

УДК 552.111

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОНГОНИТОВ МАССИВА АРЫ-БУЛАК (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

© 2022 г. Я. О. Алферьева^а, *, В. Ю. Чевычелов^б, А. С. Новикова^а

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Москва, Россия

^бИнститут экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия

*e-mail: YanaAlf@ya.ru

Поступила в редакцию 19.08.2020 г.

После доработки 28.06.2021 г.

Принята к публикации 28.10.2021 г.

Экспериментально изучены фазовые равновесия в трех образцах пород массива Ары-Булак при $T = 800\text{--}700^\circ\text{C}$, $P = 1$ кбар, содержания воды 10 мас. % и летучести кислорода, соответствующей буферам Ni-NiO и Mt-Нем. Ликвидусными фазами расплавов, полученных при плавлении богатых кальцием онгонитов, являются флюорит, топаз, кварц, плагиоклаз (андезин, битовнит). В экспериментальных образцах не обнаружено жидкостной несмесимости силикатного и F-Ca солевого расплавов, описанной в онгонитах массива. Температура полного плавления богатых кальцием образцов составляет $\geq 800^\circ\text{C}$, что не характерно для глубоко дифференцированных гранитных систем. На основании полученного фактического материала сделан вывод, что эксперименты по плавлению/кристаллизации пород массива Ары-Булак не отражают в достаточной мере процесса, происшедшего при формировании массива. Возможно, что в природной системе важную роль играли необратимые явления такие как: взаимодействие с вмещающими породами, резкая значительная смена флюидного режима или P - T параметров и др. Описанные в образцах, богатых Ca и F, реликты несмесимых силикатного и солевого F-Ca расплавов также могут быть следствием одного из этих процессов.

Ключевые слова: флюоритсодержащие онгониты, несмесимость силикатного и солевого F-Ca расплавов

DOI: 10.31857/S0869590322020017

ВВЕДЕНИЕ

Онгониты являются субвулканическим аналогом Li-F топазсодержащих гранитов, представляющих собой потенциально рудоносные породы. Изучение онгонитов позволит получить уникальную информацию об условиях магматического этапа образования этих интрузивных пород (Коваленко, Коваленко, 1976; Бескин и др., 1994; Зарайский и др., 2009). Редкометальные Li-F граниты формировались из остаточного подкисленного гранитного расплава при кристаллизации минералов одновременно из расплава и флюида в условиях повышенной активности фтора (Коваленко, Коваленко, 1976). На постмагматической стадии становления интрузивных массивов глубоко дифференцированных гранитов возможна их существенная переработка метасоматическими растворами с переносом и последующим переотложением компонентов и образованием новых минеральных фаз. Масштабы этой переработки до сих пор до конца не ясны. В субвулканических телах

меньшее развитие получают низкотемпературные метасоматические процессы, и породы в большей степени сохраняют свой первично магматический облик. Поэтому определение условий формирования онгонитов является очень важной задачей для комплексного изучения параметров образования литий-фтористых гранитов.

Экспериментально во фторидно-силикатных расплавах определены широкие области несмесимости, при этом один из расплавов обычно представлен фторидами и алюмофторидами щелочных или щелочноземельных металлов. Добавки этих компонентов в силикатные расплавы снижают степень гомогенности расплавов вследствие образования сиботаксических группировок, обогащенных фтором и катионами-модификаторами (Кожарко, Кригман, 1981). Для многих фторидно-силикатных систем характерно микронеоднородное (ликвационное) строение расплавов в надликвидусной области. В публикациях (Анфилогов и др., 1990, 2005) микроликвация рассматривается

как образование термодинамически устойчивых критических расплавных эмульсий. В качестве причины возникновения силикатно-солевой жидкостной несмесимости они называют несовместимость ионной структуры типичных солей и ионно-ковалентной структуры SiO_2 . На основании экспериментальных данных показано (Граменицкий и др., 2005; Алферьева и др., 2020а), что формирование фторидных расплавов на магматической стадии становления интрузивов может влиять на распределение рудных компонентов и в конечном счете быть одним из решающих факторов при образовании месторождений.

Исследование онгонитов массива Ары-Булак показывает, что некоторые разновидности пород массива отличаются от классических онгонитов высокими содержаниями F, Ca и присутствием флюорита. Согласно (Коваленко, Коваленко, 1976), в составе позднего стекла из порфирировых онгонитов этого массива установлена обратная корреляционная связь между содержаниями F, Ca, с одной стороны, и Si, Al и иногда щелочными элементами – с другой. Сделано предположение, что при раскристаллизации стекла образуется богатая кальцием и фтором фаза (типа флюорита) и фаза, богатая Al с низким содержанием Si. При экспериментальном исследовании плавления и кристаллизации гранитов в присутствии раствора HF было выявлено, что в случае насыщения гранитного расплава фтором, кроме силикатного расплава, образуется расплав кремнефторидов Al, резко обогащенный Ca по сравнению с силикатным. В работе (Коваленко, Коваленко, 1976) подчеркивалось, что такие неоднородности состава стекла характерны для онгонитов массива Ары-Булака.

При изучении расплавных и флюидных включений, а также текстурно-структурных особенностей пород И.С. Перетяжко с соавторами (2007) установили существование фторидно-кальциевого расплава при кристаллизации онгонитов массива Ары-Булак. Этот расплав сосуществовал с остаточным алюмосиликатным расплавом при температуре ниже $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода кварца (595–585°C). Секущие прожилки в афировых породах, заполненные “флюоритовой” фазой с микровключениями прозопита $\text{CaAl}_2(\text{F,OH})_8$ и водных алюмофторидов кальция, также указывают на наличие обогащенных алюминием и флюидом фторидно-кальциевых расплавов. Было высказано предположение, что высокие концентрации кислорода, растворенного во F-Ca расплаве, препятствовали кристаллизации из него флюорита на протяжении всего магматического этапа образования пород. В работах (Перетяжко, Савина, 2010а, 2010б) сделан вывод, что в онгонитовой магне массива совместно с кристаллическими фазами и силикатным расплавом сосуществовали водно-солевые флюиды

разных типов, а также различные несмесимые между собой фторидные расплавы, близкие по соотношению компонентов к флюориту, селлаиту, криолиту, хиолиту и более сложного алюмофторидного состава. Авторы полагают, что часть остаточных силикатных расплавов имела повышенную щелочность ($A/CNK < 1$) и очень высокие концентрации фтора (7–15 мас. %), и при температуре ниже 700–720°C, по всей видимости, происходила их ликвидация с образованием несмесимых силикатных расплавов ($A/CNK = 1$) и капельной фазы криолитоподобных и других фторидных расплавов. Таким образом, онгонитовая магма в температурном интервале 700–600°C, по-видимому, содержала обособления разных фторидных расплавов, а не округлые кристаллы фторидов (криолита, флюорита, селлаита, хиолита). Предполагается, что формирование краевой зоны богатых F и Ca афировых и порфирировых пород произошло в результате локальной декомпрессии магматической камеры. Декомпрессия вызвала закачивание на фронте кристаллизации несмесимых алюмосиликатного и фторидного (преимущественно F-Ca) расплавов и образование афировой породы. Афировые породы подверглись аутометасоматическому преобразованию под воздействием магматического NaF-содержащего флюида P-Q типа, который выделялся при дегазации остаточного онгонитового расплава в центральной части массива. В работе (Перетяжко и др., 2011) обсуждались возможные причины повышенных концентраций Ca и Sr в онгонитовой магне Ары-Булака. Авторы отвергают возможность частичной ассимиляции магмой известняков усть-борзинской свиты на основании выявленных высококальциевых разновидностей обогащенных кальцием онгонитов, отсутствия следов ксенолитов карбонатных пород, относительно низкого содержания Sr в известняках, а также низкого содержания CO_2 в первичных флюидных включениях. На наш взгляд, этот вопрос не решен окончательно и требует дальнейшего изучения. И.С. Перетяжко с соавторами связывают образование фторидных расплавов только с механизмом фторидно-силикатной жидкостной несмесимости, а также отмечают, что в целом обогащенность Ca и Sr разновидностей онгонитов массива Ары-Булак может быть кажущейся, вследствие их незначительного объема.

Иная точка зрения на происхождение обогащенной кальцием, калием и фтором эндоконтактной фации массива Ары-Булак приводится в работе (Антипин и др., 2009), согласно которой необычный для типичных онгонитов химический состав этих пород, в частности высокие содержания Ca и Sr, может быть связан с возможной ассимиляцией магмой известняков, залегающих на глубине и входящих в состав усть-борзинской свиты, вмещающей Ары-Булакский массив. Образование большей части пород Ары-Булакского

массива определялось процессами магматической дифференциации коровой гранитной магмы. Геохимическая эволюция редкометального онгонитового магматизма массива Ары-Булак является достаточно сложной и связана с возможным участием процессов ассимиляции единой магмой вмещающих известняков на раннем этапе формирования интрузии и дальнейшей дифференциацией расплава в приповерхностной камере.

В недавних работах (Перетяжко и др., 2018; Peretyazhko, Savina, 2020) находки реликтов F-Ca расплава описаны не только в онгонитах, но и в риолитах, гранитных пегматитах (Vasyukova, Williams-Jones, 2014) и карбонатитах (Potter et al., 2017). Так, явления фторидно-силикатной несмесимости существовали на магматическом этапе образования риолитов Нилгинской депрессии в Центральной Монголии (Перетяжко и др., 2018а). Предполагается, что ликвация F-Ca расплава началась в локальных областях магматической камеры, когда содержание F в риолитовом расплаве достигло 1.5–2 мас. %. Для F-Ca расплава были характерны повышенные концентрации кислорода, P3Э, Y, Sr, P, Sc и, вероятно, водного флюида. Флюорит в этом расплаве не кристаллизовался. F-Ca расплав находился в текучем состоянии до излияния магмы на поверхность. Воздействие на обогащенные Ca и F породы флюида, выделяющегося в процессе дегазации и кристаллизации риолитового расплава, привело к частичному удалению примесных элементов из закаленной F-Ca фазы при ее преобразовании во флюорит. Остаются неясными причины существования F-Ca расплава без кристаллизации флюорита в риолитовой магме в широком диапазоне температур до ее стеклования. Возможно, этому способствовали высокая летучесть кислорода, присутствие водного флюида и повышенные температуры. В то же время И.С. Перетяжко с соавторами в некоторых случаях допускают возможность формирования флюорита и сопутствующей ему рудной минерализации из F-Ca расплава на флюидно-магматической стадии.

Экспериментально при атмосферном давлении подтверждено наличие жидкостной несмесимости в CaF₂-гранитной системе (Yang, van Hinsberg, 2019), при 1200°C разрыв смесимости обнаружен при содержании F более 4.4 мас. %, а с уменьшением температуры до 900°C его содержание снижается до 0.75 мас. %. На приведенной фазовой диаграмме показано возможное существование оксисиликатного, фторосиликатного расплава и флюорита в области температур от 1100–1200 до 600–700°C, ниже этой температуры устойчивы только оксисиликатный расплав и флюорит. Быстрое охлаждение препятствует зарождению флюорита, а образующийся метастабильный фторосиликатный расплав содержит повышенные концентрации Ca и F и может сохраняться до 500°C.

Экспериментально в широком интервале *P-T* параметров (5.5–1 кбар, 1250–750°C) при плавлении обогащенных флюоритом риолитов Нилгинской депрессии в Центральной Монголии был получен F-Ca расплав (Перетяжко и др., 2018б; Сук и др., 2018; Перетяжко и др., 2020). Фторидно-силикатная жидкостная несмесимость наблюдалась при содержании в системе F > 2.5–5 мас. % и CaO > 5.3 мас. %. С понижением температуры и давления от 1250 до 900°C и от 5.5 до 1 кбар область несмесимости расширяется; составы сосуществующих фаз становятся более контрастными, и начинается кристаллизация флюорита. При T = 750°C и P = 1 кбар в присутствии 10 мас. % раствора H₂O₂, возможно, имеет место область сосуществования силикатного, фторидно-кальциевого расплава и флюорита. При понижении температуры до 650°C, по-видимому, образуется кристаллический флюорит. При извержении риолитовой магмы Нилгинской депрессии предполагается метастабильное переохлажденное состояние кислородсодержащего F-Ca расплава в окислительных условиях при летучести кислорода выше буфера Ni-NiO (Peretyazhko, Savina, 2020).

Проведенные нами экспериментальные исследования были направлены на изучение фазовых отношений и обнаружение несмесимости силикатного и F-Ca солевого расплава при плавлении онгонитов массива Ары-Булак в условиях субликвидуса.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ И ПЕТРОГРАФИЯ ПОРОД МАССИВА АРЫ-БУЛАК

Массив Ары-Булак расположен в Борзинском районе Восточного Забайкалья. Он представляет собой зональный лакколит. Вмещающими являются породы усть-борзинской свиты (известняки, метавулканы, сланцы и песчаники) J₃–K₁ возраста. Возраст массива Ары-Булак по данным (Костицын и др., 1995) составляет 142.1 ± 0.7 млн лет, а по данным (Перетяжко и др., 2011) с учетом обогащенных Ca и F пород массива – 141.6 ± 0.5 млн лет.

На современном эрозионном срезе массив имеет форму овала 900 × 500 м (рис. 1). Центральная часть массива сложена белыми порфиоровыми онгонитами, которые по данным (Коваленко, Коваленко, 1976; Коваленко и др., 1999; Антипин и др., 2009) к флангам сменяются порфиоровыми флюорит-топазовыми онгонитами с повышенными содержаниями CaO (5.4 мас. %) и F (5.2 мас. %). В работе (Перетяжко, Савина, 2010б) сообщается, что массив имеет “пятнистое строение”. Порфиоровые “разности с очень высокими концентрациями CaO и F ... образуют обособления размером до нескольких квадратных метров в порфиоровых онгонитах” и по внешнему облику неотличимы

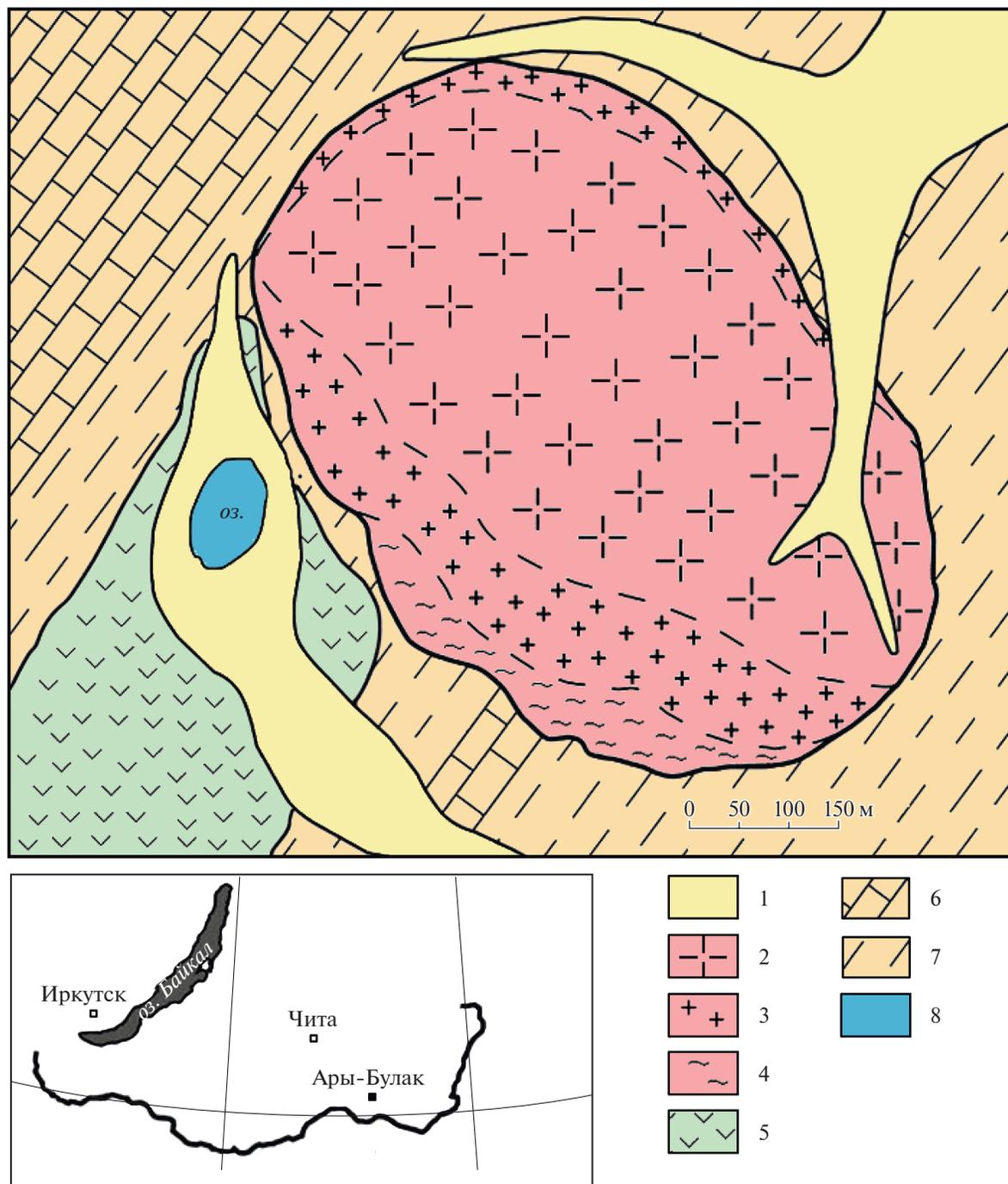


Рис. 1. Схема геологического строения массива Ары-Булак по (Антипин и др., 2009).

1 – четвертичные отложения; породы Ары-Булакского массива: 2 – крупнопорфировые онгониты центральной фации, 3 – онгониты краевой фации, 4 – закаленные мелкозернистые и стекловатые, иногда флюидальные породы эндоконтактной фации, 5 – субщелочные базальты, андезибазальты, 6 – известняки слабометаморфизованные, 7 – сланцы, кристаллические сланцы, 8 – периодически пересыхающее оз. Онгонит. На врезке показано положение массива Ары-Булак на территории Забайкалья.

от обычных порфировых онгонитов. Также сказано, что такие обособления встречаются вблизи юго-западного фланга массива и реже в его центральной части и на северо-восточном фланге.

Эндоконтактная зона юго-западной части сложена афировыми породами, содержания кальция и фтора в которых местами достигают 22 и 19 мас. % соответственно (Перетяжко, Савина, 2010б).

Подробное петрографическое описание пород массива и данные химического состава содержатся в работах (Коваленко и др., 1971; Коваленко, Коваленко, 1976; Антипин и др., 2009; Перетяжко и др., 2007; Перетяжко, Савина, 2010а, 2010б). Здесь приводятся только их краткая петрографическая характеристика. Онгониты центральной части массива имеют порфиловую структуру. Порфиловые вкрапленники слагают 45–50% породы и представлены кварцем (10%), альбитом (15%), санидином (15%), топазом (5%) и слюдой циннвальдитового ряда (1%). Микрoзернистая основная масса сложена теми же минералами. В флюоритсодержащих порфиловых онгонитах заметно уменьшается содержание порфиловых вкрапленников (20–30%). В основной массе отмечается появление субмикронных сростаний “флюоритовой” и “калишпатовой” фаз (Перетяжко и др., 2007). Для пород эндоконтактовой зоны юго-западного фланга в целом свойственна афирировая структура с редкими (до 1–2%) вкрапленниками кварца и щелочного полевого шпата в стекловатой криптокристаллической основной массе, в которой одним из породообразующих минералов является прозопит (от 6 до 26 мас. %). В породах эндоконтактовой фации были встречены (Перетяжко и др., 2007) участки, состоящие из “F-Са стекла”, которое в дальнейшем авторы работы называют F-Са фазой. Следы F-Са фазы, замещенной диккитом или каолинитом, с отдельными кристаллами флюорита были обнаружены в основной массе богатых Са и F порфиловых пород. По химическому составу F-Са фазу от флюорита отличают небольшие (до первых процентов) примеси Si, Al, Na, K, O. Включения такой же по составу фазы в одних зонах роста с расплавленными включениями обнаружены в кварце. Образование обогащенных F-Са фазой пород связывается с явлением несмешиваемости силикатного и F-Са расплавов в онгонитовой магме при формировании пород массива (Перетяжко, Савина, 2010а, 2010б).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных веществ использовались образцы трех разновидностей пород массива Ары-Булак, представляющие собой порфиловые онгониты (обр. АРБ-28), порфиловые флюоритсодержащие онгониты (обр. АРБ-24), афириновые породы эндоконтактовой фации (обр. АРБ-19). Все образцы для экспериментального изучения были предоставлены И.С. Перетяжко в виде порошков и небольших фрагментов пород. Детальное описание образцов см. в (Перетяжко и др., 2007). Содержание главных компонентов в образцах пород приведено в табл. 1. Образцы пород были дополнительно перетерты в яшмовых ступках. Полученные порошки использовались при проведении двух серий экспериментов.

1. Первая серия экспериментов проводилась при 800 и 700°C и давлении 1 кбар. Содержание воды составляло 10 мас. % от массы сухой навески. Порошки (шихта) породы загружались в платиновые ампулы, к ним добавлялась вода и ампулы герметично заваривались. Опыты проводились на гидротермальной установке высокого давления с внешним нагревом и холодным затвором на кафедре петрологии Геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Точность поддержания температуры составляла $\pm 10^\circ\text{C}$, давления – ± 100 бар. Продолжительность экспериментов при 800°C – 3 сут, при 700°C – 7 сут. Согласно методическим работам, описанным в монографии (Граменицкий и др., 2005), такой продолжительности достаточно для достижения равновесия во фторсодержащей гранитной системе при изученных *P-T* параметрах. Примерная скорость закалки – $60^\circ\text{C}/\text{мин}$. Фугитивность кислорода задавалась материалом экзотермического реактора и соответствовала буферу Ni-NiO.

2. Во второй серии опытов моделировались условия повышенной фугитивности кислорода, соответствующие буферу Mt-Нem при 750°C и 1 кбар. Температура и продолжительность опытов в этом случае ограничивались скоростью проницаемости сквозь платиновые стенки ампулы водорода, образующегося в процессе реакции между компонентами буферной пары и водой. Буфер поддерживает постоянную при данных *P-T* условиях фугитивность кислорода в системе, по реакции $4\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 6\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\uparrow$, до тех пор, пока существуют обе буферные фазы.

Опыты проводились в Институте экспериментальной минералогии (ИЭМ РАН, Черноголовка) на установке “Сосуд высокого газового давления с внутренним нагревом СВГД-7”. В качестве исходных веществ использовали порошки образцов АРБ-19 и АРБ-24, которые загружали в две небольшие (диаметр 4 мм, толщина стенок 0.2 мм) платиновые ампулы, далее в каждую из них добавляли 10 мас. % воды и ампулы заваривали. Малые ампулы вместе с буферной смесью и водой загружали в среднюю ампулу (5, 0.2 мм). Буферную смесь составляли из магнетита и гематита в соотношении 1 : 9. Средняя ампула также была заварена и для увеличения времени работы буфера помещена во внешнюю ампулу (7, 0.2 мм), которую также заполняли буферной смесью и водой. Продолжительность экспериментов вдвое суток. Скорость закалки составляла $70\text{--}100^\circ\text{C}/\text{мин}$. Каждый этап подготовки до и после проведения эксперимента сопровождался высокоточным взвешиванием ампул до 10^{-5} г.

После окончания опытов был осуществлен рентгенофазовый анализ состава буферной смеси. Во внешней ампуле она на 100% состояла из магнетита. В средней ампуле содержание магнетита

составляло 80%, гематита – 20%. Вода присутствовала во всех ампулах.

Определение химического состава образцов выполнялось в лаборатории локальных методов исследования вещества на кафедре петрологии Геологического факультета МГУ с использованием энергодисперсионного спектрометра (ЭДС) на базе сканирующего (растрового) электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV (спектрометр INCA Energy 350). Дисперсия, характеризующая порог обнаружения, для F составляла 0.05 мас. %, для Na, K, Ca, Al, Si – 0.02 мас. %. Точность определения: ± 10 отн. % при содержании до 1 мас. %; ± 5 отн. % при содержании от 1 до 5 мас. %; ± 2 отн. % при содержании от 5 до 10 мас. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Химические составы стекол после экспериментов по данным СЭМ ЭДС представлены в табл. 1. Исходные составы онгонитов, использованных в опытах, приведены по данным (Перетяжко и др., 2007). На рис. 2 представлены фотографии продуктов экспериментов и их фазовый состав.

1. Условия эксперимента: буфер Ni-NiO, $T = 800^\circ\text{C}$, $P = 1$ кбар, длительность трое суток. Продукты плавления порфирировых онгонитов центральной фации массива (опыт 28-800) при заданных параметрах эксперимента состоят из алюмосиликатного расплава, при закалке которого формируется стекло с небольшим количеством (1–2%) закалочных кристаллов. В образ-

цах встречаются единичные зерна рудных минералов, близкие к существенно Nb разновидности колумбита.

Образец опыта 24-800 состоит из алюмосиликатного стекла (85%), флюорита (10%) и топаза (5%). Флюорит представлен изометричными, часто округлыми кристаллами, размер которых достигает 10 мкм. Топаз образует зерна неправильной формы, имеющие удлинённые короткостолбчатые или изометричные очертания. Размер их варьирует от 2 до 10 мкм.

В образце опыта 19-800 сосуществуют расплав (55%), флюорит (15%), топаз (15%), кварц (15%). Отмечается существенное уменьшение количества алюмосиликатного расплава. Флюорит также встречается в виде изометричных ограниченных или округлых зерен размером до 10 мкм. Топаз представлен мелкими (до 5 мкм) удлинёнными короткостолбчатыми кристаллами. Кварц не имеет характерных кристаллографических очертаний. Он представлен округлыми зёрнами неправильной формы размером до 50 мкм.

2. Условия эксперимента: буфер Ni-NiO, $T = 700^\circ\text{C}$, $P = 1$ кбар, длительность семь суток. При понижении температуры до 700°C продукты плавления порфирировых онгонитов центральной фации массива (опыт 28-700) существенно не изменяются. Как и при более высокой температуре, они состоят из алюмосиликатного стекла и закалочных фаз. По сравнению с опытом 28-800 количество закалочных фаз немного увеличивается, до 5–7%.

Таблица 1. Химические составы исходных образцов пород массива Ары-Булак и стекол, полученных в результате экспериментов

Номер образца	Номер опыта	$T, ^\circ\text{C}$	Буфер	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	F	Сумма
АРБ-19	Исходный состав*			51.99	17.81	0.53	3.23	14.46	12.25	95.37
	19-800	800	Ni-NiO	67.51	14.26	0.77	5.10	1.99	3.70	91.77
	19-750	750	Mt-Hem	67.72	13.77	0.22	4.08	1.44	3.02	88.98
	19-700	700	Ni-NiO	68.04	14.79	0.26	4.42	2.59	2.85	91.75
АРБ-24	Исходный состав*			62.60	14.20	3.15	4.04	9.26	6.80	97.28
	24-800	800	Ni-NiO	66.97	15.16	3.21	4.29	1.74	2.31	92.70
	24-750	750	Mt-Hem	68.27	14.77	1.81	4.13	1.13	2.25	91.40
	24-700	700	Ni-NiO	70.00	13.91	1.59	4.31	1.56	1.52	92.25
АРБ-28	Исходный состав*			72.79	15.69	3.79	4.62	0.19	1.22	97.80
	28-800	800	Ni-NiO	71.36	14.14	3.46	4.66	0.17	0.74	94.23
	28-700	700	Ni-NiO	71.18	14.49	2.76	4.60	0.22	0.96	93.82

Примечание. Приведены содержания только главных компонентов. Более детальный химический состав образцов этих пород содержится в работах (Перетяжко и др., 2007; Перетяжко и др., 2010а, 2010б).

* Исходный состав шихты экспериментальных образцов соответствует валовому составу соответствующих пород по (Перетяжко и др., 2007), суммы даны с поправкой на фтор.

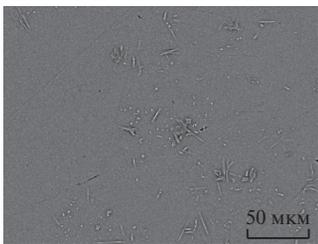
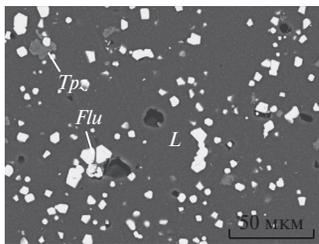
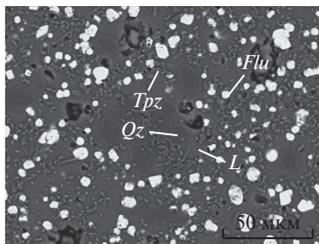
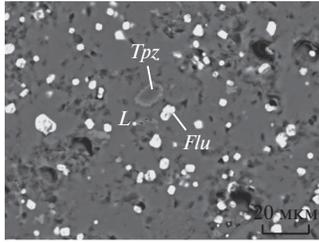
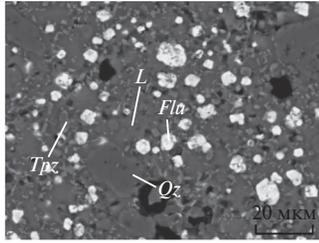
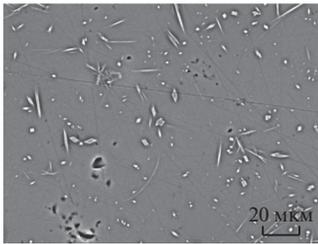
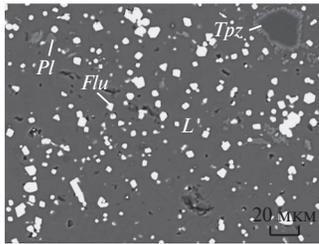
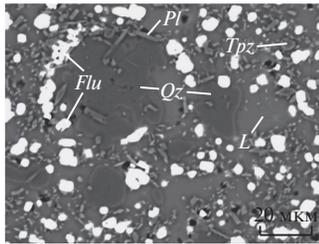
Условия опыта	АРБ-28	АРБ-24	АРБ-19
800°C, Ni-NiO	 L (98)	 L (85) Flu (10) Trpz (5)	 L (55) Flu (15) Trpz (15) Qz (15)
750°C, Mt-Hem	—	 L (85) Flu (10) Trpz (5)	 L (55) Flu (15) Trpz (15) Qz (15)
700°C, Ni-NiO	 L (95)	 L (85) Flu (10) Trpz (7) Pl (3)	 L (55) Flu (15) Trpz (15) Qz (15) Pl (5)

Рис. 2. Фазовые отношения в продуктах экспериментов.

L – алюмосиликатное стекло, Flu – флюорит, Trpz – топаз, Pl – плагиоклаз, Qz – кварц; прочерк – эксперимент не проводился. В скобках указано примерное количество фазы в об. %.

В образце опыта 24-700 наряду с силикатным расплавом, флюоритом и топазом появляется плагиоклаз. Образец содержит примерно 80% стекла, 10% флюорита, 7% топаза, 3% плагиоклаза. Размер зерен флюорита увеличивается примерно до 15 мкм. Присутствуют как округлые, так и остроконечные разновидности. Плагиоклаз представлен удлиненными субидiomорфными или скелетными кристаллами размером до 20 мкм андезинового состава. Зерна топаза (до 15 мкм) часто имеют хорошо выраженную зональность. Отношение атомного количества фтора к кислороду в центре зерен равно примерно 1 : 2, к краю количество фтора увеличивается.

В образце опыта 19-700 наряду с кварцем, топазом и флюоритом появляется плагиоклаз. Он представлен удлиненными идиоморфными кристаллами размером до 10 мкм, состав которых соответствует битовниту. Флюорит встречается в виде изометричных зерен размером до 20 мкм. Топаз образует мелкие (до 5 мкм) зерна неправильной формы, в которых иногда проявлена зональность. Соотношение F/O в топазе примерно составляет 1/2. Кварц представлен крупными (до 70 мкм) обособлениями неправильной округлой

формы. Порфиоровые включения кварца часто содержат включения стекла, плагиоклаза и топаза.

3. Условия эксперимента: буфер Mt-Hem, $T = 750^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ кбар}$, длительность двое суток. При увеличении фугитивности кислорода в изученных образцах не происходит существенного изменения фазовых ассоциаций. Фазовый состав продуктов плавления образцов пород АРБ-24 и АРБ-19 (опыты 24-750 и 19-750 соответственно) при данных параметрах такой же, как при плавлении этих образцов при 800°C и фугитивности кислорода, соответствующей буферу Ni-NiO. Форма, размер кристаллов и процентное соотношение фаз также остаются постоянными.

Поскольку округлые кристаллы флюорита воспринимаются некоторыми исследователями как продукты закалки фторидно-кальциевого расплава, остановимся подробнее на морфологических особенностях этой фазы. Флюорит в экспериментальных образцах представлен как ограниченными кристаллами с хорошо выраженными гранями и вершинами, так и округлыми зернами без характерных кристаллических очертаний. Необходимо отметить, что во всех изученных экспериментальных образцах в форме зерен флюорита проявлены

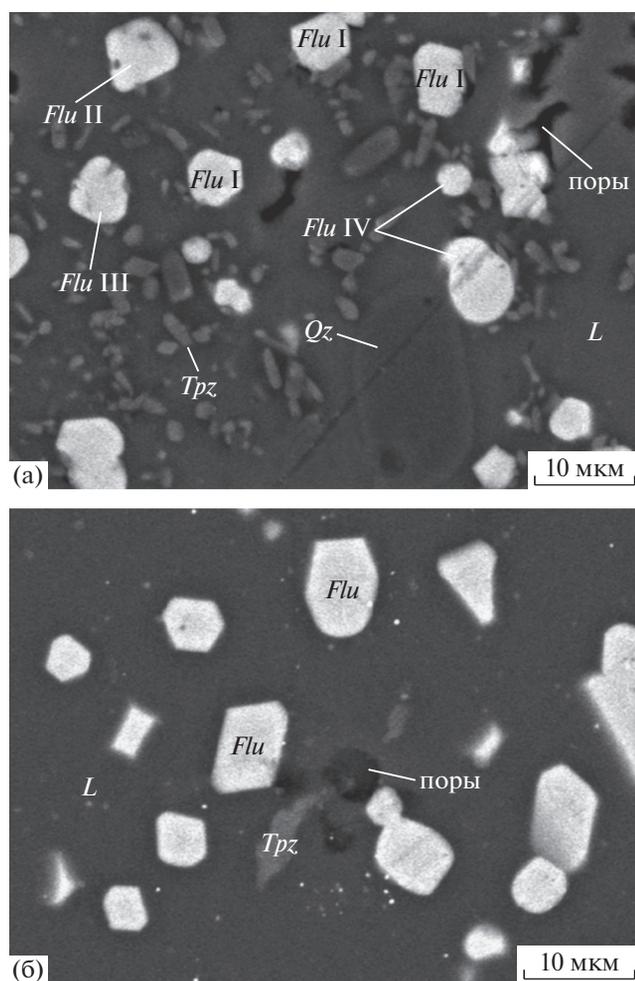


Рис. 3. Разные проявления формы флюорита на поверхности образцов.

(а) – зерна, демонстрирующие постепенное изменение формы от хорошо огранных кристаллов к округлым разновидностям в ряду *Flu I–Flu II–Flu III–Flu IV* (оп. 19-750), (б) – зерна, в которых присутствуют как округлые, так и хорошо сформированные вершины (оп. 24-800).

все разновидности, характеризующие постепенный переход от огранных до округлых разновидностей. На рисунке 3а представлено фото участка образца, в котором содержатся: зерна флюорита с хорошо выраженными вершинами и гранями (*Flu I*); зерна, в которых выражены грани, а вершины скруглены (*Flu II*); округлые зерна, в которых прослеживаются только следы граней (*Flu III*), и округлые зерна без граней (*Flu IV*). В образцах иногда встречаются зерна, в которых только часть граней и вершин хорошо сформирована, остальные имеют округлые очертания (рис. 3б).

Количественное соотношение хорошо огранных и округлых разновидностей флюорита зависит от исходного состава системы. На основе природного обр. АРБ-24 получены экспериментальные

образцы, в которых отмечается преобладание хорошо огранных форм флюорита (примерно 80% от общего количества флюорита), а зерна с округлыми очертаниями проявлены реже. В экспериментальных образцах на основе обр. АРБ-19 во флюорите хорошо сформированные вершины встречаются примерно у 5% зерен, следы граней проявлены примерно в 80% случаев, остальные 15% зерен флюорита округлые и не имеют следов граней. Изменение температуры опытов и летучести кислорода не приводит к изменению морфологических особенностей зерен и количественного соотношения хорошо огранных и округлых разновидностей.

Зерна флюорита не имеют характерных признаков неравновесной кристаллизации из переохлажденного расплава в процессе закалки образцов. В образцах нет скелетных вершинных или реберных форм роста кристаллов флюорита. Граница зерен и вмещающего силикатного стекла во всех изученных образцах резкая, четкая. Как по границе, так и внутри фаз отсутствует пористость, которая могла бы свидетельствовать о потере летучих компонентов в процессе закалки образцов. Также вблизи границ зерен флюорита не обнаружено контракционных трещин, которые могли бы указывать на значительное уменьшение объема этой фазы в процессе закалки.

По данным измерений состава зерен (10–15 замеров в каждом образце) полученный флюорит имеет соотношение Са и F, близкие к стехиометричным. В исследованных зернах в пределах одного образца не обнаружено существенной разницы в содержании примесей в огранных и округлых разновидностях кристаллов. Как округлые, так и хорошо огранные разновидности флюорита в пределах одного образца имеют статистически одинаковое содержание кислорода и других примесных элементов.

Обнаружено значимое увеличение содержания примеси кислорода во флюорите в условиях буфера Мт-Нем (табл. 2). По сравнению с условиями, соответствующими буферу Ni-NiO, количество кислорода возрастает примерно на 1 мас. %. Увеличение количества примесей в зернах никак не влияет на описанные выше их морфологические особенности. Рост содержания кислорода одинаково проявлен как в округлых, так и в огранных разновидностях.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные экспериментальные образцы воспроизводят равновесные фазовые ассоциации в системе при заданных параметрах. Они не участвуют обменом веществом между расплавом и вмещающими породами, а также другие необратимые процессы, возможные в природных системах. Из-

Таблица 2. Химический состав флюорита (мас. %)

Номер опыта	Буфер	Si	Al	K	Mg	Ca	Sr	F	O	Сумма	Формула*
19-800	Ni-NiO	0.14 ± ± 0.03	0.09 ± ± 0.07	0.11 ± ± 0.02	0.08 ± ± 0.01	49.09 ± ± 0.37	0.14 ± ± 0.09	47.7 ± ± 1.0	1.05 ± ± 0.37	98.4	Ca _{0.98} F ₂ O _{0.05}
19-750	Mt-Hem	0.31 ± ± 0.04	0.26 ± ± 0.14	0.19 ± ± 0.02	0.09 ± ± 0.03	48.7 ± ± 0.4	—	49.9 ± ± 2.7	2.5 ± ± 0.7	99.8	Si _{0.01} Al _{0.01} Ca _{0.93} F ₂ O _{0.11}
19-700	Ni-NiO	0.38 ± ± 0.28	0.33 ± ± 0.31	0.16 ± ± 0.04	0.06 ± ± 0.02	48.8 ± ± 0.8	0.23 ± ± 0.08	48.9 ± ± 1.5	1.5 ± ± 0.9	99.3	Si _{0.01} Al _{0.01} Ca _{0.95} F ₂ O _{0.07}
24-800	Ni-NiO	0.18 ± ± 0.06	0.06 ± ± 0.03	0.14 ± ± 0.04	0.04 ± ± 0.02	49.0 ± ± 0.4	—	47.4 ± ± 1.2	1.21 ± ± 0.28	98.1	Si _{0.01} Ca _{0.98} F ₂ O _{0.06}
24-750	Mt-Hem	0.6 ± ± 0.5	0.17 ± ± 0.12	0.24 ± ± 0.06	0.04 ± ± 0.02	48.7 ± ± 0.6	—	48.1 ± ± 0.7	2.3 ± ± 0.6	99.3	Si _{0.02} Al _{0.01} Ca _{0.96} F ₂ O _{0.10}
24-700	Ni-NiO	0.21 ± ± 0.06	0.12 ± ± 0.02	0.18 ± ± 0.03	0.02 ± ± 0.01	49.13 ± ± 0.27	0.04 ± ± 0.03	49.5 ± ± 0.5	1.13 ± ± 0.18	100.1	Si _{0.01} Ca _{0.94} F ₂ O _{0.05}

* В пересчете на два атома фтора.

менение состава стекла в полученных экспериментальных образцах с понижением температуры опытов отражает изменение состава остаточного расплава в каждой разновидности пород в процессе ее кристаллизации. Если все разновидности пород массива Ары-Булак являются продуктами кристаллизационной дифференциации единого магматического расплава, то изменение их валового состава от наиболее высокотемпературных разностей к наиболее низкотемпературным по содержанию нелетучих компонентов должно совпадать с направлением изменения состава стекол в экспериментах.

Согласно (Когарко, Кригман, 1981; Анфилов и др., 1990, 2005; Граменицкий и др., 2005), образование солевого расплава в равновесии с алюмосиликатным также является неотъемлемой частью процесса кристаллизационной дифференциации вещества. В ходе кристаллизации породообразующих минералов в остаточном силикатном расплаве растет концентрация компонентов, несовместимых с их кристаллической структурой. Вплоть до достижения пределов растворимости соответствующих фаз в расплаве накапливаются вода, фтор, многие редкие металлы и пр. Как только пределы растворимости будут превышены, от расплава начнут отделяться соответственно водный флюид, фторидные фазы и различные акцессорные минералы. Фторидный солевой расплав образуется как стабильная равновесная с силикатным расплавом фаза. Поэтому появление солевого расплава, как и образование низкоплотного водного флюида, нельзя рассматривать в отрыве от процесса кристаллизационной дифференциации магматического расплава. Если порода содержит продукты кристаллизации солевого расплава, то плавление этой породы при правильно подобран-

ном режиме летучих компонентов неизбежно приведет к повторному появлению этого солевого расплава в равновесии с силикатным.

Фазовые отношения, полученные в экспериментальных образцах из пород массива Ары-Булак, находятся в соответствии с результатами изучения модельной гаплогранитной высокофтористой системы, полученными нами ранее (Граменицкий, Шекина, 1993; Граменицкий и др., 2005; Алферьева и др., 2011, 2018а, 2018б; Шекина и др., 2013). В кальцийсодержащей высокофтористой гранитной системе в ходе равновесной кристаллизации при 700–800°C и 1 кбар ликвидусными высокофтористыми фазами являются флюорит и топаз. Солевой F-Ca расплав при этих параметрах и фугитивности кислорода, соответствующей буферам Ni-NiO и Mt-Hem, не образуется.

Ранее было показано, что округлая форма богатых фтором фаз не является диагностическим признаком наличия силикатно-фторидной жидкостной несмесимости в глубоко дифференцированных гранитных системах. В экспериментальных образцах были описаны округлые кристаллы криолита, криолитонита, виллиомита, флюорита и др. В работах (Граменицкий и др., 2005; Veksler, 2004) подведены итоги длительной дискуссии и суммированы критерии, позволяющие отличать округлые кристаллы от каплеобразных продуктов закалки несмесимых расплавов. В проведенной нами серии экспериментов при 700–800°C и давлении воды 1 кбар флюорит был кристаллической фазой. Обнаруженные фазовые ассоциации не имеют отношения к жидкостной силикатно-солевой несмесимости. В пользу этого утверждения свидетельствуют следующие факты.

1) Наличие всех переходных вариантов формы зерен флюорита от округлой до хорошо ограненной при сохранении постоянства состава и количества примесей говорит о том, что все представленные в эксперименте зерна флюорита являются одной и той же фазой. При заданных параметрах эксперимента как округлые, так и ограненные зерна имели одинаковый состав и одинаковое агрегатное состояние.

Разнообразие формы флюорита в исследуемых образцах может быть следствием разного уровня сечений трехмерных кристаллов с округленными вершинами и хорошо сформированными ребрами и гранями.

2) Отсутствие скелетных форм роста и скопленных скелетных кристаллов флюорита.

В случае, если представленный в экспериментальных образцах флюорит при заданных параметрах эксперимента был жидкостью, его кристаллизация происходила бы в процессе закалки образцов из переохлажденного расплава. При раскристаллизации переохлажденного расплава образуется большое количество центров кристаллизации и слабо проявлен линейный рост кристаллов. Капли фторидного расплава при комнатных условиях будут представлены округлыми поликристаллическими глобулами, которые сложены агрегатом субмикронных фаз (см. например, глобулы алюмофторидного расплава в (Алферьева и др., 2011)).

Выделения флюорита в подавляющем большинстве случаев имеют следы граней, что однозначно свидетельствует о том, что это монокристаллы, не имеющие признаков неравновесной кристаллизации из переохлажденного расплава.

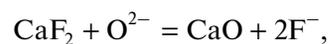
3) Сохранение стехиометричного соотношения Са и F во всех экспериментах вне зависимости от состава сосуществующего силикатного расплава.

Поскольку расплав – это фаза непостоянного состава, любое изменение состава силикатного расплава должно приводить к соответствующему изменению равновесного с ним солевого расплава. Такое совместное изменение состава равновесных расплавов было продемонстрировано на примере силикатного и алюмофторидного расплавов (Алферьева и др., 2011). В экспериментах, рассматриваемых в этой статье, состав фторидной фазы сохраняется близким к стехиометрии флюорита вне зависимости от состава равновесного силикатного расплава.

Кроме вышеизложенного, необходимо отметить, что в полученной фторидно-кальциевой фазе нет морфологических признаков слияния капель. Эта фаза не формирует отдельные слои в верхней части ампул. Поэтому нет никаких оснований считать полученные фазовые отношения проявлением силикатно-солевой жидкостной неспесимости.

Данные табл. 2 свидетельствуют о том, что высокотемпературный флюорит, образующийся на магматической стадии, может содержать значительное количество примесей. Поскольку эти составы получены в том числе и для хорошо ограненных кристаллов, можно с уверенностью сказать, что обнаруженное количество примесей во флюорите не является признаком существования F-Ca расплава.

К увеличению содержания кислорода во флюорите может приводить небольшое смещение вправо равновесия:



которое может происходить в результате роста фугитивности кислорода в системе. Поэтому нельзя исключать возможности частичного замещения фтора на кислород в структуре флюорита. В этом случае полученное достаточно большое количество кислорода во флюорите должно сказываться на параметрах его элементарной ячейки. К такому же выводу пришли авторы работ (Peretyazhko, Savina, 2020; Перетяжко и др., 2020).

Согласно литературным данным (Holtz et al., 2001), температура ликвидуса насыщенного водой гранитного расплава при давлении до 1 кбар не превышает 800°C, а при добавлении в расплав фтора она значительно снижается (Коваленко, 1979; Manning, 1981; Holtz et al., 1993). Оценка температуры кристаллизации онгонитов из различных массивов Забайкальского региона дает диапазон 600–700°C (Сырицо и др., 2012). Как отмечалось в работе (Перетяжко, Савина, 2010б), многочисленные ксенолиты кварц-сланцев в афировых породах массива Ары-Булак не имеют признаков даже частичного плавления, поэтому нет никакого основания считать, что онгонитовый расплав при внедрении имел очень высокую температуру. На основании данных по температурам полного плавления расплавных включений, оценочная температура ликвидуса онгонитового расплава Ары-Булак находится в интервале 600–750°C (Антипин и др., 2009; Перетяжко, Савина, 2010б). По разным источникам возможный диапазон изменения давления флюида составляет от 400–800 бар (Перетяжко, 2009) и до 1000 бар (Наумов и др., 1990).

По результатам проведенных серий экспериментов установлено, что две разновидности пород, представленные образцами АРБ-19 и АРБ-24, имеют нехарактерную для богатых фтором пород высокую температуру полного плавления: >800°C. Из изученных образцов низкой температурой плавления обладает только порфиновый онгонит (обр. АРБ-28). При 700°C в нем еще не начинается кристаллизация породообразующих минералов. Содержание Са в этой разновидности пород наиболее близко к таковому в классических онгонитах.

Экспериментально полученные продукты плавления афировых пород эндоконтактной фации (обр. АРБ-19) и флюоритсодержащих порфировых онгонитов (обр. АРБ-24) имеют разный набор ликвидусных минералов. Помимо флюорита, топаза и плагиоклаза в опытах 19-800, 19-750 и 19-700 стабильной фазой является кварц. Исходный состав породы приконтактной фации (см. табл. 1, обр. АРБ-19) на 10 мас. % беднее кремнеземом, чем состав порфирового F-Ca онгонита, обр. АРБ-24. Появление кварца на ликвидусе расплава, обр. АРБ-19, скорее всего, обусловлено его более фтористым составом. Повышенное содержание фтора приводит к расширению поля стабильности кварца (Коваленко, Коваленко, 1976; Коваленко, 1979; Manning, 1981) и уменьшению содержания кремнезема в равновесных расплавах.

Сопоставление данных изучения природных и экспериментально полученных образцов выявляет ряд несоответствий. По данным (Перетяжко и др., 2007; Перетяжко, Савина, 2010б), в порфировых онгонитах (обр. АРБ-24) вкрапленники (до 20 об. %, 1–5 мм) представлены санидином, альбитом, кварцем, единичными кристаллами топаза и биотитциннвальдита; в афировых породах вкрапленники кварца и санидина редки, но в обр. АРБ-19 обнаружены крупные (до 1 мм) обособления прозопита $\text{CaAl}_2\text{F}_4(\text{OH})_4$. Кроме этого установлено, что в обоих типах пород интерстиции между минералами основной массы заполнены субмикронными сростаниями “флюоритовой (F-Ca)” (до 12–13 мас. %), “калишпатовой” и в афировых породах “прозопитовой” (до 26 мас. %) фаз. В экспериментально полученном образце опыта 24-800 преобладающей ликвидусной фазой является флюорит, в подчиненном количестве содержится топаз, при понижении температуры до 700°C (опыт 24-700) появляется плагиоклаз. В продуктах плавления, обр. АРБ-19, примерно в равных количествах содержатся вкрапленники флюорита, топаза и кварца, при 700°C появляется плагиоклаз. Экспериментально полученный плагиоклаз в образце опыта 24-700 соответствует андезину, а в образце опыта 19-700 – битовниту, т.е. имеет существенно более основной состав, чем альбит природных образцов.

В природных образцах участки породы существенно F-Ca состава, интерпретированные как продукты кристаллизации солевого F-Ca расплава (Перетяжко, Савина, 2010а, 2010б), постоянно содержат значительные примеси кислорода, алюминия и кремния, например, обр. АРБ-24 – 10.2 мас. % О и 2.7 мас. % Al (Перетяжко и др., 2007). Флюорит в полученных нами экспериментальных образцах также содержит кислород, однако в существенно меньших количествах. Изменение фугитивности кислорода в пределах значений, соответствующих буферам Ni-NiO и Mt-Hem, приводит только к небольшому увеличению содержания примеси

кислорода во флюорите и не способствует появлению F-Ca расплава.

Тренды изменения состава остаточного силикатного расплава с понижением температуры в опытах 19-800, 19-700, 24-800 и 24-700 отличаются от привычных трендов, характерных для кислых фторсодержащих пород. Как правило, за счет низкого содержания фтора в породообразующих минералах состав остаточного гранитного расплава по мере развития процесса кристаллизационной дифференциации изменяется в сторону увеличения концентрации этого элемента. В представленной нами серии экспериментов с понижением температуры в продуктах плавления пород эндоконтактной фации и порфирового флюоритсодержащего онгонита в расплаве уменьшается содержание фтора и увеличивается количество кремния (рис. 4, табл. 1). В процессе кристаллизации расплава фтор расходуется на формирование флюорита и топаза. Подобное закономерное уменьшение содержания F и Na в стекле расплавных включений в кварце и топазе онгонитов массива Ары-Булак, обусловленное отделением криолитионита $\text{Na}_3\text{Li}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ из состава остаточного расплава, приводится в публикации (Agangi et al., 2014, см. Fig. 4).

Определенные составы стекла образцов опытов 28-800 и 28-700 практически не зависят от температуры и близки к валовому составу породы (рис. 4 и 5).

Валовый состав породы при переходе от эндоконтактной зоны (обр. АРБ-19) к флюоритсодержащим порфировым онгонитам (обр. АРБ-24) изменяется (рис. 5) в сторону увеличения значения отношения Si/Al при относительно небольшом изменении суммы щелочных и щелочноземельных металлов. Полученные экспериментальным путем тренды кристаллизации образцов, напротив, показывают значительное уменьшение суммы (Na + K + Ca) в составе остаточных расплавов (рис. 5а). От пород эндоконтакта к флюоритсодержащим онгонитам значительно увеличивается значение отношения Na/K. В остаточных расплавах при 800°C это отношение примерно равно значениям в валовых составах, а при 700°C расплав приобретает более калиевую специфику (рис. 5б). В соответствии с экспериментально полученными направлениями изменения состава остаточного расплава, очевидно, что образцы АРБ-19 и АРБ-24 не являются последовательными дифференциатами единого магматического расплава.

Согласно (Перетяжко и др., 2007; Перетяжко, Савина, 2010а, 2010б), образование краевой зоны богатых Ca и F порфировых и афировых пород происходило в результате относительно низкотемпературной кристаллизации несмесимых расплавов алюмосиликатного и фторидно-кальциевого составов и их последующих метасоматических преобразований при взаимодействии с NaF-содержащими

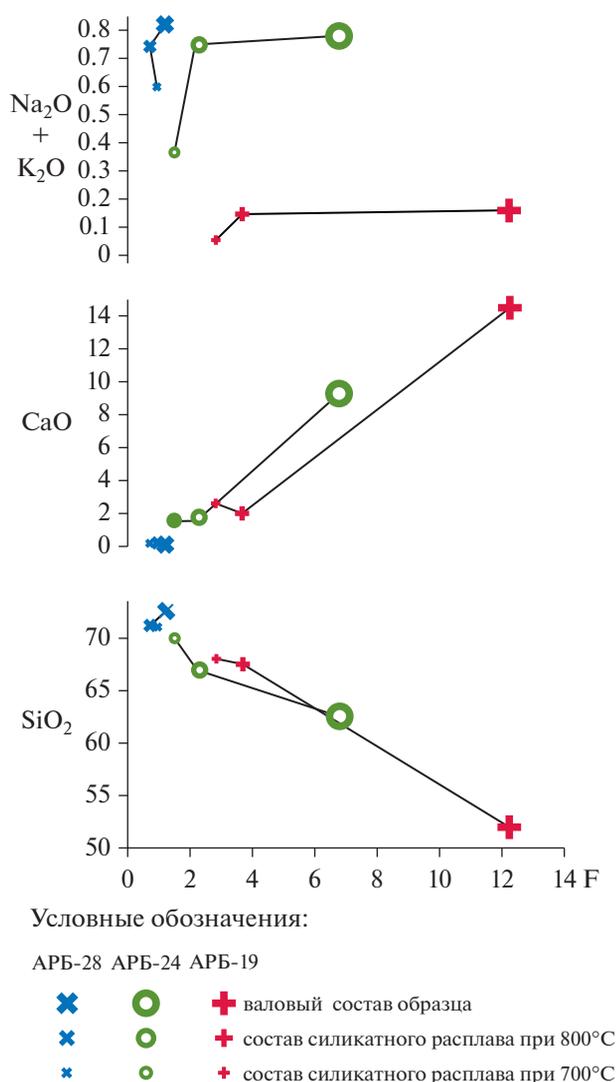


Рис. 4. Изменение содержаний SiO_2 , CaO и щелочей в зависимости от количества фтора, в валовом составе пород и в остаточных расплавах экспериментальных образцов, полученных при 800 и 700°C.

водными флюидами P-Q типа. Однако в этих работах не описан процесс, который бы предшествовал и создавал условия для возникновения жидкостной несмесимости такого рода. С позиции теории кристаллизационной дифференциации как единственного механизма формирования массива Ары-Булак остается непонятным факт присутствия большого количества Ca (до 15 мас. %) в высокофтористой магматической системе.

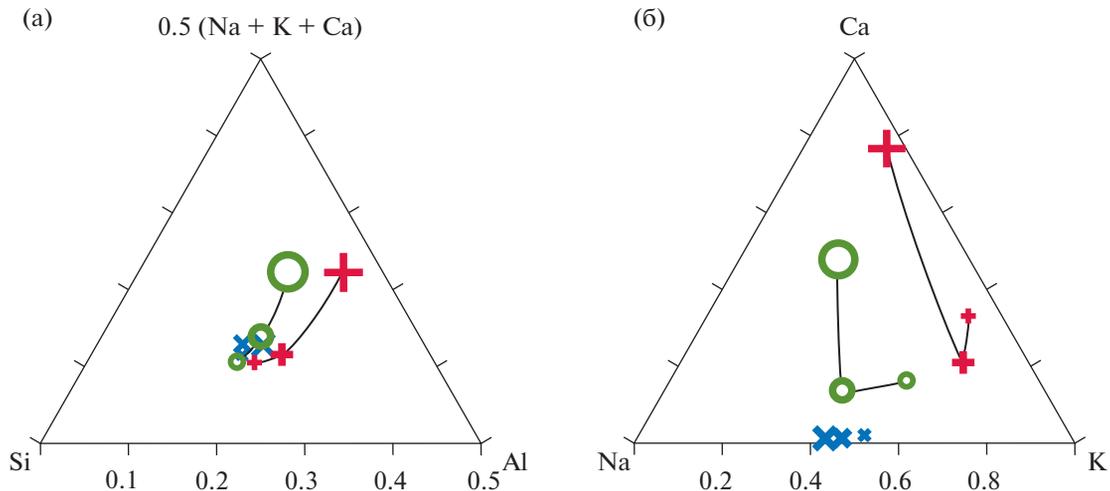
В большинстве известных проявлений глубоко-дифференцированных гранитов и их субвулканических аналогов содержание кальция не превышает десятых долей процента. Даже в обычных биотитовых гранитах и гранитах-рапакиви, которые считаются материнскими по отношению к высокофтористым топаз- и криолитсодержащим гранитам, со-

держание CaO редко превышает 2 мас. % (Антипин и др., 1999, 2002, 2006; Владимиров и др., 2007, 2012; Зарайский, 2004; Зарайский и др., 2009; Кузнецов и др., 2004; Сырицо и др., 2001; Сырицо, 2002; Badanina et al., 2004; Naapala, 1997; Lenhago et al., 2003; Webster et al., 2004 и др.). В классических онгонитах месторождения Онгон-Хайерхан в Монголии отмечается чрезвычайно низкое (<0.5 мас. %) содержание Ca (Коваленко и др., 1971; Коваленко, 1976). Механизм совместного накопления Ca и F в расплаве при параметрах кристаллизации гранитной магмы ($T \leq 800^\circ\text{C}$) вряд ли может быть объяснен в рамках теории кристаллизационной дифференциации.

Совместное нахождение Ca и F в гранитном расплаве ограничено небольшой растворимостью в нем флюорита. Это подтверждается как представленной нами серией экспериментов, так и многочисленными предыдущими экспериментальными работами (Price et al., 1999; Scaillet, Macdonald, 2004; Dolejš, Baker, 2004, 2006; Грамницкий и др., 2005; Lukkari, Holtz, 2007; Peretyazhko, Savina, 2020). Согласно данным (Антипин и др., 2009; Agangi et al., 2014), расплавные включения в топазе онгонитов массива Ары-Булак содержат дочерние кристаллы криолитонита, также свидетельствующего о том, что топаз кристаллизовался из низкокальциевого силикатного расплава, сильно обогащенного фтором.

Несоответствие экспериментально полученных и природных фазовых отношений, высокое содержание кальция и температура ликвидуса, нехарактерные для расплавов высокофтористых пород, могут свидетельствовать о неравновесности и необратимости процессов, приведших к формированию всего разнообразия пород массива. Породы, полученные в результате этих необратимых процессов, при повторном плавлении в условиях эксперимента будут содержать новые, отличные от природных, фазовые ассоциации. К таким неравновесным процессам можно отнести взаимодействие высокорекреационного фторсодержащего гранитного расплава с вмещающими породами или их ксенолитами, резкие неравновесные изменения P - T параметров или флюидного режима системы, а также метасоматическое преобразование уже закристаллизованных пород.

Нам близка идея о возможном влиянии Ca-содержащих вмещающих пород на состав афировых пород эндоконтактовой фации юго-западного фланга массива (обр. АРБ-19), которая высказывалась в работе (Антипин и др., 2009) на основании минералого-геохимических исследований. Причиной необычного состава пород эндоконтакта служит ассимиляция магмой известняков усть-борзинской свиты, вмещающей Ары-Булакский массив. В публикации (Перетяжко и др., 2011) авторы отвергают возможность такой ассимиляции



Условные обозначения:

АРБ-28	АРБ-24	АРБ-19	
×	○	+	валовый состав образца
×	○	+	состав силикатного расплава при 800°C
×	○	+	состав силикатного расплава при 700°C

Рис. 5. Валовый состав пород и остаточных расплавов экспериментально полученных образцов: (а) Si–Al–(Na + K + Ca), (б) Na–K–Ca (в ат. %).

на основании выявленных высокостронциевых разновидностей обогащенных кальцием онгонитов, отсутствия следов ксенолитов карбонатных пород, а также низкого содержания CO_2 в первичных флюидных включениях. Однако, как показывают экспериментальные данные (Граменицкий и др., 2005), высокостронциевые разновидности флюоритсодержащих онгонитов могли образоваться в результате концентрирования стронция флюоритом. А механизм взаимодействия карбонатов и фторсодержащих силикатных расплавов пока очень мало изучен. Согласно нашим предварительным результатам (Алферьева и др., 2020б), на границе этих двух сред идет интенсивное перераспределение вещества и, вероятно, из-за высокой активности фтора возможна декарбонатизация кальцита уже на магматической стадии становления интрузий.

Поэтому, на наш взгляд, проблема источника кальция в богатых фтором породах не решена окончательно и требует дальнейшего изучения. В том числе требуется более точное определение масштаба развития обогащенных кальцием онгонитов. Возможно, большое значение имело воздействие метасоматического или аутометасоматического флюидов, особенно в зоне эндоконтакта массива.

Полученные нами результаты дают основание предполагать, что порфиоровые разновидности флюоритсодержащих онгонитов (обр. АРБ-24) так же, как и породы эндоконтакта (АРБ-19), несут в себе следы взаимодействия с вмещающими породами. В пользу этого утверждения свидетельствуют следующие экспериментально полученные факты: 1) для расплава пород порфиоровых флюоритсодержащих онгонитов отмечается высокая температура ликвидуса ($>800^\circ C$), так же как и для расплава пород эндоконтакта, 2) обнаружено несоответствие состава вкрапленников природных образцов и продуктов их плавления, 3) плагиоклаз экспериментальных образцов имеет более основной состав, 4) на диаграммах рис. 4 и 5 отмечаются близкие к параллельным тренды изменения составов их расплавов в ходе кристаллизационной дифференциации. Возможно, повышенное содержание Ca в породе обр. АРБ-24 так же, как и в породе эндоконтакта массива, вызвано ассимиляцией магмой вмещающих известняков.

Эксперименты по плавлению/кристаллизации отдельно взятых образцов пород не отражают всех природных процессов, происходивших при образовании массива Ары-Булак. Скорее всего, кристаллизационной дифференциации онгонито-

вого расплава сопутствовали процессы, которые не учтены в предложенной серии экспериментов. Возможно, что описанные в природе обособления F-Са фазы (Перетяжко, Савина, 2010а, 2010б; Peretyazhko, Savina, 2020) также являются результатом необратимых процессов, которые не воспроизводятся простыми экспериментами прямого плавления образцов пород массива.

В экспериментальных условиях при $P = 1$ атм. подтверждено наличие жидкостной несмесимости в CaF_2 -гранитной системе (Yang, van Hinsberg, 2019) в области температур от 1100–1200 до 600–700°C, а при $P = 5.5$ –1 кбар при плавлении обогащенных флюоритом риолитов F-Са расплав был получен при $T = 1250$ –750°C (Перетяжко и др., 2018б; Сук и др., 2018; Перетяжко и др., 2020). Мы полагаем, что такой широкий температурный интервал жидкостной несмесимости связан с ошибочной интерпретацией этими авторами раскристаллизованного флюорита как солевого фторидного расплава. В результате проведенных нами экспериментальных исследований при плавлении пород массива Ары-Булак в условиях субликвидуса при $T = 800$ –700°C, $P = 1$ кбар, содержании воды 10 мас. % и летучести кислорода, соответствующей буферам Ni-NiO и Mt-Нем, не было обнаружено жидкостной несмесимости силикатного и F-Са солевого расплава.

ВЫВОДЫ

1. В полученных экспериментальных образцах не выявлено признаков силикатно-фторидной жидкостной несмесимости. При заданных параметрах опытов не образуется F-Са расплав, а равновесными ликвидусными высокофтористыми фазами являются флюорит и топаз.

2. Изменение фугитивности кислорода в пределах буферов Ni-NiO и Mt-Нем существенно не влияет на фазовые отношения в системе.

3. Температура ликвидуса пород эндоконтактной фации и флюоритсодержащих онгонитов массива Ары-Булак больше 800°C, что не характерно для высокофтористых гранитоидов. Стандартной температурой ликвидуса ниже 700°C обладают только низкокальциевые порфиновые онгониты.

4. Породы массива Ары-Булак не являются последовательными продуктами кристаллизационной дифференциации единого магматического расплава. При их формировании помимо кристаллизационной дифференциации, скорее всего, происходили необратимые процессы, которые не учитываются в рамках предложенного экспериментального исследования. К таким процессам можно отнести обмен веществом с вмещающими породами, резкие значительные изменения P - T параметров или флюидного режима и др.

Благодарности. Авторы выражают благодарность А.Р. Котельникову, Д.Ю. Бычкову, И.В. Векслеру за участие в обсуждении результатов работы, также признательны рецензентам В.С. Антипину и И.С. Перетяжко, критические замечания которых помогли существенно расширить и пересмотреть представленный материал.

Источники финансирования. Работа выполнена в рамках государственной темы “Режимы петрогенеза внутренних геосфер Земли”, а также в рамках государственной темы ИЭМ РАН № 1021032424507-5-1.5.4. Аналитические данные получены в лаборатории локальных методов исследования вещества (кафедра петрологии и вулканологии, Геологический факультет МГУ) с использованием электронно-зондового микроанализатора “JEOL JXA-8230”, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета, а также в ИЭМ РАН с использованием рентгеновского дифрактометра D2 Phaser фирмы Bruker и цифрового сканирующего микроскопа Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 с полупроводниковым Si(Li) детектором INCA x-sight

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Шекина Т.И. Экспериментальное изучение фазовых отношений в литийсодержащей богатой фтором гаплогранитной и нефелин-сиенитовой системе // Геохимия. 2011. № 7. С. 713–728.
- Алферьева Я.О., Новикова А.С., Дмитриева А.С. Экспериментальное изучение фазовых отношений при кристаллизации онгонитового расплава массива Ары-Булак // Тр. Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. 2018а. С. 93–97.
- Алферьева Я.О., Шекина Т.И., Граменицкий Е.Н. Предельное содержание фтора и воды в гранитных высокоэволюционированных расплавах // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2018б. № 3. С. 70–76.
- Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Шекина Т.И. Изменение отношения Ta/Nb в последовательных дифференциатах гранитного расплава (расчеты на основе экспериментальных данных) // Геология и геофизика. 2020а. Т. 61. № 1. С. 34–46.
- Алферьева Я.О., Новикова А.С., Граменицкий Е.Н. Взаимодействие фторсодержащего гранитного расплава и кальцита как возможная причина образования высококальциевых онгонитов // Тр. Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. 2020б. С. 98–100.
- Антипин В.С., Савина Е.А., Митичкин М.А., Переляев В.И. Редкометалльные литий-фтористые граниты, онгониты и топазиты Южного Прибайкалья // Петрология. 1999. Т. 7. № 2. С. 141–155.
- Антипин В.С., Холлс К., Митичкин М.А. и др. Эльваны Корнуолла (Англия) и Южной Сибири – субвулканические аналоги субщелочных редкометалльных гранитов // Геология и геофизика. 2002. Т. 43. № 9. С. 847–857.

- Антипин В.С., Савина Е.А., Митичкин М.А. Геохимия и условия образования редкометалльных гранитов с различными фторсодержащими минералами // Геохимия. 2006. № 10. С. 1040–1052.
- Антипин В.С., Андреева И.А., Коваленко В.И., Кузнецов В.А. Геохимические особенности онгонитов Ары-Булакского массива // Петрология. 2009. Т. 17. № 6. С. 601–612.
- Анфилогов В.Н., Бобылев И.Б., Анфилогова Г.И., Зюзева Н.А. Строение и свойства силикатно-галогенидных расплавов. М.: Наука, 1990. 109 с.
- Анфилогов В.Н., Быков В.Н., Осипов А.А. Силикатные расплавы. М.: Наука, 2005. 357 с.
- Баданина Е.В., Сырицо Л.Ф., Волкова Е.В. и др. Состав расплава Li-F гранитов и его эволюция в процессе формирования рудоносного орловского массива в Восточном Забайкалье // Петрология. 2010. Т. 18. № 2. С. 139–167.
- Бескин С.М., Загорский В.Е., Кузнецова Л.Г. и др. Этыкинское редкометалльное поле в Восточном Забайкалье (Восточная Сибирь) // Геология рудн. месторождений. 1994. Т. 36. № 4. С. 310–325.
- Владимиров А.Г., Анникова И.Ю., Антипин В.С. Онгонит-эльвановый магматизм Южной Сибири // Литосфера. 2007. № 4. С. 21–40.
- Владимиров А.Г., Фан Лыу Ань, Крук Н.Н. и др. Петрология оловоносных гранит-лейкогранитов массива Пиа Оак, Северный Вьетнам // Петрология. 2012. Т. 20. № 6. С. 599–621.
- Граменицкий Е.Н., Шекина Т.И. Фазовые отношения в ликвидусной части гранитной системы с фтором // Геохимия. 1993. № 6. С. 821–840.
- Граменицкий Е.Н., Шекина Т.И., Девятова В.Н. Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами. М: ГЕОС, 2005. 186 с.
- Зарайский Г.П. Условия образования редкометалльных месторождений, связанных с гранитным магматизмом // Смирновский сборник. М.: МГУ, 2004. С. 105–192.
- Зарайский Г.П., Аксюк А.М., Девятова В.Н. и др. Цирконий-гафниевый индикатор фракционирования редкометалльных гранитов // Петрология. 2009. Т. 17. № 1. С. 28–50.
- Коваленко В.И., Коваленко Н.И. Онгониты – субвулканические аналоги редкометалльных литий-фтористых гранитов. М.: Наука, 1976. 125 с.
- Коваленко В.И., Кузьмин М.И., Антипин В.С., Петров Л.Л. Топазсодержащий кварцевый кератофир (онгонит) – новая разновидность субвулканических жильных магматических пород // Докл. АН СССР. 1971. Т. 199. № 2. С. 430–433.
- Коваленко В.И., Костицын Ю.А., Ярмолюк В.В. и др. Источники магм и изотопная (Sr, Nd) эволюция редкометалльных Li-F гранитоидов // Петрология. 1999. Т. 7. № 4. С. 401–429.
- Коваленко Н.И. Экспериментальное исследование образования редкометалльных литий-фтористых гранитов. М.: Наука, 1979. 85 с.
- Когарко Л.Н., Криман Л.Д. Фтор в силикатных расплавах и магмах. М.: Наука, 1981. 126 с.
- Костицын Ю.А., Коваленко В.И., Ярмолюк В.В. Rb-Sr изохронное датирование штока онгонитов Ары-Булак (Восточное Забайкалье) // Докл. АН. 1995. Т. 343. № 3. С. 381–384.
- Кузнецов В.А., Андреева И.А., Коваленко В.И. и др. Содержание воды и элементов-примесей в онгонитовом расплаве массива Ары-Булак, Восточное Забайкалье (данные изучения расплавных включений) // Докл. АН. 2004. Т. 396. № 4. С. 524–529.
- Наумов В.Б., Соловова И.П., Коваленко В.И., Гужова А.В. Кристаллизация топаза, альбита, калиевого полевого шпата, слюды и колумбита из онгонитового расплава // Геохимия. 1990. № 8. С. 1200–1205.
- 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.
- 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. 2010а. Т. 18. № 5. С. 536–566.
- Перетяжко И.С., Савина Е.А. Флюидно-магматические процессы при образовании пород массива онгонитов Ары-Булак (Восточное Забайкалье) // Геология и геофизика. 2010б. Т. 51. № 10. С. 1423–1442.
- Перетяжко И.С., Загорский В.Е., Царева Е.А., Сапожников А.Н. Несмесимость фторидно-кальциевого и алюмосиликатного расплавов в онгонитах массива Ары-Булак (Восточное Забайкалье) // Докл. АН. 2007. Т. 413. № 2. С. 244–250.
- Перетяжко И.С., Савина Е.А., Дриль С.И., Герасимов Н.С. Rb-Sr изотопная система и особенности распределения Rb и Sr в породах массива онгонитов Ары-Булак, образованных при участии процессов фторидно-силикатной магматической несмесимости // Геология и геофизика. 2011. Т. 52. № 11. С. 1776–1789.
- Перетяжко И.С., Савина Е.А., Карманов Н.С., Дмитриева А.С. Несмесимость фторидно-кальциевого и силикатного расплавов в трахириолитовой магне: данные изучения кислых вулканитов Нилгинской депрессии в Центральной Монголии // Петрология. 2018а. Т. 26. № 4. С. 400–425.
- Перетяжко И.С., Савина Е.А., Котельников А.Р., Сук Н.И. Особенности распределения элементов-примесей между фторидно-кальциевым и трахириолитовым несмесимыми расплавами // Тр. Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. М.: ГЕОХИ РАН, 2018б. С. 125–128.
- Перетяжко И.С., Савина Е.А., Сук Н.И. и др. Эволюция состава фторидно-кальциевого расплава по экспериментальным данным и процессы образования флюорита в риолитах // Петрология. 2020. Т. 28. № 3. С. 254–279.
- Сук Н.И., Котельников А.Р., Перетяжко И.С., Савина Е.А. Эволюция расплава трахириолитов по экспериментальным данным // Тр. Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. М.: ГЕОХИ РАН, 2018. С. 129–132.
- Сырицо Л.Ф., Табунс Э.В., Волкова Е.В. и др. Геохимическая модель формирования Li-F гранитов орловского массива, Восточное Забайкалье // Петрология. 2001. Т. 9. № 3. С. 313–336.
- Сырицо Л.Ф. Мезозойские гранитоиды Восточного Забайкалья и проблемы редкометалльного оруденения. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2002. 360 с.
- Сырицо Л.Ф., Баданина Е.В., Абушкевич В.С. и др. Вулкано-платонические ассоциации кислых пород в пределах редкометалльных рудных узлов Забайкалья: геохимия по-

- род и расплавов, возраст, P - T условия кристаллизации // Петрология. 2012. Т. 20. № 6. С. 622–648.
- Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Алферьева Я.О. Лейкокраповые магматические расплавы с предельными концентрациями фтора: эксперимент и природные отношения // Петрология. 2013. Т. 21. № 5. С. 499–516.
- Agangi A., Kamenetsky V.S., Hofmann A. et al. Crystallisation of magmatic topaz and implications for Nb-Ta-W mineralisation in F-rich silicic melts – The Ary-Bulak ongonite massif // Lithos. 2014. V. 202–203. P. 317–330.
- Badanina E.V., Veksler I.V., Thomas R. et al. Magmatic evolution of Li-F, rare-metal granites: A case study of melt inclusions in the Khangilay complex, Eastern Transbaikalia (Russia) // Chemical Geology. 2004. № 210. P. 113–133.
- Dolejš D., Baker D.R. Thermodynamic analysis of the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{F}_2\text{O}_{-1}$: stability of fluorine-bearing minerals in felsic igneous suites // Contrib. Mineral. Petrol. 2004. V. 146. P. 762–778.
- Dolejš D., Baker D.R. Fluorite solubility in hydrous haplogranitic melts at 100 MPa // Chemical Geol. 2006. V. 225. P. 40–60.
- Haapala I. Magmatic and postmagmatic processes in tin-mineralized granites: Topaz-bearing leucogranite in the Eurajoki rapakivi granite stock, Finland // J. Petrol. 1997. V. 38. № 12. P. 1645–1659.
- Holtz F., Dingwell D.B., Behrens H. Effects of F, B_2O_3 and P_2O_5 on the solubility of water in haplogranite melts compared to natural silicate melts // Contrib. Mineral. Petrol. 1993. V. 113. № 4. P. 492–501.
- Holtz F., Johannes W., Tamic N., Behrens H. Maximum and minimum water contents of granitic melts generated in the crust: a reevaluation and implications // Lithos. 2001. V. 56. № 1. P. 1–14.
- Lenharo S.L.R., Pollard P.J., Born H. Petrology and textural evolution of granites associated with tin and rare-metal mineralization at the Pitinga mine, Amazonas, Brazil // Lithos. 2003. V. 66. P. 37–61.
- Lukkari S., Holtz F. Phase relations of F-enriched peraluminous granite: An experimental study of the Kymi topaz granite stock, southern Finland // Contrib. Mineral. Petrol. 2007. V. 153. P. 273–288.
- Manning D.A.C. The effect of fluorine on liquidus phase relationships in the system $Qz-Ab-Or$ with excess water at 1 kb // Contrib. Mineral. Petrol. 1981. V. 76. P. 206–215.
- 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. P. 1–25.
- Potter N.J., Kamenetsky V.S., Simonetti A., Goemann K. Different types of liquid immiscibility in carbonatite magmas: A case study of the Oldoinyo Lengai 1993 lava and melt inclusions // Chemical Geol. 2017. V. 455. P. 376–384.
- Price J.D., Hogan J.P., Gilbert M.C. et al. Experimental study of titanite-fluorite equilibria in the A-type Mount Scott Granite: Implications for assessing F contents of felsic magma // Geology. 1999. V. 27. № 10. P. 951–954.
- Scaillet B., Macdonald R. Fluorite stability in silicic magmas // Contrib. Mineral. Petrol. 2004. V. 147. P. 319–329.
- Vasyukova O., Williams-Jones A.E. Fluoride-silicate melt immiscibility and its role in REE ore formation: Evidence from the Strange Lake rare metal deposit, Quebec-Labrador, Canada // Geochim. Cosmochim. Acta. 2014. V. 139. P. 110–130.
- Veksler I. Liquid immiscibility and its role at the magmatic–hydrothermal transition: A summary of experimental studies // Chemical Geol. 2004. V. 210. P. 7–31.
- Webster J.D., Thomas R., Forster H. et al. Geochemical evolution of halogen-enriched granite magmas and mineralizing fluids of the Zinnwald tin-tungsten mining district, Erzgebirge, Germany // Mineralium Deposita. 2004. V. 39. P. 452–472.
- Yang L., van Hinsberg V.J. Liquid immiscibility in the CaF_2 -granite system and trace element partitioning between the immiscible liquids // Chemical Geol. 2019. V. 511. P. 28–41.

Experimental Study of the Crystallization Conditions of Ongonites of the Ary-bulak Massif (Eastern Transbaikalia)

Ya. O. Alferyeva¹, V. Yu. Chevchelov², and A. S. Novikova¹

¹ Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, Moscow, Russia

² Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow district, Russia

The phase equilibria in three samples of rocks of the Ary-Bulak massif at $T = 800\text{--}700^\circ\text{C}$, $P = 1$ kbar, water content 10 wt. % And oxygen fugacity corresponding to the Ni-NiO and Mt-Hem buffers were studied by the method of experimental modeling. The liquidus phases of Ca-rich fluorite-containing ongonites are fluorite, topaz, quartz, plagioclase (andesine, bitovnite). The liquid immiscibility of silicate and F-Ca salt melts described in nature was not found in the experimental samples. The obtained trends of changes in the composition of the residual silicate melt with decreasing temperature do not agree with the general direction of changes in the bulk composition of the rocks of the massif. In Ca-rich rock samples, the liquidus temperature is $\geq 800^\circ\text{C}$, which is not typical for deeply differentiated granite melts. Based on the obtained factual material, it was concluded that simple experiments on melting-crystallization of rock samples of the Ary-Bulak massif do not fully reflect the phenomena that occurred during its formation. It is possible that an important role was played by irreversible processes that are not taken into account in this series of experiments, such as: interaction with host rocks, a sharp significant change in the fluid regime or P - T parameters, etc. The liquid immiscibility of silicate and salt F-Ca described in natural samples melts can also be a consequence of one of these processes.

Keywords: fluorite-containing ongonites, calcium-rich ongonites, immiscibility of silicate and saline Ca-F melts