

УДК 553.212:548.4

РЕЛИКТЫ ФТОРИДНО-КАЛЬЦИЕВОГО (ФЛЮОРИТОВОГО) И СОЛЕВЫХ РАСПЛАВОВ В ПОРОДАХ МАССИВА АРЫ-БУЛАК (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Дмитриева Анна Сергеевна,
dmitrieva@igc.irk.ru

Перетяжко Игорь Сергеевич,
pigmigor@igc.irk.ru

Савина Елена Алексеевна,
helen@igc.irk.ru

¹ Институт геохимии СО РАН,
Россия, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А.

Актуальность исследования онгонитов, являющихся субвулканическими аналогами редкометалльных Li-F гранитов, обусловлена получением новых данных о петрологии и геохимии обогащенных F и многими редкими элементами кислых магматических пород. Исследование процессов, связанных с разделением исходного гомогенного силикатного расплава на несмешивающиеся жидкие фазы контрастного состава, представляется важной проблемой магматической петрологии.

Цель: изучение явлений фторидно-силикатной несмесимости при эволюции онгонитовой магмы по данным исследования расплавных и флюидных включений в минералах.

Объекты: породы массива Ары-Булак, Восточное Забайкалье.

Методы: термометрическое исследование расплавных и флюидных включений, анализ включений методом лазерной абляции (LA-ICP-MS), катодолюминесцентное изучение зональности минералов, определение состава минералов, фаз и силикатных стекол методом сканирующей энергодисперсионной спектроскопии (SEM EDS).

Результаты. Изучены включения силикатных расплавов, фторидных расплавов и солевых рассолов-расплавов, а также сосуществующих с ними флюидов в кварце и топазе. Температуры гомогенизации включений: 350–400 °С для ФВ, 370–570 °С для солевых рассолов-расплавов, 700–730 °С для расплавных включений размером до 30 мкм (в более крупных расплавных включениях гомогенизация не наблюдается). При образовании пород массива участвовали флюиды P-Q типа – паровые растворы, NaF-содержащие с примесью хлоридов. В расплавных включениях находятся продукты кристаллизации онгонитового расплава (кварц, санидин, альбит, флюорит, слюда, виллимит, W-иксиопит). Стекла расплавных включений имеют плюмазитовый состав, высокие содержания F (2–10 мас. %) и воды (10–15 мас. %), некоторые содержат Cs₂O (до 5,6 мас. %) и As₂O₅ (14,4 мас. %). Обнаружены включения фторидных расплавов и рассолов-расплавов: с фторидно-кальциевой (F-Ca) фазой или флюоритом (преобладают), с алюмофторидами и фазами, имеющими разное соотношение хлоридов Na, K, Cs, Mn, Fe, Ca, фторидов K, Al, Na. Для F-Ca включений характерны высокие концентрации Y и LREE. Результаты изучения включений свидетельствуют о фторидно-силикатной жидкостной несмесимости в онгонитовой магме. Установлено, что совместно с онгонитовым расплавом находились фторидные расплавы, рассоль-расплавы и водно-солевые флюиды. Полученные данные демонстрируют ведущую роль F-Ca (флюоритового) расплава в концентрировании REE и Y в онгонитовой магме.

Ключевые слова:

Фторидно-силикатная жидкостная несмесимость, флюидные и расплавные включения, фторидно-кальциевый (F-Ca) расплав, онгонит, массив Ары-Булак.

Введение

Онгониты являются субвулканическими аналогами редкометалльных литий-фтористых гранитов [1–9]. В России эти необычные породы открыты в Восточном Саяне, Забайкалье, Прибайкалье и на Алтае. Онгониты могут быть источником рудного редкометалльного сырья, так как содержания в них Li, Rb, Cs, Be, Ta и Nb в десятки–сотни раз выше по сравнению с гранитами и часто достигают уровня, характерного для промышленно-значимых редкометалльных гранитов и пегматитов [10–16].

Актуальность изучения явлений фторидно-силикатной жидкостной несмесимости определяется важной ролью F-содержащих растворимых компонентов в гранитоидных расплавах, процессах концентрирования в них рудного вещества и формирования месторождений редких металлов, а также необходимостью дополнить полученные ранее данные о физико-химических условиях образования и эволюции высоко-

кофтористых кислых магм. К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал, свидетельствующий о фазовой неоднородности природных и модельных гранитоидных расплавов [17–37].

Ликвационные процессы с участием силикатных расплавов и флюидов несут сложный многостадийный характер, что свойственно флюидно-магматическим системам P-Q типа [11, 38]. В ходе быстрого изменения P-T параметров при движении силикатной магмы к поверхности может происходить ее дегазация и гетерогенизация изначально гомогенного силикатного расплава. Растворение флюсующих компонентов (воды, фтористых соединений и др.) в силикатном расплаве существенно снижает его ликвидус-солидусные температуры и вязкость, что может приводить к расслаиванию на несмешивающиеся расплавы и их конвекционному течению в магматической камере. Дифференциация обогащенных F гранитоидных магм может сопровождаться выделением

флюидно-солевых фаз, образованием фторидных расплавов и остаточного редкометалльного силикатного расплава. Между этими жидкими фазами перераспределяются многие рудные и редкие элементы [18, 20–23, 30, 31, 33, 37]. Фторидно-силикатная несмесимость свойственна насыщенным фтором магмам кислого состава, и поэтому реликты фторидных жидких фаз находят в онгонитах, щелочных гранитах, пегматитах и риолитах [23, 39, 40].

Фторидные расплавы кристаллизуются с образованием фторидных минералов того же состава, из-за чего доказать присутствие таких расплавов в магматических системах достаточно сложно. Природные объекты, где обнаружены реликты фторидных расплавов, редки и чрезвычайно интересны для исследования. Прямую информацию по составу расплавов, из которых кристаллизовались минералы онгонитов, предоставляют первичные включения силикатных и фторидных расплавов (РВ), в также сосуществующие с ними флюидные включения (ФВ), которые изучались в настоящей работе. Ранее было показано, что обогащенные флюоритом породы массива Ары-Булак образовались из гетерогенной онгонитовой магмы, содержащей фторидно-кальциевый (F-Ca или флюоритовый), алюмофторидные и силикатные расплавы, в т. ч. аномально обогащенные Cs и As, а также магматические флюиды первого и P-Q типов [41–47].

Материалы и методы исследования

Исследования проводились в научных и аналитических лабораториях ИГХ СО РАН (г. Иркутск) и ИГМ СО РАН (г. Новосибирск). В работе использована коллекция образцов, отобранная И.С. Перетяжко и Е.А. Савиной на массиве Ары-Булак в 2004–2010 гг., и полевые материалы экспедиционных работ 2015 г., полученные с участием А.С. Дмитриевой. Детально изучено 18 образцов онгонитов. Минералы (кварц, топаз, санидин) просматривались в полированных плоскопараллельных пластинках. В качестве препаратов для термометрических опытов (прогревов) выбиралась обломки пластинок пород, содержащие зерна (вкрапленники, фенокристы) минералов с РВ и ФВ размером от 40 до 150 мкм.

Термометрические свойства РВ и ФВ изучали при атмосферном давлении в термокриокамере Linkam THMSG-600 и термокамере Linkam TS1500 с визуальным контролем на микроскопе OLYMPUS BX-51 (ИГХ СО РАН). Длительность прогревов РВ составляла 2–3 ч, а время выдержки препаратов при 700 °С не превышало 60–90 минут. Также были проведены опыты со ступенчатым подъемом температуры от 450 до 800 °С и прогревание РВ при 730 °С в течение 4–5 ч (некоторые эксперименты длились до 20 ч) в термокамере ТК-1500. Данная методика позволила получить гомогенные стекла в РВ. Для вскрытия включений зерен минералов шлифовались при помощи абразивных порошков и полировались алмазными пастами.

Составы стекла и кристаллических фаз были определены с помощью рентгеновского энергодисперсионного спектрометра INCA Energy 450 на электронном микроскопе MIRA-3 LMU (ИГМ СО РАН, анали-

тик Н.С. Карманов). Фазы анализировали при 20 кВ, токе зонда 1,5 нА и наборе EDS спектров 20 с, что обеспечивало предел обнаружения элементов ~0,2–0,3 мас. % (в оксидной форме) [48]. Фазы сканировали на площади >10 мкм² (если позволял их размер) для того, чтобы минимизировать потери щелочных элементов. Концентрацию кислорода во фторидных фазах определяли, измеряя его аналитический сигнал, с учетом матричных поправок. Фазовый состав был изучен в 36 РВ.

Ростовую зональность зерен (фенокристов и вкрапленников) минералов изучали методом катодолюминесции на электронном микроскопе LEO 1430VP, используя КР-детектор Centaurus (ИГМ СО РАН, аналитик М.В. Хлестов). REE и Y в стеклах и F-Ca фазе определяли методом масс-спектрометрии с лазерной абляцией (LA ICP MS) на квадрупольном масс-спектрометре NexION300D с лазерной платформой NWR-213, используя Nd:YAG лазер с длиной волны 213 нм (ИГХ СО РАН). Первичным стандартом было стекло NIST-610, а для внутренних стандартов использовали содержания SiO₂, Ca и F в фазах.

Описание пород массива Ары-Булак

Массив онгонитов Ары-Булак представляет собой лакколит следующих размеров: около 500×800 м на поверхности и ~700×1500 м по вертикальному сечению под четвертичными отложениями. На западном и восточном флангах онгониты находятся в контакте с базальтами, а на южном – с метаморфизованными породами усть-борзинской свиты (преимущественно сланцами). Петрографические, минералогические и геохимические особенности пород массива Ары-Булак представлены в работах [1, 41–47]. Все разновидности пород имеют возраст 141,6 ± 0,5 млн лет [46].

В массиве преобладают порфиновые онгониты. В апикальной юго-западной части размером 50–100 м они сменяются афировыми разностями. Порфиновые онгониты имеют в своем составе до 20 об. % фенокристов (рис. 1, а): кристаллов дымчатого кварца величиной 1–5 мм, прозрачного санидина, альбита и, реже, топаза с игольчатыми включениями W-иксиолита. Афировые породы имеют массивный полустекловатый флюидальный облик, содержат редкие порфирукристы дымчатого кварца и санидина. Матрикс порфириновых и афировых пород сложен изометричными микролитами кварца (20–30 мкм) и кристаллами альбита (30–80 мкм), обрастающими каймой санидина размером 5–20 мкм. В афировых породах содержится до 26 мас. % прозопита CaAl₂F₄(OH)₄ и обнаружены другие алюмофториды [43, 44, 46].

Порфиновые породы содержат менее 0,2 мас. % CaO и 1–1,5 мас. % F, а все афировые имеют крайне высокие концентрации CaO (до 22 мас. %) и F (до 19 мас. %). Кроме того, в центральной части и на юго-западном фланге массива обнаружены пятнообразные выделения порфириновых онгонитов, в которых концентрации CaO достигают 10 мас. %, а F – 7 мас. % [43, 44]. В этих породах интерстиции между минералами (фенокристами и микролитами) заняты флюоритом, сформировавшимся из фторидно-кальциевой

(F-Ca) фазы, появляющейся в результате кристаллизации F-Ca расплава [43–46]. Для F-Ca фазы характерны примеси O (до 12 мас. %), Si (до 1,5 мас. %) и Al (до 3,3 мас. %). Некоторые F-Ca выделения не содержат примесей на уровне разрешающей способности SEM EDS метода и соответствуют по составу идеальному флюориту.

Микроскопическое изучение и фазовый состав включений

В кварце и топазе были изучены ФВ и РВ. В санидине не обнаружено включений, подходящих для термометрии. Включения по залеченным микротрещинам отнесены к вторичным и не изучались. Первичные ФВ и РВ часто встречаются совместно и располагаются небольшими группами или одиночно, иногда по зонам роста кристаллов. По фазовому составу ФВ были разделены на два типа. К первому типу относятся существенно газовые ФВ водных паровых растворов. Объемные соотношения фаз в таких

ФВ варьируют, но газовая фаза во всех случаях преобладает (80–90 об. %) над жидкой. Размеры включений достигают 70 мкм, иногда до 200 мкм, некоторые имеют форму обратного кристалла (в кварце). Иногда встречаются трехфазные ФВ с галитом (NaCl) и, намного реже, с виллиомитом (NaF). Ко второму типу отнесены ФВ концентрированных солевых растворов (рассолов), содержащие пузырь, водный раствор и кристаллические фазы, занимающие до 70–80 % их объема. В ФВ содержится большое количество кристаллических фаз: до трех изотропных кубической или округлой формы и до шести анизотропных с разным двупреломлением и неправильной формы. ФВ рассолов имеют сложную морфологию с многочисленными апофизами и значительные вариации размера (до 15 мкм в минимальном и до 100 мкм в максимальном сечениях). По морфологическим признакам ФВ рассолов являются первично-вторичными и часто наблюдаются совместно с ФВ первого типа.

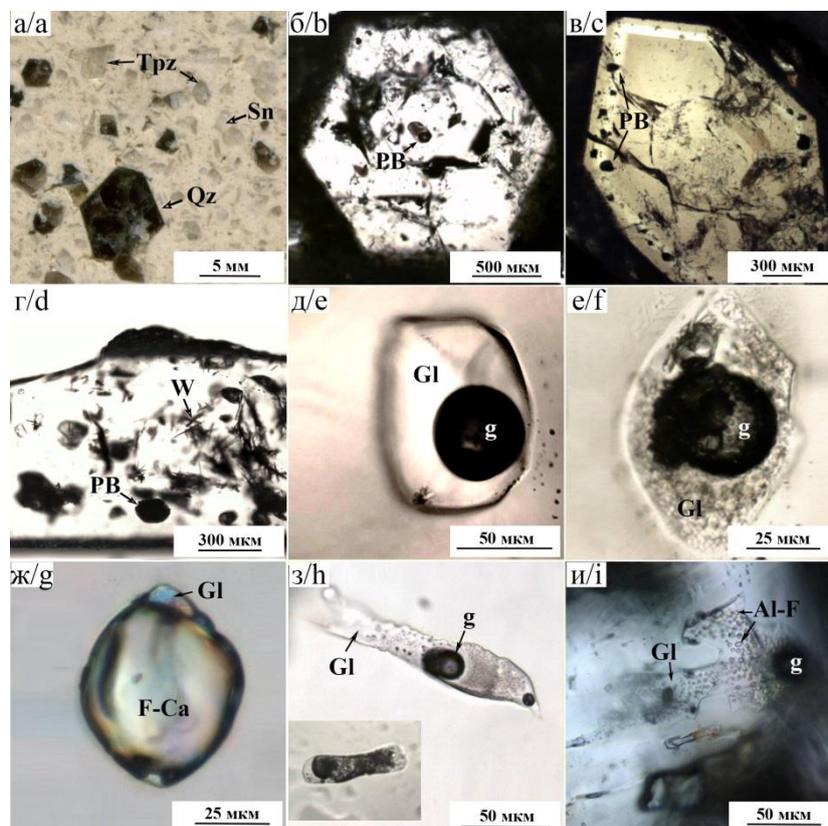


Рис. 1. а) фрагмент образца порфирового онгонита с вкрапленниками кварца, топаза и санидина. РВ в минералах онгонитов: б) в центральной зоне роста кристалла кварца; в) в краевой зоне роста кристалла кварца; г) в топазе, содержащем игольчатый W-иксиолит; д) с прозрачным стеклом в кварце; е) частично закристаллизованное стекло в РВ из кварца; ж) с крупным обособлением F-Ca фазы (флюорита) в кварце; з) с многочисленными солевыми глобулами в кварце; и) с многочисленными алюмофторидными глобулами в топазе. Qz – кварц, Trz – топаз, Sn – санидин, W – W-иксиолит; F-Ca – фторидно-кальциевая фаза, Al-F – алюмофторидные фазы, Gl – силикатное стекло, g – газовый пузырь. Все изображения в проходящем свете

Fig. 1. a) fragment of a porphyritic ongonite sample with quartz, topaz and sanidine phenocrysts. Melt inclusions (MI) in ongonite minerals: b) in the central growth zone of quartz phenocryst; c) in the marginal growth zone of quartz phenocryst; d) in topaz containing acicular W-ixiolite; e) with residual glass in quartz; f) partially recrystallized glass in MI from quartz; g) with large segregation of the F-Ca phase (fluorite) in quartz; h) with numerous globules of salt melt in quartz; i) with numerous rounded aluminofluoride globules in topaz. Qz – quartz, Trz – topaz, Sn – sanidine, W – W-ixiolite, F-Ca is the fluoride-calcium phase, Al-F is the aluminofluoride phases, Gl – silicate glass, g – gas bubble. Transmitted light

В порфировых онгонитах фенокристы кварца и топаза в центральных областях и по зонам роста содержат большое количество РВ, размеры которых варьируют от 40 до 300 мкм. Фенокристы минералов из афировых пород редко содержат РВ. Для РВ характерен округлый облик, иногда форма отрицательного кристалла (в кварце). РВ заполнены кристаллическим агрегатом, реже содержат стекло и несколько пузырей. В РВ обнаружены следующие кристаллические фазы: санидин, альбит, флюорит, слюда, каолинит, виллимит, W-иксиолит. На основе визуального изучения было выделено пять типов РВ, различающихся по фазовому составу:

- 1) однофазные стекловатые со светлым и прозрачным стеклом либо темные и непрозрачные, заполненные кристаллическим агрегатом силикатных минералов (рис. 1, б–з);
- 2) двухфазные со стеклом и пузырями (рис. 1, д);
- 3) многофазные с кристаллическими фазами, стеклом и пузырьком (рис. 1, е);
- 4) многофазные с F-Ca глобулами (флюоритом) в силикатном стекле ± пузырьком и редкими кристаллическими фазами; флюорит заполняет почти весь объем некоторых РВ (рис. 1, ж);
- 5) многофазные со стеклом и многочисленными обособлениями (глобулами) солевых кристаллических фаз ± пузырьком (рис. 1, з, и).

В кварце и топазе преобладают РВ 1–3 типов, остальные встречаются гораздо реже. Наибольший интерес для наших исследований представляли включения 4 и 5 типов. Среди них наиболее распространены закристаллизованные РВ, в которых F-Ca фаза становилась видимой после плавления агрегата силикатных минералов. Помимо F-Ca обособлений, во включениях 4 и 5 типов иногда захватывались другие фторсодержащие фазы, сходные по составу с криолитом, хиолитом и алюмофторидами [43–46]. На рис. 1, и показано РВ (175×80 мкм) 5 типа в кристалле топаза (образец АРБ-106Т) с многочисленными глобулами (<1–5 мкм) алюмофторидного состава, имеющими отношение Na/Al, близкое к хиолиту и криолиту с примесью Ca, K и Cl.

Результаты катодоллюминесцентного изучения вкрапленников кварца и топаза демонстрируют их ростовую зональность (рис. 2). В отдельных кристаллах видны ядра, вокруг которых формировались более поздние генерации минерала (рис. 2, з). РВ разных типов сосредоточены в ранних и промежуточных зонах роста кристаллов.

Отметим также, что изоморфное замещение фтора на кислород в структуре флюорита приводит к появлению агрегатов кислород-вакансионных центров [40], которые под воздействием лазера вызывают люминесцентное свечение F-Ca фазы в основной массе онгонитов.

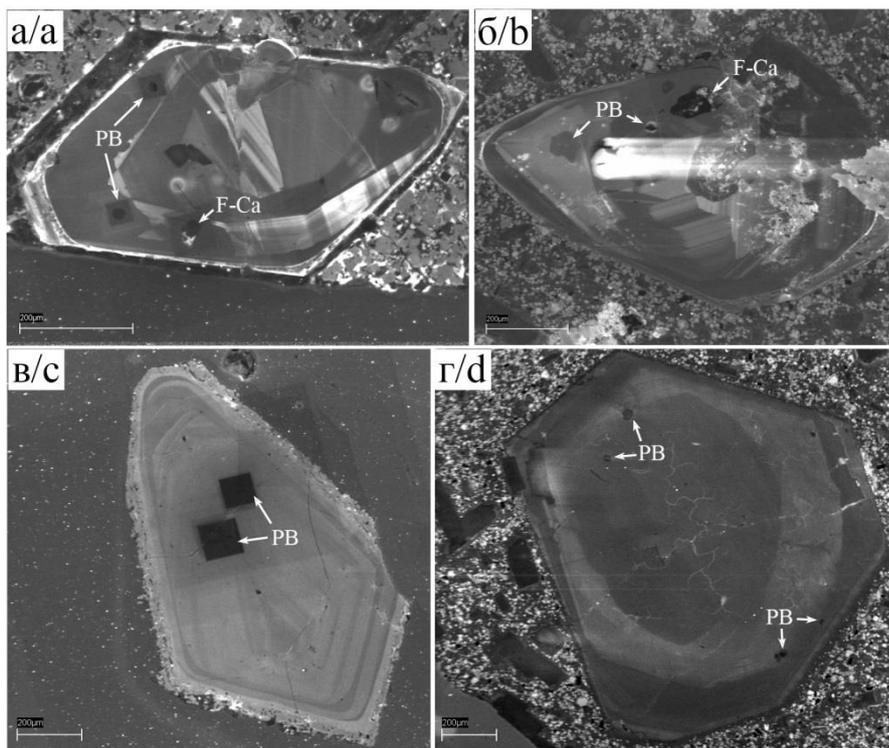


Рис. 2. Катодоллюминесцентные изображения кристаллов топаза и кварца с ростовой зональностью: а, б) раскристаллизованные РВ и включения F-Ca фазы на границе промежуточной и краевой зон роста кристаллов топаза, обр. АРБ-127Т и АРБ-370Т; в) РВ в центральной части вкрапленника кварца, обр. АРБ-142; г) РВ на границе с внешней частью зерна кварца, обр. АРБ-370. Длина масштабной линейки 200 мкм. Другие условные обозначения см. на рис. 1

Fig. 2. Cathodoluminescent images of crystals of topaz and quartz with a clearly pronounced growth zoning; a, b) MI and inclusions of the F-Ca phase at the border of the intermediate and edge zones of topaz crystal growth, ARB-127 samples and ARB-370; c) MI in the central growth zone of a quartz crystal, sample ARB-142; d) MI in the marginal growth zone of a quartz crystal, sample ARB-370. Scale bar length is 200 μm. Other symbols are in Fig. 1

Термометрическое изучение флюидных и расплавных включений

Существенно газовые ФВ изучались методом криометрии. Температура плавления льда в жидкой фазе изменялась от $-0,2$ до $-4,8$ °С. Во время опытов наблюдалась гомогенизация ФВ в газовую фазу при $350-400$ °С. Кристаллы виллиомита в ФВ этого типа не изменялись при нагреве до $550-600$ °С, а затем быстро растворялись при $600-670$ °С. Ранее установлено, что кристаллическая фаза ведет себя подобным образом в водно-солевых флюидах *P-Q* типа [11, 38, 44].

ФВ рассолов характеризуются следующим поведением во время опытов. Наблюдается растворение фаз: анизотропных ($90-320$ °С), изотропных ($250-570$ °С, редко выше 600 °С). Последняя изотропная фаза исчезает одновременно с газовым пузырьком либо на $10-40$ °С позднее температуры частичной гомогениза-

ции ФВ в жидкую фазу. Гомогенизация включений обычно происходит при $370-570$ °С в жидкую фазу. Во время охлаждения наблюдается быстрая кристаллизация фаз, при этом их размеры заметно уменьшаются. В течение дальнейших нагревов все фазы растворяются раньше, чем газовый пузырёк. При этом температура гомогенизации становится выше. Некоторые анизотропные кристаллические фазы, скорее всего, являются кристаллогидратами, содержащими молекулярно-связанную H_2O [43, 44]. Подобные фазы растворяются во время нагрева ФВ, а при их охлаждении появляются вновь, но с меньшим количеством H_2O . В дальнейшем наблюдается некоторое увеличение объема кристаллических фаз, но к первоначальному размеру они не возвращаются, что свидетельствует о медленном установлении равновесия в концентрированных водно-солевых растворах ФВ.

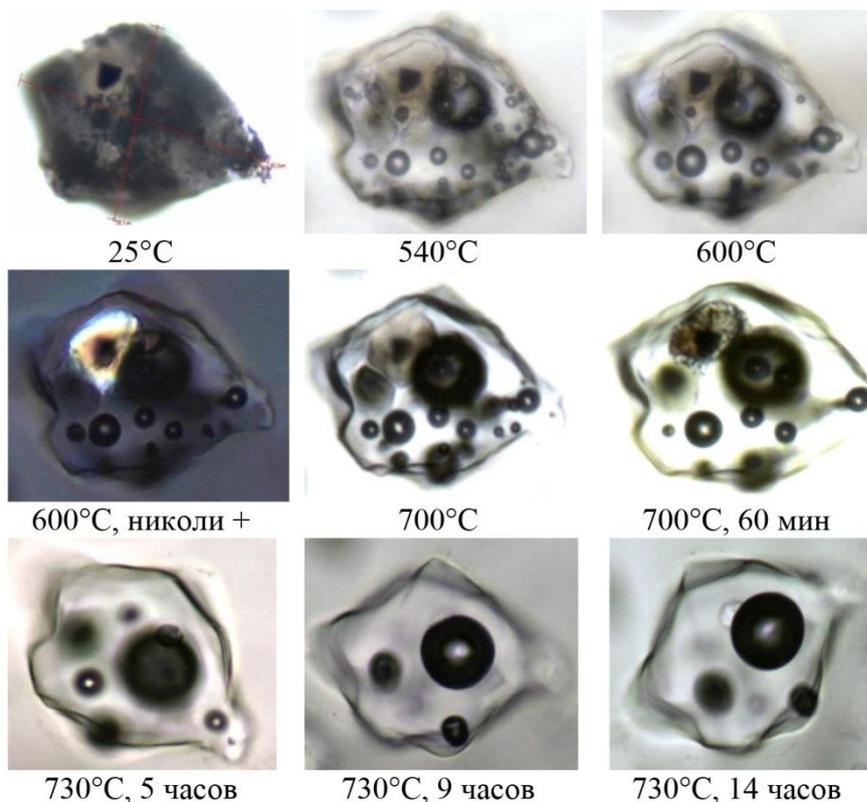


Рис. 3. Расплавное включение (60×80 мкм) в кварце при нагревании, обр. АРБ-365
Fig. 3. Melt inclusion ($60 \times 80 \mu m$) in quartz upon heating, sample ARB-365

Плавление фаз в закристаллизованных РВ начинается при $430-530$ °С (содержимое светлее, образуются мелкие пузырьки). При $650-730$ °С в течение $1-2$ ч происходит полное плавление кристаллических фаз. В отдельных РВ размером до 30 мкм пузырьки в расплаве исчезают при $700-730$ °С. Наиболее крупные РВ прогревались при 730 °С на протяжении $4-5$ ч (в некоторых опытах выдержка достигала 20 ч). В таких РВ сохраняется несколько пузырьков, кристаллические фазы растворяются частично, и полная гомогенизация не наблюдается. Один из опытов с РВ в кварце представлен на рис. 3.

На всех этапах опытов не замечено каких-либо признаков вскрытия РВ, вызванного возрастающим внутривакуольным давлением. В некоторых зернах кварца из образцов АРБ-141, АРБ-142 и АРБ-359 встречаются РВ, содержащие стекло и многочисленные небольшие глобулы солевых фаз (рис. 1, з). Состав глобул (вероятно, смеси кристаллогидратных соединений) значительно варьирует по отношению Na/Ca и F/Cl . В интервале $350-550$ °С наблюдается медленное растворение глобул в расплаве. Полное растворение происходит в интервале $600-800$ °С, а при охлаждении РВ от 700 до 450 °С глобулы появляются вновь.

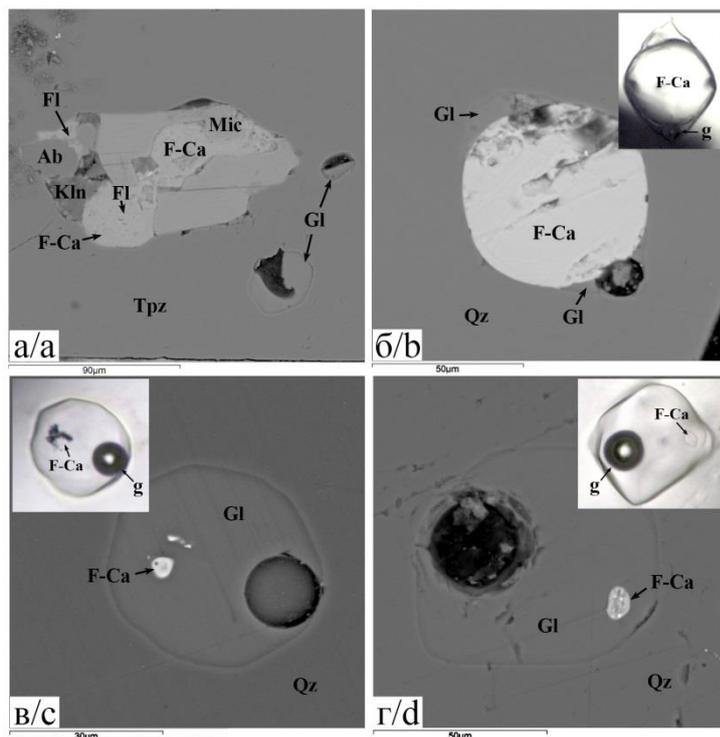


Рис. 4. F-Ca фаза в РВ из фенокристов кварца и топаза. а) вскрытое РВ (без нагрева), содержащее F-Ca фазу, флюорит, альбит, каолинит и слюду (предположительно, цинвальдит), обр. АРБ-370Т; б) крупное сферическое обособление F-Ca фазы в стекле, после нагрева РВ до 700 °С, обр. АРБ-132; в, г) округлые глобулы F-Ca фазы после нагрева РВ до 730 °С, соответственно, обр. АРБ-356 и АРБ-366. Все изображения в BSE, врезки – проходящий свет. Fl – флюорит, Ab – альбит, Kln – каолинит, Mic – слюда. Остальные обозначения см. на рис. 1

Fig. 4. Calcium-fluoride phase in MI from phenocrysts of quartz and topaz. a) opened MI (without heating) containing F-Ca phase, fluorite, albite, kaolinite and mica (presumably zinnwaldite), sample ARB-370T; b) large spherical separation of the F-Ca phase in glass MI, after heating to 700 °C, sample ARB-132; c, d) rounded globules of the F-Ca phase after heating the MI to 730 °C, sample, respectively, ARB-356 and ARB-366. All images are in back-scattered electrons (BSE), inset – transmitted light. Fl – fluorite, Ab – albite, Kln – kaolinite, Mic – mica. Other symbols are in Fig. 1

В РВ с F-Ca фазой (рис. 4) наблюдались следующие изменения в процессе нагрева. В РВ с крупным округлым флюоритом (рис. 1, ж) при 350–400 °С начиналось его плавление, после 400–450 °С появлялись мелкие пузырьки в силикатном расплаве. При 550–650 °С были отчетливо видны контуры F-Ca обособления при его незначительном увеличении в объеме. К 700 °С силикатное стекло и флюорит полностью плавилась, а в тонкой кайме силикатного расплава сохранялись мелкие пузырьки (рис. 4, б). Округлые капли F-Ca расплава в силикатном расплаве РВ были заметны после выдержки при 730 °С, они сливались и укрупнялись в длительных опытах. После охлаждения препаратов в стеклах РВ часто находятся F-Ca глобулы размером от <5 до 20 мкм (рис. 4, в, г).

Составы F-Ca фазы и силикатного стекла во включениях

В таблице представлены средние составы F-Ca фазы и силикатных стекол из РВ. F-Ca фаза похожа на флюорит по отношению Ca/F, но содержит Si (0,04–0,30 мас. %), Al (0,02–0,23 мас. %) и O (0,13–2,87 мас. %), REE, Y, иногда Mg и K (таблица, ан. 1–7). Среднее содержание F находится в пределах 44,76–48,54 мас. % и Ca от 34,90 до 48,84 мас. %. Для

F-Ca фазы характерны высокие концентрации Y (до 4,75 мас. %) и легких REE (мас. %) – до 7,06 Ce, до 2,61 La, 0,99 Pr и до 3,18 Nd. В одном РВ (таблица, ан. 3) обнаружены также примеси Sm, Gd и Dy. Повышение концентрации элементов-примесей (REE, Y, Si и др.) в F-Ca фазе сопровождается уменьшением F с 48 до 44 мас. % (рис. 5). Наблюдается обратная зависимость между содержаниями F и O (рис. 5, а). Максимальное количество O (>8 мас. %) имеет F-Ca фаза из РВ в топазе, образец АРБ-370Т. Концентрации кислорода и примесных элементов не коррелируются в F-Ca фазе (рис. 5, в–е).

Переплавленные и остаточные силикатные стекла в РВ (таблица, ан. 8–18, рис. 6) содержат до 9,7 мас. % F и характеризуются постоянной примесью Cl до 1,9 мас. % и FeO до 1 мас. %. Отличительной особенностью безводного состава стекол является большая дисперсия SiO₂ (55,7–74,9 мас. %) и высокая сумма щелочей Na₂O+K₂O (таблица, рис. 6, в, г) – до 12 мас. % с преобладанием Na над K (2,9–7,3 мас. % Na₂O, 1,1–6,4 мас. % K₂O). Концентрация CaO в стеклах не превышает 0,25 мас. %.

Для стекол РВ характерно плюмазитовое отношение Al/(Ca+Na+K), мол. % >1 (таблица, рис. 6, а). Суммы оксидов в SEM EDS анализах намного мень-

ше 100 мас. %, что может свидетельствовать о наличии в стеклах до 10–15 мас. % H₂O. Наблюдаются обратные связи между содержаниями в стеклах SiO₂ и

Al₂O₃, Na₂O, F (рис. 6, б, в, е). В наибольшей степени обогащены F (до 8–10 мас. %) стекла РВ из образцов АРБ-127Т, АРБ-142 и АРБ-347 (таблица, ан. 11–13, 17).

Таблица. Средние составы (мас. %) F-Са фазы и стекол в РВ из фенокристов кварца и топаза

Table. Average compositions (wt. %) of the F-Ca phase and silicate glasses in MI from quartz and topaz phenocrysts

Образец Sample	43 1(6)	132 2(5)	347 3(5)	363 4(8)	368 5(3)	136Т 6(2)	370Т 7(12)				
F	48,29	47,80	44,76	47,84	48,54	48,18	47,36				
Ca	40,81	45,01	34,90	45,83	48,07	46,98	48,84				
Si	0,04	0,08	0,30	0,07	0,21	–	0,12				
Al	0,04	–	–	0,02	–	–	0,23				
Mg	–	–	–	–	–	–	0,04				
Na	–	–	–	–	–	–	0,02				
K	–	–	–	–	0,10	–	0,02				
La	1,05	0,63	2,61	0,50	–	0,53	–				
Ce	2,95	1,64	7,06	2,45	1,15	1,74	0,11				
Pr	0,08	–	0,99	0,17	–	–	–				
Nd	1,48	0,91	3,18	1,01	–	0,68	–				
Y	4,75	3,78	3,46	0,94	1,02	0,71	0,26				
O	0,52	0,13	0,46	1,05	0,92	1,06	2,87				
Сумма Total	97,61	96,70	97,21	96,21	97,67	96,52	98,86				
Образец Sample	34 8(5)	43 9(5)	132 10(2)	142 11(7)	347 12(3)	347 13(2)	363 14(3)	368 15(3)	106Т 16(5)	127Т 17(12)	370Т 18(2)
SiO ₂	67,28	68,70	67,01	71,69	63,33	55,72	66,11	66,28	69,16	63,13	74,87
Al ₂ O ₃	17,69	15,25	19,71	13,67	19,45	11,14	18,71	17,97	16,99	21,26	14,85
FeO	0,27	0,54	0,41	0,11	0,28	0,19	1,02	–	0,21	0,06	–
CaO	–	0,12	0,24	–	0,10	0,25	0,17	–	–	0,03	–
Na ₂ O	5,65	3,75	4,71	4,38	6,59	3,89	6,59	7,29	2,92	6,77	4,97
K ₂ O	4,70	3,01	4,51	3,38	4,78	1,14	3,89	4,82	6,38	3,97	4,26
Cs ₂ O	0,96	5,57	–	0,89	0,53	5,28	–	0,15	0,76	–	–
As ₂ O ₅	–	–	–	1,07	–	14,36	–	–	1,28	–	–
F	5,62	4,91	5,37	7,38	7,96	9,68	5,39	5,66	3,38	8,00	1,59
Cl	0,26	0,29	0,38	0,71	0,44	1,89	0,49	0,27	0,45	0,19	0,18
Сумма Total	93,04	98,64	90,49	91,08	87,73	84,24	97,77	94,69	91,00	92,58	96,91
A/NK	1,23	1,62	1,56	1,27	1,21	1,46	1,24	1,05	1,45	1,38	1,16
A/CNK	1,20	1,31	1,51	1,24	1,19	1,11	1,22	1,04	1,42	1,38	1,16

Все номера образцов имеют префикс АРБ-. В скобках после порядкового номера образца – количество SEM EDS анализов. (1–7) F-Са фаза, (8–18) силикатные стекла. Составы нормированы к 100 мас. %, в стеклах – сумма для исходных анализов с поправкой на F и Cl. A/NK=Al₂O₃/(Na₂O+K₂O), мол. %; A/CNK=Al₂O₃/(CaO+Na₂O+K₂O+Cs₂O), мол. %. Прочерк – содержания ниже предела обнаружения методом SEM EDS. В анализах дополнительно обнаружено (мас. %): (3) – 0,73 Sm, 0,61 Gd и 0,93 Dy; (4) – 0,12 Th; (6) – 0,14 U; (7) – 0,09 Sr и 0,05 S; (13) – 0,98 Sb₂O₃.

All sample numbers are prefixed with ARB-. The number of analyses is given in parentheses after the sample number. (1–7) – F-Ca phase, (8–18) – silicate glasses. Compositions are normalized to 100 wt. %, analytical totals are given for original analyses of glasses corrected for F and Cl. A/NK=Al₂O₃/(Na₂O+K₂O), mol. %; A/CNK=Al₂O₃/(CaO+Na₂O+K₂O+Cs₂O), mol. %. Dash – below detection limit for SEM EDS. The analyses additionally revealed (wt. %): (3) – 0,73 Sm, 0,61 Gd and 0,93 Dy; (4) – 0,12 Th; (6) – 0,14 U; (7) – 0,09 Sr and 0,05 S; (13) – 0,98 Sb₂O₃.

Некоторые РВ содержат стекла с высоким содержанием Cs₂O (до 5,6 мас. %) (рис. 6, ж, таблица 1, ан. 9, 13). Учитывая полученные ранее данные по распределению Cs в минералах и породах массива [41, 43], предполагается, что в онгонитовой магме находились обособления (капли) богатого Cs силикатного расплава. Стекла РВ, обогащенные Cs, часто также содержат значительную примесь As. Максимальная концентрация As₂O₅ (14,36 мас. %) определена в стекле РВ из обр. АРБ-347 (рис. 6, з, таблица, ан. 13).

LA-ICP-MS анализ включений

Для определения концентраций REE и Y в стеклах включений и F-Са глобулах применялся метод LA-ICP-MS. Абляция проводилась для РВ, ранее изученных методом SEM EDS. Составы силикатного стекла

и F-Са фазы по данным LA-ICP-MS получены по методике, описанной в [23, 40]. Выполнены анализы крупных РВ размером более 50 мкм, расположенных на вскрытой поверхности и на глубине 5–7 мкм от поверхности кварца. Большинство стекол имеют низкую сумму REE (<10–20 ppm) и концентрацию Y <15 ppm. Только в стекле одного РВ определено около 400 ppm суммы REE и 40 ppm Y [47].

Обсуждение результатов

Изучение включений минералообразующих сред, структурно-текстурных, минералогических и геохимических особенностей обогащенных флюоритом онгонитов массива Ары-Булак приводит к выводу о их образовании из несмешивающихся жидких фаз контрастного состава – силикатного онгонитового и F-Са расплавов [41, 43–47]. Предполагается, что F-Са рас-

плав появился в силикатном расплаве вследствие локального повышения в нем содержания F, воды и щелочей. Низкая вязкость и высокая текучесть F-Ca расплава сохранялась до субсолидусных температур (700–730 °С) онгонитового расплава, что подтверждается петрографическими и SEM наблюдениями, а также поведением РВ в ходе термометрических опытов. После кристаллизации F-Ca расплава формировалась F-Ca фаза и в дальнейшем флюорит с приме-

сью O, REE и других элементов. Реликты такой фазы наблюдаются в РВ (рис. 1, ж, рис. 2, а, б, рис. 4). Изучение катодоллюминесцентных особенностей кварца и топаза свидетельствует о совместном существовании F-Ca и онгонитового расплавов на разных стадиях роста фенокристов (рис. 2, а, б). Повышенные содержания O, Y и REE в F-Ca фазе из включений отражают особенности первичного состава F-Ca (флюоритового) расплава.

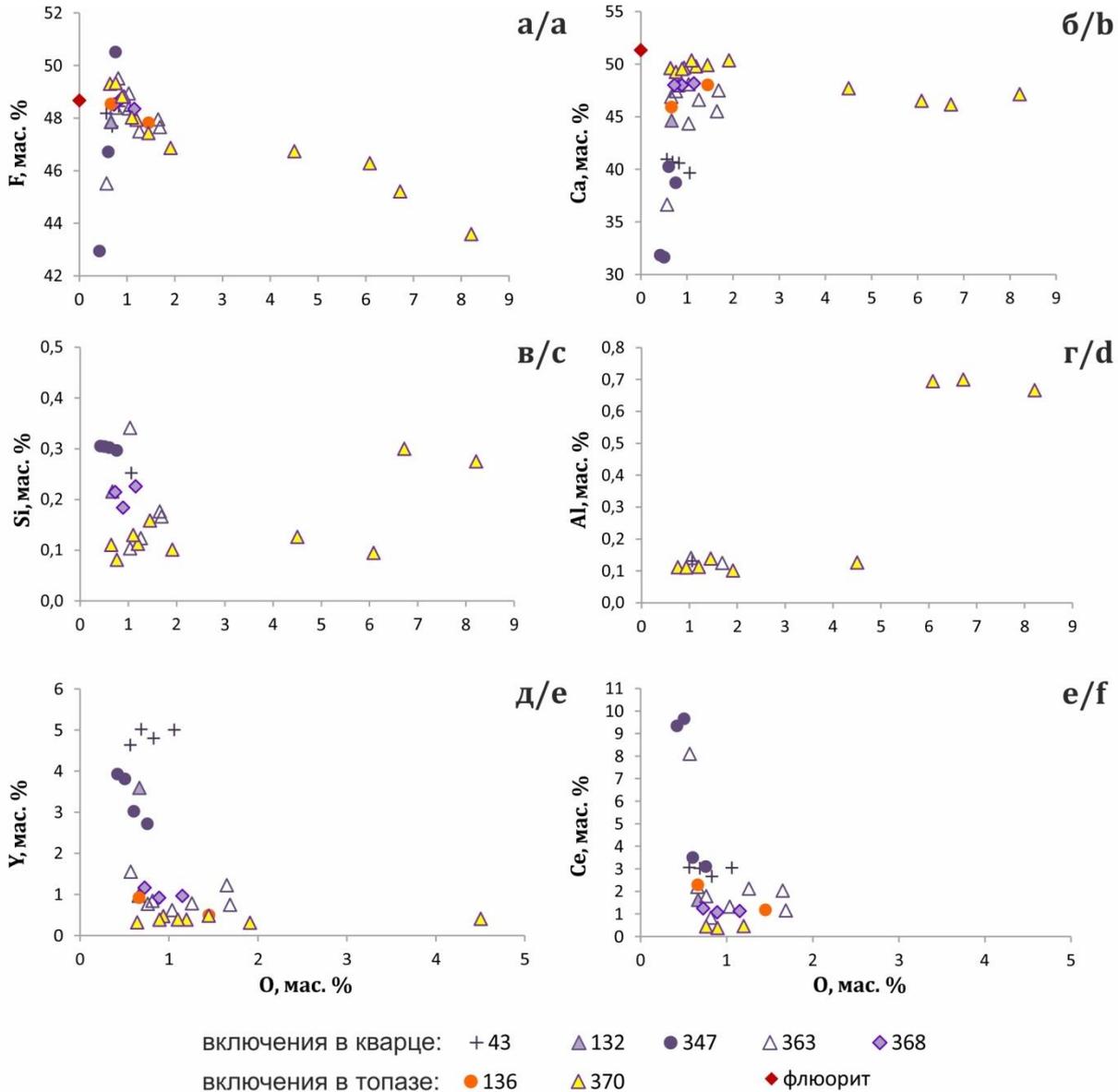


Рис. 5. Вариации содержаний F, Ca, Si, Al, Y, Ce и кислорода (мас. %) в F-Ca фазе из РВ в кварце и топазе. Показаны составы стекол, где содержания элементов выше предела обнаружения SEM EDS метода. Красный ромб – флюорит идеального стехиометрического состава

Fig. 5. Variations in F, Ca, Si, Al, Y, Ce and oxygen contents (wt. %) in the F-Ca phase from MI in quartz and topaz. The compositions of glasses are shown, where the element content is higher than the detection limit of the SEM EDS method. The red rhombus shows the ideal fluorite composition (CaF_2)

Изучение сингенетических ассоциаций ФВ и РВ во вкрапленниках минералов дает представление о составе минералообразующих сред, существовавших при образовании массива Ары-Булак. Захват сингенетических ФВ и РВ в фенокристах кварца и топаза про-

исходил на стадии дегазации онгонитового расплава. ФВ рассолов, обнаруженные совместно с РВ и существенно газовыми ФВ, возникли в процессе захвата остаточного расплава и флюидных фаз разной плотности во время их кипения. Для таких условий гомо-

геннизация ФВ рассолов происходит при температуре образования ФВ и РВ. Температуры гомогенизации ФВ рассолов (500–570 °С) находятся в диапазоне плавления содержимого РВ (430–700 °С), что подтверждает магматическую природу флюида.

Температуры гомогенизации РВ <750 °С наблюдаются, если в силикатном расплаве содержится большое количество флюсующих компонентов – H₂O и F. Это

согласуется с концентрацией F в стеклах РВ из кварца и топаза, достигающей 8–10 мас. %, и с SEM EDS данными, по которым количество H₂O в стеклах может достигать 10–15 мас. % (таблица). Для стекол РВ характерен плюмазитовый состав, высокая сумма Na₂O и K₂O – до 12 мас. %, с преобладанием Na над K. Снижение суммы Na₂O и K₂O в стеклах до 5–7 мас. % сопровождается увеличением концентрации Cs₂O до 5–6 мас. %.

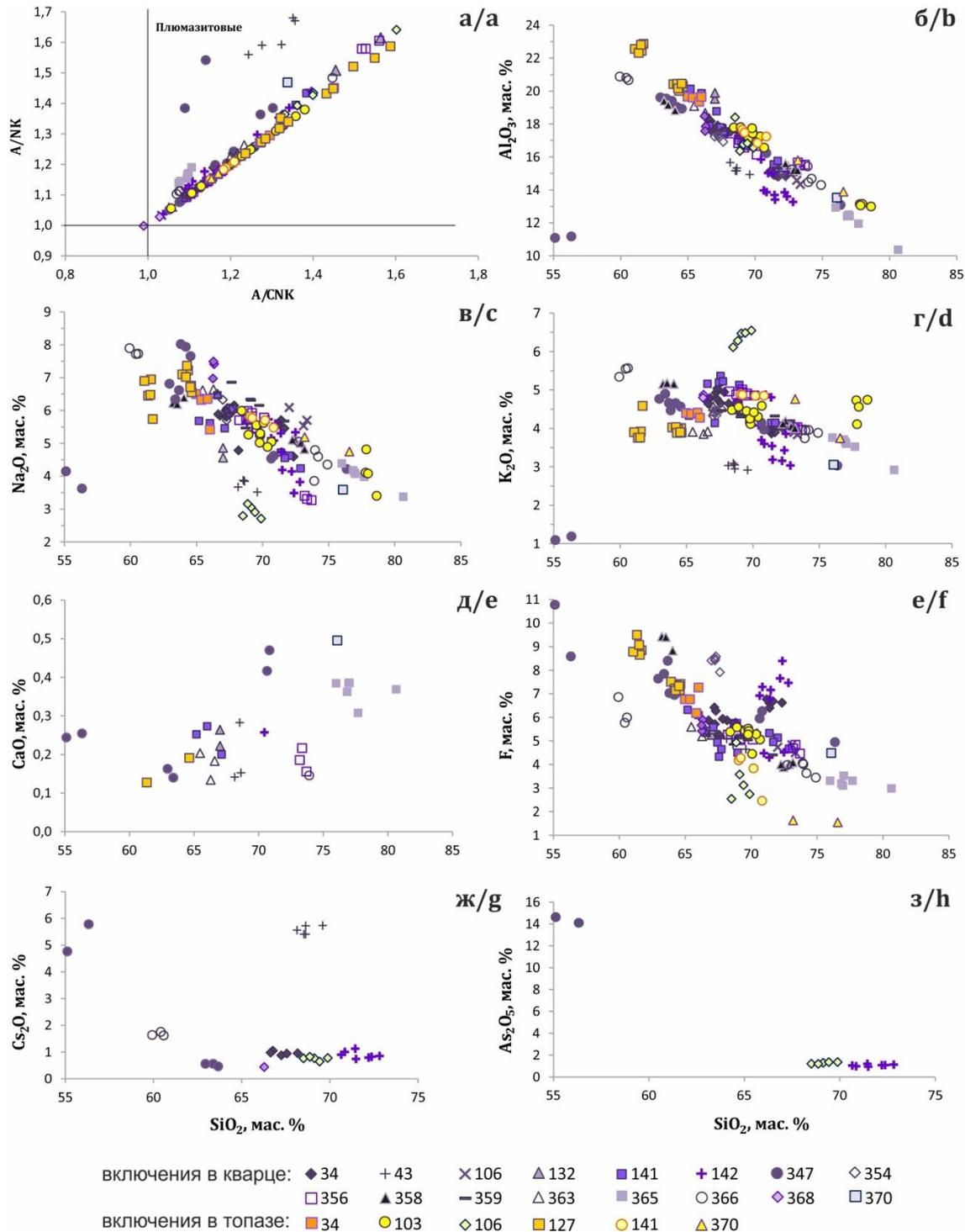


Рис. 6. Соотношение индексов A/CNK и A/NK (а) и содержаний Al₂O₃, K₂O, Na₂O, CaO, F, Cs₂O и As₂O₅ относительно SiO₂ (б–з) в силикатных стеклах РВ в кварце и топазе

Fig. 6. A/CNK and A/NK indices (a) and contents of Al₂O₃, K₂O, Na₂O, CaO, F, Cs₂O and As₂O₅ vs. SiO₂ (b–h) for silicate glasses of melt inclusions in quartz and topaz

Ранее было установлено, что концентрации REE во фторидных расплавах намного выше, чем в силикатных [49]. По данным [50], при 700–800 °С и 1 кбар коэффициенты распределения D_{P33} между фторидными и силикатными расплавами заметно понижаются от La к Lu, а для промежуточных REE элементов (Ce и Pr; Tb и Dy; Tm и Yb), по сравнению с крайними REE элементами тетрад (La, Nd, Gd, Ho, Er, Lu), установлены минимальные значения D_{P33} , особенно сильные у D_{Ce} и D_{Pr} . Для нормированных к хондриту спектров REE стекол ПВ характерны тетрад-эффекты М-типа в I (La–Nd), III (Gd–Ho) и IV (Er–Lu) тетрадах. Вблизи F-Ca фазы стекла ПВ значительно обеднены REE, Y и формы их нормированных спектров близки к таковым для онгонитов. Спектры D_{P33} имеют прогибы W-типа для третьей и четвертой тетрад REE, что объясняет появление тетрад-эффектов М-типа в силикатных стеклах [27, 29]. Связь фторидно-силикатной несмесимости с тетрад-эффектами в нормированных спектрах распределения REE онгонитов подтверждается полученными LA-ICP-MS данными. Процессы жидкостной фторидно-силикатной несмесимости влияют на геохимические особенности обогащенных флюоритом пород массива Ары-Булак. При этом REE и Y концентрировались в F-Ca расплаве, а онгонитовый расплав обогащался Cs и As.

Заключение

Данные по включениям из фенокритов кварца и топаза подтверждают существование F-Ca и силикатных несмесимых расплавов в процессе эволюции и кристаллизации относительно низкотемпературной гетерогенной онгонитовой магмы. При температурах

700–730 °С экспериментально воспроизведена жидкостная фторидно-силикатная несмесимость с разделением (ликвацией) на F-Ca и онгонитовый расплавы. Определен состав силикатных стекол расплавных включений из вкрапленников минералов. Зафиксированы ощутимые вариации содержаний петрогенных и примесных элементов в стеклах ПВ. Стекла имеют плюмазитовый состав, высокие концентрации F (2–10 мас. %) и, вероятно, воды (10–15 мас. %). Обнаружены стекла, содержащие до 5,6 мас. % Cs_2O и As_2O_5 до 14,4 мас. %. Изучены ПВ гетерогенного захвата с силикатным стеклом и округлыми выделениями F-Ca фазы (флюорита) в разном соотношении. Для F-Ca включений характерны высокие содержания Y и легких REE. Наши данные подтверждают связь между явлениями фторидно-силикатной несмесимости с участием F-Ca расплава и тетрад-эффектами в спектрах распределения REE онгонитов. Происходило перераспределение примесных элементов между несмесимыми расплавами: в F-Ca расплаве концентрировались REE и Y, а в онгонитовом – Cs и As.

В ходе проведенных исследований была получена информация о температурном режиме, составе и эволюции флюидов, онгонитового и F-Ca расплавов при формировании пород массива Ары-Булак. Метод термобарогеохимии дополняет традиционные петрологические и геохимические исследования, а включения минералообразующих сред наиболее информативны для определения составов магматических расплавов и флюидов.

Работа проводилась по программе ФНИ РАН № 0284-2021-0007.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коваленко В.И., Коваленко Н.И. Онгониты – субвулканические аналоги редкометалльных литий-фтористых гранитов. – М.: Наука, 1976. – 127 с.
2. Дергачев В.Б. Редкометалльные онгониты и эльваниты и их возможные аналоги в юго-западной Англии // Геология и геофизика. – 1990. – № 11. – С. 74–79.
3. Владимиров А.Г., Анникова И.Ю., Антипин В.С. Онгонит-эльванитовый магматизм Южной Сибири // Литосфера. – 2007. – № 4. – С. 21–40.
4. Соколова Е.Н., Смирнов С.З., Хромых С.В. Условия кристаллизации, состав и источники редкометалльных магм при формировании онгонитов Калба-Нарымской зоны Восточного Казахстана // Петрология. – 2016. – Т. 24. – № 2. – С. 168–193.
5. Рихванов Л.П., Арбузов С.И., Даш Б. Новые данные по геохимии онгонитов // Геосферные исследования. – 2017. – № 1. – С. 50–59.
6. Hortemeier W.T., Burt D.V. Ongonite and topazite dikes in the Flying Wranch area Tonto basin, Arizona // American Mineralogist. – 1988. – V. 73. – P. 507–523.
7. Štemprok M. Ongonite from Ongon Khairkhan, Mongolia // Mineralogy and Petrology. – 1991. – V. 43. – P. 255–273.
8. Johnston C., Chappell B.W. Topaz-bearing rocks from Mount Gibson, North Queensland, Australia // American Mineralogist. – 1992. – V. 77. – P. 303–313.
9. Naapala I. Magmatic and postmagmatic processes in tin-mineralized granites: topaz-bearing leucogranite in the Eurajoki Rapakivi Granite Stock, Finland // Journal of Petrology. – 1997. – V. 38. – № 12. – P. 1645–1659.
10. Гранитные пегматиты. Т. 2. Редкометалльные пегматиты / В.Е. Загорский, В.М. Макагон, Б.М. Шмакин и др. – Новосибирск: Наука, 1997. – 285 с.
11. Смирнов С.З. Флюидный режим магматического этапа развития редкометалльных гранито-пегматитовых систем, обогащенных фтором и бором: петрологические следствия: дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. – Новосибирск, 2015. – 556 с.
12. Амазонитовые Li-F граниты REE-Nb-Zr-Th-U специализации: геохимия, минералогия, изотопная геохронология Тургинского массива в Восточном Забайкалье / Л.Ф. Сырицо, А.А. Иванова, Е.В. Баданина, Е.В. Волкова // Петрология. – 2021. – Т. 29. – № 1. – С. 64–89.
13. Magmatic evolution of Li-F, rare-metal granites: a case study of melt inclusions in the Khangilay complex, Eastern Transbaikalia (Russia) / E.V. Badanina, I.V. Veksler, R. Thomas, L.F. Syritso // Chemical Geology. – 2004. – V. 210. – P. 113–133.
14. Cretaceous ongonites (topaz-bearing albite-rich microleucogranites) from Ongon Khairkhan, Central Mongolia: products of extreme magmatic fractionation and pervasive metasomatic fluid: rock interaction. / J. Dostal, D.J. Kontak, O. Gerel, J.G. Shellnutt, M. Fayek // Lithos. – 2015. – V. 236–237. – P. 173–189.
15. Differentiated rare-element mineralization in an ongonite-topazite composite dike at the Xianghualing tin district, Southern China / F. Huang, R. Wang, L. Xie, J. Zhu, S. Erdmann et al. // Ore Geology Reviews. – 2015. – V. 65. – P. 761–778.
16. Vasyukova O., Williams-Jones A.E. Partial melting, fractional crystallisation, liquid immiscibility and hydrothermal mobilisation – A ‘recipe’ for the formation of economic A-type granite-hosted HFSE deposits // Lithos. – 2020. – V. 356–357. – 105300.
17. Сук Н.И. Жидкостная несмесимость в щелочных магматических системах. – М.: КДУ, «Университетская книга», 2017. – 238 с.
18. Алферьева Я.О., Щеткина Т.И., Граменицкий Е.Н. Предельное содержание фтора и воды в гранитных высокоэволюционированных расплавах // Вестник Московского ун-та. Серия 4. Геология. – 2018. – № 3. – С. 70–76.
19. Делицын Л.М. Механизм ликвации в природных и технологических силикатно-солевых расплавах – концентраторах редких земель и ниобия. – М.: ГЕОС, 2018. – 408 с.

20. Жидкостная несмесимость во флюидно-магматических системах (экспериментальное исследование) / А.П. Котельников, Н.И. Сук, З.А. Котельникова, Й. Янев, С. Енчева, В.В. Ананьев // Петрология. – 2019. – Т. 27. – № 2. – С. 206–224.
21. Жидкостная несмесимость и проблемы рудогенеза (по экспериментальным данным) / Ю.Б. Шаповалов, А.П. Котельников, Н.И. Сук, В.С. Коржинская, З.А. Котельникова // Петрология. – 2019. – Т. 27. – № 5. – С. 577–597.
22. Распределение REE, Y, Sc и Li между алюмосиликатным и алюмофторидным расплавами в модельной гранитной системе в зависимости от давления и содержания воды / Т.И. Щекина, А.А. Русак, Я.О. Алферьева и др. // Геохимия. – 2020. – Т. 65. – № 4. – С. 343–361.
23. Эволюция состава фторидно-кальциевого расплава по экспериментальным данным и процессы образования флюорита в риолитах / И.С. Перетяжко, Е.А. Савина, Н.И. Сук, А.П. Котельников, А.Н. Сапожников, Р.Ю. Шендрик // Петрология. – 2020. – Т. 28. – № 3. – С. 254–279.
24. Roedder E., Coombs D.S. Immiscibility in granitic melts, indicated by fluid inclusions in ejected granitic blocks from Ascension island // Journal of Petrology. – 1967. – V. 8. – № 3. – P. 417–451.
25. Hards N.J., Freestone I.C. Liquid immiscibility in fluor-silicate systems // NERC Rpt Prog Exp Petrol. – 1978. – V. 4. – P. 11–13.
26. Dolejš D., Baker D.R. Thermodynamic modeling of melts in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{NaAlO}_2-\text{SiO}_2-\text{F}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2005. – V. 69. – № 23. – P. 5537–5556.
27. Dolejš D., Baker D.R. Liquidus equilibria in the system $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{F}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ to 100 MPa: I. Silicate-fluoride liquid immiscibility in anhydrous systems // Journal of Petrology. – 2007. – V. 48. – P. 785–806.
28. Immiscibility between silicate magmas and aqueous fluids: a melt inclusion pursuit into the magmatic-hydrothermal transition in the Omsukchan granite (NE Russia) / V.S. Kamenetsky, V.B. Naumov, P. Davidson et al. // Chemical Geology. – 2004. – V. 210. – P. 73–90.
29. Klemme S. Evidence for fluoride melts in Earth's mantle formed by liquid immiscibility // Geology. – 2004. – V. 32. – № 5. – P. 441–444.
30. Veksler I.V. Liquid immiscibility and its role at the magmatic-hydrothermal transition: a summary of experimental studies // Chemical Geology. – 2004. – V. 210. – P. 7–31.
31. Partitioning of elements between silicate melt and immiscible fluoride, chloride, carbonate, phosphate and sulfate melts with implications to the origin of natrocarbonatite / I.V. Veksler, A.M. Dorfman, P. Dulski et al. // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2012. – V. 79. – P. 20–40.
32. Thomas R., Davidson P. Water and melt/melt immiscibility, the essential components in the formation of pegmatites; evidence from melt inclusions // Zeitschrift für Geologische Wissenschaften Berlin. – 2008. – V. 36. – № 6. – P. 347–364.
33. Vasyukova O., Williams-Jones A.E. Fluoride-silicate melt immiscibility and its role in REE per formation: evidence from the Strange Lake rare metal deposit, Quebec-Labrador, Canada // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2014. – V. 139. – P. 110–130.
34. Experimental study of liquid immiscibility in the Kiruna-type Vergenoeg iron-fluorine deposit, South Africa / T. Hou, B. Charlier, O. Namur, P. Schütte et al. // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2017. – V. 203. – P. 303–322.
35. Formation by silicate-fluoride + phosphate melt immiscibility of REE-rich globular segregations within aplite dikes / C.R. Stern, J.M. Allaz, M.B. Raschke, G.L. Farmer, M.A. Skewes // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2018. – V. 173. – Iss. 65. – P. 1–13.
36. Liquid immiscibility and problems of ore genesis / A.R. Kotelnikov, Yu.B. Shapovalov, N.I. Suk, Z.A. Kotelnikova, V.S. Korzhinskaya // Experiment in Geosciences. – 2019. – V. 25. – № 1. – P. 140–144.
37. Yang L., Van Hinsberg V.J. Liquid immiscibility in the CaF_2 -granite system and trace elements partitioning between the immiscible liquids // Chemical Geology. – 2019. – V. 511. – P. 28–41.
38. Перетяжко И.С. Включения магматических флюидов: P-V-T-X свойства водно-солевых растворов разных типов, петрологические следствия // Петрология. – 2009. – Т. 17. – № 2. – С. 197–221.
39. Несмесимость фторидно-кальциевого и силикатного расплава в трахириолитовой магме: данные изучения кислых вулканитов Нилгинской депрессии в Центральной Монголии / И.С. Перетяжко, Е.А. Савина, Н.С. Карманов, А.С. Дмитриева // Петрология. – 2018. – Т. 26. – № 4. – С. 400–424.
40. Peretyazhko I.S., Savina E.A. Fluoride-calcium (F-Ca) melt in rhyolitic magma: evidence from fluorite-rich rhyolites of the Nyalga Basin, Central Mongolia // Lithos. – 2020. – V. 354–355. – 105348.
41. Перетяжко И.С., Царева Е.А., Загорский В.Е. Первая находка аномально цезиевых алюмосиликатных расплавов в онгонитах (по данным изучения расплавных включений) // Доклады Академии наук. – 2007. – Т. 413. – № 6. – С. 791–797.
42. Геохимические особенности онгонитов Ары-Булакского массива, Восточное Забайкалье / В.С. Антипин, И.А. Андреева, В.И. Коваленко, В.А. Кузнецов // Петрология. – 2009. – Т. 17. – № 6. – С. 601–612.
43. Перетяжко И.С., Савина Е.А. Признаки жидкостной несмесимости в онгонитовой магме по данным изучения расплавных и флюидных включений в породах массива Ары-Булак (Восточное Забайкалье) // Доклады Академии наук. – 2010. – Т. 433. – № 5. – С. 678–683.
44. 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.
45. Перетяжко И.С., Савина Е.А. Тетрад-эффекты в спектрах распределения редкоземельных элементов гранитоидных пород как индикатор процессов фторидно-силикатной жидкостной несмесимости в магматических системах // Петрология. – 2010. – Т. 18. – № 5. – С. 536–566.
46. Rb-Sr изотопная система и особенности распределения Rb и Sr в породах массива онгонитов Ары-Булак, образованных при участии процессов фторидно-силикатной магматической несмесимости / И.С. Перетяжко, Е.А. Савина, С.И. Дриль, Н.С. Герасимов // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52. – № 11. – С. 1776–1789.
47. Перетяжко И.С., Савина Е.А., Дмитриева А.С. Распределение R3Э и Y между фторидно-кальциевым и силикатным несмесимыми расплавами в онгонитовой и обогащенной фтором трахириолитовой магмах // Материалы XVIII Всероссийской конференции по термобарогеохимии. – М., 2018. – С. 100–102.
48. Лаврентьев Ю.Г., Карманов Н.С., Усова Л.В. Электронно-зондовое определение состава минералов: микроанализатор или сканирующий микроскоп // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56 (8). – С. 1473–1482.
49. 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. – 188 с.
50. Partitioning of lanthanides and Y between immiscible silicate and fluoride melts, fluorite and cryolite and the origin of the lanthanide tetrad effect in igneous rocks / I.V. Veksler, A.M. Dorfman, M. Kamenetsky, P. Dulski, D.B. Dingwell // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2005. – V. 69. – P. 2847–2860.

Поступила 12.09.2020 г.

Информация об авторах

Дмитриева А.С., младший научный сотрудник лаборатории геохимии гранитоидного магматизма и метаморфизма Института геохимии СО РАН.

Перетяжко И.С., доктор геолого-минералогических наук, заместитель директора по науке Института геохимии СО РАН.

Савина Е.А., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории геохимии гранитоидного магматизма и метаморфизма Института геохимии СО РАН.

UDC 553.212:548.4

RELICTS OF FLUORIDE-CALCIUM (FLUORITIC) AND SALT MELTS IN ROCKS OF THE ARY-BULAK MASSIF (EAST TRANSBAIKALIA)

Anna S. Dmitrieva,
dmitrieva@igc.irk.ru

Igor S. Peretyazhko,
pigmigor@igc.irk.ru

Elena A. Savina,
helen@igc.irk.ru

¹ Vinogradov Institute of Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch,
1a, Favorsky street, Irkutsk, 664033, Russia.

The relevance of the study of ongonites, which are subvolcanic analogs of rare-metal Li-F granites, is caused by obtaining new data on petrology and geochemistry of F and rare elements enriched with felsitic igneous rocks. Investigation of the processes associated with the separation of the initial homogeneous silicate melt into immiscible liquid phases with a contrasting composition is one of the important tasks of magmatic petrology.

The aim of the research is to study the phenomena of fluoride-silicate liquid immiscibility during the evolution of ongonite magma based on the data of studies of melt and fluid inclusions in minerals.

Objects: rocks of the Ary-Bulak massif, East Transbaikalia, Russia.

Methods: thermometric study of melt and fluid inclusions, analysis of inclusions using laser ablation system (LA-ICP-MS), cathodoluminescent study of mineral zoning, determination of the composition of minerals, phases and silicate glasses by energy dispersive spectrometry (SEM EDS).

Results. The inclusions of silicate melts, fluoride melts and saline brine-melts, as well as fluids coexisting with them in quartz and topaz were studied. Homogenization temperatures of inclusions: 350–400 °C for Fl, 370–570 °C for saline brines-melts, 700–730 °C for melt inclusions up to 30 μm in size (no homogenization is observed in larger melt inclusions). The formation of the rocks of the massif involved P-Q type fluids – steam solutions, NaF-containing with an admixture of chlorides. Melt inclusion contains crystallization products of ongonite melt (quartz, sanidine, albite, fluorite, mica, villiomite, W-ixiolite). Melt inclusion glasses have a per aluminous composition, high contents of F (2–10 wt. %) and water (10–15 wt. %), some of them contain Cs₂O (up to 5,6 wt. %) and As₂O₅ (14,4 wt. %). The authors have found out the inclusions of fluoride melts and brines-melts: with fluoride-calcium (F-Ca) phase or fluorite (prevailing), with aluminofluorides and phases with different ratios of chlorides Na, K, Cs, Mn, Fe, Ca, fluorides K, Al, Na. F-Ca inclusions are characterized by high concentrations of Y and LREE. The results of studying the inclusions indicate a fluoride-silicate liquid immiscibility in ongonite magma. It was found that, together with the ongonite melt, there were fluoride melts, brine-melts and water-salt fluids. The data obtained demonstrate the leading role of the F-Ca (fluorite) melt in the concentration of REE and Y in ongonite magma.

Key words:

Fluoride-silicate liquid immiscibility, fluid and melt inclusions, fluoride-calcium (F-Ca) melt, ongonite, Ary-Bulak massif.

The research was carried out as part of Basic Research Program no. 0284-2021-0007 of the Russian Academy of Sciences.

REFERENCES

- Kovalenko V.I., Kovalenko N.I. *Ongonity – subvulkanicheskie analogi redkometalnykh lityi-ftoristykh granitov* [Ongonite – subvolcanic analogue of raremetal Li-F granite]. Moscow, Nauka Publ., 1976. 127 p.
- Dergachev V.B. Rare metal ongonites and elvanites and their possible analogues in southwestern England. *Geology and Geophysics*, 1990, no. 31 (11), pp. 69–73. In Rus.
- Vladimirov A.G., Annikova I.Yu., Antipin V.S. Ongonite-elvan magmatism of southern Siberia. *Lithosphere*, 2007, no. 4, pp. 21–40. In Rus.
- Sokolova E.N., Smirnov S.Z., Khromykh S.V. Crystallization conditions, composition and sources of rare-metal magmas during the formation of ongonites of the Kalba-Narym zone of Eastern Kazakhstan. *Petrology*, 2016, vol. 24, no. 2, pp. 168–193. In Rus.
- Rikhvanov L.P., Arbuzov S.I., Dash B. New data on the geochemistry of ongonites. *Geosphere research*, 2017, no. 1, pp. 50–59. In Rus.
- Hortemeier W.T., Burt D.V. Ongonite and topazite dikes in the Flying Wrench area Tonto basin, Arizona. *American Mineralogist*, 1988, vol. 73, pp. 507–523.
- Štemprok M. Ongonite from Ongon Khairkhan, Mongolia. *Mineralogy and Petrology*, 1991, vol. 43, pp. 255–273.
- Johnston C., Chappell B.W. Topaz-bearing rocks from Mount Gibson, North Queensland, Australia. *American Mineralogist*, 1992, vol. 77, pp. 303–313.
- Haapala I. Magmatic and postmagmatic processes in tin-mineralized granites: topaz-bearing leucogranite in the Eurajoki Rapakivi Granite Stock, Finland. *Journal of Petrology*, 1997, vol. 38, no. 12, pp. 1645–1659.
- Zagorsky V.E., Makagon V.M., Shmakin B.M. *Granitnye pegmatity. T. 2. Redkometalnye pegmatity* [Granite pegmatites. Vol. 2. Rare-metal pegmatites]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1997. 286 p.
- Smirnov S.Z. *Flyuidnyy rezhim magmaticheskogo etapa razvitiya redkometalnykh granitno-pegmatitovykh sistem, obogashchennykh fluorom i borom: petrologicheskie sledstviya. Diss. Dokt. nauk* [Fluid regime of the magmatic stage of development of rare-metal granite-pegmatite systems enriched in fluorine and boron: petrological consequences: Dr. Diss.]. Novosibirsk, 2015. 556 p.
- Syryso L.F., Ivanova A.A., Badanina E.V., Volkova E.V. Amazonite Li-F granites REE-Nb-Zr-Th-U specializations: geochemistry, mineralogy, isotope geochronology of the Turgin massif in Eastern Transbaikalia. *Petrology*, 2021, vol. 29, no. 1, pp. 64–89. In Rus.
- Badanina E.V., Veksler I.V., Thomas R., Syritso L.F., Trumbull R.B. Magmatic evolution of Li-F, rare-metal granites: a case study of

- melt inclusions in the Khangilay complex, Eastern Transbaikalia (Russia). *Chemical Geology*, 2004, vol. 210, pp. 113–133.
14. Dostal J., Kontak D.J., Gerel O., Shellnutt J.G., Fayek M. Cretaceous ongonites (topaz-bearing albite-rich microleucogranites) from Ongon Khairkhan, Central Mongolia: products of extreme magmatic fractionation and pervasive metasomatic fluid: rock interaction. *Lithos*, 2015, vol. 236–237, pp.173–189.
 15. Huang F., Wang R.-C., Xie L., Zhu J.-C., Erdmann S. Differentiated rare-element mineralization in an ongonite – topazite composite dike at the Xianghualing tin district, Southern China: an electron-microprobe study on the evolution from niobium-tantalum-oxides to cassiterite. *Ore Geology Reviews*, 2015, vol. 65, pp.761–778.
 16. Vasyukova O., Williams-Jones A.E. Partial melting, fractional crystallisation, liquid immiscibility and hydrothermal mobilization – a ‘recipe’ for the formation of economic A-type granite-hosted HFSE deposits. *Lithos*, 2020, vol. 356–357, 105300.
 17. Suk N.I. *Zhidkostnaya nesmesimost v shchelochnykh magmaticheskikh sistemakh* [Liquid immiscibility in alkaline magmatic systems]. Moscow, KDU, University book Publ., 2017. 238 p.
 18. Alferieva Ya.O., Shchekina T.I., Gramenitskiy E.N. Maximum fluorine and water concentration in highly evolved granite melts. *Moscow University Bulletin. Ser. 4. Geology*, 2018, no. 3, pp. 70–76. In Rus.
 19. Delitsyn L.M. *Mekhanizm likvatsii v prirodnykh i tekhnologicheskikh silikatno-solevykh rasplavakh – kontsratorakh redkikh zemel i niobiya* [The mechanism of segregation in natural and technological silicate-salt melts – concentrators of rare earths and niobium]. Moscow, GEOS Publ., 2018. 408 p.
 20. Kotelnikov A.R., Suk N.I., Kotelnikova Z.A., Yanev Y., Encheva S., Ananiev V.V. Liquid immiscibility in fluid-magmatic systems (experimental study). *Petrology*, 2019, vol. 27, no. 2, pp. 186–201. In Rus.
 21. Shapovalov Yu.B., Kotelnikov A.R., Suk N.I., Korzhinskaya V.S., Kotelnikova Z.A. Liquid immiscibility and problems of ore genesis (according to experimental data). *Petrology*, 2019, vol. 27, no. 5, pp. 534–551. In Rus.
 22. Shchekina T.I., Rusak A.A., Alferyeva Y.O. REE, Y, Sc and Li Partition between aluminosilicate and aluminofluoride melts, depending on pressure and water content in the model granite system. *Geochemistry International*, 2020, vol. 58, pp. 391–407. In Rus.
 23. Peretyazhko I.S., Savina E.A., Suk N.I., Kotelnikov A.R., Sapozhnikov A.N., Shendrik R.Y. Evolution of the of fluoride-calcium melt composition according to experimental data and fluorite formation in rhyolites. *Petrology*, 2020, vol. 28, no. 3, pp. 221–245. In Rus.
 24. Roedder E., Coombs D.S. Immiscibility in granitic melts, indicated by fluid inclusions in ejected granitic blocks from Ascension island. *Journal of Petrology*, 1967, vol. 8, no. 3, pp. 417–451.
 25. Hards N.J., Freestone I.C. Liquid immiscibility in fluor-silicate systems. *NERC Rpt Prog Exp Petrol.*, 1978, vol. 4, pp. 11–13.
 26. Dolejs D., Baker D.R. Thermodynamic modeling of melts in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{NaAlO}_2-\text{SiO}_2-\text{F}_2\text{O}_1$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, vol. 69, no. 23, pp. 5537–5556.
 27. Dolejs D., Baker D.R. Liquidus equilibria in the system $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{F}_2\text{O}_1-\text{H}_2\text{O}$ to 100 MPa: I. Silicate-fluoride liquid immiscibility in anhydrous systems. *Journal of Petrology*, 2007, vol. 48, pp. 785–806.
 28. Kamenetsky V.S., Naumov V.B., Davidson P. Immiscibility between silicate magmas and aqueous fluids: A melt inclusion pursuit into the magmatic-hydrothermal transition in the Omsukchan granite (NE Russia). *Chemical Geology*, 2004, vol. 210, pp. 73–90.
 29. Klemme S. Evidence for fluoride melts in Earth’s mantle formed by liquid immiscibility. *Geology*, 2004, vol. 32, no. 5, pp. 441–444.
 30. Veksler I.V. Liquid immiscibility and its role at the magmatic-hydrothermal transition: a summary of experimental studies. *Chemical Geology*, 2004, vol. 210, pp. 7–31.
 31. Veksler I.V., Dorfman A.M., Dulski P. Partitioning of elements between silicate melt and immiscible fluoride, chloride, carbonate, phosphate and sulfate melts with implications to the origin of natrocarbonatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, vol. 79, pp. 20–40.
 32. Thomas R., Davidson P. Water and melt/melt immiscibility, the essential components in the formation of pegmatites; evidence from melt inclusions. *Zeitschrift für Geologische Wissenschaften Berlin*, 2008, vol. 36, no. 6, pp. 347–364.
 33. Vasyukova O., Williams-Jones A.E. Fluoride-silicate melt immiscibility and its role in REE per formation: Evidence from the Strange Lake rare metal deposit, Quebec-Labrador, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, vol. 139, pp. 110–130.
 34. Hou T., Charlier B., Namur O., Schütte P., Schwarz-Schampera U., Zhang Z., Holtz F. Experimental study of liquid immiscibility in the Kiruna-type Vergenoeg iron–fluorine deposit, South Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, vol. 203, pp. 303–322.
 35. Stern C.R., Allaz J.M., Raschke M.B., Farmer G. L., Skewes M.A., Ross J.T. Formation by silicate–fluoride + phosphate melt immiscibility of REE-rich globular segregations within aplite dikes. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2018, vol. 173, Iss. 65, pp. 1–13.
 36. Kotelnikov A.R., Shapovalov Yu.B., Suk N.I., Kotelnikova Z.A., Korzhinskaya V.S. Liquid immiscibility and problems of ore genesis. *Experiment in Geosciences*, 2019, vol. 25, no. 1, pp. 140–144.
 37. Yang L., Hinsberg V.J. Liquid immiscibility in the CaF_2 -granite system and trace elements partitioning between the immiscible liquids. *Chemical Geology*, 2019, vol. 511, pp. 28–41.
 38. Peretyazhko I.S. Inclusions of magmatic fluids: P-V-T-X properties of aqueous salt solutions of various types and petrological implications. *Petrology*, 2009, vol. 17, no. 2, pp. 178–201. In Rus.
 39. Peretyazhko I.S., Savina E.A., Karmanov N.S., Dmitrieva A.S. Immiscibility of fluoride-calcium and silicate melts in trachyrhyolitic magma: data on acidic volcanic rocks from the Nyalga basin, Central Mongolia. *Petrology*, 2018, vol. 26, no. 4, pp. 389–413. In Rus.
 40. Peretyazhko I.S., Savina E.A. Fluoride-calcium (F-Ca) melt in rhyolitic magma: Evidence from fluorite-rich rhyolites of the Nyalga Basin, Central Mongolia. *Lithos*, 2020, vol. 354–355, 105348.
 41. Peretyazhko I.S., Tsareva E.A., Zagorsky V.Ye. A first finding of anomalously Cs-rich aluminosilicate melts in ongonite: Evidence from melt inclusion study. *Doklady Earth Sciences*, 2007, vol. 413, pp. 462–468. In Rus.
 42. Antipin V.S., Andreeva I.A., Kovalenko V.I., Kuznetsov V.A. Geochemical specifics of ongonites in the Ary-Bulak massif, Eastern Transbaikalia. *Petrology*, 2009, vol. 17, no. 6, pp. 558–569. In Rus.
 43. Peretyazhko I.S., Savina E.A. Sinks of liquid immiscibility in ongonitic magma: Evidence from the study of melt and fluid inclusions in the rocks of the Ary-Bulak massif (Eastern Transbaikalia). *Doklady Earth Sciences*, 2010, vol. 433, pp. 1077–1082. In Rus.
 44. Peretyazhko I.S., Savina E.A. Fluid and magmatic processes in the formation of the Ary-Bulak ongonite massif (Eastern Transbaikalia). *Geology and Geophysics*, 2010, vol. 51, no. 10, pp. 1110–1125. In Rus.
 45. Peretyazhko I.S., Savina E.A. Tetrad effects in the rare earth element patterns of granitoid rocks as an indicator of fluoride-silicate liquid immiscibility in magmatic systems. *Petrology*, 2010, vol. 18, no. 5, pp. 514–543. In Rus.
 46. Peretyazhko I.S., Savina E.A., Dril S.I., Gerasimov N.S. Rb-Sr isotope system and Rb-Sr partitioning in the rocks of the Ary-Bulak ongonite massif, formed with the participation of fluoride-silicate magmatic immiscibility. *Geology and Geophysics*, 2011, vol. 52, no. 11, pp. 1401–1411. In Rus.
 47. Peretyazhko I.S., Savina E.A., Dmitrieva A.S. Raspredelenie REE i Y mezhdru ftoridno-kaltsievym i silikatnym nesmesimymi rasplavami v ongonitovoy i obogashchennoy ftorom trachiriolitovoy magmakh [Distribution of REE and Y between fluoride-calcium and silicate immiscible melts in ongonite and fluorine-enriched trachyrhyolite magmas]. *Materialy XVIII Vserossiyskoy konferentsii po termobarogeokhimi* [Proc. of the XVIII Russian Conference on fluid inclusions]. Moscow, 2018. pp. 100–102.
 48. Lavrentiev Y.G., Karmanov N.S., Usova L.V. Electron probe microanalysis of minerals: Microanalyzer or scanning electron microscope. *Geology and Geophysics*, 2015, vol. 56, no. 8, pp. 1154–1161. In Rus.
 49. Gramenitskiy E.N., Shchekina T.I., Devyatova V.N. *Fazovye otosheniya vo ftorsoderzhashchikh granitoy i nefelin-sienitovoy sistemakh i raspredelenie elementov mezhdru fazami* [Phase relations in fluorine-bearing granite and nepheline-syenite systems and distribution of elements between phases]. Moscow, Geos Publ., 2005. 188 p.
 50. Veksler I.V., Dorfman A.M., Kamenetsky M., Dulski P., Dingler D.B. Partitioning of lanthanides and Y between immiscible silicate and fluoride melts, fluorite and cryolite and the origin of the lanthanide tetrad effect in igneous rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, vol. 69, pp. 2847–2860.

Received: 12 September 2020.

Information about the authors

Anna S. Dmitrieva, research assistant, Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Igor S. Peretyazhko, Dr. Sc., deputy director for research, Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Elena A. Savina, Cand. Sc., senior research officer, Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.