтролируемой фугитивности кислорода – на воздухе, мы оцениваем ее на уровне буфера $\text{NNO}+1$ (буфер $\text{Ni}+1/2\text{O}_2 = \text{NiO}$). В мелилитовый

нефелинит добавлялись Zr и Hf в виде водных растворов заданной концентрации. Концентрации редких элементов меняли от 0.002 до 5 мас. %. Эти смеси плавил при температурах выше ликвидусных до полного расплавления шихты (выдерживали в течение часа) после чего опускали температуру до температуры исследованного изотермального сечения и выдерживали для получения равновесия минерал-расплав. Время выдержки было достаточным для достижения равновесной концентрации между минералами и жидкостью. Данные концентрационных профилей по Zr, Hf, Ca, Si, Al, Mg, Fe в стеклах, полученные на микроанализаторе, показали гомогенное распределение вокруг кристаллов вкрапленников. В продуктах опыта для анализа были доступны оливин (Ol), клинопироксен (Cpx), магнетит (Mgt) и стекло (Liq). В опытах выше 1220 °С преимущественной ликвидусной фазой являлся оливин; клинопироксен наряду с ликвидусными фазами был представлен закалочными кристаллами вблизи стенок капсулы.

Аналитические методы

Рентгеноспектральные исследования проводили на микроанализаторе Camebax Microbeam (фирма САМЕСА) с четырьмя кристалл-дифракционными спектрометрами.

Для уменьшения абсолютных величин поправок при расчёте концентраций циркония и гафния необходимо было выбрать образцы сравнения, состав которых был бы близок к составу исследуемых фаз. Для этого мы изготовили серию закалочных стёкол природного меллитового базальта с заданными содержаниями (0.01–5 мас. %) оксидов циркония и гафния. Состав стёкол определяли на рентгенофлуоресцентном анализаторе Philips PW-1600 а содержание ZrO_2 и HfO_2 – дифференциальным спектрофотометрическим методом. Гомогенность и устойчивость стёкол под электронным зондом проверяли на микроанализаторе.

Определение содержания редких элементов проводили методом масс-спектрометрии с лазерной абляцией (LA ICP-MS) на масс-спектрометре Finnigan Element-2 с приставкой для лазерной абляции. Прибор состоит из квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой – XSERIES2 ICP-MS компании Thermo Scientific. Источник индуктивно-связанной плазмы снабжен генератором максимальной мощностью 1.6 кВт и частотой 27.12 МГц. В качестве активной среды в лазере используется алюмо-иттриевый гранат (YAG) с добавками неодима (около 3 вес. % Nd_2O_3). Диаметр лазерного пучка составлял 60 мкм для определения редкоэлементного состава гранатов, частота лазера 10 Гц.

Распределение редких элементов в равновесиях кристалл-расплав

Результаты исследований и аналитические данные приведены в таблице 1–2. Данные для оливина по Kp Ni представлены на рисунке 1. Видно, что существует сильная зависимость Kp от температуры. С ростом температуры Kp снижается, для Kp Co при высоких температурах – даже меньше 1. Это позволяет достаточно точно контролировать реальную температуру равновесия оливин-расплав в проанализированных кристаллах. Из-за охлаждения в опытах с подходом сверху часть кристаллов могла формироваться выше температур изотермической выдержки в опыте.

Для оливина Kp Ni, Co сильно зависят от температуры равновесия (рис. 1). В нашем интервале температур он меняется от 4 до 17 и растёт при падении температуры. Эта зависимость позволяет получить дополнительный контроль за оценкой температуры равновесия оливин-расплав.

Для литофильных элементов такой четкой закономерности для Kp Ol не выявлено (рис. 2). Определенно можно сказать, что от концентрации Kp не зависит. Линии соединяющие точки Kp при одной температуре равновесия для Zr практически горизонтальны с небольшим ростом Kp для Hf (рис. 2 б).

В более высокотемпературных опытах количество анализов клинопироксена ограничено, поскольку пироксен в них только начал кристаллизоваться. Больше данных для клинопироксена удалось получить при более низких изотермических выдержках.

Для клинопироксена Kp никеля также как и для оливина показывает сильную зависимость от температуры (рис. 3). К сожалению низкие содержания никеля в расплаве не позволили нам оценить Kp с помощью микрозонда, поэтому представлены аналитические данные полученные толь-

ко лазерной абляции. Видно что при изотерме 1230 °С (зеленые точки) Кр пироксена (12) близки к Кр оливина при той же температуре (11). При более высоких температурах Кр Ni клинопироксена снижается до 2–3.

Таблица 1. Состав фаз в опытах по данным микрозондового анализа (ppm)
 Table 1. The phase composition by microprobe analysis (ppm)

T, °C	Тчк. (point)	Cpx		Liq	
		Zr	Hf	Zr	Hf
1150	3_7_	3880	210	820	
1150	3_7_4_	3920	170	1020	
1165	8_14_2_	4760	18940	1820	21310
1165	8_14_5_	4500	19670	1200	15430
1165	8_15_1_	1850	32450	490	28010
1165	8_15_4_	1790	32330	240	16780
1165	8_20_4_	8120	760	4450	698
1165	8_17_1_	15910	10410	6130	8410
1165	8_20_1_	29320	1070	10690	1200
1180	04_5_1_	3410	36230	1110	28160
1180	04_5_4_	3150	36760	970	28870
1180	4_1_1_	580	5150	170	5310
1180	4_2_2_	17200	1380	5530	1500
1180	4_2_4_	16870	1340	4530	1180
1180	4_3_2_	1790	12670	760	14670
1180	4_3_4_	1730	12090	610	13960
1180	4_3_6_	860	11760	400	9340
1180	4_4_	33720	1460	6210	430
1180	4_4_1_	34820	1380	15200	1090
1180	4_4_5_	33870	1170	7100	480
1180	4_6_	6820	23660	1120	11450
1180	4_6_1_	7010	23510	2060	18380
1180	4_9_1_	12580	2890	4290	3300
1180	4_9_5_	12300	3130	2230	1640
1212	_8_3_	2820	110	980	130

Достаточно неожиданная картина была выявлена нами для распределения Zr, Hf между клинопироксеном и расплавом. На графике (рис. 4) черными линиями показаны значения с одной величиной Кр Zr (цифры у линий – значение Кр), Снизу вверх величина Кр растет от 0.1 до 0.5. На рисунке 3 видно, что точки одной изотермы 1180 °С (зеленого цвета) при низких содержаниях Zr на уровне первых сотен ppm характеризуются Кр на уровне 0.1, а при росте концентрации значения Кр свыше 1000 ppm резко возрастает до 0.4. Также достаточно велики значения при более низких изотермах 1150 °С и 1165 °С (красные и желтые точки). Величина Кр для этих изотерм достигает 0.4–0.55. Таким образом, температурный фактор слабо влияет на исследованные величины Кр.

Такая же картина (рис. 5) наблюдается для гафния точки изотерм 1165 °С и 1180 °С перекрываются (зеленые и желтые на рис. 5). При этом максимальные значения Кр 0.7–0.9 отмечены в области максимальных концентраций элемента в расплаве.

Эта зависимость четко проявляется по данным ICP-MS-LA анализа при более высоких температурах (рис. 6). На графике 6 величина Кр Zr для изотермы 1260 °С меняется от 0.2 до 0.6 при относительно небольшом изменении содержания циркония.

Таблица 2. Состав фаз в опытах по данным ICP-MS-LA анализа (ppm).

Table 2. The phase composition by ICP-MS-LA analysis (ppm).

T C	Тчк. (point)	Cpx				Ol				Liq			
		Zr	Hf	Ni	Co	Zr	Hf	Ni	Co	Zr	Hf	Ni	Co
1210	05_24					5	0.4	1028	144	16850	547	61	39
1210	05_24					10.8	16.5	1039	127	514	368	95	44.5
1220	05_13					67	4.4	700	102	1322	17370	72	43
1220	05_15					3.2	2.6	704	109	1430	18377	68	45.4
1220	05_15					4	1.5	677	137	241	4098	57	34.3
1220	05_23	20436	540	524	123			909	118	21036	580	50	35.5
1220	06_20	67	171	700	106		11.6	709	116	383	114	72	39
1230	05_16	74.8	173	640	102		0.5	669	124	897	7255	70	46
1230	05_16	128	329	540	128	17.8	2.6	753	114	5295	1776	51	40.4
1230	05_16	100	199	564	122	14.8	301	1332	189	27041	14756	57	39.9
1230	05_18	16271	185	630	132		4.3	680	102	21041	515	44	37.3
1230	06_20						3.1	856	127	10803	869	64	37
1230	06_20					5.7	0.67	755	118	12249	994	63	38
1230	06_20							748	112	1464	18049	97	46
1240	05_18	20436	540	524	123					2445	13106	80	43.8
1250	05_10	73.2	819	237	41	6	8.5	728	111	220	2706	53	35
1250	05_9	51.8	586	228	52					361	113	63	40.5
1250	06_10	5739	139	185	28					11261	945	69	57.4
1260	05_13	455	5615	136	27					385	3086	83	46.6
1260	06_16	102	429	93.3	27	50.8	443	188	25.3	924	7633	82	47
1260	06_16	61.7	243	107	24	234	71.4	217	35	793	5984	67	44.5
1260	06_9	43.4	472	98.4	24	6.3	0.9	211	29	230	826	66	34

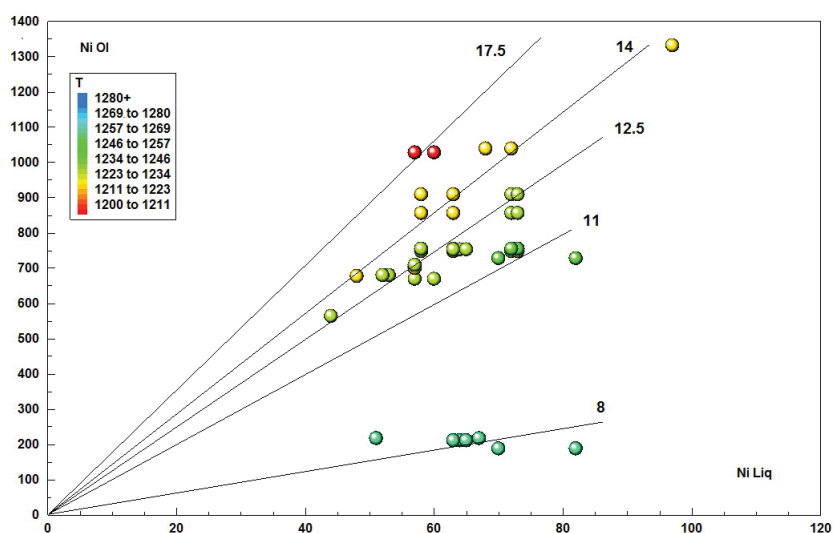


Рис. 1. Распределение никеля в равновесиях Ol-Liq. Цвет точки согласно легенде отвечает $T^{\circ}\text{C}$ равновесия. Цифры возле прямых черных линий – значения K_d Ni Ol.

Fig. 1. Distribution Ni in equilibrium Ol-Liq. The color of point correspond to $T^{\circ}\text{C}$ equilibrium according legend. Black number near straight line the value of K_d Ni Ol.

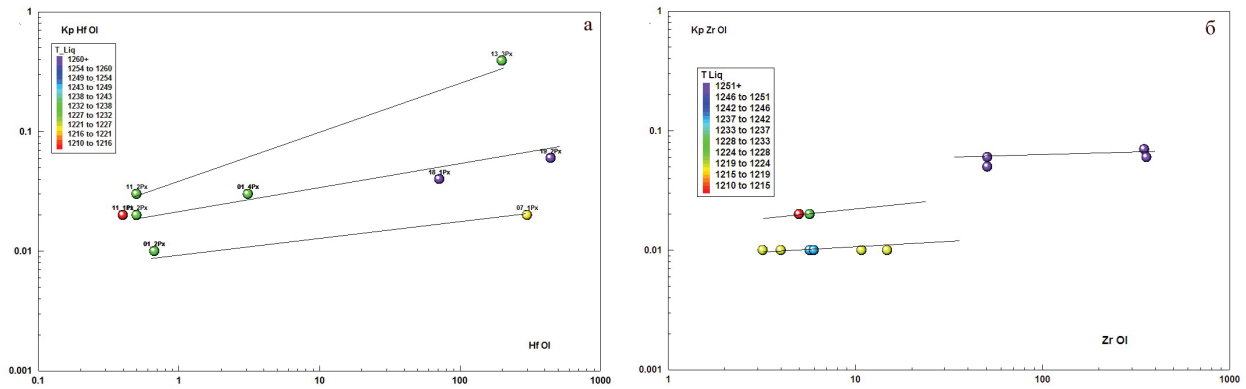


Рис. 2. Распределение Zr (а) и Hf (б) в равновесиях Ol-Liq в зависимости от концентрации в оливине. Цвет точки согласно легенде отвечает $T^{\circ}\text{C}$ равновесия.

Fig. 2. Distribution Zr (a) and Hf (b) in equilibrium Ol-Liq in depend on concentration in olivine. The color of point correspond to $T^{\circ}\text{C}$ equilibrium according legend.

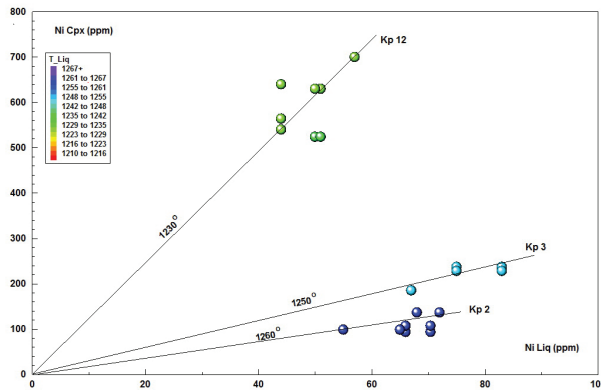


Рис. 3. Распределение никеля в равновесиях Cpx-Liq. Цвет точки согласно легенде отвечает $T^{\circ}\text{C}$ равновесия. Цифры возле прямых черных линий – значения K_p Ni Cpx.

Fig. 3. Distribution Ni in equilibrium Cpx-Liq. The color of point correspond to $T^{\circ}\text{C}$ equilibrium according legend. Black number near straight line the value of K_d Ni Cpx.

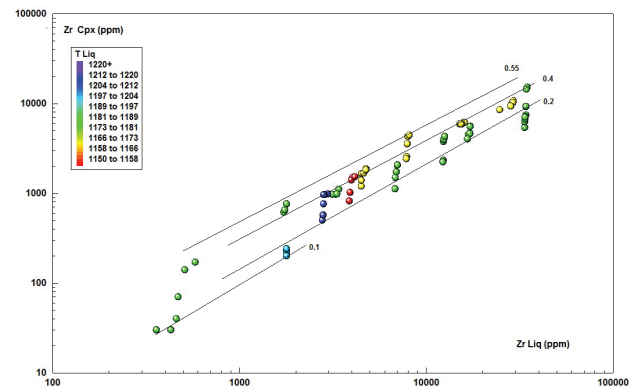


Рис. 4. Распределение Zr в равновесиях Cpx-Liq в зависимости от концентрации в расплаве (по данным микрозондового анализа). Цвет точки согласно легенде отвечает $T^{\circ}\text{C}$ равновесия. Цифры возле прямых черных линий – значения K_p Zr Cpx.

Fig. 4. Distribution Zr in equilibrium Cpx-Liq in depend on concentration in glass (by microprobe analysis). The color of point correspond to $T^{\circ}\text{C}$ equilibrium according legend. Black number near straight line the value of K_d Zr Cpx.

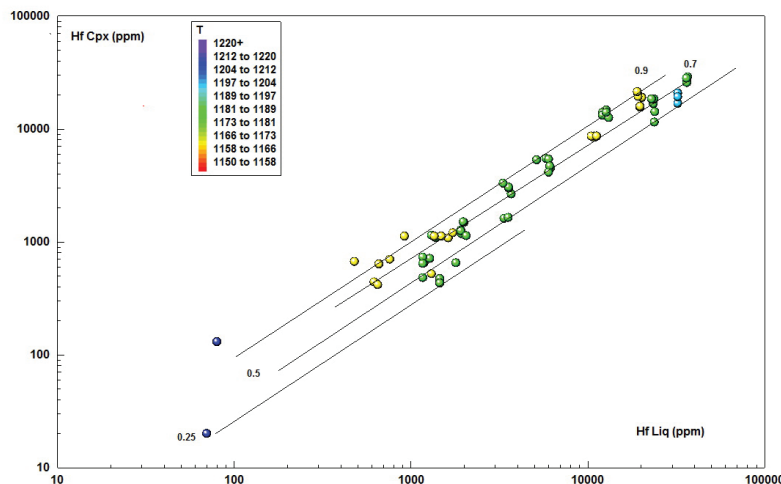


Рис. 5. Распределение Hf в равновесиях Cpx-Liq в зависимости от концентрации в расплаве (по данным микрозондового анализа). Цвет точки согласно легенде отвечает $T^{\circ}\text{C}$ равновесия. Цифры возле прямых черных линий – значения K_p Hf Cpx.

Fig. 5. Distribution Hf in equilibrium Cpx-Liq in depend on concentration in glass (by microprobe analysis). The color of point correspond to $T^{\circ}\text{C}$ equilibrium according legend. Black number near straight line the value of K_d Hf Cpx.

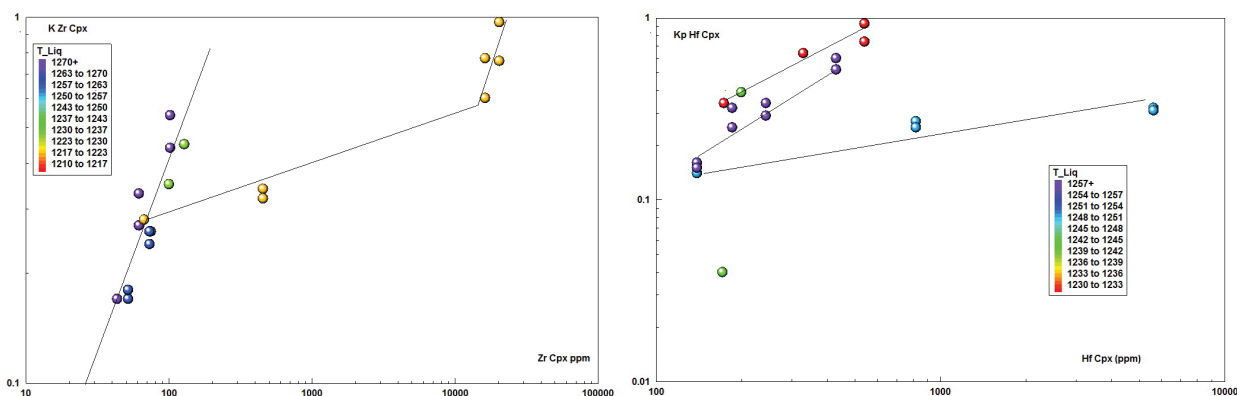


Рис. 6. Распределение Zr (a) и Hf (b) в равновесиях Cpx -Liq в зависимости от концентрации в пироксене (по данным ICP-MS-LA). Цвет точки согласно легенде отвечает T °C равновесия.

Fig. 6. Distribution Zr (a) and Hf (b) in equilibrium Cpx -Liq in depend on concentration in pyroxene (by ICP-MS-LA analysis). The color of point correspond to T °C equilibrium according legend.

Больше данных получено для Kp Zr и Hf высокотемпературных изотерм методом ICP-MS-LA. При низких содержаниях Kp снижаются до 0.1–0.2, однако даже небольшое увеличение концентрации в расплаве от 500 до 900 ppm Hf приводит росту Kp от 0.25 до 0.97 (красные точки на рис. 6б). Аналогично и для изотермы 1260 °C и для Zr и для Hf линии изменения Kp очень крутые. Надо отметить, что на рисунке 6 используются данные по содержанию элемента в пироксене, а не в расплаве, поскольку в изученных опытах интервал концентраций короткий, за исключением изотермы 1250 °C.

Установленное ранее (Asavin et al., 2004) соотношение Kp Zr и Hf для клинопироксена подтверждается настоящим исследованием. Для изотермы 1230 °C Kp гафния (0.5–0.9) значительно больше Kp циркония (0.2–0.4). Однако совместное влияние концентрационной зависимости и температуры может усложнить картину. В природе в целом гафния всегда на 1–2 порядка величин меньше, чем циркония, и в ходе дифференциации такое соотношение Kp будет поддерживать это соотношение, несмотря на общий рост содержаний.

Обсуждение результатов

Равновесие пироксен-расплав – одно из наиболее важных для эволюции щелочных расплавов, поскольку именно для этого минерала Kp литофильных элементов достаточно велики, чтобы определять темп накопления-рассеяния этих элементов при эволюции магм. Количественная оценка Kp Zr и Hf была выполнена в ряде работ, о которых мы писали выше в разделе «введение». В них были установлены достаточно широкие интервалы значений этих величин. Однако причинами этих колебаний до сих пор рассматривались два фактора: влияние температуры или изменение состава пироксена и состав расплава. В данной работе мы впервые оценили роль концентрации Zr и Hf в расплаве на величину Kp. Полученные данные позволили нам провести такой анализ на примере минеральных равновесий в расплаве мелилитового нефелинита. Использовался состав природного мелилитового нефелинита из вулканических серий вулкана Ол-Доиньо-Ленгаи, знаменитого проявления карбонатитового вулканизма. Выбор для эксперимента этого типа расплава объясняется тем, что по экспериментальным данным подобные расплавы наиболее близки к первичным ультраосновным магмам полученным при частичном плавлении мантии (Yagi & Onuma, 1969; Brey & Green, 1976; Brey, 1978; Lloyd, 1985; Medard et al., 2004). Кроме того, они рассматриваются как родоначальные для крупных ультраосновных щелочных комплексах с карбонатами, которые обычно сопровождаются рудными залежами редкоземельных и литофильных элементов (Epshteyn & Danil'chenko, 1988; Prokof'ev et al., 2007; Панина & Усольцева, 2009; Расс и др., 2020; Okrugin & Zhuravlev, 2023).

В моделях дифференциации природных расплавов (Deering & Bachmann, 2010; Huang et al., 2011), в том числе щелочных (De Andrade et al., 2002; Atanasova et al., 2020), делаются попытки объяснить изменение парных отношений литофильных элементов, в том числе и Zr/Hf отношения.

И хотя это отношение может меняться на порядок величин, при изменении концентрации циркония на три порядка объяснение этому пока не найдено. Наиболее перспективными факторами меняющимися Zr/Hf отношения в расплаве может быть кристаллизация собственных фаз циркония – циркона, бадделеита, цирконосиликатов либо иных аксессуарных фаз с высокими Kp Zr, Hf рутила, титанита, ильменита, перовскита (Foley et al., 2000; Linnen & Keppler, 2002; Klemme & Meyer, 2003; Marks et al., 2008; Morisset & Scoates, 2008; Lucassen et al., 2010; Chakhmouradian et al., 2013). Действительно, для этих минералов величина Kp часто значительно больше 1 и достигает нескольких десятков. Кроме того, часто отмечается существенная разница в величинах Kp Zr-Hf, что позволяет ожидать изменение Zr/Hf отношения в расплаве при их фракционировании. Однако условия кристаллизации этих фаз достаточно специфичны. Для циркониевых фаз необходимо достижение в расплаве достаточно высоких концентраций Zr на уровне первых процентов, аналогично и для титановых фаз нужны достаточно высокие содержания титана в расплаве. При этом доля аксессуарных минералов в кумулусе невелика, а следовательно их значение при расчете общего комбинированного коэффициента распределения не значительно. Это позволяет расценивать величину Kp Zr пироксена как главный параметр определяющий величину комбинированного коэффициента распределения при эволюции расплавов. Поэтому полученные нами данные по величине Kp Zr и Hf принципиально важны для понимания фракционирования элементов и формирования рудных концентраций в щелочных магмах.

Для большинства редких элементов главным фактором, влияющим на величину Kp является температура кристаллизации минерала. При понижении температуры Kp обычно возрастает, но при этом меняется состав расплава, что также оказывает большое влияние на величину Kp пироксенов (Асавин и др., 1997). Суммарное влияние этих факторов может приводить к тому, что в конце процесса эволюции, когда в конечных дифференциатах максимально накапливаются некогерентные элементы и в том числе цирконий, величина Kp может как резко возрасть, так и резко падать. В результате данной работы мы выяснили, что для Kp Zr и Hf существует третий не менее важный фактор – концентрация элементов в расплаве. В наших опытах он в большой степени перекрывал влияние температурного фактора. Нами обнаружено, что с ростом концентрации Zr и Hf в расплаве и пироксене величины Kp этих элементов растут. Причем, это проявляется уже на уровне 800–1000 ppm, то есть природных уровнях содержаний в щелочных породах типа трахитов, нефелиновых сиенитов и т. п. распространенных разновидностей щелочных пород. То есть, именно на этапе конечного накопления рудных компонентов появляется фактор, который противодействует концентрированию и формированию рудных залежей. Надо отметить, что в природных условиях одновременное воздействие разнонаправленных факторов создает трудную для интерпретации и моделирования природных процессов рудообразования картину.

Выводы

По результатам экспериментального плавления мелилитового нефелинита в интервале 1150–1260 °C изучено распределение Zr и Hf в равновесиях оливин-расплав и клинопироксен-расплав. В опытах исследовано влияние концентрации этих элементов в расплаве и кристалле на величину Kp.

Установлено что температурный фактор приводит к незначительному росту Kp при снижении температур.

Установлено, что рост концентрации редкого элемента приводит к росту Kp.

Литература

1. Асавин А. М., Когарко Л. Н., Крючкова О. И., Тюрин Д. А., Колесов Г. М. Вариации коэффициентов распределения редких элементов в равновесиях пироксен-расплав в процессе эволюции щелочных магм океанических островов Гран-Канария, Святая Елена, Тристан да Кунья // Геохимия. 1997. № 5. С. 478–587.
2. Кузюра А. В., Литвин Ю. А., Т. Джеффрис. Коэффициенты межфазового распределения редких элементов в карбонатно-силикатных материнских средах алмазов и парагенных включений (эксперимент при 7.0–8.5 ГПа) // Геология и геофизика. 2015. Т. 56(1–2). С. 286–299.

3. Панина Л. И., Усольцева Л. М. Пироксениты Крестовской щелочно-ультраосновной интрузии: состав родительских магм и их источники // *Геохимия*. 2009. Т. 2. С. 1–15.
4. Расс И. Т., Петренко Д. Б., Ковальчук Е. В., Якушев А. И. Фоскориты и карбонатиты: взаимоотношения, возможные петрогенетические процессы и исходная магма (массив Ковдор, Кольский п-ов) // *Геохимия*. 2020. Т. 65. № 7. С. 633–653.
5. Сенин В. Г., Асавин А. М., Лазуткина Л. Н., Корсакова Н. В. Определение циркония и гафния в геологических образцах методом рентгеноспектрального микроанализа // *Журнал аналитической химии*. 1989. № 9. С. 1671–1675.
6. Asavin A. M., Lazutkina H. N., Senin V. G. Coefficient Distribution Zr Hf in High Alkaline Ultrabasic Melts – Melilitic Nephelinite // *EMPG–X Symposium Abstracts, Lithos*. 2004. V. 73. S. 3. S1–S125.
7. Atanasova P., Marks M. A., Frenzel M., Gutzmer J., Krause J. & Markl G. Fractionation of geochemical twins (Zr/Hf, Nb/Ta and Y/Ho) and HREE-enrichment during magmatic and metamorphic processes in peralkaline nepheline syenites from Norra Kärr (Sweden) // *Lithos*. 2020. (in press) 105667, 37 pp.
8. Blundy J., Robinson J. and Wood B. Heavy REE are compatible in clinopyroxene on the spinel lherzolite solidus // *Earth and Planetary Science Letters*. 1998. V. 160. P. 493–504.
9. Brey Gerhard P. and Green David H. Solubility of CO₂ in olivine melilitite at high pressures and role of CO₂ in the earth's upper mantle // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1976. V. 55. N. 2. P. 217–230.
10. Brey G. Origin of olivine melilitites: chemical and experimental constraints // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 1978. V. 3 (1–2). P. 61–88.
11. Chakhmouradian Anton R., Ekaterina P. Reguir, Vadim S. Kamenetsky, Victor V. Sharygin, Alexander V. Golovin Trace-element partitioning in perovskite: Implications for the geochemistry of kimberlites and other mantle-derived undersaturated rocks // *Chemical Geology*. 2013. V. 353. P. 112–131.
12. Dawson J., Hill P. & Kinny P. Mineral chemistry of a zircon-bearing, composite, veined and metasomatised upper-mantle peridotite xenolith from kimberlite // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2001. V. 140 (6). P. 720–733.
13. De Andrade Fabio Ramos Dias, Peter Moller & Peter Dulski Zr/Hf in carbonatites and alkaline rocks: new data and a re-evaluation // *Revista Brasileira de Geociencias*. 2002. V. 32 (3). P. 361–370.
14. Deering C. D., Bachmann O. Trace element indicators of crystal accumulation in silicic igneous rocks // *Earth and Planetary Science Letters*. 2010. V. 297 (1–2). P. 324–331.
15. Epshteyn Y. M. & Danil'chenko N. A. A spatial-genetic model of the Kovdor apatite-magnetite deposit, a carbonatite complex of the ultramafic, ijolite and carbonatite rock association // *International Geology Review*. 1988. V. 30 (9). P. 981–993.
16. Foley S. F., Barth M. G. and Jenner G. A. Rutile/melt partition coefficients for trace elements and an assessment of the influence of rutile on the trace element characteristics of subduction zone magmas // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2000. V. 64 (5). P. 933–938.
17. Heaman L. M. & Le Cheminant A. N. Anomalous U–Pb systematics in mantle-derived baddeleyite xenocrysts from Ile Bizard: evidence for high temperature radon diffusion? // *Chemical Geology*. 2001. V. 172(1–2), P. 77–93.
18. Huang Hui, Yaoling Niu, Zhao Zhidan, Hei Huixin, Zhu Dicheng On the Enigma of Nb-Ta and Zr-Hf Fractionation—A Critical Review // *Journal of Earth Science*. 2011. V. 22. N. 1. P. 52–66.
19. Ionov D. A., Gregoire M., Prikhod'ko V. S. Feldspar-Ti-oxide metasomatism in off-cratonic continental and oceanic upper mantle // *Earth and Planetary Science Letters*. 1999. V. 165 (1). P. 37–44.
20. Johnson Kevin T. M. Experimental determination of partition coefficients for rare earth and high-field-strength elements between clinopyroxene, garnet, and basaltic melt at high pressures // *Contrib Mineral Petrol*. 1998. V. 133. P. 60–68.
21. Johnston A. D., Schwab B. E. Constraints on clinopyroxene/melt partitioning of REE, Rb, Sr, Ti, Cr, Zr, and Nb during mantle melting: First insights from direct peridotite melting experiments at 1.0 GPa // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2004. V. 68. N. 23. P. 4949–4962.
22. Klemme S. Meyer H. P. Trace element partitioning between baddeleyite and carbonatite melt at high pressures and high temperatures // *Chemical Geology*. 2003. V. 199 (3–4). P. 233–242.
23. Linnen R. L., Keppler H. Melt composition control of Zr/Hf fractionation in magmatic processes // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2002. V. 66 (18). P. 3293–3301.
24. Lloyd F. E. Experimental melting and crystallisation of glassy olivine melilitites // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1985. V. 90 (2–3). P. 236–243.
25. Lucassen F., Dulski P., Abart R., Franz G., Rhede D. & Romer R. L. Redistribution of HFSE elements during rutile replacement by titanite // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2010. V. 160. P. 279–295.

26. Ma S. & Shaw C. S. An experimental study of trace element partitioning between peridotite minerals and alkaline basaltic melts at 1250 ° C and 1 GPa: crystal and melt composition impacts on partition coefficients // *Journal of Petrology*. 2021. V. 82 (11). 27 pp.
27. Marks M. A., Coulson I. M., Schilling J., Jacob D. E., Schmitt A. K. & Markl G. The effect of titanite and other HFSE-rich mineral (Ti-bearing andradite, zircon, eudialyte) fractionation on the geochemical evolution of silicate melts // *Chemical Geology*. 2008. V. 257 (1). P. 153–172.
28. McDade P., Blundy J. and Wood B. Trace element partitioning between mantle wedge peridotite and hydrous MgO-rich melt // *American Mineralogist*. 2003. V. 88. P. 1825–1831.
29. Medard Etienne, Schmidt Max W., Pierre Schiano Liquidus surfaces of ultracalcic primitive melts formation conditions and sources // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2004. V. 148. N. 2. P. 201–215.
30. Morisset C. E. & Scoates J. S. Origin of zircon rims around ilmenite in mafic plutonic rocks of Proterozoic anorthosite suites // *The Canadian Mineralogist*. 2008. V. 46 (2). P. 289–304.