

На правах рукописи



Дмитриева Анна Сергеевна

**ПРОЦЕССЫ ФТОРИДНО-СИЛИКАТНОЙ
НЕСМЕСИМОСТИ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ПОРОД
МАССИВА ОНГОНИТОВ АРЫ-БУЛАК
(ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)**

Специальность 1.6.4 – Минералогия, кристаллография.
Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Иркутск – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН), г. Иркутск

Научный руководитель:

Перетяжко Игорь Сергеевич, доктор геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией физико-химической петрологии и генетической минералогии, Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск

Официальные оппоненты:

Дамдинов Булат Батуевич, доктор геолого-минералогических наук, заместитель генерального директора, Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов, г. Москва

Прокопьев Илья Романович, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток

Защита диссертации состоится 18 июня 2024 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета 24.1.053.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

Адрес: 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1а.
e-mail: amosova@igc.irk.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИГХ СО РАН и на сайте www.igc.irk.ru/ru/zashchita

Автореферат разослан «____» _____ 2024 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета 24.1.053.01
кандидат химических наук



А.А. Амосова

Актуальность исследования

Жидкостная несмесимость в магматических системах приводит к разделению гомогенного силикатного расплава на две или более фазы. В последние годы опубликовано большое количество работ, где процессы несмесимости силикатных расплавов привлекались для реконструкции условий формирования различных пород [Potter et al., 2017; Делицын, 2018; Stern et al., 2018; Перетяжко и др., 2018, 2024; Хисина и др., 2019; Андреева и др., 2020; Groulier et al., 2020; Peretyazhko, Savina, 2020; Shatskiy et al., 2020; Горбачев и др., 2021; Чашин и др., 2021; Gurenko, 2021; Wang et al., 2021; Носова и др., 2022; Deng et al., 2022 и др.]. В многокомпонентных экспериментальных силикатных системах также изучались явления жидкостной несмесимости [Сук, 2017; Алферьева и др., 2018; Котельников и др., 2019; Чевычелов, 2019; Шаповалов и др., 2019; Kotelnikov et al., 2019; Yang, Hinsberg, 2019; Перетяжко и др., 2020; Щекина и др., 2020; Rusak et al., 2021]. Диагностировать в изверженных породах реликты несмесимых расплавов (природно-закалённые стёкла, минерально-фазовые агрегаты) крайне сложно, поскольку они подвергались постмагматическим преобразованиям – девитрификации, перекристаллизации и метасоматическим изменениям.

Силикатно-фторидная несмесимость редко описывалась в обогащенных фтором магматических системах. По-видимому, это объясняется тем, что фторидные расплавы при охлаждении кристаллизуются с образованием фаз, близких либо соответствующих стехиометрии фторидных минералов (NaF – виллиомита, MgF_2 – селлаита, CaF_2 – флюорита, Na_3AlF_6 – криолита, $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ – хиолита и др.), магматический генезис которых сложно однозначно идентифицировать. Фторидные кристаллические фазы флюидно-магматического происхождения встречаются в породах щелочно-карбонатитовых комплексов, иногда в гранитах, пегматитах, субэффузивных и эффузивных породах (онгонитах, риолитах и др.).

В настоящей работе представлены новые данные по породам массива онгонитов Ары-Булак, который был описан В.И. Коваленко [Коваленко и др., 1975] и неоднократно изучался в дальнейшем [Коваленко, Коваленко, 1976; Антипин и др., 1980; 2006; 2009; Наумов и др., 1990; Кузнецов и др., 2004; Сырицо и др., 2012; Agangi et al., 2014; Алферьева и др., 2022]. В этом массиве были впервые обнаружены обогащенные F и Ca породы, сформированные при совместной кристаллизации несмесимых расплавов – онгонитового и фторидно-кальциевого (F-Ca), близкого по стехиометрии к флюориту [Перетяжко и др., 2007, 2011, 2024; Перетяжко, Савина, 2010; Дмитриева и др., 2021].

Объект исследования

Породы массива онгонитов Ары-Булак (Восточное Забайкалье), слагающие их минерально-фазовые ассоциации, включения расплавных и флюидных сред в минералах. Привлекались также данные по флюоритовым риолитам Нилгинской депрессии (Центральная Монголия).

Цель работы

Исследование процессов фторидно-силикатной жидкостной несмесимости при формировании пород массива Ары-Булак, получение доказательств гетерогенного состояния онгонитовой магмы на основе изучения минерально-фазовых ассоциаций пород и фторидно-силикатных сред (расплавов, флюидов) во включениях, захваченных минералами.

Задачи:

- 1) Анализ опубликованных материалов по явлениям фторидно-силикатной жидкостной несмесимости в магматических и экспериментальных системах.
- 2) Изучение геохимических особенностей и минерально-фазовых ассоциаций пород.
- 3) Типизация включений по ростовой зональности зёрен минералов методом катодолюминесценции.
- 4) Термобарогеохимическое исследование включений расплавов (силикатных, фторидных) и флюидов разных типов в кварце и топазе из всех разновидностей пород массива.
- 5) Оценка *P-T* условий формирования пород на основе данных по термодатированию расплавных и флюидных включений в минералах.
- 6) Расчёты вязкости и плотности обогащенного F и водой онгонитового расплава.
- 7) Сравнительный анализ минерально-фазовых характеристик пород массива Ары-Булак и флюоритовых риолитов Нилгинской депрессии в Монголии.
- 8) Обсуждение флюидно-магматической модели формирования пород массива с участием флюоритового расплава.

Фактический материал

Образцы для исследований были взяты из коллекции каменного материала, отобранного на массиве Ары-Булак в 2007-2010 гг. И.С. Перетяжко и Е.А. Савиной. Привлекались также данные по флюоритовым риолитам Монголии, опробованным в 2015 г. при участии автора.

Изучено 49 образцов массива Ары-Булак, из которых 16 представляют порфиновый онгонит, 22 – породы переходного типа, и 11 – афировые породы. Описано 30 шлифов всех разновидностей пород. Подготовлено 55 плоско-полированных пластинок кварца, топаза и минерально-фазовых агрегатов для проведения более 450 термодатировочных опытов с флюидными (124 шт.) и расплавными (336 шт.) включениями. Выполнено около 1700 СЭМ ЭДС анализов минералов и фаз из пород и 52 вскрытых расплавных включений в кварце и топазе.

Личный вклад

Подготовка образцов пород массива Ары-Булак для аналитических исследований. Описание шлифов, изучение минерально-фазового состава и геохимии пород, термодатирование включений минералообразующих сред. Обработка и интерпретация данных по породам и включениям, СЭМ ЭДС анализам минералов и фаз, расчёты формул минералов, вязкости и плотности онгонитового расплава. Участие в полевых работах на флюоритовых риолитах в Нилгинской депрессии Центральной Монголии.

Научная новизна

Детально изучена геохимия, минерально-фазовые ассоциации большой выборки образцов всех разновидностей пород массива Ары-Булак. Определены вариации составов главных, второстепенных и акцессорных минералов, F-Ca фазы и образованного из неё флюорита. Обнаружена Rb-Cs ди-триокраэдрическая Li-Fe слюда промежуточного состава между волошинитом, фторлюаньшивейитом и циннвальдитом. В ходе термометрических опытов получен большой объем новых данных по свойствам включений онгонитового и фторидных расплавов, а также сосуществующих с ними флюидов разных типов. Изучены включения и определены составы фторидных расплавов: F-Ca фазы – реликта флюоритового расплава, фторидных расплавов с

большими вариациями содержаний Al, F, Ca, Mg, Na, K, Cs, As, Fe. Рассчитаны *P-T* условия образования расплавных и флюидных включений в минералах, получены оценки вязкости и плотности онгонитового расплава.

Практическая значимость

Полученные результаты вносят вклад в развитие представлений о генезисе редкометалльных гранитоидных пород и могут быть использованы для построения физико-химических моделей эволюции богатых фтором силикатных расплавов в магматических и экспериментальных системах. Получены новые данные об условиях образования, агрегатном состоянии и составе минералообразующих сред в магматических процессах, осложнённых явлениями фторидно-силикатной жидкостной несмесимости с участием F-Ca расплава, из которого может кристаллизоваться магматический флюорит в масштабах промышленного флюоритового оруденения. Результаты работ по фторидно-силикатной жидкостной несмесимости в магматических системах могут быть использованы как теоретический материал в образовательном процессе высших учебных учреждений для студентов-геологов.

Защищаемые положения:

1. В онгонитовой магме при $T > 730$ °C происходили явления фторидно-силикатной жидкостной несмесимости с участием F-Ca (флюоритового) расплава, который находился в подвижном состоянии до стадии формирования матрикса афировых и порфириновых пород массива. Кристаллический агрегат расплавных включений в минералах плавился в интервале от 430-470 °C до 700-730 °C с образованием обогащенного F и H₂O онгонитового расплава, имеющего низкую вязкость ($1.1-4.2 \times 10^3$ Па·с при 700 °C).

2. Следствием фторидно-силикатно-флюидной жидкостной несмесимости было перераспределение элементов-примесей между сосуществующими расплавами (силикатным, фторидными), минералами (кристаллами) и флюидами первого и P-Q типов. Породы переходного типа обогащены REE, Y и U. Эндоконтактовая афировая зона по сравнению с порфириновыми онгонитами содержит больше H₂O, Sr, Ba, Rb, Sn, As, Sb, W, Ta, Zr, Hf, Be, Sc, но меньше Li, Pb, Zn, U, Y, REE.

3. Флюидно-магматические процессы определяют контрастную смену минерально-фазовых ассоциаций. Породы переходного типа содержат F-Ca фазу (реликт флюоритового расплава), монацит-(Ce), флюоцерит-(Ce), ксенотим. Воздействие магматических флюидов на породы афировой зоны привело к кристаллизации прозопита, водных кальциевых алюмофторидов, касситерита, вольфрамита и Rb-Cs ди-триоктаэдрической Li-Fe слюды. Альбит замещался на каолинит и F-Ca фазу, из которой в дальнейшем образовался флюорит.

Апробация работы

По теме диссертации опубликовано 12 работ, из них 4 статьи в журналах, индексируемых WoS, Scopus и рекомендованных ВАК – European Journal of Mineralogy, Петрология, Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов.

Результаты исследований докладывались на XVII Всероссийской конференции по термобарогеохимии, посвященной 80-летию со дня рождения Ф.Г. Рейфа (Улан-Удэ, 2016 г.); Всероссийской конференции «Современные направления развития геохимии» с

международным участием, посвященной 60-летию Института геохимии им. А.П. Виноградова и 100-летию со дня рождения академика Л.В. Таусона (Иркутск, 2017 г.); XVIII Всероссийской конференции по термобарогеохимии (Москва, 2018 г.); Всероссийском ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (Москва, 2018 г.); XIII Всероссийском петрографическом совещании «Петрология и геодинамика геологических процессов» с участием зарубежных ученых (Иркутск, 2021 г.); Всероссийской конференции «Современные направления развития геохимии» с участием зарубежных ученых, посвященной 65-летию Института геохимии им. А.П. Виноградова и 105-летию со дня рождения академика Л.В. Таусона (Иркутск, 2022 г.)

Структура работы

Диссертация общим объемом 174 страницы состоит из введения, 6 глав, заключения и списка цитируемой литературы (288 публикаций), включает 46 рисунков, 17 таблиц и 3 приложения.

Благодарности

Работа выполнена в лаборатории физико-химической петрологии и генетической минералогии Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск) под руководством И.С. Перетяжко, которому автор глубоко признателен за всестороннюю помощь, постоянное внимание к работе, предоставленные полевые материалы и уникальную возможность «погружения» в удивительный мир включений. Выражаю искреннюю благодарность Е.А. Савиной за помощь в проведении трудоёмких опытов с включениями, критические замечания при написании статей, тезисов докладов и текста диссертации.

В разное время формировали мои представления на многие геологические проблемы В.Е. Загорский, В.М. Макагон и Б.М. Шмакин, а без содействия Л.А. Ивановой (ИЗК СО РАН) могло не состояться знакомства с методами термобарогеохимии. Плодотворное сотрудничество с коллегами из научных лабораторий ИГХ СО РАН (А.Б. Перепеловым, В.С. Антипиным, В.А. Макрыгиной, Т.А. Радомской, Л.Г. Кузнецовой, В.Е. Глушковой, М.Г. Волковой) позволило провести необходимые исследования, получить ценные рекомендации и поддержку. Петрографические шлифы и прозрачно-полированные препараты были изготовлены М.А. Митичкиным и Н.Е. Литасовым. Помощь при изучении расплавных включений оказали С.З. Смирнов и Н.С. Карманов (ИГМ СО РАН). Благодарю всех названных коллег и аналитиков ИГХ СО РАН (Л.С. Таусон, Г.А. Погудину, Е.В. Смирнову, Г.П. Сандимирову, Л.А. Павлову, О.Ю. Белозёрову, Ю.Д. Щербакова) за профессионализм, отзывчивость и помощь в моей работе.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Фторидно-силикатная жидкостная несмесимость и включения минералообразующих сред: состояние проблемы

Обсуждаются литературные данные и современные представления об агрегатном состоянии природных и экспериментальных силикатных расплавов. Рассмотрены системы различного состава (силикатно-фторидные, силикатно-карбонатные, силикатно-фосфатные), явления жидкостной несмесимости в моделях формирования изверженных пород и в экспериментальных системах. Приводится историческая справка

о термобарогеохимических методах изучения включений – расплавных и флюидных минералообразующих сред. Анализируются полученные ранее данные о процессах силикатно-фторидной жидкостной несмесимости в онгонитовой магме при формировании пород массива онгонитов Ары-Булак.

Глава 2. Характеристика объекта исследований

Описана история изучения онгонитов – субвулканических аналогов редкометалльных Li-F гранитов, по [Коваленко и др., 1975; Коваленко, Коваленко, 1976]. Массив Ары-Булак является модельным объектом для изучения минералогии, геохимии, изотопии, условий и процессов формирования онгонитов. Согласно схеме тектонического районирования Восточного Забайкалья [Гос. Геол. карта, 2019], массив расположен в пределах Агинского террейна Монголо-Охотской складчато-надвиговой системы [Сырицо и др., 2012]. Минеральный и валовый составы, геохимические особенности и экспериментальные данные по условиям образования онгонитов массива описаны в монографии [Коваленко, Коваленко, 1976] и публикациях [Антипин и др., 2006; 2009; Перетяжко, Савина, 2010, 2011]. В породах массива были впервые обнаружены реликты кислородсодержащего F-Ca расплава [Перетяжко и др., 2007]. При исследовании расплавных включений в кварце и топазе получены доказательства гетерогенного состояния онгонитовой магмы, в которой сосуществовали фторидные и онгонитовый несмесимые расплавы, в том числе аномально обогащенные Cs и As [Перетяжко и др., 2007; Дмитриева и др., 2021]. В минералах изучались сингенетичные включения силикатных и фторидных расплавов, первичные флюидные включения с водными растворами *P-Q* типа, свойства которых использовались для оценки *P-T* параметров образования пород массива в субэффузивных условиях [Перетяжко, 2009]. Были получены оценки длительности формирования массива [Перетяжко, Савина, 2010] и определён Rb-Sr возраст всех разновидностей слагающих его пород – 141.6 ± 0.5 млн лет [Перетяжко и др., 2011].

Представлена уточнённая геологическая карта массива, учитывающая типизацию пород, данные бурения и электроразведки по разрезам скважин – субширотному и субмеридиональному на глубину от 37 до 171 м (рис. 1). Массив имеет грибообразную форму (возможно, лакколита) с максимальным размером под четвертичными отложениями в горизонтальной проекции ~ 700×1500 м и углами наклона 35-12° относительно андезито-базальтов, базальтов (J_3) и девонских (D_{1-2}) метаморфизованных сланцев усть-борзинской свиты. По буровым разрезам порфиновые онгониты контактируют со сланцами, базальтами и андезито-базальтами (скважины 4, 7). Вблизи массива на западном фланге находятся базальты, андезито-базальты и сланцы (скважина 12), а на южном – сланцы (скважина 14). В плане породы массива образуют субмеридионально ориентированный эллипс размером ~500×800 м. На юго-западном фланге вмещающие породы контактируют с афировыми породами эндоконтактовой зоны шириной 50-100 м, которые в интервале нескольких десятков метров постепенно сменяются порфировыми онгонитами. На эродированной поверхности все контакты с вмещающими породами скрыты четвертичными отложениями (суглинком, глиной, песком). В афировых породах (иногда, флюидальных) редко находятся небольшие остроугольные ксенолиты сланцев. В других породах массива не встречаются ксенолиты вулканических и осадочных пород.

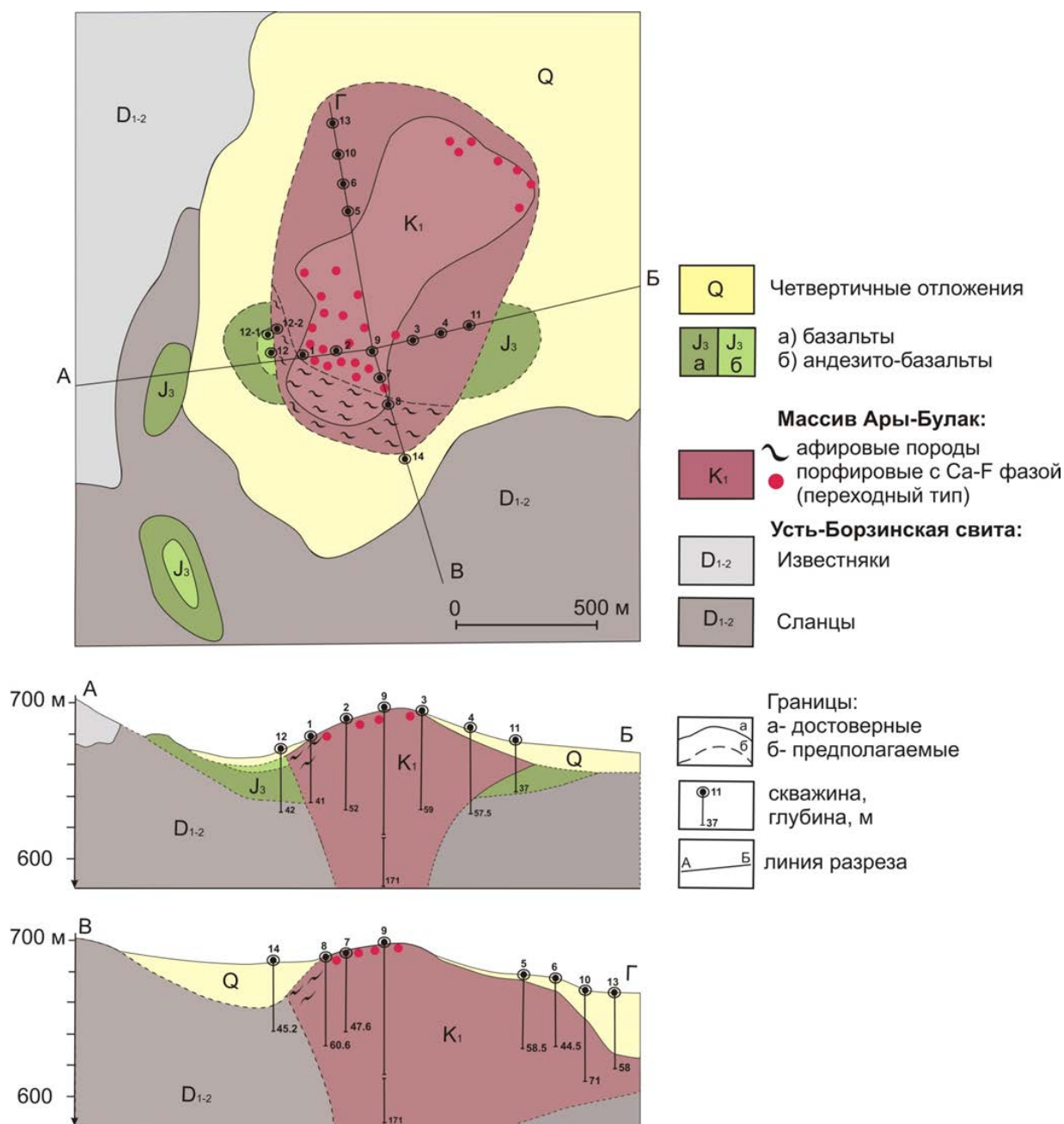


Рисунок 1. Геологическая карта массива Ары-Булак, по [Перетяжко и др., 2024]. Составлена с учётом данных буровых и геофизических работ, проводившихся геологическими партиями – Чесучейской в 1964-1965 гг. и Леонтьевской в 1967-1969 гг. (материалы предоставлены геологом Б.А. Гайворонским).

Глава 3. Материалы и методы исследования

Аналитические работы проводили в Центрах коллективного пользования (ЦКП) Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск) и Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (г. Новосибирск). Концентрации SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, FeO, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, K₂O, Na₂O, Li₂O, Rb₂O, Cs₂O, P₂O₅, V₂O₅, F, CO₂, S и H₂O в породах определяли комплексом физико-химических методов из растворов, полученных после кислотного разложения валовых проб. Содержания примесных элементов получили методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной плазме (ICP MS) на масс-спектрометрах NexION 300D (Agilent Technologies Inc), VG PlasmaQuard PQ 2+ и Element II. Растертые пробы пород сплавляли с метабора́том лития в стеклоуглеродных и/или платиновых тиглях перед кислотным разложением. Методом

количественного спектрального анализа определили концентрации W, B, Cu, Zn, Ge, Mo, Sn, Tl и Pb. Качество аналитических результатов контролировали по международным стандартам: JG-2 (гранит), JG-3 (гранодиорит), SG-1A (щелочной гранит).

Исследования включений минералообразующих сред проводили на оборудовании ЦКП ИГХ СО РАН, включающем микроскопы Olympus BX51, цифровые фотокамеры Pixelink и Qimaging, термокамеры ТК-1500 и Linkam TS1500, термодриокамеру Linkam THMSG-600, программаторы, контроллеры и компьютерный интерфейс LinkSys 32-DV.

Составы минералов, фаз и стёкол расплавных включений определили методом сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии (СЭМ ЭДС) на электронном микроскопе Tescan Mira 3 LMN с системой микроанализа AzteLive Advanced Ultin Max 40 (Oxford Instruments Analytical Ltd) при ускоряющем напряжении 20 кВ и времени накопления 30 сек. Качество анализов контролировали на эталонных образцах минералов и синтетических соединений из стандартных наборов (6316 и 7682 Micro-Analysis Consultants Ltd). Предел обнаружения оксидов был 0.2-0.3 мас.% при средней случайной погрешности в зависимости от их содержаний (мас.%): $> 10 \pm 0.9$ отн.%, $1-10 \pm 3.0$ отн.% и $0.3-1 \pm 13$ отн.% [Лаврентьев и др., 2015].

Концентрации элементов-примесей в стёклах, F-Ca фазе и флюорите из пород и расплавных включений определяли методом лазерной абляции (LA-ICP-MS) на масс-спектрометре NexION 300D (PerkinElmer, США) с платформой NWR-213 на основе твердотельного лазера Nd:YAG 213 нм (New Wave Research, США).

Катодоллюминесцентное изучение ростовой зональности зёрен минералов проводили на электронном сканирующем микроскопе LEO 1430VP с детектором CENTAURUS при энергии пучка 20 кэВ в ИГМ СО РАН.

Методические приёмы изучения включений минералообразующих сред (расплавных, флюидных) в минералах и обработки термодриометрических данных для оценок *P-T* условий образования (захвата) включений описаны в работе по аксинитовой минерализации миароловых гранитных пегматитов Малханского поля в Забайкалье [Zagorsky et al., 2016]. Расчётные методы использовали для оценок *P-T* условий формирования пород, состава флюидов, вязкости и плотности онгонитового расплава.

Глава 4. Минералого-геохимические особенности пород

По валовому составу (табл. 1), петрографическим особенностям и СЭМ ЭДС данным выделено три разновидности пород: порфиоровые, афировые и переходного типа. Порфиоровые онгониты преобладают в объеме массива. Это светло-серые породы с массивной текстурой и порфиоровой структурой, содержащие 20-30 об.% вкрапленников дымчатого кварца, санидина, альбита размером 1-6 мм, редкие идиоморфные крупные до 2 мм кристаллы прозрачного топаза и лейсты зеленовато-бурой Li-Fe слюды (циннвальдита). Матрикс слагает кварц-санидин-альбитовый агрегат, в котором находятся многочисленные тонкоигольчатые кристаллы топаза. Порфиоровые онгониты содержат < 0.5 мас.% CaO и 1-1.5 мас.% F. На юго-западном фланге и, реже, в центральной части массива встречаются участки породы размером до 1-2 м, по внешнему облику неотличимой от порфиоровых онгонитов, но имеющей необычно высокие концентрации CaO до 13 мас.% и F до 9 мас.%. Аномалии содержаний Ca и F связаны с большим количеством фторидно-кальциевой (F-Ca) фазы в матриксе таких порфиоровых пород, которые мы относим к переходному типу. По данным порошковой дифрактометрии F-Ca фаза состоит из агрегата зёрен флюорита размером 200-800 Å [Перетяжко и др., 2007]. Афировые породы эндоконтактной зоны массива имеют

максимальные концентрации CaO до 22 мас.% и F до 19 мас.%. В них находится < 5 об.% порфировых зёрен кварца и санидина размером 0.5-2 мм, а матрикс содержит кварц, санидин, тонкоигльчатый топаз, прозопит, F-Ca фазу и другие акцессорные минералы.

Таблица 1. Средние составы (мас.%) пород

компонент, коэффициент	Порфиновые онгониты (16)	Переходный тип (22)	Афировые породы (11)
SiO ₂	72.13 ± 1.58	66.57 ± 4.65	55.77 ± 6.24
TiO ₂	0.06 ± 0.05	0.09 ± 0.14	0.13 ± 0.16
Al ₂ O ₃	15.93 ± 0.64	14.64 ± 1.36	16.66 ± 1.51
Fe ₂ O ₃	0.47 ± 0.19	0.46 ± 0.30	0.27 ± 0.13
FeO	0.36 ± 0.15	0.33 ± 0.17	0.48 ± 0.14
MnO	0.04 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.03 ± 0.00
MgO	0.06 ± 0.08	0.15 ± 0.27	0.23 ± 0.12
CaO	0.70 ± 0.60	5.62 ± 3.46	12.11 ± 5.41
Na ₂ O	3.62 ± 0.53	2.91 ± 0.89	0.73 ± 0.28
K ₂ O	4.42 ± 0.24	4.17 ± 0.34	4.25 ± 0.90
Li ₂ O	0.10 ± 0.01	0.12 ± 0.17	0.04 ± 0.03
Rb ₂ O	0.20 ± 0.02	0.21 ± 0.07	0.33 ± 0.07
Cs ₂ O	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01
P ₂ O ₅	0.02 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.06 ± 0.03
B ₂ O ₃	0.02 ± 0.00	0.02 ± 0.00	0.03 ± 0.02
F	1.35 ± 0.32	4.89 ± 2.10	10.79 ± 4.04
S	0.02 ± 0.00	0.02 ± 0.00	–
CO ₂	0.42 ± 0.54	0.51 ± 0.39	0.37 ± 0.30
H ₂ O _{общ}	0.82 ± 0.20	1.36 ± 0.60	2.64 ± 0.93
Σ (-O = F ₂)	100.19	100.19	100.38
A/NK	1.49	1.62	3.01
A/CNK	1.34	0.86	0.72

Средние содержания (в скобках – число анализов) и стандартные отклонения компонентов. Мольные отношения: A/NK = Al₂O₃/(Na₂O + K₂O), A/CNK = Al₂O₃/(CaO + Na₂O + K₂O).

Кварц, альбит и санидин являются главными минералами пород. Они, наряду с топазом и циннвальдитом, слагают породообразующую минеральную ассоциацию порфировых онгонитов. Дымчатый кварц встречается в виде крупных кристаллов и мелких зерен. Кристаллы кварца содержат вкрапленники альбита, санидина, топаза, расплавные и флюидные включения. В онгонитах и порфировых породах переходного типа типичны сростания кристаллов альбита и санидина, а также футлярные кристаллы альбита с внешней санидиновой каймой. Из акцессорных минералов во всех породах встречаются вольфрамоиксиолит и колумбит-(Mn). Для порфировых пород переходного типа характерны монацит-(Ce), флюоцерит-(Ce) и ксенотим, а для афировых – прозопит, касситерит, вольфрамит, водные кальциевые алюмофториды (геарксутит, недиагностированная фаза). В порфировой породе переходного типа и в афировой эндоконтактной зоне интерстиции между минералами матрикса заполняет F-Ca фаза, которая образовалась из флюоритового расплава. В отличие от стехиометрического флюорита, F-Ca фаза содержит меньше Ca, F, примеси O, Al, Si и других элементов. Прозопит и водные алюмофториды кальция обнаружены только в афировых породах.

В порфировом онгоните лейсты слюды (циннвальдита) имеют наиболее железистый состав (~ 15 мас.% FeO). В переходных породах лейсты слюды обрастают менее железистой каймой, содержащей ~ 14 мас.% FeO. В слюде из афировых пород меньше FeO (~ 9 мас.%), но больше F (~ 8 мас.%). Только в афировой зоне обнаружены лейсты циннвальдита с железистой Rb-Cs каймой, содержащей (мас.%): ~ 11 FeO, 5.2-9.1 Rb₂O и 3.1-3.4 Cs₂O. В некоторых участках Rb-Cs слюды количество Rb > 33 мол.% (рис. 2). В группе слюд крайне редко встречаются Rb-Cs минералы, из которых только один рубидиевый – ди-триокраэдрический волошинит $RbLiAl_{1.5}\square_{0.5}[Al_{0.5}Si_{3.5}]O_{10}F_2$ и четыре цезиевых – триоктаэдрические соколоваит $CsLi_2[AlSi_4]O_{10}F_2$, гармит $CsLiMg_2Si_4O_{10}F_2$, крейтерит $CsLi_2Fe^{3+}Si_4O_{10}F_2$ и диоктаэдрический нанпингит $CsAl_2[AlSi_3]O_{10}(OH,F)_2$. В отличие от волошинита, Rb-Cs слюда имеет Li-Fe состав – переходный между волошинитом, ди-триокраэдрическим фторлюаньшивейитом $KLiAl_{1.5}\square_{0.5}[Al_{0.5}Si_{3.5}]O_{10}F_2$ и триоктаэдрическим циннвальдитом $KLiFe^{2+}Al[AlSi_3]O_{10}F_2$ при соотношении щелочных катионов $Rb > K > Cs$ и упрощенной идеальной формулой $(Rb,K,Cs)LiAlFe^{2+}_{0.75}\square_{0.25}[Al_{0.5}Si_{3.5}]O_{10}F_2$.

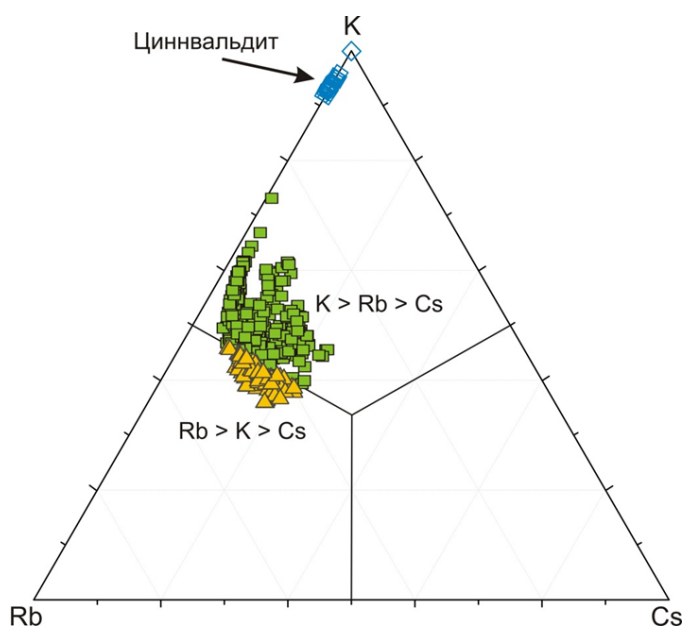


Рисунок 2. Соотношения Rb, K и Cs в циннвальдите и Rb-Cs слюде.

Онгониты и порфировые породы переходного типа характеризуются близкими по форме нормированными к примитивной мантии мультиэлементными распределениями с хорошо выраженными минимумами Co, V, Mo, Ba, La, Eu, Ti, Y и максимумами Ga, Tl, Cs, Rb, U, Ta, Pb, Hf (рис. 3, а, б). По сравнению с порфировыми онгонитами и породами переходного типа, афировые разности обогащены водой, Sr, Ba, Rb, Sn, W, Ta, Be, Zr, Hf, Sb, As, Sc, но содержат меньше Li, Pb, Zn, Y и REE (рис. 3, в).

Фторидно-силикатная жидкостная несмесимость считается многими исследователями наиболее вероятной причиной появления тетрад-эффектов в нормированных к хондриту REE спектрах обогащенных фтором гранитоидных пород [Перетяжко, Савина, 2010; Huang et al., 2015; Lv et al., 2018; Yang et al., 2018; Shuai et al., 2021 и др.]. Максимальное значение тетрад-эффекта М-типа в первой тетраде и относительно низкое нехондритовое отношение Y/Ho < 18, характерное для порфировых онгонитов Ары-Булака (рис. 3, г), объясняются перераспределением REE между несмесимыми силикатными и фторидными расплавами. Фторидные расплавы концентрируют в десятки-сотни раз больше REE, чем силикатные [Граменицкий, Щекина, 2005; Veksler et al., 2005; Щекина и др., 2020; Peretyazhko, Savina, 2020;

Перетяжко и др., 2020]. Это объясняет повышенную сумму REE в порфировых породах переходного типа, содержащих первичную F-Ca фазу (рис. 3, д). Воздействие на переходные и афировые породы магматических флюидов привело к росту в них Y/Но отношения и к снижению концентраций лантаноидов, особенно, третьей тетрады: на нормированных к хондриту REE спектрах появляется тетрад-эффект W-типа между Gd и Er (рис. 3, е). В REE спектрах некоторых образцов наблюдается минимум Ce, который объясняется, по-видимому, окислением Ce^{3+} до Ce^{4+} и преимущественным относительно других REE перераспределением Ce^{4+} из пород во флюидную фазу. Подобный минимум Ce отмечался также в REE спектрах F-Ca фазы из флюоритовых риолитов Монголии [Peretyazhko, Savina, 2020; Перетяжко и др., 2020].

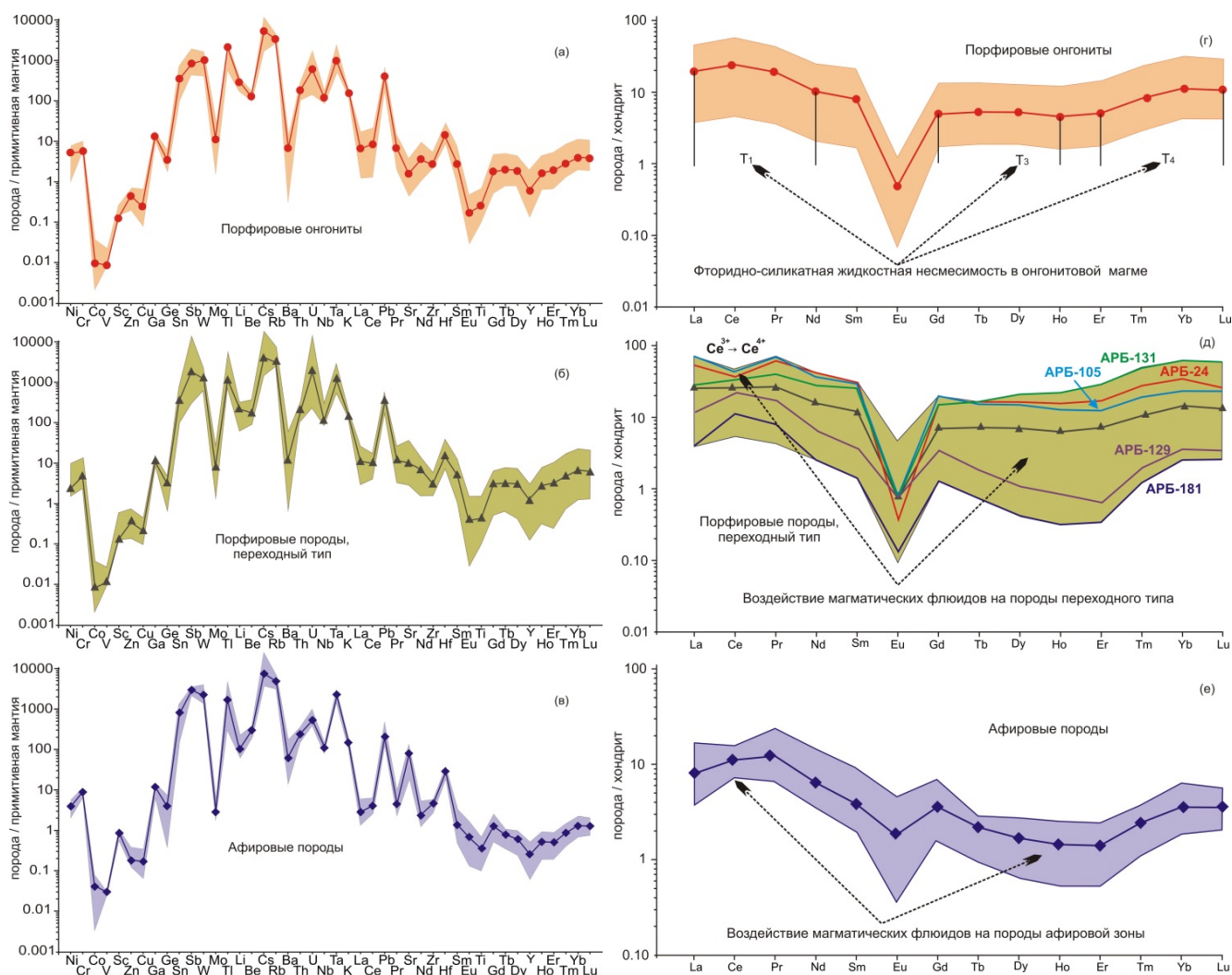


Рисунок 3. Нормированные к примитивной мантии мультиэлементные распределения (а-в) и REE, нормированные к хондриту C1 (г-е), по [McDonough, Sun, 1995] пород массива.

T₁, T₃ и T₄ – тетрады REE как следствие фторидно-силикатной жидкостной несмесимости в онгонитовой магме при формировании порфировых онгонитов (г), взаимодействия магматических флюидов с породами переходного типа (д) и афировой зоны (е).

Глава 5. Включения минералообразующих сред

Размеры, морфология флюидных (ФВ), расплавных включений (РВ) и соотношение дочерних кристаллических фаз в них чрезвычайно разнообразны (табл. 2). В онгонитах и порфировых породах переходного типа зёрна кварца и топаза часто содержат сингенетичные РВ и ФВ 1 типа в одних зонах роста. В некоторых ФВ

диагностирована дочерняя фаза – виллиомит, NaF (рис. 4, в). Такие ФВ гомогенизируются в газовую фазу при 300-465 °С (преобладающий интервал 340-390 °С и максимум около 360 °С). Кристалл NaF в процессе нагрева ФВ до 550-600 °С немного увеличивается в размере, а затем быстро растворяется при 600-670 °С. После снижения температуры виллиомит кристаллизуется в разных частях вакуоли ФВ и при повторном нагреве растворяется в том же температурном интервале. Подобное поведение кристаллической фазы объясняется свойствами водных растворов с обратной растворимостью солевых компонентов при увеличении температуры – т.е. водно-солевых систем второго или *P-Q* типа [Равич, 1974; Валяшко, 1990]. Из термометрических данных предполагается, что во ФВ 1 типа содержится водный раствор с плотностью 0.05-0.32 г/см³, близкий по составу к системе *P-Q* типа H₂O–NaF. При таком составе и плотности парового раствора, захваченного ФВ, оценки флюидного давления по изохорам находятся в диапазоне от 1250 до 300 бар для 750-600 °С – предполагаемого температурного интервала кристаллизации онгонитовой магмы.

Таблица 2. Классификация включений минералообразующих сред

Тип	Расплавные				Флюидные	
	стекловатые	частично раскристаллизованные	полностью раскристаллизованные	силикатно-солевые	существенно-газовые	рассолов
содержание главной фазы	C = 60-95%	K = 50-80% C = 20-50%	K = 95-100%	C = 50-90%	Г = 70-95%	K = 50-70% Ж = 40-50%
соотношение фаз	Cc > Г Cc > (Г+Ка) Cc > (Г+Ки) Cc > (Г+Кх) Cc > (F-Ca +Г) F-Ca >> (Cc+Г) F-Ca >> (Cc+Г+Кх)	Ки > (Cc+Г) Кх > (Cc+Г) Ки > (Cc+Г+Ка) (Кх+Cc+Г) > F-Ca	Ки >> (Cc+Г) Ки >> Г Кх >> Г	Cc > (Г+Ки) Cc > (Г+Кх)	Г >> Ж Г >> (Ж+Ки) Г >> (Ж+Ка) Г >> (Ж+Кх)	Кх (Ки+Ка) >> (Ж+Г) Кх (Ки+Ка) > (Ж+Г)

Ж – жидкая фаза, Г – газовая, Cc – силикатное стекло, F-Ca – фторидно-кальциевые глобулы, К – кристаллическая фаза: а – анизотропная, и – изотропная, х – агрегат фаз.

В трещинных участках зёрен кварца из всех образцов афировых и некоторых порфириновых пород переходного типа часто встречаются сингенетичные первично-вторичные включения – существенно газовые (ФВ 1 тип) и концентрированных водно-солевых растворов (рассолов) плотностью 1.09-1.00 г/см³ (ФВ 2 типа). ФВ рассолов содержат переменное количество кристаллических фаз (50-80 об.%): до трех изотропных и до шести анизотропных (рис. 4, г-е). По данным микрозондового анализа, фазы, предположительно, являются хлоридами К, Na, Cs, фторидами Al, K, Na и кристаллогидратными соединениями типа AlF₃·nH₂O, KF·nH₂O [Перетяжко и др., 2010]. При нагревании ФВ фазы растворялись в следующей последовательности: 90-320 °С – анизотропные; 260-590 °С и редко выше 600 °С – изотропные. Температура гомогенизации ФВ 2 типа имеет бимодальное распределение с максимумами 360-380 и 520-560 °С.

Сингенетичные ФВ 1 и 2 типов образовались в результате проникновения кипящих флюидных фаз разной плотности и контрастного состава по трещинам в зёрна

кварца. При таких условиях температура гомогенизации ФВ 2 типа (рассолов) соответствует температуре захвата (образования) сингенетичных им существенно-газовых ФВ 1 типа. Температура гомогенизации ФВ рассолов находится в интервале плавления силикатных фаз РВ (430-700 °С), что согласуется с магматической природой флюидов, взаимодействующих с породами афировой зоны.

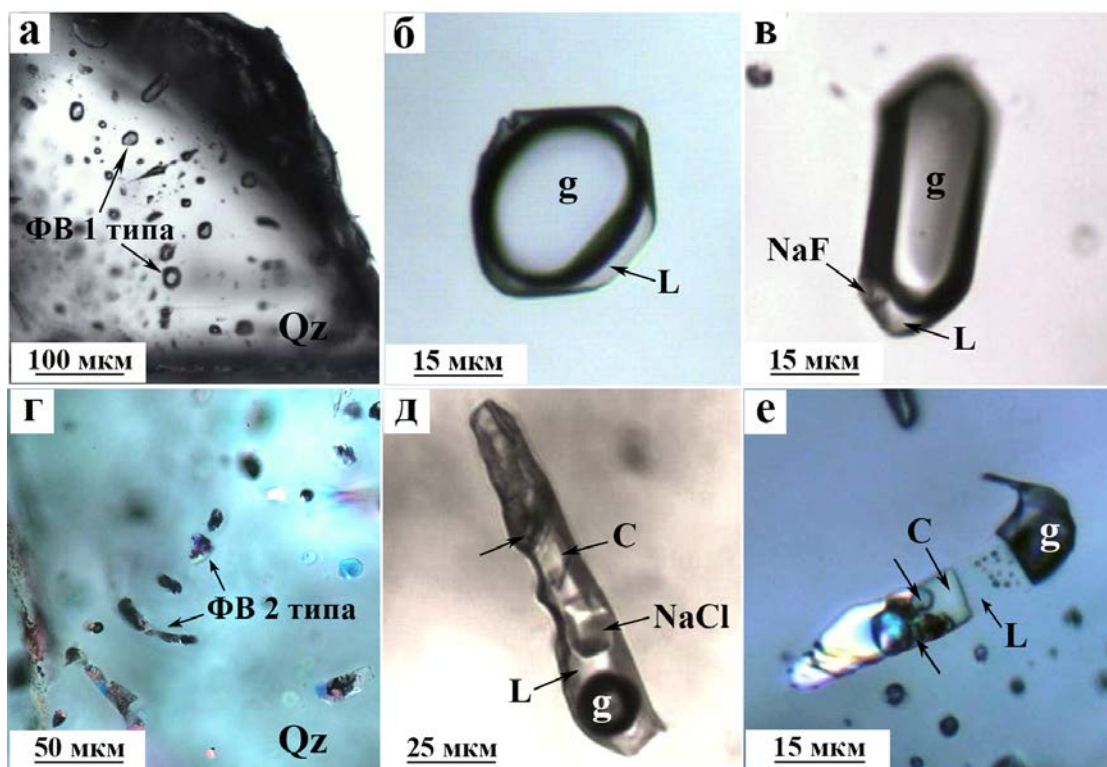


Рисунок. 4. Флюидные включения в кварце: а, б, в – существенно-газовые 1 типа; г-е – 2 типа. L – водный раствор, g – газовый пузырь, С – изотропные фазы, стрелками указаны анизотропные фазы, NaCl – галит, NaF – виллиомит. Изображения в проходящем свете; г, е – поляризаторы скрещены.

Расплавные включения располагаются одиночно либо группами по зонам роста зёрен минералов. Выделено пять типов РВ (рис. 5): (1) однофазные с прозрачным стеклом, либо непрозрачные, заполненные кристаллическим агрегатом силикатных минералов (рис. 5, а); (2) двухфазные со стеклом и одним либо несколькими пузырями (рис. 5, б); (3) многофазные с кристаллическими фазами, стеклом и пузырем (рис. 5, в); (4) многофазные с F-Ca глобулами в силикатном стекле ± пузырем и редкими кристаллическими фазами (рис. 5, г); (5) многофазные со стеклом и глобулами солевых кристаллических фаз ± пузырем (рис. 5, д-е). Преобладают РВ 1-3 типов, остальные встречаются редко.

Находки сингенетичных существенно-газовых ФВ 1 типа и РВ в одних зонах роста зёрен минералов (кварца, топаза, санидина) свидетельствуют о дегазации онгонитового расплава на стадии формирования порфировых онгонитов. Силикатные фазы РВ начинали плавиться в интервале 430-530 °С (появлялись мелкие пузыри в силикатном расплаве), а в течение 1-2 ч при 650-730 °С наблюдалось их полное плавление. Только в некоторых РВ размером до 30 мкм пузыри растворялись в силикатном расплаве около 700-730 °С. Длительные прогревы более крупных РВ при 730 °С на протяжении 5-20 ч не приводили к их полной гомогенизации (оставались мелкие пузыри).

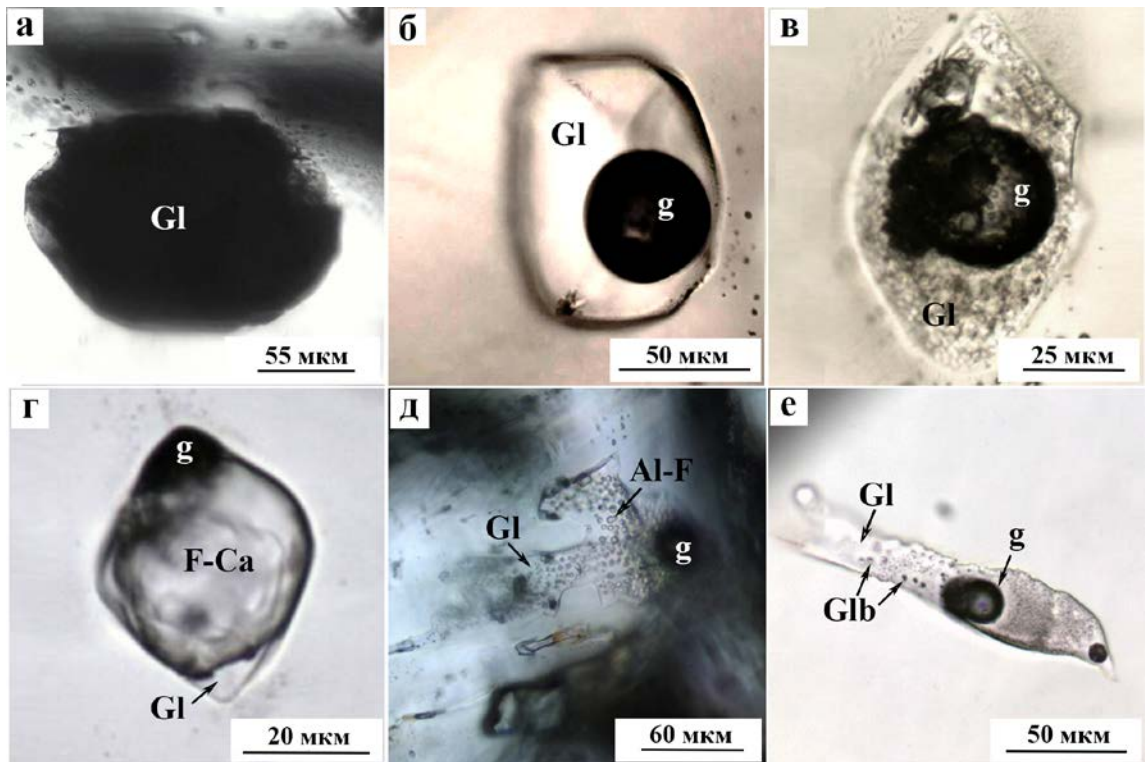


Рисунок 5. Расплавные включения в зёрнах топаза (а, д) и кварца: а – закристаллизованное; б – с прозрачным природно-закалённым стеклом; в – частично закристаллизованное; г – с крупной F-Ca глобулой; с алюмофторидными (д) и солевыми (е) глобулами. Gl – силикатное стекло, g – газовый пузырь, Glb – солевые глобулы. F-Ca – фторидно-кальциевая глобула, Al-F – алюмофторидные глобулы.

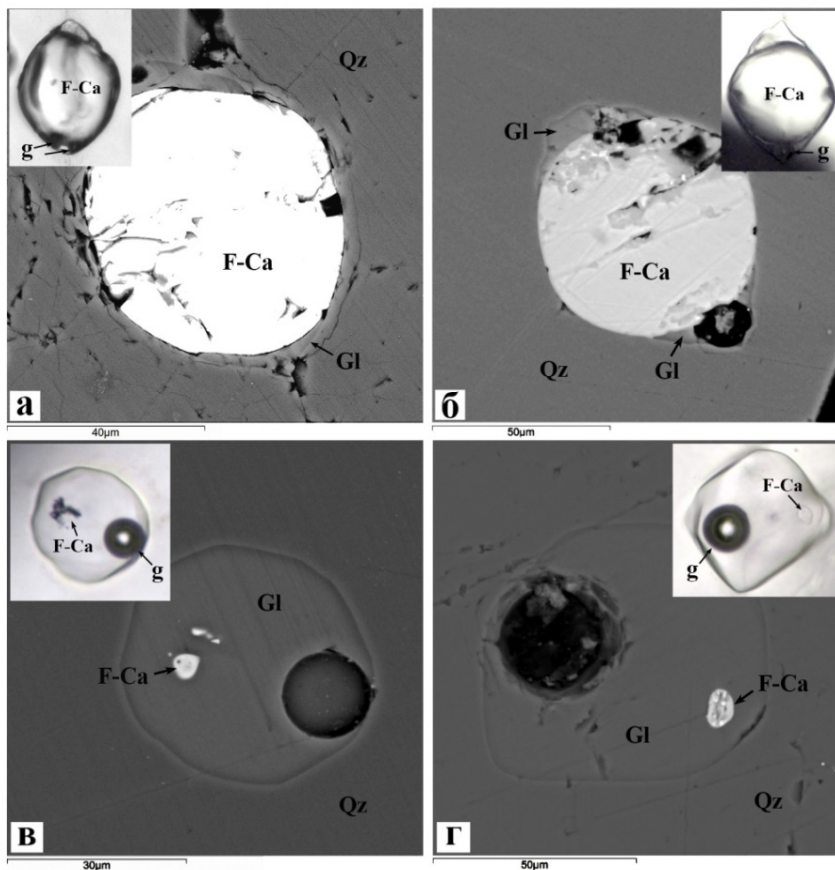


Рисунок. 6. F-Ca глобулы в ПВ: а-б – крупные глобулы в стекле после нагрева ПВ до 770°C (а) и 700°C (б); в-г – округлые F-Ca глобулы после нагрева и выдержки ПВ при 730°C. Qz – кварц, Gl – силикатное стекло, g – газовый пузырь. Изображения в BSE, врезки – в проходящем свете.

Фторидные, силикатные ± солевые кристаллические фазы характерны для РВ 4 и 5 типа (рис. 5, г-е, рис. 6, 7). В стекле (природно-закалённом или образованном после плавления силикатных фаз) РВ 4 типа находились округлые F-Са глобулы разных размеров (рис. 6). С кристаллическими фазами, F-Са глобулами и стеклом происходили следующие изменения в процессе нагрева РВ. При 350-400 °С начиналось плавление глобул около 400-450 °С и появлялись мелкие пузыри в силикатном расплаве. При 700-730 °С стекло и F-Са глобулы полностью плавилась, а в силикатном расплаве наблюдались пузыри и округлые F-Са обособления. F-Са глобулы размером 5-20 мкм были также заметны после плавления силикатных фаз в закристаллизованных РВ при 730 °С и выдержке 4-5 ч.

Более редкой разновидностью являются РВ 5 типа. В прозрачном силикатном стекле таких РВ находились многочисленные глобулы кристаллических фаз размером от < 1 до 15 мкм (рис. 5, д-е, рис. 7), для состава которых характерны большие вариации концентраций Na, Ca, Al, F и Cl. В процессе нагрева таких РВ от 350 до 550 °С начинали плавиться кристаллические фазы в глобулах, а при 560-730 °С формировались округлые капли, вероятно, солевых расплавов (рис. 7, б-в), которые постепенно растворялись в силикатном расплаве при увеличении температуры до 850-900 °С. На стадии охлаждения от 700 до 570 °С в гомогенном силикатно-солевом расплаве появлялись капли солевых расплавов, которые быстро кристаллизовались при 500-430 °С. Силикатный расплав в таком температурном интервале находился в жидком состоянии, а при дальнейшем охлаждении закаливался в стекло (рис. 7, г-д). Очевидно, что в РВ 5 типа в зёрнах минералов захватывалась микроэмульсия силикатного и солевых, в т. ч. фторидных и алюмофторидных расплавов. Из термометрических данных по РВ предполагается, что явления фторидно-силикатно-солевой несмесимости происходили в онгонитовом расплаве до начала его кристаллизации (в надликвидусных условиях, температурном интервале > 730 °С).

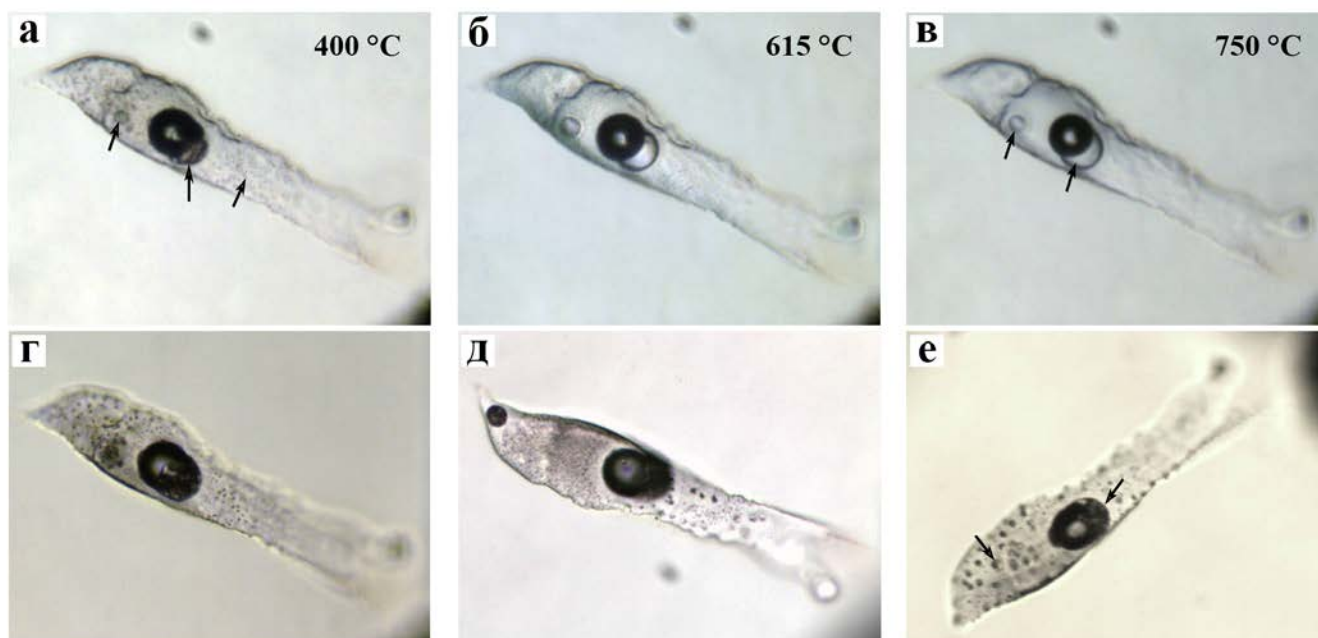


Рисунок 7. Расплавное включение 5 типа размером 30×145 мкм в кварце (проходящий свет): а-в – в процессе нагрева; г-е – при комнатной температуре, после опыта: г – до 750 °С, д – после 5-часовой выдержки при 730 °С, е – через год. Стрелками указаны солевые глобулы.

Глава 6. Состав и свойства онгонитового и фторидных расплавов, процессы образования пород массива

Для состава стёкол силикатных РВ, образованных после плавления кристаллических фаз, либо природно-закалённых, характерны большие вариации концентраций SiO_2 , Al_2O_3 и высокая сумма $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ при $\text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$ (рис. 8). Стёкла плюмазитовые ($A/\text{CNK} > 1$, $A/\text{NK} > 1$), содержат (мас.%): F до 9.7, Cl < 1.9, примеси $\text{CaO} < 0.25$ и $\text{FeO} < 1$. Некоторые природно-закалённые стёкла РВ имеют аномально высокие концентрации Cs_2O до 5.6 мас.% и As_2O_5 до 14.36 мас.%.

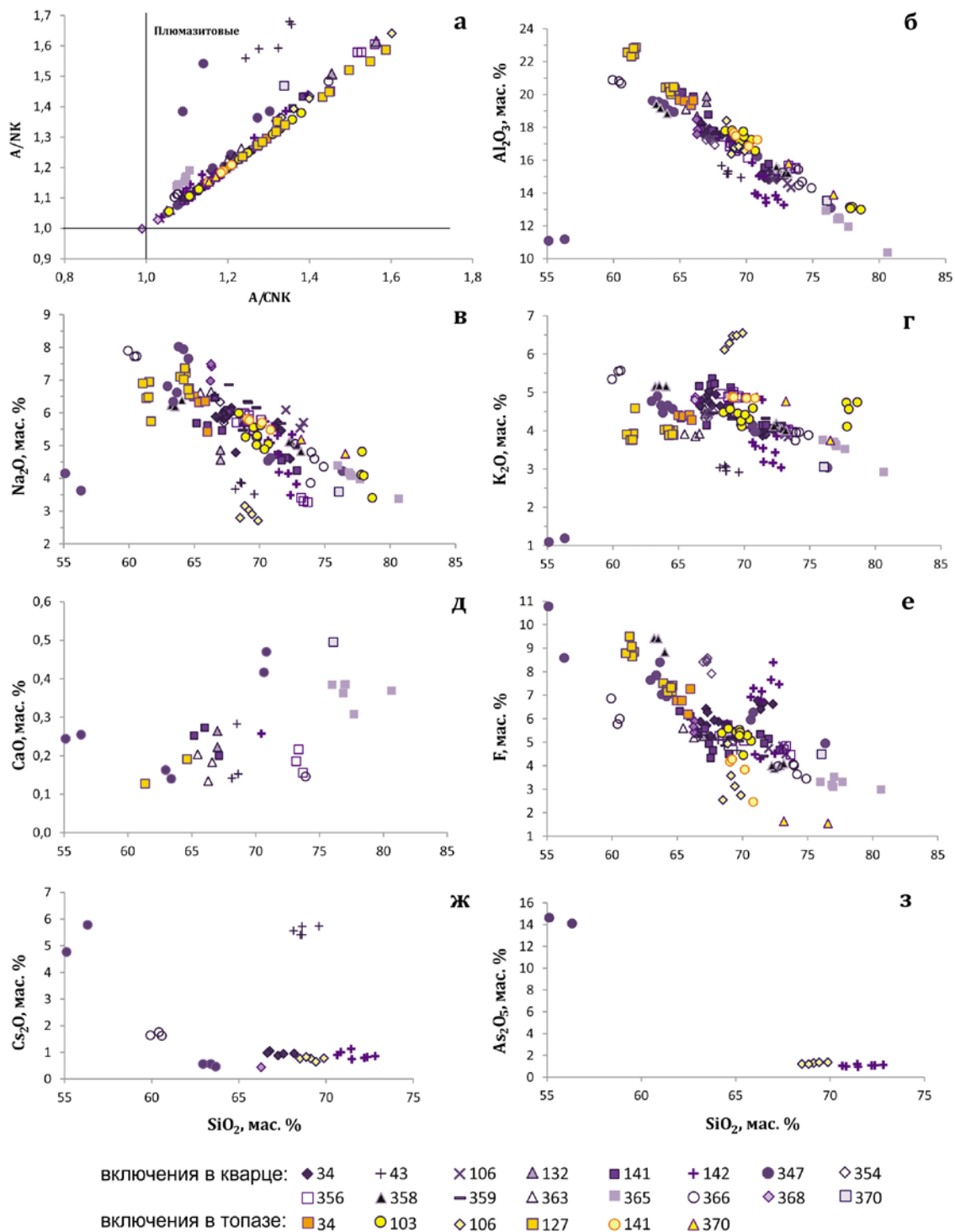


Рисунок 8. Соотношение значений A/CNK и A/NK (а), содержаний Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , CaO , F, Cs_2O и As_2O_5 относительно SiO_2 (б-з) в стёклах расплавных включений из кварца и топаза.

F-Ca фаза в РВ по соотношению Ca и F близка по составу к флюориту и содержит (мас.%): F 44.8-48.5, Ca 34.9-48.8, примеси O 0.13-2.9, Si 0.04-0.3, Al 0.02-0.23, Y < 4.8 и Ce < 2.6 (рис. 9). Максимальное количество O (8 мас.%) обнаружено во F-Ca глобуле из РВ в топазе. Некоторые F-Ca глобулы обогащены легкими REE (до, мас.%): 7.1 Ce, 2.6 La, 1 Pr и 3.2 Nd, содержат примеси Sm, Gd и Dy. При увеличении концентрации примесных элементов во F-Ca фазе снижается количество F с 48 до 44 мас.%. Не наблюдается какой-либо зависимости между содержаниями O и примесных элементов (LREE, Y, Si и др.). По данным LA-ICP-MS для нормированных к хондриту распределений REE стёкол РВ и F-Ca глобул характерны значительные тетрад-эффекты М-типа. В РВ 4 типа с большими F-Ca глобулами (рис. 5 г, рис. 6, а-б), силикатное стекло значительно обеднено REE и Y, а форма его нормированного к хондриту REE распределения близка к таковой для порфириновых онгонитов (рис. 3, г).

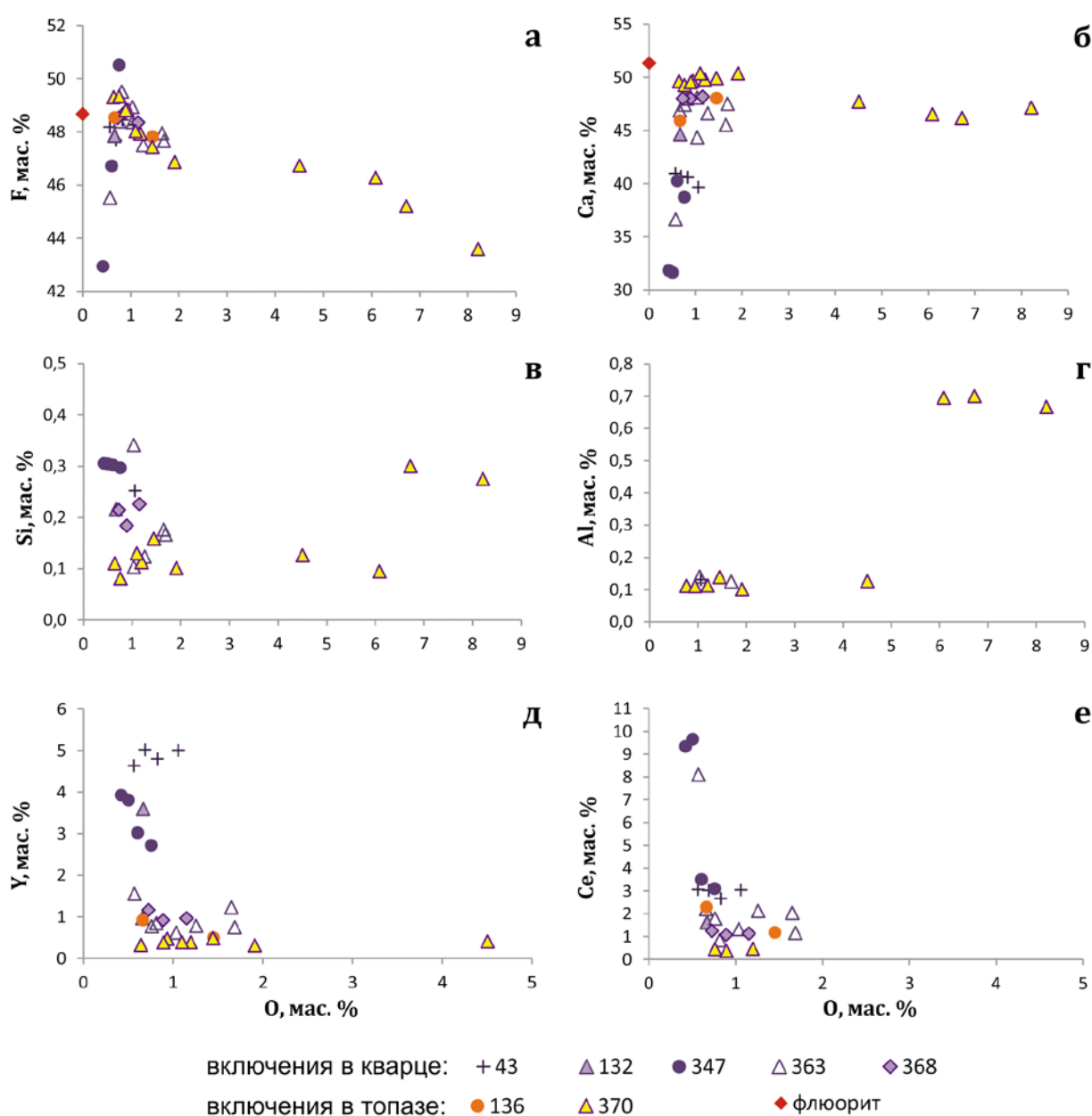


Рисунок 9. Вариации содержаний F, Ca, Si, Al, Y, Ce и O в F-Ca глобулах из расплавных включений 4 и 5 типа. Красный ромб – флюорит стехиометрического состава.

Выполнены расчёты вязкости онгонитового расплава, основанные на данных термометрии крупных РВ размером до 170 мкм, содержащих прозрачное природно-закалённое стекло с несколькими флюидными (газовыми) пузырями. В процессе изотермических выдержек при 700 °С от 3 до 6 часов наблюдалось перемещение пузырей в силикатном расплаве таких РВ. Измерялись расстояния, преодолеваемые всплывающими пузырями разного диаметра. Наблюдения проводили для 3-5 пузырей, свободно перемещающихся в объеме вакуоли нескольких РВ. Значения вязкости онгонитового расплава получили по уравнению Стокса-Навье, в котором используются следующие параметры: диаметр пузыря, скорость перемещения пузыря в расплаве, плотности флюидной фазы в пузырях и в расплаве. По данным термометрии ФВ, средняя плотность флюида в пузырях оценивается около 0.145 г/см³. Плотность силикатного расплава была рассчитана по составам стёкол РВ методом, учитывающим изменение парциальных мольных объемов расплавленных оксидов в зависимости от температуры [Lange, 1994; Перетяжко, Савина, 2010]. Средние оценки плотности расплава при 700 °С: 2.209 г/см³ для РВ в кварце и 2.217 г/см³ для РВ в топазе. Рассчитанные значения вязкости онгонитового расплава при 700 °С находятся в интервале от 1.1 до 3.0×10³ Па·с для РВ в кварце и от 1.5 до 4.2×10³ Па·с для РВ в топазе. Оценки вязкости онгонитового расплава по численной модели [Giordano et al., 2008], в которой используется эмпирическая зависимость состава силикатных расплавов (стёкол РВ) от температуры, дают сопоставимые значения (10³-10⁴ Па·с) при 700 °С.

Приводятся данные по риолитам Нилгинской депрессии (Центральная Монголия), содержащим до 30-36 мас.% СаF₂ [Перетяжко и др., 2018]. Флюоритовые риолиты, также как и породы переходного типа и афировой зоны массива Ары-Булак, формировались в результате кристаллизации несмесимых расплавов – кислого силикатного и F-Са (флюоритового). Предполагается, что повышение концентрации F до 1.5-2 мас.% в локальных областях риолитового расплава привело к появлению F-Са расплава. В результате явлений фторидно-силикатной несмесимости примесные элементы перераспределились между жидкими фазами: REE, Y, Sr и P концентрировались, преимущественно, во флюоритовом, а Zr, Hf, Ta и Nb – в риолитовом расплавах. Процессы преобразования F-Са фазы во флюорит сопровождались изменениями её состава и агрегатного состояния. В матрице риолитов F-Са фаза содержит небольшое количество примесей Y, Sr и O. При взаимодействии флюида, выделяющегося при дегазации риолитового расплава, элементы-примеси удалялись из F-Са фазы, и кристаллизовался флюорит стехиометрического состава. СЭМ ЭДС анализ природно-закалённых и переплавленных силикатных стёкол РВ в кварце и санидине из флюоритовых риолитов показал, что они имеют незначительные вариации SiO₂ (72-75 мас.%) и высокую сумму Na₂O + K₂O (10-11 мас.%). Стёкла плюмазитовые (A/CNK > 1, A/NK > 1) и метаглиноземистые (A/CNK < 1, A/NK > 1), водосодержащие (2-3 мас.% H₂O, судя по дефициту сумм анализов).

По данным изучения состава стёкол РВ установлено, что риолитовый расплав имел низкие концентрации F (0.6-1.3 мас.%) и Cl (0.2 мас.%). В матрице риолитов и во включениях F-Са фаза обогащена SrO (2-3 мас.%), кислородом (2-5 мас.%), содержит примеси Y, La, Ce, Pr, Nd. Силикатные стёкла РВ в кварце имеют близкие к риолитам нормированные к хондриту спектры REE без значимых тетрад-эффектов, а для F-Са фазы характерны спектры REE с тетрад-эффектами W-типа и положительная аномалия Y. Сделано заключение, что при кристаллизации пород массива Ары-Булак в субэффузивных условиях и флюоритовых риолитов Монголии при извержениях

обогащенного фтором риолитового расплава, в магматических системах происходили явления фторидно-силикатной жидкостной несмесимости.

Массив онгонитов Ары-Булак является природным объектом, где впервые обнаружены и детально изучались породы, образованные при участии F-Ca (флюоритового) расплава. Многочисленные аргументы, доказывающие реальность существования такого расплава в гранитоидных и других магматических системах, детально анализировались на примере пород массива и флюоритовых риолитов Монголии [Перетяжко и др., 2018; Peretyazhko, Savina, 2020], а также по экспериментальным данным их плавления при 1250-650 °С, 5.5-1 кбар [Перетяжко и др., 2020].

Результаты минералого-геохимических исследований пород массива, расплавных и флюидных включений в минералах, выполненных в настоящей работе и ранее [Перетяжко и др., 2007; Перетяжко, 2009; Перетяжко, Савина, 2010], данные по Rb-Sr изотопии [Перетяжко и др., 2011] и по тетрад-эффектам в нормированных к хондриту REE спектрах пород (рис. 3) свидетельствуют о сложных процессах флюидно-фторидно-силикатной жидкостной несмесимости, которые происходили на разных стадиях эволюции и кристаллизации онгонитовой магмы. Интенсивным конвекционным течениям расплавов и флюидов в магматической камере способствовала низкая вязкость и высокая подвижность обогащенного F и H₂O онгонитового расплава.

Из онгонитовой магмы формировались порфиновые онгониты, слагающие основной объем массива, а на его юго-западном фланге – афировая эндоконтактовая зона мощностью до 50-100 м (рис. 1). В период кристаллизации порфиновых онгонитов, занимающих более 90 об.% массива, в магме были небольшие области несмесимых расплавов (силикатного и флюоритового), из которых образовались порфиновые породы переходного типа (чаще встречаются на юго-западном фланге массива, рис. 1). Повышенные концентрации REE, Y и U в таких породах связаны с наличием в их составе большого количества F-Ca фазы (продукта закаливания флюоритового расплава) и характерных аксессуарных фаз – монацита-(Ce), флюоцерита-(Ce), ксенотима. В отличие от стехиометрического флюорита, F-Ca фаза содержит меньше Ca, F, примеси кислорода, Sr, Al, Si, REE и Y. Предполагается, что кислород, входивший в состав флюоритового расплава [Перетяжко и др., 2020; Peretyazhko, Savina, 2020], препятствовал кристаллизации из него флюорита до субсолидусных температур (500-600 °С) формирования матрикса афировых и порфиновых пород.

Согласно качественной петрологической модели, представленной ранее в [Перетяжко, Савина, 2010; Перетяжко и др., 2011], афировая эндоконтактовая зона массива образовалась после декомпрессии магматической камеры, что привело к стеклованию (закаливанию) в её апикальной части онгонитового и флюоритового расплавов. В дальнейшем происходило аутометасоматическое преобразование пород под воздействием высокотемпературных магматических флюидов, выделяющихся при дегазации онгонитового расплава в ходе кристаллизации центральной части магматической камеры. При этом афировые породы обеднялись натрием (альбит замещался на F-Ca фазу) по сравнению с онгонитами и порфировыми породами переходного типа. Проникая в афировую зону, NaF-содержащий магматический флюид *P-Q* типа, сосуществующий с онгонитовым расплавом, охлаждался и становился многокомпонентным, а его свойства стали соответствовать водно-солевой системе первого типа, в которой преобладали хлориды. В афировой зоне такой флюид вскипал и разделялся на две несмесимые жидкие фазы – низкоплотный паровой раствор и концентрированный солевой раствор (рассол), обогащенный Cl, F, K, Cs, Na, Mn, Fe, Al.

При взаимодействии кислотного водного магматического флюида с альбитом и F-Ca фазой в переходных и афировых породах кристаллизовался Sr-содержащий прозопит, касситерит, вольфрамит и водные кальциевые алюмофториды, альбит замещался на каолинит, а F-Ca фаза преобразовалась в микрозернистый флюорит стехиометрического состава. С этими процессами связана геохимическая специфика пород афировой зоны – обогащение относительно порфирировых онгонитов водой (до 4 мас.%), Sr, Ba, Rb, Sn, As, Sb, W, Ta, Zr, Hf, Be, Sc и обеднение Li, Pb, Zn, U, Y, REE (рис. 3, б, в).

Тетрад-эффекты W- и M-типов в нормированных к хондриту спектрах REE пород (рис. 3, г-е) являются следствием перераспределения лантаноидов между несмесимыми расплавами (онгонитовым, флюоритовым) и воздействием на породы флюидов разных типов, выделяющихся при дегазации онгонитового расплава в процессе кристаллизации центральной части магматической камеры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование явлений силикатно-фторидной несмесимости во флюидно-магматических системах является важной задачей магматической петрологии. Разделение гомогенных обогащенных фтором силикатных расплавов на несмешивающиеся жидкие фазы контрастного состава, в т. ч. фторидные и другие солевые расплавы, является эффективным процессом магматической дифференциации и концентрирования рудного вещества при формировании редкометалльных месторождений. Поэтому уникальные по минерально-фазовому составу породы массива онгонитов Ары-Булак детально изучаются на протяжении длительного времени.

Аномально обогащенные Ca и F переходные и афировые породы массива, содержащие большое количество в разной степени измененной F-Ca фазы, имеют специфические минералого-геохимические характеристики и могут быть отнесены к необычному типу Li-F гранитоидных пород, образованных в результате совместной кристаллизации онгонитового и флюоритового несмесимых расплавов.

Метод термобарогеохимии хорошо дополняет традиционные петрологические и геохимические исследования, а включения минералообразующих сред наиболее информативны для диагностики физико-химических условий минералообразования. Исследование РВ и ФВ в минералах позволило получить новые данные о *P-T* параметрах, составе флюидов и расплавов, изучить явления несмесимости в онгонитовой магме, а также дополнить полученные ранее данные об условиях образования и эволюции онгонитового расплава при формировании пород массива Ары-Булак.

Из термометрических данных по включениям минералообразующих сред следует, что процессы фторидно-силикатной несмесимости начались до кристаллизации онгонитового расплава в надликвидусных условиях (> 730 °C). При изучении РВ в широком температурном диапазоне наблюдались явления фторидно-силикатно-солевой несмесимости с участием фторидных (преобладает флюоритовый расплав), солевых фаз и онгонитового расплава. Определены составы природно-закалённых и переплавленных силикатных стёкол РВ в зёрнах кварца и топаза, получены оценки вязкости и плотности онгонитового расплава. Изучены РВ гетерогенного захвата онгонитового расплава, F-Ca и солевых расплавов в разном соотношении.

Перераспределение REE, Y и других примесных элементов между расплавами, флюидами, минералами (кристаллами) было вызвано жидкостной несмесимостью в

онгонитовой магме и аутометасоматическими преобразованиями пород массива под воздействием флюидов. Подтверждается взаимосвязь между явлениями силикатно-фторидной несмесимости и тетрад-эффектами в нормированных к хондриту спектрах REE обогащенных фтором гранитоидных пород.

В результате проведенных исследований было показано, что геохимические и минерально-фазовые особенности пород, эволюция составов минералов и F-Sr фазы являются следствием формирования массива Ары-Булак в ходе единого флюидно-магматического процесса, осложненного силикатно-фторидной жидкостной несмесимостью с участием флюоритового, фторидных и солевых расплавов с большими вариациями состава, а также магматических флюидов *P-Q* и первого типов.

Статьи в рецензируемых журналах:

1. Zagorsky V.Ye., Peretyazhko, I.S., **Dmitrieva A.S.** Axinite-(Mn) from miarolitic granitic pegmatites of the Malkhan gem-tourmaline deposit (Transbaikalia, Russia): composition, paragenesis and conditions of formation // *European Journal of Mineralogy*. – 2016. – V. 28. – № 4. – P. 811–824.
2. Перетяжко И.С., Савина Е.А., Карманов Н.С., **Дмитриева А.С.** Несмесимость фторидно-кальциевого и силикатного расплавов в трахириолитовой магме: данные изучения кислых вулканитов Нилгинской депрессии в Центральной Монголии // *Петрология*. – 2018. – Т. 26. – № 4. – С. 400–424.
3. **Дмитриева А.С.**, Перетяжко И.С., Савина Е.А. Реликты фторидно-кальциевого (флюоритового) и солевых расплавов в породах массива Ары-Булак (Восточное Забайкалье) // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2021. – Т. 332. – № 5. – С. 201–214.
4. Перетяжко И.С., Савина Е.А., **Дмитриева А.С.** Породы массива онгонитов Ары-Булак: взаимосвязи между геохимическими особенностями, минерально-фазовыми ассоциациями и процессами образования // *Петрология*. – 2024. – Т. 32. – № 3 (в печати).

Материалы докладов на конференциях:

1. **Дмитриева А.С.**, Перетяжко И.С., Савина Е.А. Фторидные фазы в расплавных включениях из онгонитов массива Ары-Булак (Восточное Забайкалье) // *Материалы XVII Всероссийской конференции по термобарогеохимии, посвященной 80-летию со дня рождения д-ра геол.-минерал. наук Феликса Григорьевича Рейфа (1936–2008)*. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН. – 2016. – С. 114–116.
2. **Дмитриева А.С.**, Перетяжко И.С., Савина Е.А. Реликты фторидных и обогащенных редкими элементами силикатных фаз в расплавных включениях из минералов онгонитов массива Ары-Булак (Восточное Забайкалье) // *Современные направления развития геохимии: Материалы Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 60-летию Института геохимии СО РАН и 100-летию со дня рождения академика Л. В. Таусона*. – Иркутск: Изд-во «Оттиск». – 2017. – С. 85–86.
3. 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*. Москва. – 2018. – С. 100–102.

4. Савина Е.А., Перетяжко И.С., **Дмитриева А.С.** Фторидно-кальциевый расплав в трахириолитовой магме и процессы его преобразования во флюорит // Материалы XVIII Всероссийской конференции по термобарогеохимии. Москва. – 2018. – С. 116–118.
5. Алферьева Я.О., Новикова А.С., **Дмитриева А.С.** Экспериментальное изучение фазовых отношений при кристаллизации онгонитового расплава массива Ары-Булак // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЭСЭМПГ-2018). Москва, ГЕОХИ РАН. – 2018. – С. 93–96.
6. **Дмитриева А.С.**, Перетяжко И.С., Савина Е.А. Состав онгонитового расплава при формировании пород массива Ары-Булак (Восточное Забайкалье) по данным изучения включений в кварце и топазе // Пороодо-, минерало- и рудообразование: достижения и перспективы исследований. Труды к 90-летию ИГЕМ РАН [Электронный ресурс]. – М.: ИГЕМ РАН. – 2020. – С. 718–722.
7. **Дмитриева А.С.**, Перетяжко И.С., Савина Е.А. Вязкость онгонитового расплава по данным изучения расплавных включений // Петрология и геодинамика геологических процессов: Материалы XIII Всероссийского петрографического совещания (с участием зарубежных ученых). 06-13 сентября 2021 г. Иркутск: Изд-во Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2021. В 3-х томах. – Т. 1. – С. 182–185.
8. **Дмитриева А.С.**, Перетяжко И.С., Савина Е.А. Акцессорная минерализация пород массива онгонитов Ары-Булак // Современные направления развития геохимии: материалы Всероссийской конференции (с участием зарубежных ученых), посвящённой 65-летию Института геохимии им. А.П. Виноградова и 105-летию со дня рождения академика Л.В. Таусона, 21-25 ноября 2022 г. Иркутск: Изд-во Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2022. В 2-х томах. – Т. 1. – С. 162–165.