ПЕТРОЛОГИЯ, 2020, том 28, № 3, с. 254–279

УДК 553.212:548.4

ЭВОЛЮЦИЯ СОСТАВА ФТОРИДНО-КАЛЬЦИЕВОГО РАСПЛАВА ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ И ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ ФЛЮОРИТА В РИОЛИТАХ

© 2020 г. И. С. Перетяжко[a], *, Е. А. Савина[a], Н. И. Сук[b], А. Р. Котельников[b], А. Н. Сапожников[a], Р. Ю. Шендрик[a]

[a] *Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033 Россия*

[b] *Институт экспериментальной минералогии им. акад. Д.С. Коржинского РАН, ул. Академика Осипьяна, 4, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия*

**e-mail: pgmigor@mail.ru*

Поступила в редакцию 28.06.2019 г.
После доработки 21.09.2019 г.
Принята к публикации 27.09.2019 г.

Выполнены опыты по плавлению обогащенных флюоритом риолитов Нилгинской депрессии (Центральная Монголия). Получен фторидно-кальциевый (F-Ca) расплав в широком интервале *P-T* параметров (1250–750°C, 5.5–1 кбар). Фторидно-силикатная жидкостная несмесимость наблюдалась при содержаниях в исходной системе F > 2.5 мас. % и CaO > 5.3 мас. %. С ростом температуры и давления происходило значительное увеличение концентраций REE, Y, Sr, P, Th, U, Nb, Co, Cu, Sn, Sb и Mo в F-Ca расплаве. Особенности коэффициентов распределения D_{REE} между F-Ca и силикатным расплавом могут привести к образованию тетрад-эффектов M-типа для первой, третьей и четвертой тетрад в нормированных к хондриту спектрах REE силикатного расплава. F-Ca расплав существовал до субсолидусных температур риолитового расплава. Ни одна из моделей магматической кристаллизации флюорита в гаплогранитных расплавах либо субсолидусной постмагматической и гидротермальной флюоритизации не объясняет происхождение обогащенных флюоритом риолитов. Предполагается, что эти породы формировались из магмы, содержащей эмульсию риолитового и F-Ca расплавов. Следствием фторидно-силикатной жидкостной несмесимости было перераспределение элементов-примесей (REE, Y, Sr, P, Zr, Hf, Ta, Nb, Sc, Li, Be и Rb) между расплавами. При формировании матрикса пород происходила дегазация риолитового расплава. Совокупная вязкость микроэмульсии расплавов с флюидными пузырями была сопоставима с вязкостью жидкости. В результате закаливания F-Ca расплава образовалась F-Ca фаза, состоящая из микронных обособлений флюорита, а после стеклования риолитового расплава формировались кварц-санидиновые симплектиты. Для F-Ca фазы характерны повышенные концентрации O, Sr, LREE, Y, Si, иногда Sc, P и Al. Изоморфное замещение $O^{2-} \rightarrow F^{-}$ в структуре флюорита привело к появлению агрегатов кислород-вакансионных центров, которые под воздействием лазера вызывают люминесцентное свечение F-Ca фазы в матриксе пород. Большие вариации содержаний REE, Y, Sr, Th, Nb, Ta, Zr и Hf в F-Ca фазе связаны с ее изменениями под воздействием флюида, который выделялся при дегазации риолитового расплава. Зерна флюорита микронных размеров в F-Ca фазе при взаимодействии с флюидом постепенно очищались от примесных элементов (кроме Sr) и формировали более крупные по рентгеновским свойствам кристаллические выделения. Предполагается метастабильное переохлажденное состояние кислородсодержащего F-Ca расплава в окислительных условиях при извержении риолитовой магмы. Это противоречит полученным ранее экспериментальным данным, по которым в насыщенных CaF_2 и H_2O гаплогранитных расплавах при температуре <950°C и давлении 1–2 кбар должен кристаллизоваться флюорит. На примере риолитов показано, что флюорит и сопутствующая ему рудная минерализация (минералы группы монацита, церианит) формировались из F-Ca расплава с повышенными концентрациями REE и Y. Во многих изверженных породах и рудах магматического происхождения флюорит может быть продуктом преобразования F-Ca расплава.

Ключевые слова: плавление риолитов, фторидно-кальциевый (F-Ca) расплав, F-Ca фаза, фторидно-силикатная жидкостная несмесимость, флюорит, Нилгинская депрессия, Монголия

DOI: 10.31857/S086959032003005X

ВВЕДЕНИЕ

Ранее были представлены первые результаты изучения обогащенных флюоритом трахириолитов (риолитов)[1] Нилгинской депрессии в Центральной Монголии (Перетяжко и др., 2018а). Ни одна из существующих моделей магматической кристаллизации флюорита в гаплогранитных расплавах либо субсолидусной постмагматической и гидротермальной флюоритизации (см. обзор в Dolejš, Zajacz, 2018) не объясняет происхождение этих пород. Как показали наши исследования, риолиты образовались из магмы, в которой находилась смесь фторидно-кальциевого (F-Ca) и риолитового расплавов до стадии формирования матрикса пород. Это противоречит экспериментальным данным, по которым в насыщенных CaF_2 и H_2O гаплогранитных системах должен кристаллизоваться флюорит и не наблюдались явления фторидно-силикатной жидкостной несмесимости (Webster et al., 1987; Price et al., 1999; Scaillet, Macdonald, 2004; Dolejš, Baker, 2006; Webster, Rebbert, 1998; Lukkari, Holtz, 2007).

В настоящей работе приводятся результаты экспериментов по плавлению флюоритсодержащих риолитов, которые позволили получить F-Ca расплав в широком интервале *P-T* параметров. Методом локального LA-ICP-MC анализа определены содержания примесных элементов в реликтах F-Ca расплава и в силикатных стеклах. Эти данные использовались для реконструкции условий образования и определения особенностей эволюции состава F-Ca расплава в риолитовой магме. Обсуждаются результаты рентгенофазового анализа риолитов, LA-ICP-MS анализа, ИК-Фурье, КР-спектрометрии и конфокальной лазерной люминесценции F-Ca фазы (реликта F-Ca расплава), СЭМ ЭДС и LA-ICP-MS анализы F-Ca фазы и стекол во включениях. Изучение реликтов F-Ca расплава в матриксе пород и во включениях показало, что явления фторидно-силикатной несмесимости происходили на разных этапах магматической эволюции – от роста вкрапленников минералов в риолитовом расплаве до его стеклования при субсолидусных температурах. Обсуждаются причины высокой подвижности и низкой вязкости смеси расплавов с флюидными пузырями на стадии излияния магмы и процессы образования флюорита в результате изменений F-Ca фазы, вызванных воздействием флюида на матрикс пород.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Плавление риолитов проводили на установке высокого газового давления с внешним нагревом и холодным затвором в ИЭМ РАН (г. Черноголовка). Температура измерялась с точностью ±5°C, а давление ±50 бар. Схема экспериментальной установки описана в (Граменицкий и др., 2000). Эксперименты проводили с шихтой из порошков пород массой от 50 до 75 мг в присутствии 10 мас. % H_2O, либо 10% раствора H_2O_2 в герметично заваренных платиновых ампулах диаметром 3 или 5 мм, длиной 25–50 мм и толщиной стенок 0.1 мм. Эксперименты считались успешно выполненными, если разница массы ампул до и после опыта не превышала 0.003 г. Летучесть кислорода в опытах с добавлением H_2O соответствовала буферу Ni-NiO. Эксперименты с добавлением раствора H_2O_2 выполняли для создания более окислительных условий по отношению к буферу Ni-NiO. Образованная в ходе экспериментов флюидная фаза не изучалась.

Валовый состав пород определяли в ЦКП Изотопно-геохимических исследований ИГХ СО РАН (г. Иркутск) ренгенофлюоресцентным методом на многоканальном рентгеновском спектрометре СРМ-25. Микроэлементный анализ пород проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) на квадрупольном масс-спектрометре NexION 300D (применяли открытое кислотное разложение проб, аналитик – Л.С. Таусон).

Для анализа минералов, фаз и стекол методом сканирующей электронной микроскопии и энерго-дисперсионной спектрометрии (СЭМ ЭДС) использовали электронный микроскоп MIRA-3 LMU с системой микроанализа INCA Energy 450 (г. Новосибирск, ИГМ СО РАН, Аналитический центр многоэлементных и изотопных исследований, аналитик – Н.С. Карманов). Анализы проводили при следующих параметрах: 20 кВ, 1.5 нА и 20 с. Для данных условий анализа предел обнаружения содержаний элементов составил 0.1–0.3 мас. % (Лаврентьев и др., 2015). Составы фаз определяли в режиме сканирования прямоугольных участков площадью более 10 мкм^2, что позволило снизить потери щелочных элементов и уменьшить влияние на точность анализа микрорельефа полированных поверхностей образцов пород. При анализе фторидных фаз концентрацию кислорода определяли путем измерения его аналитического сигнала и вычисления соответствующих матричных поправок.

Элементы-примеси в матриксе пород и во включениях из кварца определяли методом ICP-MS с лазерной абляцией (LA-ICP-MS) на масс-спектрометре NexION 300D с платформой NWR-213, оборудованной твердотельным лазером Nd:YAG 213 нм (ИГХ СО РАН). В качестве первичного стандарта использовалось стекло NIST-610; внутренними стандартами были содержания SiO_2, Ca и F в фазах, определенные методом СЭМ ЭДС.

Данные порошковой рентгеновской дифракции для пород и минералов были получены на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (ИГХ СО

[1] В дальнейшем трахириолиты будем называть риолитами по международной TAS-классификации вулканических пород.

РАН). Экспериментальные условия: CuKα источник излучения, 40 кВ, 40 мА, диапазон 3°–70° 2θ, время экспозиции 1 с, пошаговый режим съемки 0.02° 2θ.

Катодолюминесцентное изучение фенокристов кварца и матрикса пород проводили на электронном микроскопе LEO 1430VP с детектором CENTAURUS при энергии пучка 20 кэВ (ИГМ СО РАН, аналитик – М.В. Хлестов). Спектры комбинационного рассеяния (КР) минералов и фаз получили на конфокальном спектрометре Horiba Jobin Yvon LabRam HR800, применяя лазер 532 нм Nd:YAG (50 мВ) и детектор Horiba Scientific Symphony II CCD (ИГМ СО РАН). Для съемки КР-спектров использовали оптический поляризационный микроскоп Olympus BX-41 с объективом 100× и диафрагмой 50–100 мкм.

Спектры поглощения порошков пород измеряли в инфракрасной области с помощью ИК-Фурье спектрометра FT-801, Simex (ИГХ СО РАН). Изучение люминесценции матрикса флюоритсодержащих пород при возбуждении лазером проводили на конфокальном сканирующем флюоресцентном микроскопе с временным разрешением MicroTime 200, PicoQuant в Иркутском филиале Института лазерной физики СО РАН (аналитик – А.А. Ракевич).

Кристаллохимические формулы минералов рассчитывали в программном комплексе CRYSTAL (Перетяжко, 1996). Для оценок условий кристаллизации оксидов Fe и Ti использовали термо- и оксибарометр (Ghiorso, Evans, 2008). Реологические свойства силикатных расплавов получили методом, описанном в (Giordano et al., 2008).

ПОРОДЫ ФЛЮОРИТОВОЙ ГОРКИ

Геохимические, минералогические и изотопные характеристики рифтогенных вулканических пород трахибазальт-трахит-трахириолитовой серии дзунбаинской свиты раннего мела в Нилгинской депрессии (Центральная Монголия) описаны в (Перетяжко, Савина, 2014; Перетяжко и др., 2014, 2018б). Обогащенные флюоритом до 30–36 мас. % риолиты обнаружены на участке площадью ~0.5 км^2 небольшого холма, названного флюоритовой горкой (Перетяжко и др., 2018а). Здесь встречаются окрашенные в разные оттенки сиреневого цвета риолиты, содержащие агрегаты флюорита из зерен субмикронных–микронных размеров и более крупных выделений, которые мы называем F-Ca фазой. Ниже приводится описание нескольких образцов пород, которые использовались для экспериментального изучения. Составы образцов представлены в табл. 1.

Риолит в обр. MN-1247 – флюидальная порфировая порода (рис. 1а). Вкрапленники дымчатого кварца и бесцветного полупрозрачного санидина размером до 2–4 мм занимают около 10 об. %. Для санидина характерны идиоморфные кристаллы. Фельзитовый матрикс и флюидальные прослои сложены микросрастаниями (сим-

Таблица 1. Составы пород флюоритовой горки

Компоненты	MN-1247	MN-1120	MN-1260	MN-1354
	1	2	3	4
SiO_2	74.86	71.12	49.48	48.86
TiO_2	0.21	0.19	0.14	0.15
Al_2O_3	11.74	10.99	8.37	7.96
Fe_2O_3	0.70	0.67	0.67	0.34
FeO	0.63	0.80	0.97	0.30
MnO	0.05	0.06	0.07	0.06
MgO	0.05	0.03	0.03	0.03
CaO	1.21	5.00	22.33	25.68
Na_2O	3.60	3.46	2.63	2.59
K_2O	5.10	4.75	3.72	3.56
P_2O_5	0.03	0.03	0.09	0.05
F	0.58	2.45	14.70	15.00
H_2O^+	1.47	1.36	1.23	0.90
H_2O^-	0.11	0.21	0.15	0.09
CO_2	<0.05	<0.05	0.17	0.17
Сумма	101.76	101.75	99.97	100.44
Li	43	30	33	28
Be	7.5	7.2	5.4	4.9
Rb	236	212	179	144
Cs	2.8	2.6	3.3	2.7
Ba	33	39	33	19
Sr	29	178	726	976
Zr	211	172	144	104
Hf	7.8	5.9	5.8	4.4
Ta	3.0	2.4	2.1	1.5
Nb	50	45	38	28
Sc	3.3	1.8	2.4	1.4
V	5.9	4.2	6.9	1.9
Cr	5.1	21	12	8.5
Co	0.68	0.78	2.3	0.25
Ni	2.5	4.7	17	1.0
Cu	5.3	6.5	10	0.9
Zn	55	50	39	35
Ga	22	18	17	12
Ge	2.7	1.9	1.3	0.72
Mo	1.4	4.2	3.3	2.0
Sn	3.8	2.7	1.3	2.8
Sb	0.90	1.1	0.60	0.31
W	1.5	2.3	5.3	3.2
Pb	33	29	25	26
U	3.2	3.0	3.2	4.0
Th	24	18	17	16
Tl	0.51	0.32	0.42	0.37
Bi	0.16		0.01	0.01
Y	42	26	32	22
La	74	45	47	41
Ce	129	81	89	75
Pr	16	8.1	8.8	7.7
Nd	50	26	28	24
Sm	8.1	4.1	4.6	3.7
Eu	0.74	0.30	0.34	0.23
Gd	8.5	4.8	5.4	3.2
Tb	1.13	0.52	0.72	0.49
Dy	6.2	3.4	4.1	3.1
Ho	1.2	0.71	0.94	0.69
Er	3.8	2.2	3.0	2.2
Tm	0.61	0.36	0.46	0.34
Yb	4.1	2.5	3.1	2.4
Lu	0.58	0.38	0.49	0.37

Примечание. Петрогенные оксиды (мас. %), элементы-примеси (ppm), сумма с поправкой на фтор, пробел – нет данных. (1) риолит без видимого флюорита, (2–4) обогащенные флюоритом риолиты.

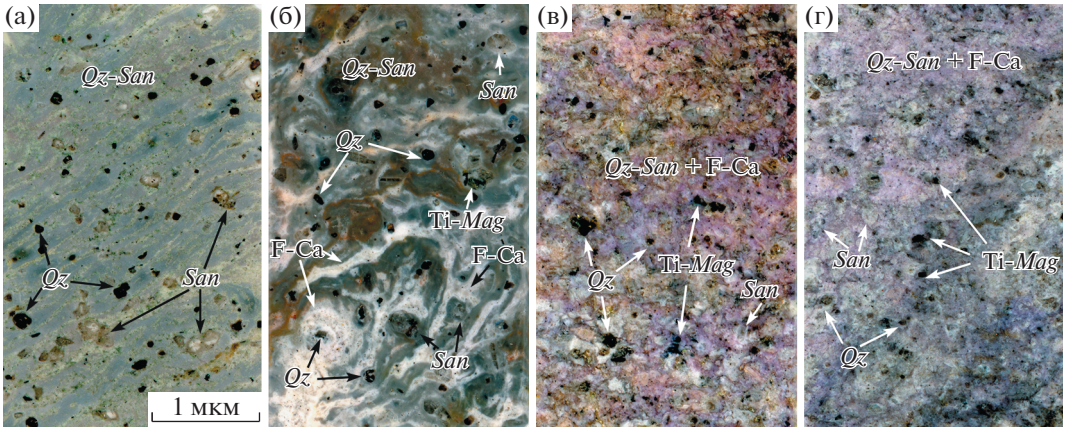

Рис. 1. Породы флюоритовой горки (полированные образцы).
(а) Флюидальный риолит, обр. MN-1247 (табл. 1, ан. 1). (б) Флюоритсодержащий риолит, обр. MN-1120 (табл. 1, ан. 2). (в, г) Обогащенные флюоритом риолиты с сиреневым окрашиванием разной интенсивности флюоритовых выделений: (в) обр. MN-1260 (табл. 1, ан. 3), (г) обр. MN-1354 (табл. 1, ан. 4). F-Ca – фторидно-кальциевая фаза без разделения на генерации, *Qz* – кварц, *San* – санидин, *Qz-San* – кварц-санидиновый симплектит, Ti-*Mag* – титаномагнетит.

плектитами) санидина и кварца. Санидин в крупных вкрапленниках и в обособлениях микронных размеров из симплектитов содержит 7–11 мас. % K_2O и 3–5 мас. % Na_2O, что соответствует 35–60% минала *Ab*. На порошковых диффрактограммах таких вкрапленников кроме пика ($\bar{2}01$) (K-Na)-санидина с примерно равным количеством K и Na присутствуют пики ($\bar{2}01$) K-санидина и альбита, что свидетельствует о частичном распаде твердого раствора полевого шпата на натриевую (альбитовую) и калиевую фазы. Субмикронный размер фаз не позволяет их диагностировать на уровне разрешающей способности метода СЭМ ЭДС (<0.1 мкм). Для матрикса характерны редкие сростки титаномагнетита с ферро-ильменитом, зерна и кристаллы ферро-ильменита (до 0.5 мм), содержащего 25–45% гематита. Наибольшее количество титаномагнетита и ферро-ильменита образуют зерна размером <0.1 мм, равномерно рассеянные в матриксе. Среди них преобладает титаномагнетит (6–8 мас. % TiO_2), частично замещенный гематитом. Оксиды Fe и Ti имеют примеси MnO (2–2.5 мас. %) и MgO (0.3–0.7 мас. %). Титаномагнетит содержит до 1 мас. % ZnO, а ферро-ильменит до 1.5 мас. % Nb_2O_5. Иногда встречаются крупные (до 1 мм) выделения обогащенного фтором флогопит-аннита. Акцессорные минералы – циркон и монацит-Ce.

Флюоритсодержащие риолиты представлены обр. MN-1120, MN-1260 и MN-1354. В образце MN-1120 находятся тонкие (1–3 мм) изогнутые прослои F-Ca фазы (рис. 1б). По внешнему виду эта порода не отличается от флюидальных риолитов. В образцах MN-1260 и MN-1354 (рис. 1в, 1г) интерстиции между выделениями кварц-санидиновых симплектитов, редкими вкрапленниками кварца и санидина заполняет F-Ca фаза, количество которой достигает 40–50 об. %. Для нее характерно неоднородное окрашивание в разные оттенки сиреневого цвета. Иногда встречаются кристаллические выделения бледно-сиреневого флюорита размером до 0.3 мм в микрокавернах. Крупные вкрапленники санидина содержат 40–65% *Ab*. На их дифрактограммах обнаружены пики ($\bar{2}01$) альбита и K-санидина. Отсутствие пика ($\bar{2}01$) (K-Na)-санидина является следствием полного распада твердого раствора полевого шпата на калиевую и натриевую фазы. Полевой шпат из кварц-санидиновых симплектитов и идиоморфных зерен, находящихся в F-Ca фазе, имеет большие вариации *Ab* (15–70%). Неоднородный по K и Na состав идиоморфных зерен связан с их микроблочным строением и субмикронными выделениями альбита. Встречаются крупные (1–2 мм) вкрапленники флогопит-аннита с большими вариациями концентраций FeO (4–25 мас. %), MgO (12–22 мас. %) и F (5–8 мас. %), редкие мелкие (20–30 мкм) выделения фтор-флогопита, а также кристаллы ферро-ильменита и сростки ферро-ильменита с титаномагнетитом. Титаномагнетит содержит 2–5 мас. % TiO_2 и примесь MnO (3–6 мас. %). Титаномагнетит частично либо полностью замещен гематитом. Ферро-ильменит содержит 25–40% гематита, примеси MnO (3–4 мас. %), MgO (0.2–0.7 мас. %) и Nb_2O_5 (до 3.6 мас. %). В обособлениях F-Ca фазы часто встречаются зерна (10–40 мкм) As-содержащих минералов группы монацита, иногда в виде включений во вкрапленниках ферро-ильменита и в сростках с церианитом, чевкинитом и фторапатитом, а также микролиты циркона. Большинство анализов минералов группы монацита соответствует As-содержащему монациту-La (Перетяжко и др., 2018а). Гаспраит-Ce обнаружен в обр. MN-1120, а в обр. MN-1247 встречается гаспарит-La. Циркон имеет примесь 1.6–2.1 мас. % HfO_2; краевая зона в некоторых микролитах обо-

гащена Ce_2O_3 (1.5–2 мас. %), ThO_2 (0.5–0.8 мас. %) и UO_2 (0.6–1 мас. %).

Текстурные особенности F-Ca фазы

Во флюидальных разновидностях обогащенных флюоритом риолитов на макро- и микроуровнях наблюдается чередование слоев F-Ca фазы и кварц-санидиновых симплектитов, которые иногда "обтекают" крупные вкрапленники и обломки зерен минералов (рис. 1б, 2а, 2б). Встречаются сферулы и изометричные выделения, состоящие из прослоев кварц-санидиновых симплектитов и F-Ca фазы (рис. 2в). В брекчированных участках пород F-Ca фаза цементирует обломки риолитов и раздробленные зерна минералов (рис. 2г). По петрографическим наблюдениям, данным СЭМ ЭДС и катодолюминесценции выделяется несколько генераций F-Ca фазы. Визуально на макроуровне ранняя F-Ca фаза обычно не окрашена, а поздняя имеет разные оттенки сиреневого цвета (рис. 1). На изображениях в обратно-рассеянных электронах (BSE) видно, что более ранняя F-Ca фаза находится между выделениями кварц-санидиновых симлектитов, а поздняя имеет секущее относительно нее положение и часто содержит идиоморфные зерна кварца, санидина, иногда обломки этих минералов и матрикса пород (рис. 2б, 2г, 2д). В интерстициях между микролитами минералов F-Ca фаза на BSE-изображениях часто имеет неоднородное пятнистое строение (рис. 2д). На КЛ-изображениях более поздняя раскристаллизованная F-Ca фаза состоит из агрегатов зональных кристаллов флюорита октаэдрического и куб-октаэдрического габитуса размером 10–80 мкм (рис. 2е).

Состав F-Ca фазы в матриксе риолитов

По данным СЭМ ЭДС, F-Ca фаза имеет соотношение Ca и F, близкое к флюориту, но в ней обнаружены примеси O, Sr, Y, Si, иногда Sc, La, Nd, P и Al (табл. 2). С увеличением концентрации примесных элементов в F-Ca фазе снижается F от 48 до 42 мас. %. Раскристаллизованная F-Ca фаза содержит минимальное количество примесей и часто соответствует флюориту идеального стехиометрического состава.

В образцах риолитов сиреневого цвета (обр. MN-1354 и др.) среди крупных выделений F-Ca фазы встречаются глобулы размером 20–70 мкм (рис. 3а, 3б), имеющие необычный состав: повышенные содержания O (до 5.7 мас. %), Y (0.7–1.2 мас. %), La (0.7–1.5 мас. %), Ce (0.7–1.1 мас. %), Nd (0.7–1.4 мас. %), Sc (0.3-0.6 мас. %), иногда Pr (0.4–0.7 мас. %) (табл. 2, ан. 6, 8). В F-Ca глобулах находятся многочисленные субмикронные включения (<0.2 мкм), где возрастают содержания LREE и O. Некоторые включения имеют высокие концентрации Ce, Th и могут быть церианитом. Вкрапленники Th- и U-содержащего церианита размером до 5–10 мкм иногда встречаются вблизи глобул (рис. 3б). Как правило, F-Ca глобулы имеют кайму в несколько микрон, где содержание O возрастает до 5–10 мас. % (рис. 3а, 3б). Повышение концентрации O в глобулах не коррелирует с концентрациями LREE, Y, Si, Sc и не связано с кристаллическими включениями.

В образце MN-1260 методом LA-ICP-MS определен состав F-Ca фазы на однородных в отраженном свете участках размером 1–3 мм, предварительно изученных методом СЭМ ЭДС. Присутствие минералов матрикса в областях абляции лазером диаметром 50 мкм на глубину до 30 мкм от поверхности образца не позволило получить состав чистой F-Ca фазы в большинстве LA-ICP-MS анализов. Для определения концентраций элементов в смеси F-Ca фазы и матрикса применяли следующую процедуру расчетов: (1) по содержанию Ca, полученному относительно стандарта NIST-610, и отношению Ca/F в F-Ca фазе из данных СЭМ ЭДС рассчитывали концентрацию фтора (предполагали, что весь Ca и F содержится в F-Ca фазе); (2) содержание внутреннего стандарта SiO_2 выбирали таковым, чтобы сумма концентраций SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, FeO, MnO, MgO, CaO, Na_2O, K_2O и P_2O_5, рассчитанных относительно стандарта NIST-610, с поправкой на фтор была 100 ± 1 мас. %.

В таблице 3 представлены La-ICP-MS анализы областей матрикса с наибольшим количеством F-Ca фазы в обр. MN-1260. На рисунке 4 показаны нормированные к хондриту спектры распределения REE и Y, а также спайдер-диаграмма значений, нормированных на состав примитивной мантии. Концентрации примесных элементов (REE, Sr, Rb, Rb, Th, Nb, Ta, Pb, Zr, Hf) в смесях фаз изменяются значительно. Анализы были разделены на три группы по среднему уровню концентраций REE и форме нормированных к хондриту спектров REE и Y. В первую группу вошли анализы, где в спектрах наблюдается минимум Ce и обнаружены наиболее высокие средние концентрации REE относительно состава породы (рис. 4а). Концентрации REE в анализах не зависят от количества CaF_2 в матриксе, которое изменяется от 48 до 100 мас. % (табл. 3). Так, наиболее высокие содержания REE определены в матриксе с 57 мас. % CaF_2, а минимальные – в чистых областях F-Ca фазы (93 и 100 мас. % CaF_2). Во второй группе анализов матрикса (61–100 мас. % CaF_2) средний уровень концентраций REE ниже, чем в породе, проявлен Y-максимум и нет Ce-минимума. Для первой и второй групп анализов характерна большая дисперсия содержаний Cs, Rb, Ba, Th, U, Nb, Ta, Pb, Sr, Zr, Hf (рис. 4б). К третьей группе отнесены анализы флюорита в микрозернах из каверн матрикса с минимальными содержаниями REE, Y и других элементов. Количество Sr (1400–2400 ppm) в F-Ca фазе в 2–3 выше, чем в породе (726 ppm).

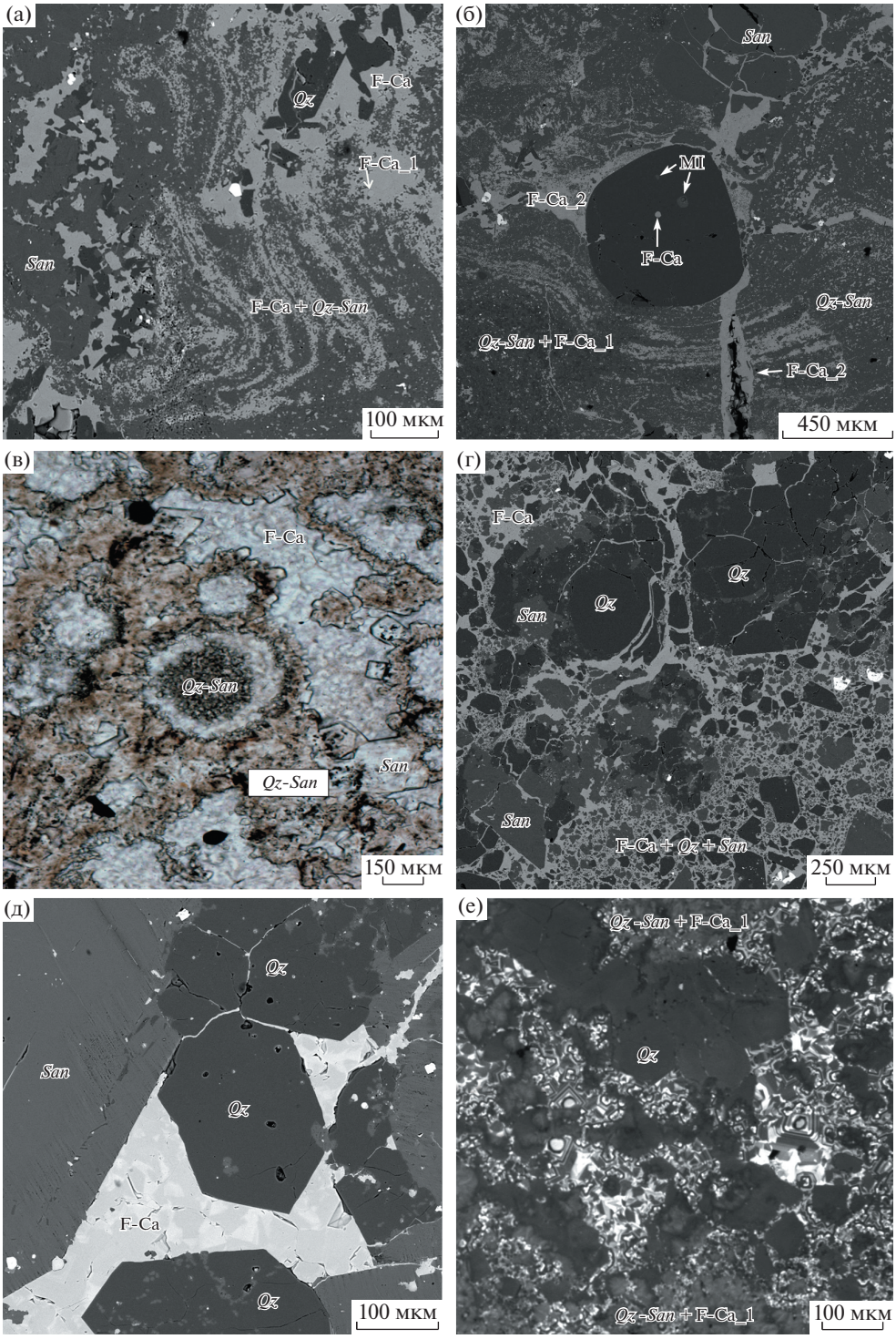

Рис. 2. Фрагменты матрикса обогащенных флюоритом риолитов.
(а) Флюидальные прослои F-Ca фазы и кварц-санидиновых симплектитов, стрелка указывает на реликтовую F-Ca глобулу, обр. MN-1355. (б) Поздняя генерация F-Ca фазы заполняет трещины в крупном выделении санидина, пересекает флюидальный матрикс, сложенный прослоями кварц-санидинового симплектита и F-Ca фазой ранней генерации. Порфировый вкрапленник кварца содержит расплавные включения и F-Ca включение, обр. MN-1358. (в) Зональные сферулы с прослоями, выполненными F-Ca фазой и кварц-санидиновыми симплектитами, обр. MN-1353. (г) F-Ca фаза цементирует обломки кварца, санидина и матрикса риолита, а также идиоморфные микролиты минералов, обр. MN-1354. (д) Идиоморфные микролиты кварца и санидина с включениями в F-Ca фазе пятнистого строения (светлые области содержат 0.5–0.7 мас. % Sr, 0.3–0.5 мас. % Y), обр. MN-1260. (е) F-Ca фаза поздней генерации, состоящая из агрегата зональных куб-октаэдрических кристаллов флюорита, пересекает кварц-санидиновые симплектиты и F-Ca фазу ранней генерации, обр. MN-1260. (а, б, г, д) – BSE изображения; (в) – проходящий свет, шлиф; (е) – катодолюминесцентное изображение; F-Ca_1 – ранняя генерация F-Ca фазы; F-Ca_2 – поздняя генерация F-Ca фазы; остальные обозначения см. на рис. 1.

Таблица 2. Средние составы (мас. %) F-Ca фазы в обогащенных флюоритом риолитах

Элементы	MN-1120		MN-1260		MN-1353		MN-1354	
	1(62)	2(6)	3(24)	4(7)	5(23)	6(16)	7(11)	8(10)
Ca	49.26	45.97	49.52	47.26	51.28	48.55	50.32	47.65
F	47.59	46.54	47.28	48.11	43.74	42.23	41.83	42.70
Si	0.21	0.56	0.26	0.39	0.24	0.38	0.33	0.38
	0.1–0.4	0.2–1.7	0.1–1.5	0.1–0.8	0.2–0.4	0.2–0.4	0.2–0.7	0.2–0.7
Sr	0.54	<ПО	0.49	1.39	0.74	<ПО	0.65	<ПО
	0.3–1		0.3–0.9	1–2.6	0.6–1.1		0.6–0.7	
O	1.63	2.55	1.97	1.39	1.94	3.45	2.21	2.10
	1–3.6	1.3–6.7	1–8	0.7–2.6	1.5–2.6	1.9–5.7	1.6–3.3	1.5–3.2
Sc	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	0.48	0.49	<ПО	0.39
					0.4–0.6	0.4–0.5		0.3–0.4
Y	0.62	1.23	0.38	0.76	<ПО	0.99	<ПО	0.90
	0.3–1.4	0.6–2.4	0.3–0.8	0.3–1		0.7–1.2		0.8–1.2
La	<ПО	0.47	<ПО	0.73	<ПО	1.21	<ПО	0.93
		0.3–0.7		0.6–0.9		0.8–1.5		0.8–1.2
Ce	<ПО	1.05	<ПО	1.21	<ПО	<ПО	<ПО	0.94
		0.7–1.3		0.3–1.9				0.7–1.1
Nd	<ПО	0.81	<ПО	0.61	<ПО	0.98	<ПО	0.81
		0.4–1.2		0.4–0.9		0.6–1.4		0.7–0.9
P	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	0.62	<ПО	<ПО
						0.6–0.7		
Al	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	0.21	<ПО
							0.2–0.3	
Сумма	99.85	99.18	99.90	100.47	98.42	98.89	95.55	96.80

Примечание. В скобках после порядкового номера приводится количество СЭМ ЭДС анализов. Для Si, Sr, O, Sc, Y, La, Ce, Nd, P и Al приводятся средние (вверху) и диапазон значений концентраций (внизу). Анализы 6 и 8 – реликтовые F-Ca глобулы. <ПО – ниже предела обнаружения метода СЭМ ЭДС.

Составы F-Ca фазы и стекла во включениях

В обогащенных флюоритом риолитах идиоморфные вкрапленники кварц и санидина, находящиеся в F-Ca фазе, содержат по всему объему либо в краевой зоне многочисленные мелкие (10–30 мкм) флюидные газовые включения, зерна титаномагнетита, расплавные включения (РВ) со стеклом, включения прозрачного флюорита (рис. 3в). Иногда совместно с РВ в одних зонах роста встречаются F-Ca включения (рис. 3г). Раскристаллизованные области F-Ca фазы во включениях содержат микрокристаллы флюорита с ростовой зональностью (рис. 3д). Часто встречаются крупные F-Ca включения, заполненные агрегатом из зерен флюорита микронных размеров (рис. 3е).

Термометрические свойства включений и СЭМ ЭДС анализы силикатных стекол РВ приводятся в (Перетяжко и др., 2018а). Характерной особенностью состава F-Ca включений так же, как и глобул из матрикса пород, являются повышенные концентрации LREE (La, Ce, Pr, Nd), Y, Sr (в сумме 2–3 мас. %) и примесь O (2–5 мас. %). Методом LA-ICP-MS определены содержания элементов-примесей в силикатных стеклах РВ и в F-Ca включениях размером более 50 мкм. Абляция включений за несколько импульсов лазера часто приводила к выкрашиванию стекла и F-Ca фазы. Поэтому удалось провести анализы только наиболее крупных включений. В процессе прожигания происходил захват кварца из зоны абляции. При расчетах состава смесей использовались содержания F в стекле и F-Ca фазе из данных СЭМ ЭДС по схеме, описанной выше для LA-ICP-MS анализов матрикса в обр. MN-1260. Составы стекол РВ и F-Ca фазы были рассчитаны путем коррекции на долю захваченного кварца с учетом содержания SiO_2 в стеклах и предположения, что кварц не имеет элементов-примесей (табл. 4).

Составы силикатного стекла и F-Ca включений показаны на спайдер-диаграмме значений, нормированных на состав примитивной мантии, а также на нормированных к хондриту спектрах распределения REE и Y (рис. 5). Стекла и F-Ca фаза по содержаниям многих элементов-примесей контрастно различаются. Относительно состава флюоритсодержащего риолита, обр. MN-1260, силикатные стекла обогащены Li, Be, B, Cs, Rb, Nb, Ta, Pb, Mo, Zr и Hf, а во F-Ca фазе концентрируются Sr, HREE, Y и P (рис. 5а, табл. 4). Стекла и F-Ca фаза имеют близкие содержания LREE (La, Ce, Pr, Nd), но сильно отличаются по количеству Sm,

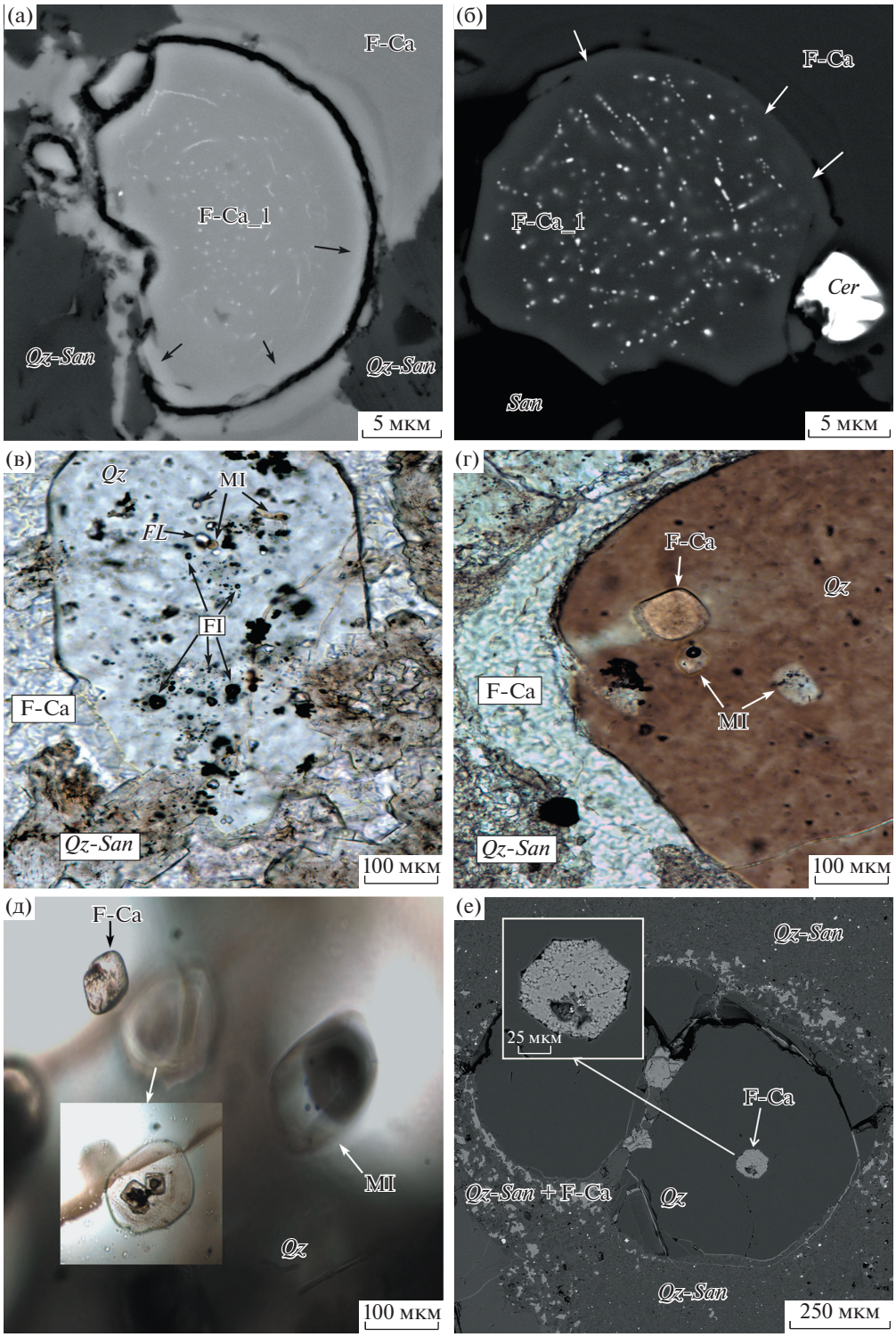

Рис. 3. Реликтовые F-Ca глобулы и первичные включения в фенокристах кварца из обогащенных флюоритом риолитов. (а, б) Глобула с субмикронными включениями LREE-содержащих фаз и каймой (показана стрелками), обогащенной O до 5–10 мас. %: (а) обр. MN-1354; (б) обр. MN-1351. (в) Идиоморфный микролит кварца с многочисленными включениям (газовыми флюидными, расплавными и прозрачного флюорита) в F-Ca фазе, обр. MN-1353. (г) Расплавные и F-Ca включения в краевой зоне вкрапленника кварца, обр. MN-1358. (д) Расплавные и F-Ca включения с зональными кристаллами флюорита в кварце, обр. MN-1260. (е) Вскрытое F-Ca включение с агрегатом зерен флюорита микронных размеров, обр. MN-1120. (а, б, е) – BSE изображения; (в–д) – проходящий свет. *Cer* – церианит; MI – расплавные включения; FI – газовые флюидные включения; *FL* – флюорит; остальные обозначения см. на рис. 1 и 2.

Таблица 3. Составы (ppm) обогащенного F-Ca фазой матрикса, полученные методом LA-ICP-MS, из обр. MN-1260

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO_2, мас. %	39.5	36.6	3.9	10.5	11.9	23.2	35.0	3.1	3.4	0.1
CaF_2, мас. %	56.8	48.4	99.8	93.2	85.7	66.1	61.1	100	99.7	100
P	259	414	219	258	397	444	546	383	23	213
Li	29		8.2	1.1	3.9	3.0	28	<ПО	4.2	<ПО
Be	6.9	9.90	1.1	<ПО	2.95	3.8	2.77	<ПО	0.70	0.30
B	8.0	11	2.0	1.5	5.2	6.2	5.3	2.3	2.2	1.3
Rb	50	186	3.8	0.42	58	160	84	14	0.45	0.15
Cs	1.1	3.3	0.02		0.91	2.7	1.4	0.39	<ПО	<ПО
Ba	6.0	13	5.7	2.8	6.7	12.7	8.1	4.6	3.8	1.9
Sr	927	508	1861	1573	1074	1716	1047	1523	2406	1414
Zr	20	54	1.5	2.0	81	17	13	3.3	2.6	0.87
Hf	0.89	2.9	0.06	0.13	3.9	0.98	0.73	0.13	0.09	0.06
Ta	0.17	0.81	0.05	0.01	0.69	0.24	0.18	0.02	0.01	<ПО
Nb	1.2	5.3	0.83	0.04	9.0	1.6	2.3	0.29	0.07	<ПО
Sc	0.40	1.1	0.20	<ПО	0.35	1.6	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
V	0.46	0.24	0.16	<ПО	0.60	0.13	0.47	0.18	0.14	0.04
Cr	2.8	4.9	<ПО	<ПО	3.9	1.5	<ПО	29	0.97	41
Co	0.67	0.51	<ПО	0.23	0.96	0.14	0.25	22	0.83	<ПО
Ni	0.92	1.2	<ПО	<ПО	0.77	<ПО	0.83	<ПО	<ПО	0.25
Cu	<ПО	2.9	0.34	0.57	1.24	0.42	1.0	0.20	<ПО	0.60
Zn	0.45	13	<ПО	46	3.1	60	9.1	<ПО	<ПО	5.1
Ga	3.8	16	0.33	0.45	5.0	13	5.4	2.0	0.18	0.19
Ge	0.97	2.0	1.2	0.42	0.69	1.7	1.7	0.10	0.71	0.10
Mo	4.5	1.82	0.41	<ПО	0.19	0.80	1.2	0.09	0.56	0.19
Sn	<ПО	2.49	0.09	0.49	0.09	1.5	0.13	0.07	0.18	0.16
Sb	0.50	0.14	<ПО	0.13	<ПО	0.04	0.09	<ПО	0.01	<ПО
W	8.5	5.9	7.1	4.7	3.5	6.9	4.7	3.8	3.0	3.1
Pb	10	33	0.70	1.9	11	17	6.4	1.7	0.13	1.7
U	1.5	2.7	0.67	0.52	3.1	3.2	1.6	0.34	0.10	0.13
Th	28	27	7.3	4.4	42	17	16	1.6	0.40	0.56
Y	279	172	51	24	15	64	41	4.9	2.0	1.7
La	245	105	46	20	62	67	43	5.5	0.70	1.0
Ce	101	106	27	15	126	108	125	22	3.0	3.6
Pr	73	25	11	6.0	9.7	17	10	1.1	0.14	0.19
Nd	207	105	38	20	49	69	53	7.1	1.1	1.3
Sm	50	16	8.0	3.9	2.5	11	6.4	0.54	0.60	0.06
Eu	2.6	0.82	0.41	0.19	0.14	0.63	0.32	0.05	0.01	0.01
Gd	39	15	6.4	3.1	1.9	11	5.3	0.45	0.12	0.11
Tb	6.7	2.1	0.97	0.52	0.27	2.3	0.9	0.07	0.03	0.01
Dy	43	16	7.0	3.5	1.7	11	6.1	0.51	0.15	0.12
Ho	8.3	2.6	1.4	0.66	0.41	2.3	1.2	0.10	0.05	0.02
Er	25	10	4.4	2.5	1.2	6.7	3.7	0.26	0.17	0.14
Tm	3.5	1.6	0.61	0.39	0.19	1.02	0.5	0.04	0.01	0.01
Yb	25	15	4.1	2.5	1.6	6.8	3.0	0.28	0.12	0.11
Lu	3.6	2.3	0.59	0.41	0.21	1.02	0.5	0.04	0.02	0.02

Примечание. CaF_2, мас. % – концентрация F-Ca фазы в матриксе (см. описание в тексте процедуры расчета). (1–4) – смесь матрикса и F-Ca фазы с минимумом Ce в нормированных к хондриту спектрах распределения REE и Y; (5–8) – смесь матрикса и F-Ca фазы с промежуточным уровнем содержаний REE и Y; (9, 10) – флюорит с наименьшим количеством (кроме Sr) примесных элементов в микрокавернах матрикса (см. рис. 4). <ПО – ниже предела обнаружения.

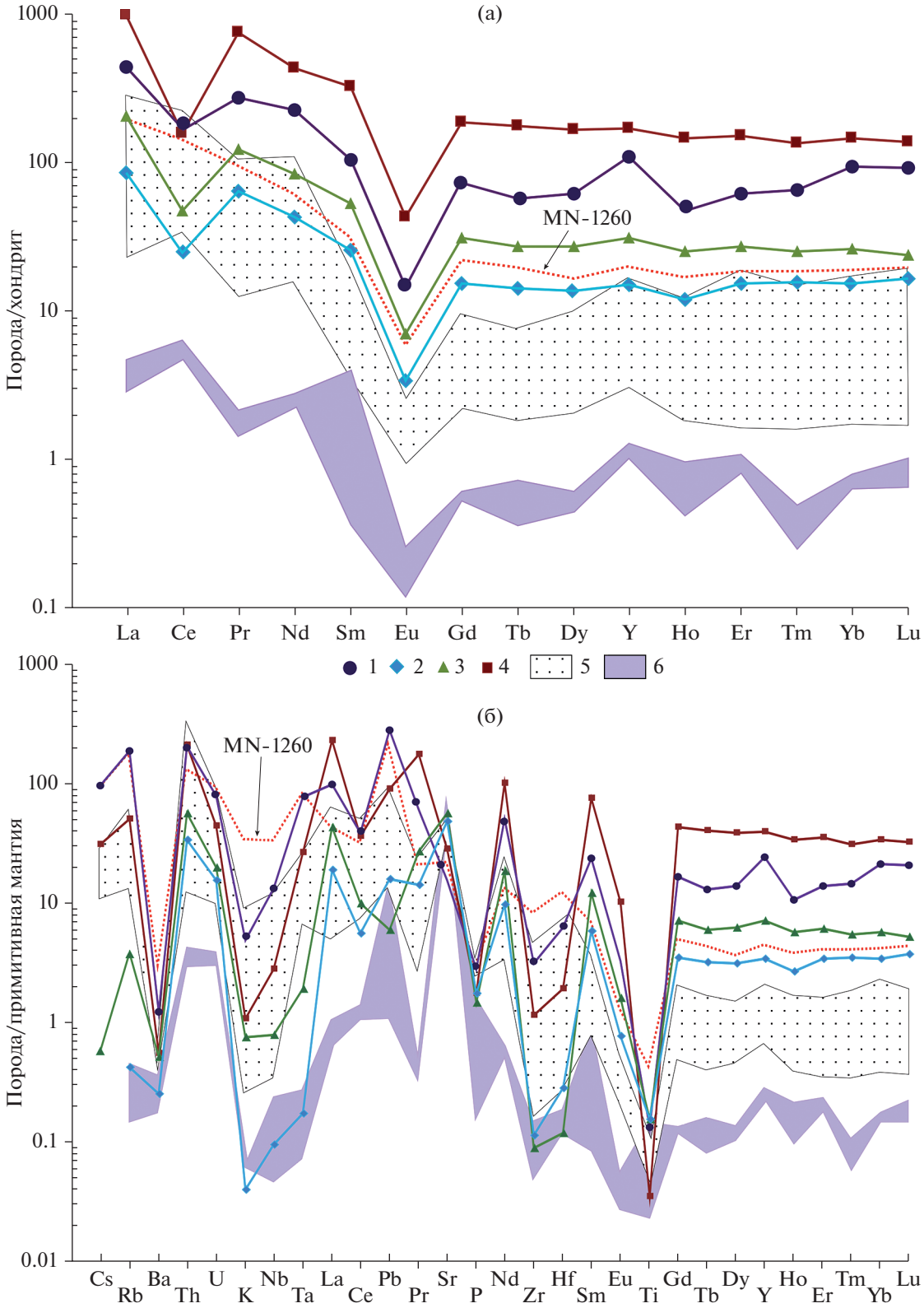

Рис. 4. Составы F-Ca-содержащего матрикса по данным La-ICP-MS в обр. MN-1260.
(а) Спектры распределения РЗЭ и Y нормированы к хондриту C1, по (McDonough, Sun, 1995). (б) Мультиэлементные распределения (спайдер-диаграмма) нормированы на состав примитивной мантии, по (McDonough, Sun, 1995). (1–4) – анализы с Ce-минимумом на REE и Y спектрах (табл. 3, ан. 1–4); (5) – поле состава матрикса с промежуточными концентрациями REE и Y (табл. 3, ан. 5–8); (6) – поле состава флюорита (из микрокаверн) с минимальным количеством элементов-примесей (табл. 3, ан. 9 и 10).

Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er, Tm и Lu. Для F-Ca фазы в спектрах распределения REE и Y характерен значительный максимум Y и минимум Pr (рис. 5б).

Рентгеновские и спектроскопические свойства F-Ca фазы

По рентгеновским данным, риолиты содержат флюорит. По дифрактограммам порошков пород определена ширина пика флюорита (220) на полувысоте (FWHM, full width on half-magnitude) и рассчитана величина области когерентного рассеивания (CSR, coherent-scattering region) (рис. 6а). Как эталоны сравнения использовались кристаллы флюорита из гранитных пегматитов и синтезированного флюорита без примесей. Соответственно, в эталонных кристаллах значение FWHM составляет 0.107° и 0.100° дифракционного угла 2θ, а величина CSR – 803 и 883 Å. Наибольшая величина FWHM 0.253–0.329° 2θ и наименьшее значение CSR 340–261 Å наблюдаются для образцов, где F-Ca фаза не окрашена (обр. MN-1120) либо имеет бледно-сиреневый оттенок (обр. MN-1260). В образцах, где F-Ca фаза имеет более яркий сиреневый цвет (обр. MN-1354), значение FWHM уменьшается до 0.163–0.239° 2θ, а величина CSR увеличивается до 527–359Å. Таким образом, при усилении интенсивности сиреневого окрашивания F-Ca фазы ее рентгеновские параметры приближаются к эталонным для кристаллов флюорита.

Получены конфокальные спектры комбинационного рассеивания F-Ca фазы на однородных в отраженном свете участках полированных срезов обр. MN-1120 и MN-1260. На КР-спектрах в областях диаметром 2–5 мкм кроме пика флюорита (320 см$^{-1}$) обычно присутствуют пики кварца и санидина разной интенсивности. Вероятно, в области возбуждения лазером попадали микровключения силикатных минералов, постоянно присутствующие в F-Ca фазе.

Все образцы риолитов имеют люминесцентное свечение F-Ca фазы при лазерном возбуждении с длиной волны 375 и 405 нм, которое связано с кислород-вакансионными центрами в структуре флюорита (Егранов, Раджабов, 1992). В образце MN-1260 получены конфокальные спектры люминесценции F-Ca фазы в областях диаметром 2–3 мкм. На участках размером 80 × 80 мкм в разных областях образца наблюдалось неоднородное свечение при лазерном возбуждении с длиной волны 375 и 405 нм. Спектры люминесценции имеют различную интенсивность, но близкую форму с максимумами около 500 и 560 нм (рис. 6б).

Флюоритсодержащие породы относительно риолитов имеют повышенные концентрации H_2O^+ (до 1.7 мас. %). По данным КР-спектроскопии F-Ca фаза в локальных областях 2–3 мкм не имеет в интервале 3000–3700 см$^{-1}$ полосы молекулярной H_2O. Кварц и санидин также не содержат воду. Для определения структурного состояния H_2O в матриксе риолитов применяли метод ИК-Фурье спектроскопии. Из образца MN-1260 отбирали зерна матрикса размером 0.1–0.5 мм с F-Ca фазой без видимых под бинокуляром включений санидина и кварца. При комнатной температуре в спектре поглощения в ИК-области растертых зерен присутствует полоса H_2O с максимумом в диапазоне от 3330 до 3430 см$^{-1}$, признаков иона гидроксила не обнаружено. Изучалась динамика выхода воды при нагревании порошка матрикса. Для этого смесь порошка и KBr (марки ОСЧ) выдерживалась при температурах 380, 530 и 630°C в течение 10 мин, охлаждалась и спрессовывалась в препарат-таблетку. Спектры поглощения в ИК-области снимались относительно спрессованной таблетки из предварительно обезвоженного KBr (рис. 6в). При нагревании препарата до 380°C интенсивность полосы поглощения H_2O снизилась примерно в 2 раза. Дальнейший нагрев до 530°C привел к незначительному изменению спектра и только при 630°C происходило почти полное удаление H_2O.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ПЛАВЛЕНИЮ РИОЛИТОВ

Выполнено плавление шихты порошков пород (обр. MN-1247, MN-1120 и MN-1354), содержащих 0.58–15 мас. % F и 1.21–22.8 мас. % CaO, а также смесей пород с минимальной (обр. MN-1247) и максимальной (обр. MN-1354) концентрацией фтора в пропорциях 1 : 1, 2 : 1 и 1 : 2. В первой серии опытов шихта пород с добавлением 10 мас. % H_2O плавилась при 1250°C, 5.5 кбар в течение 6 ч. Концентрация H_2O (10 мас. %) задавалась как в экспериментах, по которым ранее была определена растворимость флюорита в гаплогранитных расплавах для температурного интервала 800–950°C при давлении 1 кбар (Dolejš, Baker, 2006). Вторая серия имитировала процесс подъема риолитового расплава к земной поверхности, при котором снижались температура и давление. Опыты выполняли в следующих режимах: (1) 1250°C, 5.5 кбар, 10 мас. % H_2O, выдержка 6 ч; (2) 1250°C, 5.5 кбар, 10 мас. % H_2O, 2 ч и затем снижение *P-T* параметров до 900°C, 1 кбар с выдержкой 4 сут; (3) 950°C, 4 кбар, 10 мас. % раствора H_2O_2, 6 ч и затем 750°C, 1 кбар с выдержкой 5 сут; (4) 950°C, 4 кбар, 10 мас. % раствора H_2O_2, 6 ч и затем 650°C, 1 кбар с выдержкой 5 сут. Опыты завершались изобарической закалкой. Проводили также опыты по изучению межфазового распределения REE с добавлением в исходную шихту 5 мг La_2O_3, Ce_2O_3, Y_2O_3, Gd_2O_3, Dy_2O_3 (по 1 мг каждого оксида) при 1250°C, 5.5 кбар продолжительностью 6 ч. Частично экспериментальные данные представлены в (Сук и др., 2018; Перетяжко и др., 2018в). Ниже приводится детальное обсуждение результатов нескольких опытов.

Таблица 4. Составы (ppm) стекла и F-Ca фазы во включениях, полученные методом LA-ICP-MS, из фенокристов кварца

Компоненты	1120-1	1120-6a	1260-4b	1260-6	1260-2a	1260-2b	1260-4a
	1	2	3	4	5	6	7
SiO_2, мас. %	73.9	73.1	75.0	74.6	32.5	34.0	37.5
Qz, мас. %	35	11	50	0	32	34	37
P	113	9.3	103	34	769	1353	1550
Li	642	1451	542	581	15	15	5.5
Be	8.8	7.8	7.2	7.9	1.3	1.9	3.0
B	20	22	20	20	1.8	1.1	2.0
Rb	258	357	296	263	4.0	1.8	3.0
Cs	4.1	6.2	6.6	6.0	4.5	3.0	3.4
Ba	53	7.4	10	8.6	10	15	16
Sr	10.4	2.7	28.0	24	2023	2040	1416
Zr	196	248	228	199	56	80	49
Hf	8.2	8.2	9.55	7.3	2.2	4.2	1.7
Ta	3.1	2.7	2.99	2.2	0.08	0.24	0.04
Nb	55	64	52	51	0.67	6.5	1.7
Sc	3.8	3.4	2.5	3.0	2.4	<ПО	3.0
V	0.28	1.17	1.0	1.3	17	13	12
Cr	14.9	4.4	<ПО	6.5	2.9	1.5	<ПО
Co	0.72	<ПО	0.90	0.50	0.65	0.30	0.78
Ni	5.3	<ПО	<ПО	3.2	0.05	<ПО	3.9
Cu	23	0.17	1.1	4.1	1.4	1.4	0.06
Zn	237	91	57	95	29	19	27
Ga	21	20	25	19	0.68	1.0	0.35
Ge	2.2	0.97	4.4	2.0	0.64	2.0	0.59
Mo	12	12	9.5	11	0.35	0.3	<ПО
Sn	7.2	<ПО	3.4	2.6	2.2	2.1	0.78
Sb	0.94	0.43	2.1	2.0	<ПО	0.46	0.09
As	<ПО	34	13.1	4.0	4.0	6.9	6.3
W	9.5	3.8	4.5	3.4	10	10	7.2
Pb	81	46	52	39	0.87	2.2	1.3
U	9.6	8.0	8.4	6.6	2.9	6.3	2.9
Th	28	20	27	21	14	31	20
Bi	0.54	0.10	0.33	0.28	0.01	<ПО	<ПО
Y	21	9.8	16	16	100	137	112
La	52	51	61	50	31	66	58
Ce	93	103	102	80	90	245	219
Pr	6.8	8.1	7	6.0	6.4	12	10
Nd	36	37	38	32	37	90	74
Sm	2.9	2.5	2.3	1.8	5.2	5.8	4.6
Eu	0.25	0.05	0.19	0.09	0.73	0.69	0.49
Gd	1.8	1.6	1.80	1.3	6.9	8.6	5.7
Tb	0.34	0.29	0.29	0.23	1.1	1.5	1.0
Dy	2.2	1.8	1.96	1.6	8.1	12	8.6
Ho	0.52	0.40	0.48	0.36	2.1	2.8	1.9
Er	2.9	1.4	1.80	1.4	6.1	9.2	5.8
Tm	0.33	0.17	0.38	0.19	0.83	1.2	0.83
Yb	2.5	2.3	2.51	1.6	4.8	7.9	5.2
Lu	0.49	0.34	0.54	0.40	0.82	0.93	0.68

Примечание. *Qz*, мас. % – концентрация кварца, захваченного при абляции включений. Составы рассчитаны с поправкой на примесь кварца (см. описание в тексте). (1–4) – стекла расплавных включений в обр. MN-1120 и MN-1260; (5–7) – F-Ca включения в обр. MN-1260 (см. рис. 5). <ПО – ниже предела обнаружения.

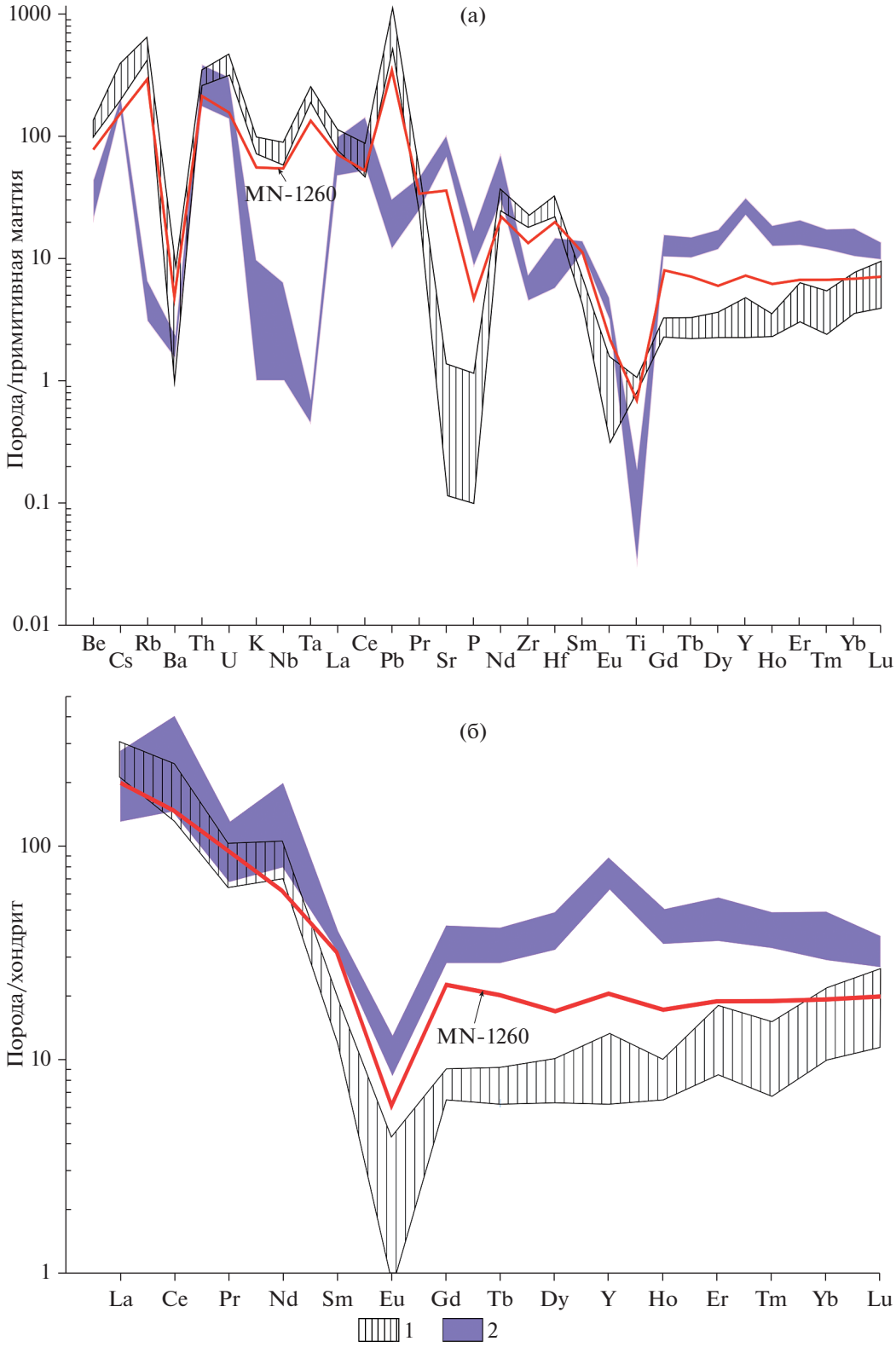

Рис. 5. Составы силикатного стекла и F-Ca фазы из включений в фенокристах кварца по данным LA-ICP-MS. (а) Мультиэлементные распределения (спайдер-диаграмма) нормированы на состав примитивной мантии, по (McDonough, Sun, 1995). (б) Спектры распределения РЗЭ и Y нормированы к хондриту C1, по (McDonough, Sun, 1995). (1) – поле состава стекла расплавных включений; (2) – поле состава F-Ca включений.

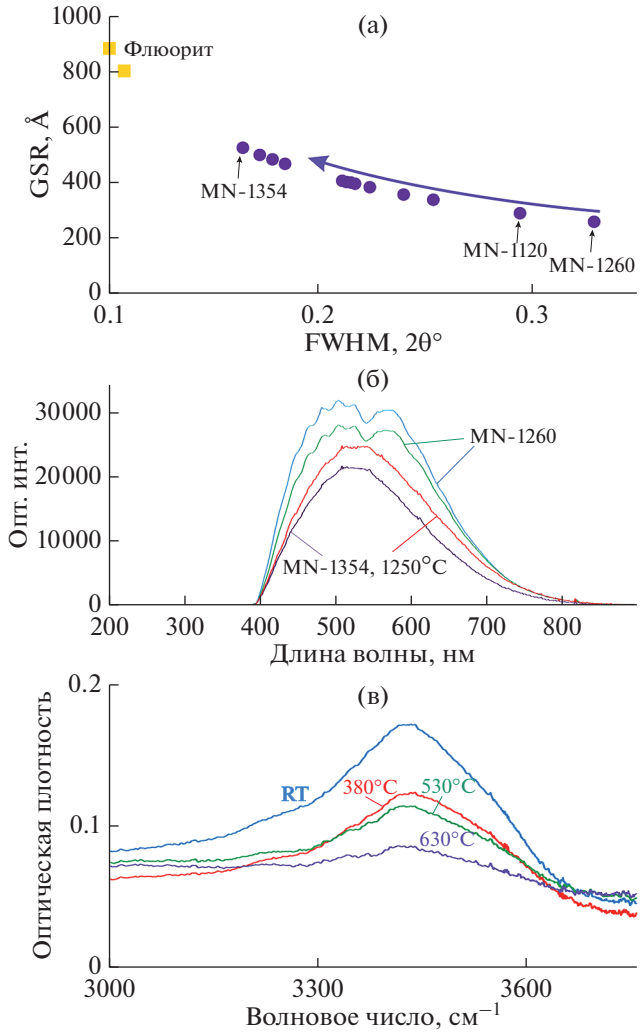

Рис. 6. Рентгеновские и спектроскопические свойства F-Ca фазы.
(а) Соотношение между шириной пика флюорита (220) на полувысоте (FWHM) и областью когерентного рассеивания (CSR) флюорита по данным порошковой дифрактометрии для обогащенных флюоритом риолитов. В направлении стрелки усиливается сиреневое окрашивание F-Ca фазы в матриксе пород. (б) Конфокальные спектры люминесценции флюорита при возбуждении лазером с длиной волны 375 нм в разных областях F-Ca фазы, обр. MN-1260, и флюорита из F-Ca глобул в опыте с пробой MN-1354 при 1250°C, 5.5 кбар. (в) ИК-спектры в области поглощения молекулярной воды для F-Ca-содержащего матрикса при комнатной температуре (RT) и после прокаливания до 630°C, обр. MN-1260.

Эксперименты при 1250°C, 5.5 кбар → 900°C, 1 кбар с добавлением 10 мас. % H_2O

В опытах с пробой MN-1247 (0.58 мас. % F, 1.21 мас. % CaO) было получено гомогенное стекло. После плавления пробы MN-1120 (2.45 мас. % F, 5.27 мас. % CaO) в стекле встречаются дендритовые кристаллы (рис. 7а) и редкие вкрапленники флюорита микронных размеров. Флюорит диагностирован по пику 320 см$^{-1}$ в КР-спектрах. Стекла имеют близкие гаплогранитные составы при содержании F до 0.5 мас. % (табл. 5, ан. 1, 2, 5, 6). Предполагаемое количество H_2O в стеклах, рассчитанное как разница между 100 мас. % и суммой оксидов, составляет 7–11 мас. %.

В ходе плавления пробы MN-1354 (15 мас. % F, 22.8 мас. % CaO) при 1250 и 900°C была получена жидкостная несмесимость с разделением на силикатный и F-Ca расплавы. После опыта при 1250°C, 5.5 кбар в стекле находятся многочисленные идеально круглые глобулы разных размеров (рис. 7б). Глобулы неравномерно распределены в стекле. Водосодержащее (до 10 мас. %) стекло имеет примесь около 0.1 мас. % CaO и большую дисперсию содержания F при среднем значении 1.8 мас. % (табл. 5, ан. 3). При удалении от глобул на расстояние более 100–150 мкм концентрация фтора в стекле постепенно возрастает от 0.3–1.3 до 2.1–2.8 мас. %. F-Ca глобулы имеют неоднородное строение и состоят из агрегата зерен флюорита (диагностика по КР-спектру) микронных размеров. По данным СЭМ ЭДС площадного сканирования, F-Ca глобулы содержат Si (4–6 мас. %), Al (0.8–1 мас. %), Na (0.3–0.5 мас. %), K (0.5–0.8 мас. %) и O (13–20 мас. %), что связано с особенностями состава флюорита, имеющего примесь до 3 мас. % O, и наличием между его зернами субмикронных выделений силикатного стекла. В одной крупной глобуле обнаружены многочисленные круглые выделения стекла диаметром 30–70 мкм с игольчатыми кристаллами волластонита (рис. 7в). Стекло из таких выделений имеет метаглиноземистый состав (A/CNK = 0.79, A/NK = 1.17, 2.5–2.9 мас. % CaO) при концентрации фтора ниже предела обнаружения методом СЭМ ЭДС и невязку суммы оксидов в анализах 12–13 мас. % (табл. 5, ан. 4).

После опытов с пробой MN-1354 при 900°C, 1 кбар в стекле находятся многочисленные сложные по форме, изометричные и гантелевидные обособления, а также плохо оформленные октаэдрические кристаллы флюорита (рис. 7г). Среди скоплений флюорита встречаются игольчатые выделения фторапатита. Флюорит близок к стехиометрическому составу, но содержит примеси O (до 2 мас. %), иногда Al и Si (в сумме <1 мас. %). На удалении от скоплений флюорита в крупных чистых областях стекло имеет однородный состав при средних концентрациях CaO 1.1 мас. % и F 0.7 мас. % (табл. 5, ан. 7). Силикатное стекло в интерстициях между выделениями флюорита содержит больше CaO (1.8–2.9 мас. %) и меньше F (<0.3 мас. %) (табл. 5, ан. 8).

Методом LA-ICP-MS в областях диаметром 50 мкм определены составы стекла, F-Ca глобул и скоплений флюорита (табл. 6, 7). Стекла из опытов с пробами MN-1247 и MN-1120 имеют концентрации элементов-примесей, близкие к таковым для пород (табл. 1). При лазерной абляции глобул и скоплений флюорита анализировались составы смесей F-Ca фазы (флюорита) и стекла в разном соотношении.

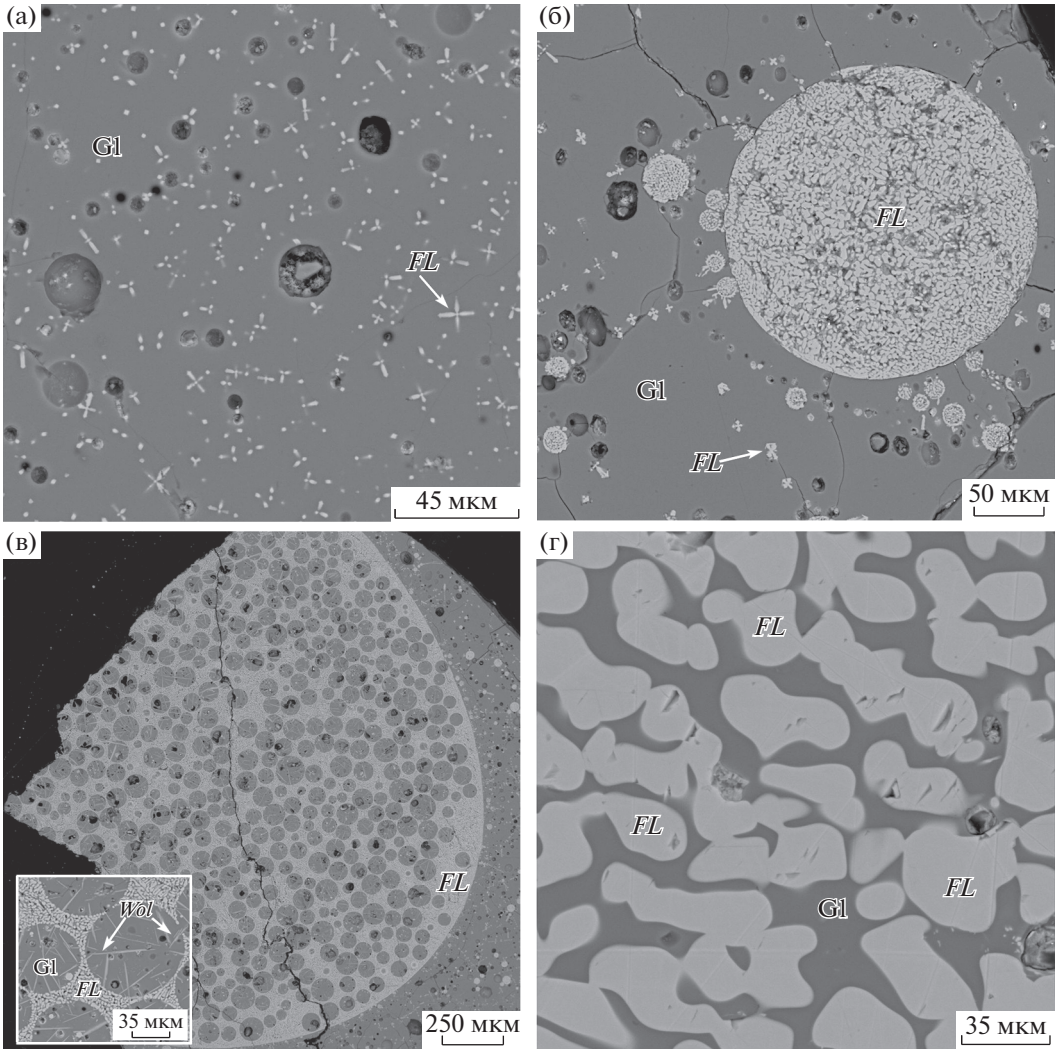

Рис. 7. Продукты плавления флюоритсодержащих риолитов из экспериментов при 1250°C, 5.5 кбар и 900°C, 1 кбар. (а) Дендритовые кристаллы флюорита в стекле. (б, в) Фрагменты закаленной микроэмульсии в виде F-Ca глобул, состоящих из агрегата субмикронных зерен флюорита и небольшого количества стекла в интерстициях между зернами. В крупной глобуле (в) находятся многочисленные включения стекла с игольчатыми кристаллами волластонита. (г) Обособления флюорита сложной морфологии в стекле. (а, г) – опыты с пробами MN-1120 и MN-1354 соответственно, при 1250°C, 5.5 кбар, 10 мас. % H_2O, 2 ч и затем 900°C, 1 кбар, 4 сут. (б, в) – опыты с пробой MN-1354 при 1250°C, 5.5 кбар, 10 мас. % H_2O, 6 ч. *FL* – флюорит, Gl – силикатное стекло, *Wol* – волластонит.

Последовательность расчетов состава смесей была аналогична таковой для LA-ICP-MS анализов матрикса в обр. MN-1260 и F-Ca включений. В F-Ca глобулах и скоплениях флюорита в смесях со стеклом содержится 18–34 мас. % SiO_2, а при лазерной абляции стекла захватывалось до 8 мас. % CaF_2. Составы F-Ca фаз рассчитывались с учетом коррекции на захваченное стекло (ан. 3 в табл. 6 и 7), имеющее минимальную примесь CaF_2.

F-Ca глобулы и скопления флюорита, полученные после плавления пробы MN-1354, существенно различаются по концентрациям примесных элементов (табл. 6). F-Ca глобулы имеют более высокие содержания REE, Y, Sr, P, Th, U, Nb, Sc, Co, Cu, Mo, Sn и Sb относительно скоплений флюорита. Силикатное стекло обогащено Li, Be, Cs, Rb, Ga и Pb. Коэффициенты распределения (D) между F-Ca фазами и стеклом близки к единице для Ba, Ta, Zr и Hf, (табл. 6). Наиболее высокие концентрации REE и Y имеют F-Ca глобулы, образованные при 1250°C, 5.5 кбар (рис. 8а). Значения D_{REE} возрастают от 20 для Eu до 70–80 для La, Gd, Y, а спектр распределения D_{REE} имеет Eu-минимум и вогнутую форму W-типа в первой (La–Nd), третьей (Gd–Ho) и четвертой (Er–Lu) тетрадах REE (рис. 8б). При снижении *P-T* параметров до 900°C, 1 кбар концентрации REE и Y в скоплениях флюорита уменьшаются, а в силикатном стекле – возрастают (рис. 8в). Здесь наблюдается преимущественное накопление Eu, Y и HREE относительно LREE. Значения D_{REE} снижаются до 6–15. При этом спектр распределения

Таблица 5. Средние составы стекла (мас. %) в экспериментах по плавлению риолитов

Компоненты	1250°C, 5.5 кбар				900°C, 1 кбар				650°C, 1 кбар		
	1247	1120	1354	1354	1247	1120	1354	1354	1247	1120	1354
	1(6)	2(10)	3(10)	4(16)	5(9)	6(10)	7(6)	8(9)	9(20)	10(16)	11(20)
SiO_2	73.05	69.42	69.92	67.08	72.72	72.66	74.07	69.88	71.20	70.71	70.90
TiO_2	0.14	0.10	0.10	0.27	<0.1	0.10	<0.1	0.32	<0.1	<0.1	<0.10
Al_2O_3	10.92	10.41	10.41	10.38	11.02	10.99	10.89	11.02	10.54	10.64	10.77
FeO	0.59	0.57	0.49	0.85	0.41	0.63	0.31	0.54	0.70	0.68	0.59
CaO	0.57	0.46	0.07	2.33	0.58	0.73	1.17	2.74	0.50	0.52	0.53
Na_2O	3.30	2.93	2.96	2.7	3.17	3.27	3.11	2.53	3.10	3.28	3.11
K_2O	4.89	4.68	5.37	4.08	4.93	4.71	4.66	4.15	5.21	5.21	5.27
F	<0.2	<0.2	1.83	<0.2	0.46	0.52	0.70	0.24	<0.2	<0.2	<0.2
Сумма	93.45	88.57	90.42	87.86	93.09	93.38	94.62	91.42	91.25	91.04	91.17
A/NK	1.02	1.05	0.97	1.17	1.03	1.05	1.07	1.27	0.98	0.96	0.99
A/CNK	0.93	0.97	0.96	0.79	0.95	0.93	0.89	0.81	0.91	0.89	0.91
*T*g,°C	290	160	185	169	276	288	336	261	219	210	217
lgη, Па · с	1.79	0.85	1.10	0.72	3.49	3.58	4.09	3.09	4.81	4.68	4.77

Примечание. Номера проб имеют префикс “MN-“. В скобках после порядкового приводится количество СЭМ ЭДС анализов. A/CNK = $Al_2O_3/(CaO + Na_2O + K_2O)$, мол. %. A/NK = $Al_2O_3/(Na_2O + K_2O)$, мол. %. *T*g – температура стеклования расплава, lgη – вязкость расплава с учетом предполагаемого в стекле содержания H_2O (100% – Сумма).

D_{REE} имеет вогнутую форму W-типа для первой (La–Nd) и четвертой (Er–Lu) тетрад (рис. 8г).

Обнаружено неоднородно люминесцентное свечение зерен флюорита микронных размеров в F-Ca глобулах при воздействии лазером. Конфокальные спектры люминесценции разной интенсивности в областях диаметром 1–2 мкм флюорита имеют гиперболическую форму затухания (рис. 6б).

Эксперименты при 950°C, 4 кбар → 650°C, 1 кбар с добавлением 10% раствора H_2O_2

Во всех опытах этой серии, проводимых при летучести кислорода выше буфера Ni-NiO, были получены стекла с многочисленными флюидными (газовыми) пузырями, что свидетельствует о дегазации водосодержащего силикатного расплава. В опыте с пробой MN-1247 среди стекла находятся новообразованные зерна кварца, титаномагнетита с концентрацией TiO_2 1–4 мас. %, а вблизи пузырей лейсты флогопит-аннита, содержащего до 4 мас. % F (рис. 9а). Встречаются единичные зерна клинопиросена, циркона, гаспарита-La и крупные реликтовые выделения флогопит-аннита. В опытах с пробой MN-1120 в стекле находятся выделения флюорита (10–50 мкм) в виде дендритовых кристаллов и редких округлых обособлений, иногда с плохо развитыми октаэдрическими гранями, а также зерна титаномагнетита и удлиненные (до 200 мкм) зеленоватые кристаллы клинопироксена (рис. 9б). После плавления пробы MN-1354 флюоритовые выделения образуют скопления, прослои и агрегаты сложной морфологии, крайне неравномерно распределенные в стекле (рис. 9в, 9г). Преобладают выделения флюорита изометричной, гантелевидной и угловатой форм размерами 10–100 мкм. Встречаются зерна с плохо развитыми октаэдрическими гранями и дендритовые кристаллы (10–40 мкм) флюорита, а также кристаллы (до 20 мкм) клинопироксена.

Водосодержащие (9–10 мас. % H_2O) стекла в этой серии опытов имеют близкие гаплогранитные субглиноземистые составы (A/CNK = 0.89–0.91, A/NK = 0.96–0.98), примесь CaO 0.4–0.6 мас. % и концентрации фтора ниже предела обнаружения методом СЭМ ЭДС (табл. 5, ан. 9–11). Кристаллизация клинопироксена, по-видимому, была вызвана повышением в расплаве содержания Ca, который не входил во флюорит из-за частичного удаления фтора с флюидной фазой. Флюорит содержит 1–3 мас. % O. Во многих выделениях флюорита обнаружены многочисленные области размером <0.1 мкм (рис. 9в, 9г), в которых O возрастает до 11–15 мас. % при снижении F до 34–36 мас. %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По геологическим наблюдениям флюоритсодержащие породы находятся среди покрова риолитов и могли формироваться одновременно с ними. Это согласуется с изотопными данными. Для риолитов флюоритовой горки, в том числе обогащенных Ca и F разновидностей, характерны значительные вариации концентраций Sr (14–892 ppm) и Rb (118–241 ppm), но при этом значения их изотопных отношений $^{87}Rb/^{86}Sr$ и $^{87}Sr/^{86}Sr$ лежат на одной изохроне 120 ± 3.0 млн лет (Перетяжко и др., 2018б).

Образование флюорита в риолитах могло быть связано с постмагматическими гидротермальными процессами. Для этого необходимо длительное воздействия на породы водного флюида с

Таблица 6. Составы (ppm) силикатного стекла и F-Ca глобул, определенные методом LA-ICP-MS, из экспериментов по плавлению риолитов при 1250°C, 5.5 кбар

Компо-ненты	MN-1247	MN-1120	MN-1354							MN-1354						D f/s
	1(3)	2(3)	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
SiO_2, мас. %	73.1	68.8	68.8	68.8	68.8	68.5	68.0	70.0	67.0	18.5	20.3	24.0	30.5	32.5	34.0	
CaF_2, мас. %	0	2.6	0	0.5	0.6	3.9	3.6	0.8	4.4	74.1	71.2	65.6	55.7	53.8	52.2	
P	113	44	36	9	12	78	16	18	<ПО	933	1127	1056	1444	942	810	45.6
Li	41	39	62	50	50	39	46	56	61	<ПО	<ПО	21	<ПО	<ПО	9.9	< 0.1
Be	7.2	7.7	2.4	2.6	0.5	7.1	9.4	5.3	3.4	22	1.7	30	23	1.3	13	3.5
B	28	31	24	28	34	34	29	31	52	22	8.6	28	16	76	37	1.2
Rb	179	161	191	191	187	244	234	225	264	20	22	36	57	53	57	0.2
Cs	2.8	2.8	13	12	11	12	11	12	16	1.1	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	< 0.1
Ba	33	27	19	19	15	20	16	15	19	26	22	33	29	27	40	1.7
Sr	16	123	108	114	100	246	174	138	252	1762	1726	2074	1938	1707	1732	11.0
Zr	138	169	115	92	112	131	136	131	171	121	126	187	178	167	197	1.3
Hf	5.7	6.7	4.8	4.4	4.6	4.2	4.7	3.7	4.8	2.5	2.2	4.5	3.3	4.3	4.0	0.8
Ta	2.2	2.0	1.4	1.2	1.1	1.1	1.3	1.4	1.3	1.3	2.1	2.2	2.3	1.8	1.4	1.5
Nb	36	36	89	79	83	99	107	122	134	395	502	512	612	374	402	4.6
Sc	2.2	1.5	0.90	<ПО	1.1	1.7	0.64	1.0	1.3	5.8	7.0	6.4	10	5.9	5.8	5.6
V	2.4	2.0	2.5	0.4	7.4	1.9	3.2	2.7	4.4	9.2	12	6.7	12	12	7.6	3.4
Co	0.20	0.98	1.4	0.71	0.49	1.4	<ПО	2.0	27	366	126	1.8	8.5	143	11	27.1
Ni	<ПО	0.09	3.4	1.2	1.4	4.7	6.9	6.5	2.0	4.5	4.0	13	7.5	7.4	0.02	1.8
Cu	5.7	3.8	1.4	2.6	1.6	1.6	6.7	2.8	5.8	207	25	23	118	49	81	29.1
Zn	24	45	29	34	40	57	32	61	64	44	54	94	72	74	80	1.6
Ga	18	16	28	34	34	51	41	41	52	3.4	9.4	11	9.6	23	25	0.3
Ge	26	2	1.6	1.8	0.36	1.8	2.2	3.0	2.6	0.22	2.1	1.6	5.7	3.1	0.44	1.2
Mo	0.71	0.49	2.1	0.41	1.3	3.6	1.5	2.0	2.0	16	14	14	22	16	13	8.5

Таблица 6. Окончание

Компо-ненты	MN-1247	MN-1120	MN-1354							MN-1354						D f/s
	1(3)	2(3)	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
Sn	0.60	0.56	0.45	0.05	0.13	0.52	0.45	0.74	1.8	3.3	1.3	0.44	0.31	1.4	2.3	3.0
Sb	4.9	1.2	0.23	0.34	0.28	0.05	3.2	1.1	1.4	<ПО	1.5	18	13	2.1	0.24	6.8
Pb	91	44	39	41	30	40	34	41	41	14	8.5	23	<ПО	18	13	0.2
U	2.9	3.3	2.1	1.8	1.6	2.0	2.0	1.8	1.6	5.6	5.6	7.4	4.3	5.0	4.8	2.9
Th	22	18	5.5	4.3	4.0	5.0	4.6	4.2	4.9	47	46	51	16	38	40	8.6
Y	29	18	0.61	0.48	0.58	2.9	1.7	0.71	3.0	92	99	124	115	98	100	72.7
La	73	44	5.2	3.5	2.7	10	5.6	3.0	11	177	349	352	396	282	351	79.2
Ce	133	78	18	12	12	96	22	17	40	554	1185	1233	1126	1001	1107	62.7
Pr	15	7.3	0.44	0.29	0.51	1.4	0.90	0.66	1.1	33	38	38	41	32	35	50.0
Nd	44	21	2.1	<ПО	0.62	1.2	1.9	3.8	6.0	61	102	87	135	105	140	46.0
Sm	7.1	2.5	<ПО	0.40	0.04	0.26	0.26	0.97	0.64	13	16	15	21	11	14	39.7
Eu	0.60	0.16	0.01	0.01	0.01	0.01	0.09	0.12	0.15	1.1	0.94	1.3	1.2	1.4	1.5	19.8
Gd	5.2	2.6	0.30	0.11	0.04	0.09	0.10	0.23	0.45	12	13	13	16	11	12	68.8
Tb	0.78	0.46	0.05	0.02	0.03	0.05	0.05	0.04	0.03	2.0	2.0	2.4	2.6	1.7	1.8	56.2
Dy	4.7	2.9	0.22	0.21	0.19	0.59	0.51		0.80	13	13	14	17	11	12	45.2
Ho	0.88	0.62	0.04	0.03	0.02	0.19	0.08	0.03	0.10	2.8	2.9	3.5	3.4	2.4	2.9	40.6
Er	2.9	2.1	0.18	0.13	0.17	0.30	0.35	0.12	0.24	9.3	9.3	10	11	7.1	7.6	42.5
Tm	0.40	0.37	0.04	0.03	0.00	0.06	0.05	0.04	0.06	1.3	1.6	1.4	1.8	0.97	1.2	33.0
Yb	3.0	2.4	0.29	0.19	019	0.38	0.37	0.66	0.39	9.7	9.9	11	11	7.0	7.6	27.0
Lu	0.43	0.37	0.05	0.06	0.03	0.07	0.09	0.07	0.07	1.4	1.7	1.6	1.6	1.2	1.3	24.6

Примечание. CaF_2, мас. % – концентрация F-Ca фазы (флюорита) в продуктах экспериментов (см. описание в тексте процедуры расчета). D f/s – коэффициент распределения элементов-примесей между средними составами F-Ca глобул и силикатного стекла. (1, 2) – средние составы стекла в опытах с пробами MN-1247 и MN-1120, в скобках после порядкового номера дано количество анализов; (3–9) – составы силикатного стекла, опыт с пробой MN-1354; (10–15) – составы F-Ca глобул, опыт с пробой MN-1354 (рассчитаны с поправкой на примесь стекла как в ан. 3). <ПО – ниже предела обнаружения.

Таблица 7. Составы (ppm) силикатного стекла и скоплений флюорита (реликтов F-Ca расплава), определенные методом LA-ICP-MS, из экспериментов по плавлению риолитов при 900°C, 1 кбар

Компоненты	MN-1247	MN-1120	MN-1354				MN-1354			D f/s
	1(3)	2(3)	3	4	5	6	7	8	9	
SiO_2, мас. %	72.2	72.1	74.1	74.1	71.0	69	19.5	23.4	22.5	
CaF_2, мас. %	0	2.7	0.3	1.3	5.4	8.1	73.7	69.0	69.4	
P	107	46	38	53	33	212	<ПО	774	330	–
Li	42	41	48	55	68	56	16	17	14	0.3
Be	6.1	8.0	7.8	18	8.0	4.5	12	3.0	6.7	0.8
B	16	34	14	13	18	4.9	6.9	4.0	7.7	0.5
Rb	206	193	192	183	184	171	<ПО	<ПО	<ПО	–
Cs	2.7	2.9	5.2	4.7	4.4	4.8	<ПО	0.68	0.61	< 0.1
Ba	36	31	26	27	25	28	21	23	28	0.9
Sr	14	147	229	260	285	330	1307	1226	1178	4.5
Zr	169	171	149	143	134	120	156	140	115	1.0
Hf	5.8	6.6	6.4	5.8	5.6	5.3	4.9	4.8	3.6	0.8
Ta	2.3	2.5	1.6	1.2	1.7	1.3	2.7	2.5	1.7	1.6
Nb	36	42	27	25	25	23	51	46	31	1.7
Sc	2.2	2.3	1.2	1.4	0.9	1.4	5.2	4.5	2.3	3.3
V	2.7	1.1	1.7	2.1	2.3	1.8	4.5	3.6	7.7	2.6
Co	0.11	0.29	<ПО	0.04	<ПО	<ПО	1.1	75	0.19	–
Ni	0.01	<ПО	0.03	0.14	0.56	<ПО	3.8	4.9	3.6	17
Cu	1.6	1.3	1.2	1.9	1.8	2.6	12	48	1.8	11
Zn	49	45	32	33	33	31	12	14	17	0.4
Ga	26	19	44	47	43	36	4.4	6.7	1.4	0.1
Mo	0.81	0.98	0.55	0.91	0.23	0.73	2.7	0.91	2.0	3.1
Sn	0.35	0.23	<ПО	0.65	0.35	<ПО	1.5	0.88	0.85	2.2
Sb	1.0	0.42	0.10	0.16	0.07	0.28	3.3	<ПО	1.7	–
Pb	57	49	73	74	68	68	30	4.4	22	0.3
U	3.1	3.6	3.0	2.8	2.8	2.7	5.5	4.9	4.3	1.8
Th	20	20	10	10	10	9	34	32	32	3.3
Y	29	22	5.3	6.3	6.5	7.0	104	85	66	13.5
La	60	48	16	16	17	19	119	131	96	6.8
Ce	108	83	35	33	37	39	225	259	178	6.1
Pr	12	8.0	3.2	3.3	3.6	3.3	24	21	17	6.2
Nd	37	22	10	12	9	8	76	76	50	6.9
Sm	6.4	2.9	1.5	1.3	1.3	1.4	13	13	7.6	8.4
Eu	0.66	0.33	0.04	0.06	0.12	0.05	0.97	1.3	0.83	14.8
Gd	4.6	3.0	1.2	1.1	0.9	1.3	12	11	8.2	9.3
Tb	0.75	0.48	0.17	0.22	0.20	0.21	2.2	2.0	1.4	9.2
Dy	4.6	3.3	1.2	1.0	1.1	1.5	12	13	9.3	10.2
Ho	0.88	0.73	0.25	0.29	0.32	0.31	3.4	2.9	2.1	9.6
Er	2.6	2.3	0.90	0.87	1.0	1.2	12	10	6.5	9.5
Tm	0.40	0.36	0.14	0.14	0.19	0.17	1.7	1.4	0.92	8.5
Yb	2.8	2.9	1.0	1.1	1.2	1.2	11	10	6.7	8.2
Lu	0.41	0.43	0.14	0.16	0.18	0.13	2.0	1.6	1.1	10.2

Примечание. CaF_2, мас. % – концентрация F-Ca фазы (флюорита) в продуктах экспериментов (см. описание в тексте процедуры расчета). D f/s – коэффициент распределения элементов-примесей между средними составами скоплений флюорита и силикатного стекла (прочерк – данных для расчета недостаточно). (1, 2) – средние составы стекла в опытах с пробами MN-1247 и MN-1120, в скобках после порядкового номера дано количество анализов; (3–6) – составы силикатного стекла, опыт с пробой MN-1354; (7–9) – составы скоплений флюорита, опыт с пробой MN-1354 (рассчитаны с поправкой на примесь стекла как в ан. 3). <ПО – ниже предела обнаружения.

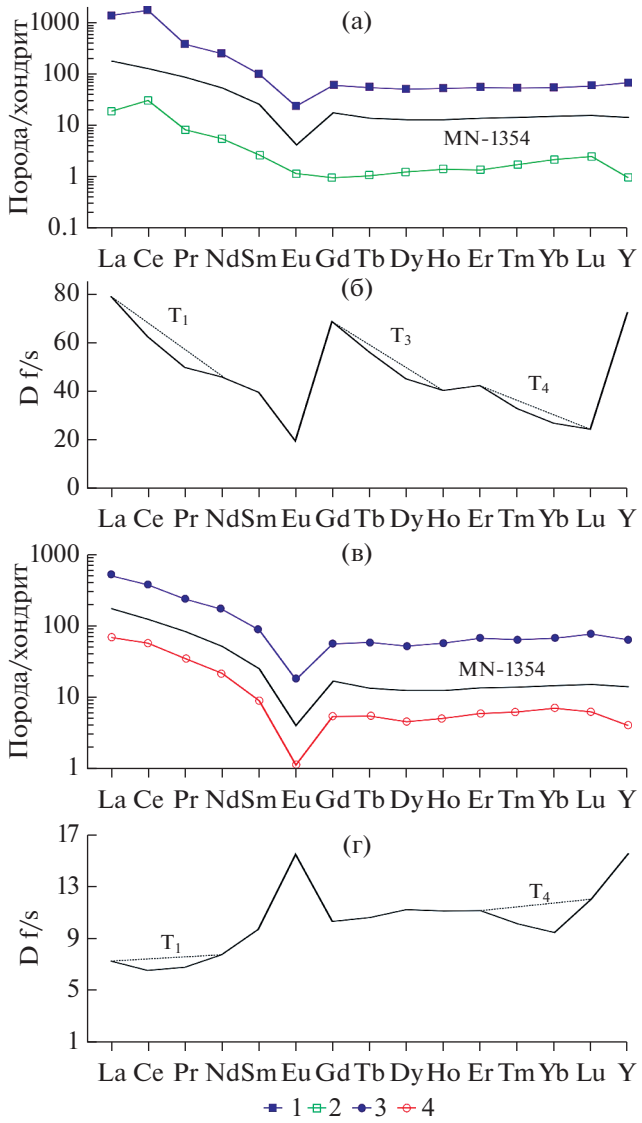

Рис. 8. Спектры распределения REE и Y для сосуществующих фаз флюорита и силикатного стекла, коэффициенты распределения между фазами.
(а, в) Спектры распределения РЗЭ и Y нормированы к хондриту C1, по (McDonough, Sun, 1995). (б) Спектр распределения D f/s между F-Ca глобулами и силикатным стеклом, опыт с пробой MN-1354 при 1250°C, 5.5 кбар, 10 мас. % H_2O, 6 ч. (г) Спектр распределения D f/s между скоплениями флюорита и силикатным стеклом, опыт с пробой MN-1354 при 1250°C, 5.5 кбар, 10 мас. % H_2O, 2 ч и затем 900°C, 1 кбар, 4 сут (T_1, T_3, T_4) тетрады REE; (1) F-Ca глобулы; (2, 4) силикатные стекла; (3) скопления флюорита.

низкой растворимостью CaF_2, которая по экспериментальным данным в широком интервале *P-T* параметров (<600°C и <5 кбар) не превышает 0.0014 мол/кг H_2O (Tropper, Manning, 2007). Однако это предположение противоречит петрографическим наблюдениям и данным СЭМ изучения пород флюоритовой горки, из которых следует магматический генезис флюорита.

Для флюорита характерна небольшая растворимость в силикатных расплавах при магматических температурах. В координатах CaO–F изотермы растворимости CaF_2 в гаплогранитных расплавах имеют гиперболическую форму и минимальные значения для субглиноземистых составов (рис. 10). По данным (Dolejš, Baker, 2006), с ростом температуры от 800 до 950°C при 1 кбар в агпатитовом (peralkaline, A/NK = 0.8), субглиноземистом (subaluminous, A/NK = 1) и плюмазитовом (peraluminous, A/NK = = 1.2) насыщенных водой гаплогранитных расплавах растворимость флюорита увеличивается соответственно в следующих интервалах: 1.05–2.90, 0.82–1.71 и 1.92–3.57 мас. % CaF_2. Наши эксперименты по плавлению обогащенных флюоритом риолитов показали низкую растворимость CaF_2 (0.5–1.5 мас. %) в гаплогранитном расплаве (A/NK = 0.97–1.27) без существенного изменения растворимости в интервалах температур 1250–900°C и давлений 5.5–1 кбар (рис. 10).

Наличие флюорита в гранитах и риолитах, пегматитах и топазсодержащих изверженных породах объясняется как его кристаллизацией в гранитоидных расплавах, так и вторичными (метасоматическими) процессами флюоритизации пород при участии флюида (Dolejš, Zajacz, 2018). Предлагается два механизма образования субсолидусного флюорита: при взаимодействии плагиоклаза с раствором HF (Haapala, 1997; Dolejš, Baker, 2004) и в результате гидратации полевых шпатов с замещением топаза на стадии охлаждения пород (Barton, 1982; Рябчиков и др., 1996). В риолитах Нилгинской депрессии нет плагиоклаза и топаза так же, как и первичных вкрапленников (фенокристов) флюорита. Поэтому ни одна из предложенных выше моделей магматической и метасоматической кристаллизации флюорита не объясняет происхождение обогащенных флюоритом риолитов.

Фторидно-силикатная несмесимость в силикатных расплавах с добавлением CaF_2 не наблюдалась до температуры 800–950°C при давлении 1–2 кбар (Webster et al., 1987; Price et al., 1999; Scaillet, Macdonald, 2004; Dolejš, Baker, 2006; Webster, Rebbert, 1998; Lukkari, Holtz, 2007), но обнаружена выше 1230–1300°C (Ueda, Maeda, 1999). В ходе недавних экспериментов при плавлении безводной системы гранит–CaF_2 в температурном интервале 1200–600°C при 1 атм были получены два несмесимых силикатных расплава – мафический фторосиликатный (fluorosilicate, 30–50 мас. % SiO_2), обогащенный CaO и F, и фельзитовый оксисиликатный (oxysilicate) с более высокими содержаниями SiO_2 и щелочей (Yang, Hinsberg, 2019). Предполагается, что фторосиликатный расплав существовал до температуры 700–600°C и затем в ходе перетектической реакции при 600–500°C разделялся на оксисиликатный расплав и флюорит. В обогащенных флюоритом риолитах не обнаружено каких-либо реликтов продуктов распада фторосиликатного расплава. В матриксе

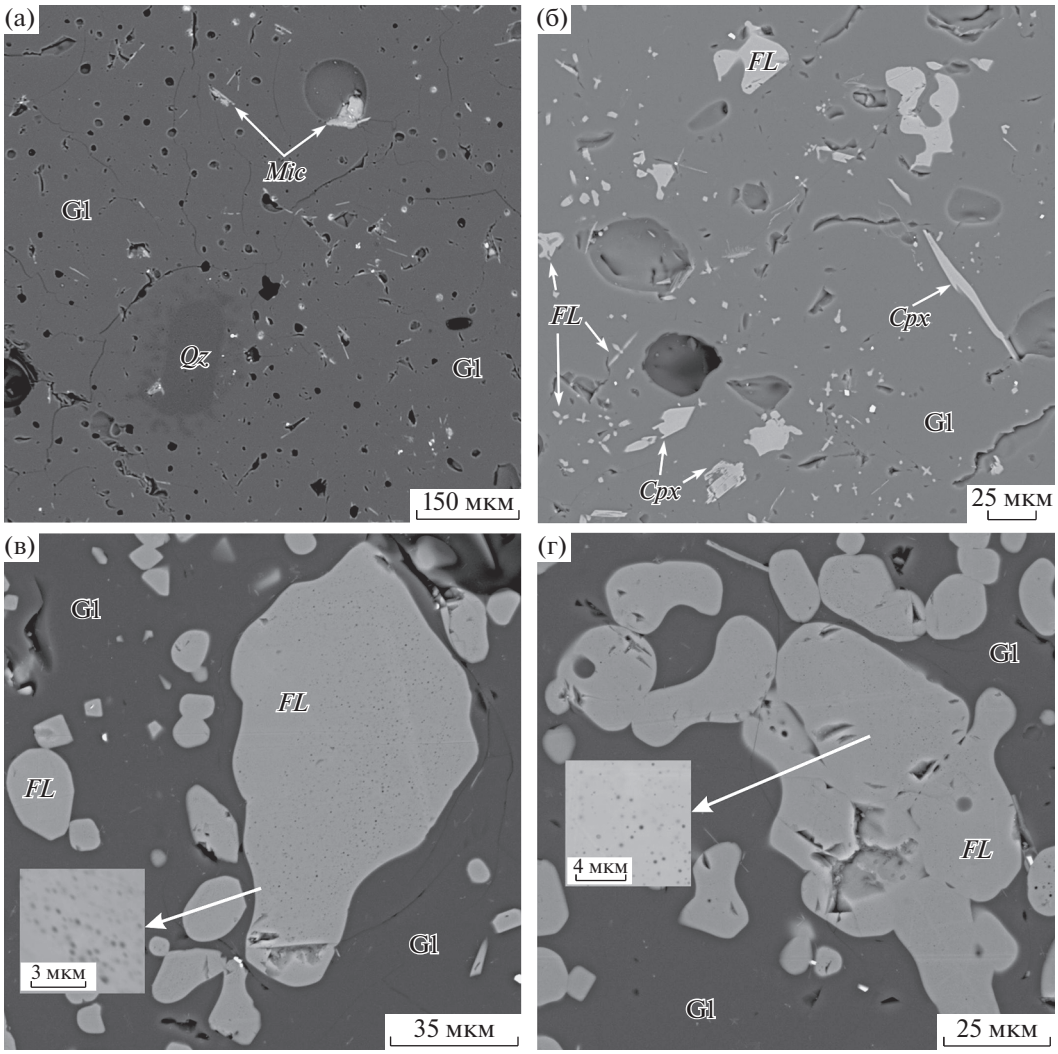

Рис. 9. Продукты плавления флюоритсодержащих риолитов из экспериментов при 650°C, 1 кбар.
(а) В стекле зерно кварца и многочисленные лейсты F-содержащего флогопит-аннита. (б) В стекле выделения флюорита сложной морфологии, дендритовые кристаллы флюорита и несколько кристаллов клинопироксена. (в, г) Обособления флюорита с многочисленными субмикронными областями, содержащими до 15 мас. % кислорода. Опыты с пробами MN-1247 (а), MN-1120 (б) и MN-1354 (в, г) при 950°C, 4 кбар, 10 мас. % раствора H_2O_2, 6 ч и затем 650°C, 1 кбар с выдержкой 5 сут.

пород F-Ca фаза имеет небольшую примесь Si, иногда Al, при отсутствии K и Na (табл. 2). Среди первичных включений нет ни одного, где бы F-Ca фаза содержала значительные содержания Si и других силикатных компонентов, а также силикатные минералы, которые могли образоваться при распаде фторосиликатного расплава. Кроме того, наличие гомогенного фторосиликатного расплава не объясняет текстурные особенности пород – флюидальность с прослоями F-Ca фазы и кварц-санидиновых симплектитов, прожилки и заливы растворения, заполненные F-Ca фазой, образование которых мы связываем с текучим состоянием F-Ca ("флюоритового") расплава на стадии формирования матрикса.

Эволюция состава F-Ca расплава по экспериментальным данным

В опытах по плавлению флюоритсодержащих риолитов планировалось получить фторидно-силикатную несмесимость в широком интервале *P-T* параметров, изучить состав сосуществующих фаз и определить коэффициенты распределения элементов-примесей между фазами. В результате плавления пород образовался гаплогранитный расплав с индексом A/NK = 0.96–1.05 (вблизи выделений F-Ca расплава значение A/NK увеличивается до 1.17–1.27, табл. 5). Фторидно-силикатная жидкостная несмесимость наблюдалась при содержаниях в исходной системе F > 2.5 мас. % и CaO > 5.3 мас. %. В опытах с пробой MN-1354 при 1250°C, 5.5 кбар образовались идеально круг-

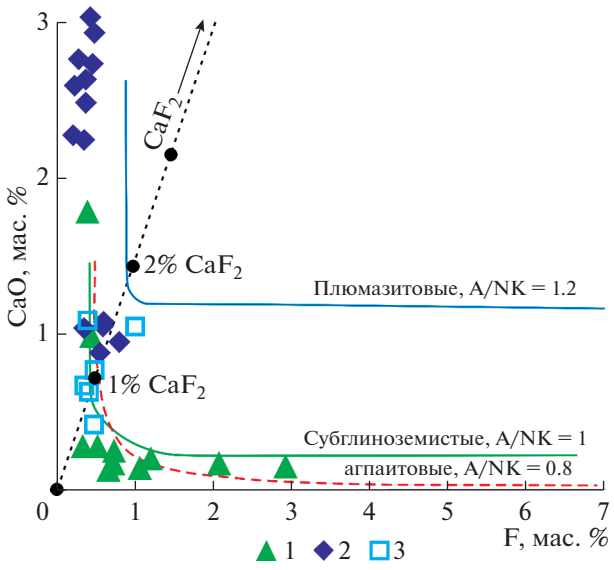

Рис. 10. Соотношение между CaO и F в стеклах из опытов по плавлению флюоритсодержащих риолитов.
(1) Опыт с пробой MN-1354 при 1250°C, 5.5 кбар, 10 мас. % H_2O, 6 ч. (2, 3) Опыты с пробами MN-1354 и MN-1120 соответственно, при 1250°C, 5.5 кбар, 10 мас. % H_2O, 2 ч и затем 900°C, 1 кбар, 4 сут. Показаны изотермы растворимости CaF_2 (рассчитаны на безводные составы) при 800°C, 1 кбар для насыщенных H_2O гаплогранитных расплавов, по (Dolejš, Baker, 2006).

лые F-Ca глобулы, некоторые из которых содержали крупные включения силикатного стекла (рис. 7б, 7в). Согласно интерпретации, предложенной в работе (Yang, Hinsberg, 2019), F-Ca глобулы с повышенными содержаниями Si, Al, Na, K и O (данные площадного СЭМ ЭДС сканирования) могли формироваться при распаде гомогенного фторосиликатного расплава на оксисиликатный расплав и флюорит. По нашим представлениям, основанным на текстурных особенностях пород и данным по F-Ca включениям, эти глобулы являются продуктом закаливания эмульсии F-Ca и риолитового несмесимых расплавов.

После снижения температуры от 1250 до 650°C и давления от 5.5 до 1 кбар выделения F-Ca расплава сливались, формируя сложные по форме обособления (рис. 7г). В силикатном стекле обнаружены многочисленные мелкие дендритовые кристаллы флюорита, которые образовались, по-видимому, в результате быстрой кристаллизации микрокапель F-Ca расплава при закаливании силикатного расплава (рис. 7а, 8б). Также редко встречаются зерна флюорита с плохо развитыми октаэдрическими гранями.

Во всех экспериментах флюорит из разных форм выделений имеет близкое к идеальному отношение Ca/F, но содержит небольшое количество O (до 3 мас. %). Составы F-Ca глобул, скоплений флюорита и силикатного стекла свидетельствуют о перераспределении элементов-примесей между фазами в зависимости от *P-T* параметров. С ростом температуры и давления обнаружено значительное увеличение концентраций REE, Y, Sr, P, Th, U, Nb, Co, Cu, Sn, Sb и Mo в F-Ca расплаве (табл. 6, 7). Отметим также, что необычные формы спектров D_{REE} с прогибами W-типа (рис. 8б, 8г) могут приводить к тетрад-эффектам M-типа (выпуклым) для первой, третьей и четвертой тетрад в нормированных к хондриту спектрах распределения REE силикатного расплава. Подобные спектры REE имеют Li-F граниты и онгониты, образованные из обогащенных фтором гранитоидных магм, в которых происходили процессы фторидно-силикатной жидкостной несмесимости с участием F-Ca расплава (Перетяжко, Савина, 2010а, 2010б).

Мы интерпретируем экспериментальные данные как проявления несмесимости риолитового и F-Ca расплавов до температуры как минимум 750°C при давлении 5.5–1 кбар (Сук и др., 2018). Опыты показали, что F-Ca расплав может находиться в виде жидкой фазы до субсолидусных температур риолитового расплава. При быстром снижении температуры от 1250 до 650°C и давления от 5.5 до 1 кбар F-Ca расплав, возможно, был в метастабильном переохлажденном состоянии, когда за 4–5 сут только часть его обособлений преобразовалась во флюорит. Такому состоянию F-Ca расплава и медленной кристаллизации из него флюорита могла способствовать высокая летучесть кислорода, которая задавалась путем добавления в исходную шихту 10% раствора H_2O_2.

Процессы преобразования F-Ca расплава в F-Ca фазу и флюорит

Текстурные особенности пород и данные по включениям в минералах свидетельствуют о явлениях фторидно-силикатной жидкостной несмесимости в риолитовой магме (Перетяжко и др., 2018а). На основании данных по растворимости CaF_2 в гаплогранитных расплавах (см. обзор работ в Dolejš, Zajacz, 2018) и наших экспериментов (рис. 10) предполагается, что локальное увеличение концентрации F до 1–2 мас. % в Ca-содержащем риолитовом расплаве привело к появлению обособлений F-Ca расплава. Могла образоваться эмульсия силикатного и F-Ca несмесимых расплавов, как в опытах по плавлению пород (рис. 7б, 7в), а после излияния магмы, содержащей небольшую по объему область такой эмульсии, формировались флюоритсодержащие риолиты.

На стадии извержения в риолитовом расплаве содержится разное количество растворенной воды. Это связано с кинетикой образования и динамикой роста флюидных пузырей в расплаве в зависимости от его вязкости, *P-T* параметров, скорости подъема магмы и разницы между начальным и конечным давлением (Gardner et al., 2000). По нашим данным, после плавления проб риолитов при сниже-

нии температуры и давления от 950°C, 4 кбар до 650°C, 1 кбар расплав дегазировал, но за 5 сут в нем сохранилось до 8–9 мас. % H_2O (табл. 5, ан. 9–11), что значительно больше равновесной концентрации H_2O (<3 мас. %) для гаплогранитного (риолитового) расплава при таких *P-T* параметрах, по (Yamashita, 1999; Holtz et al., 2001).

В процессе дегазации риолитовый расплав терял воду и становился более вязким. Вязкость и температуру стеклования (*T*g) силикатных расплавов получим по методу, описанному в (Giordano et al., 2008). Для расплавов, соответствующих безводным составам риолитов флюоритовой горки, значение *Tg* варьирует незначительно от 738 до 747°C, а вязкость изменяется от $10^{11.8}$ Па · с при 750°C до $10^{14.8}$ Па · с при 650°C. Увеличение в расплаве концентрации воды для интервала температур 750–650°C приводит к снижению значения *T*g и вязкости: 0.5 мас. % H_2O (628–639°C, $10^{9.6}$–$10^{11.6}$ Па · с), 1 мас. % H_2O (569–573°C, $10^{8.7}$–$10^{10.4}$ Па · с).

Силикатный и F-Ca расплавы находились в текучем состоянии на стадии формирования матрикса обогащенных флюоритом риолитов. Только высокой подвижностью и низкой вязкостью смеси расплавов можно объяснить образование пород, в которых наблюдаются необычные текстурные особенности (рис. 2): чередование слоев F-Ca фазы и кварц-санидиновых симплектитов; округлые зональные выделения с прослоями F-Ca фазы и кварц-санидиновых симплектитов; раздробленные участки матрикса и зерен минералов, сцементированные F-Ca фазой; заливы растворения и трещины в зернах минералов, частично либо полностью заполненные F-Ca фазой. По-видимому, на стадии формирования матрикса пород совокупная вязкость смеси силикатного (риолитового) и F-Ca расплавов имела такой же порядок величин, как у жидкости. Вязкость риолитового расплава с концентраций 1 мас. % H_2O на стадии формирования матрикса пород, например, в температурном интервале 750–650°C не может быть ниже 10^8 Па·с. Для силикатного расплава с концентрацией 8–9 мас. % H_2O, как в опытах по плавлению риолитов, вязкость составляет около $10^{4.7}$ Па · с при 650°C (табл. 5, ан. 9–11). Совокупная вязкость смеси такого расплава и пузырей флюида в зависимости от их количества снижается еще на 2–4 порядка (Giordano et al., 2008) и может быть сопоставима с вязкостью жидкости (<10 Па · с). На основании этих данных предполагается наличие большого количества пузырей флюида в смеси расплавов. Это согласуется с находками многочисленных флюидных газовых включений в идиоморфных вкрапленниках минералов среди F-Ca фазы (рис. 3в).

Термометрические свойства F-Ca включений и ИК-спектрометрия матрикса пород также указывают на присутствие свободного флюида в F-Ca расплаве. По-видимому, этим объясняется декрепитация F-Ca включений из-за повышения внутривакуольного давления в опытах при нагревании фенокристов кварца (Перетяжко и др., 2018а). Наличие в матриксе пород по данным ИК-спектрометрии высокотемпературной молекулярной воды, которая удаляется до 630°C (рис. 6в), может быть связано с агрегатным состоянием F-Ca фазы. Закаливание F-Ca расплава приводило к образованию агрегата из зерен флюорита микронных размеров. Из такого агрегата состоят многие F-Ca включения в кварце (рис. 3е) и F-Ca глобулы в опыте по плавлению пробы MN-1354 (рис. 7б, 7в). Известно, что наночастицы флюорита, синтезированные в водном флюиде, способны адсорбировать в приповерхностном слое большое количество молекулярной H_2O (Bensalah et al., 2006). ИК-спектр такого агрегата имеет полосу поглощения H_2O в области 3000–3800 $см^{-1}$, которая сохраняется при отжигах до 800°C. Следовательно, при формировании матрикса пород после закаливания F-Ca расплава некоторое количество H_2O могло сохраниться в адсорбированной форме на микронных зернах флюорита.

Наличие брекчированных риолитов с F-Ca цементом и секущими F-Ca прожилками (рис. 2б, 2г) указывают на эксплозивные (взрывные) явления в потоке дегазирующей магмы на стадии ее излияния, вероятно, вызванные локальным повышением флюидного давления в областях, где накапливалась эмульсия риолитового и F-Ca расплавов. В смеси эмульсии и газовой флюидной фазы происходил рост идиоморфных микролитов кварца и санидина (рис. 2д, 3в). При закаливании F-Ca расплава образовалась F-Ca фаза, состоящая из зерен флюорита микронных размеров. После стеклования риолитового расплава в результате девитрификации кислого стекла формировались кварц-санидиновые симплектиты. Отметим также, что полный распад твердого раствора полевого шпата на альбит и K-санидин, наблюдаемый в крупных вкрапленниках K-Na санидина, мог быть вызван воздействием флюида на матрикс пород.

Риолиты флюоритовой горки формировались в сильных окислительных условиях. Следствием высокой летучести кислорода было частичное либо полное замещение титаномагнетита на гематит, кристаллизация ферро-ильменита, а также As-содержащих минералов группы монацита (монацит-La, монацит-Ce, гаспарит-Ce, гаспарит-La) и церианита, в которых As и Ce находятся в максимальной степени окисления. Образование титаномагнетита и ферро-ильменита происходило в интервале температур 570–780°C при летучести кислорода $\Delta lgfO_2$ = 0.9–1.7 по отношению к буферу Ni-NiO (Перетяжко и др., 2018а). Температуры кристаллизации оксидов Fe и Ti находятся в интервале значений *T*g риолитового расплава, содержащего до 1 мас. % H_2O.

Концентрация кислорода в F-Ca фазе из матрикса пород не превышает 1–3 мас. %, а в тонкой кайме вокруг F-Ca глобул достигает 5–10 мас. %. По-видимому, глобулы являются реликтами кислородсодер-

жащего F-Ca расплава, которые сохранились на стадии формирования матрикса пород. Наиболее высокие концентрации O (11–15 мас. %) имеют локальные области флюоритовых выделений из опытов по плавлению риолитов при 650°C, 1 кбар при добавлении в шихту 10% раствора H_2O_2 (рис. 9в, 9г). Увеличение концентрации кислорода в F-Ca фазе (флюорите) сопровождается снижением концентрации F от 38 до 34 мас. % при сохранении близкого для идеального флюорита количества Ca (51 мас. %). Такие вариации состава указывают на замещение $O^{2-} \rightarrow F^{-}$ в флюорите (компенсация заряда осуществляется анионной вакансией). Известно, что при малой концентрации кислорода (порядка сотых молярных процента) в структуре флюорита образуются одиночные кислород-вакансионные центры. Люминесценция таких центров имеет максимум 480 нм при возбуждении лазером в области 200 нм (Егранов, Ражабов, 1992). При более высокой концентрации кислорода формируются агрегаты кислород-вакансионных центров, люминесценция которых смещается в красную область спектра (500–530 нм) и может возбуждаться светом с длиной волны вплоть до 400 нм (Mysovsky et al., 2005; Sils et al., 2007). Наблюдаемое затухание люминесценции F-Ca фазы в обр. MN-1260 при воздействии на нее лазером имеет гиперболическую форму (рис. 6б), что характерно для кислород-вакансионных агрегатных центров в структуре флюорита (Sils et al., 2007). Таким образом, наши данные подтверждают изоморфное замещение $O^{2-} \rightarrow F^{-}$ в структуре флюорита. Под воздействием лазера кислород-вакансионные агрегатные центры вызывают люминесцентное свечение зерен флюорита в F-Ca фазе.

Для F-Ca фазы в матриксе, реликтовых глобулах и во включениях (рис. 3) характерны значительные вариации концентраций примесных элементов O, Y, LREE, Sr, Sc, P и Al (табл. 2). Иногда наблюдается крайне неоднородное распределение по Sr и Y (рис. 2д). Раскристаллизованные выделения F-Ca фазы поздней генерации содержат минимальное количество примесей (1–2 мас. % O, до 0.6 мас. % Sr) и более всего соответствуют по составу идеальному флюориту. LA-ICP-MS анализы матрикса из обр. MN-1260 показали, что состав F-Ca фазы по содержаниям REE, Y, Sr, Rb, Th, Nb, Ta, Pb, Zr, Hf различается на несколько порядков (рис. 4). Большая дисперсия содержаний элементов-примесей в F-Ca фазе, по-видимому, вызвана процессами ее перекристаллизации во флюорит под воздействием флюида, который выделялся при дегазации эмульсии риолитового и F-Ca расплавов. Изменения состава F-Ca фазы происходили постепенно. Наиболее высокие концентрации REE и Y имеют участки F-Ca фазы, где в нормированных к хондриту спектрах хорошо проявлен минимум Ce (рис. 4а). Появления такого минимума может быть связано с локальными изменениями летучести кислорода, окислением Ce^{3+} до Ce^{4+} и преимущественным относительно других REE перераспределением Ce^{4+} во флюид, из которого кристаллизовался церианит (рис. 3б). Дальнейшее изменение F-Ca фазы приводило к удалению из нее большинства элементов-примесей и перекристаллизации во флюорит, в котором сохраняется только значительная концентрация Sr (табл. 3, ан. 9, 10). В процессе воздействия флюида изменился состав обогащенных флюоритом риолитов: произошло частичное удаление LREE, Tb, Dy, Ho, увеличилось Y/Ho отношение, а в нормированных к хондриту спектрах распределения появился между Gd и Ho прогиб W-типа и положительная Y-аномалия (см. рис. 9 и 10 в Перетяжко и др., 2018а).

Процесс преобразования F-Ca фазы сопровождался не только значительными изменениями ее состава, но и агрегатного состояния. При появлении и усилении в породах интенсивности сиреневатого окрашивания F-Ca фазы значения ее рентгеновских параметров (FWHM пика 220 флюорита и CSR) приближаются к эталонным для кристаллов флюорита (рис. 6а). Это означает, что зерна флюорита микронных размеров в F-Ca фазе при взаимодействии с флюидом очищались от примесей и постепенно преобразовывались в более крупные и лучше раскристаллизованные по рентгеновским свойствам выделения флюорита. На КЛ-изображениях матрикса пород также видно, как в F-Ca фазе поздней генерации формировались агрегаты из кристаллов флюорита с ростовой зональностью (рис. 2е).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В опытах по плавлению флюоритсодержащих риолитов был получен F-Ca расплав в широком интервале *P-T* параметров. Фторидно-силикатная жидкостная несмесимость наблюдалась при содержаниях в исходной системе F > 2.5 мас. % и CaO > 5.3 мас. %. С ростом температуры и давления происходило увеличение концентраций REE, Y, Sr, P, Th, U, Nb, Co, Cu, Sn, Sb и Mo в F-Ca расплаве. Особенности коэффициентов распределения D_{REE} между F-Ca и силикатным расплавом могут привести к образованию тетрад-эффектов M-типа для первой, третьей и четвертой тетрад в нормированных к хондриту спектрах REE силикатного расплава. F-Ca расплав существовал до субсолидусных температур риолитового расплава.

Анализ полученных данных приводит к выводу о формировании обогащенных флюоритом пород из магмы, содержащей эмульсию риолитового и F-Ca расплавов. Следствием фторидно-силикатной жидкостной несмесимости было перераспределение элементов-примесей (REE, Y, Sr, P, Zr, Hf, Ta, Nb, Sc, Li, Be и Rb) между расплавами. Происходила интенсивная дегазация риолитового расплава. Совокупная вязкость эмульсии расплавов с флюидными пузырями была сопоставима с вязкостью жидкости. Продуктом закаливания F-Ca расплава была F-Ca фаза, состоящая из микронных обособлений флюорита, а после стеклования риолитового расплава образовались кварц-санидиновые симплек-

титы. Для F-Ca фазы характерны повышенные концентрации O, Sr, LREE, Y, Si, иногда Sc, P и Al. Изоморфное замещение $O^{2-} \rightarrow F^{-}$ в структуре флюорита привело к образованию кислород-вакансионных агрегатных центров, которые при возбуждении лазером вызывают люминесцентное свечение обособлений флюорита в F-Ca фазе.

Вариации на несколько порядков содержаний элементов-примесей в F-Ca фазе вызваны ее изменениями под воздействием флюида, который выделялся при дегазации риолитового расплава. Близкий к первичному состав F-Ca фазы сохранился лишь в реликтовых глобулах среди матрикса пород и в F-Ca включениях. Зерна флюорита микронных размеров в F-Ca фазе при взаимодействии с флюидом очищались от примесей и преобразовывались в более крупные по рентгеновским свойствам кристаллические выделения. Процессы изменений F-Ca фазы происходили в сильных окислительных условиях.

Эмульсия F-Ca и риолитового расплавов существовала до стадии формирования матрикса риолитов. Это противоречит полученным ранее экспериментальным данным, по которым в насыщенных CaF_2 и H_2O гаплогранитных расплавах при температуре <950°C и давлении 1–2 кбар должен кристаллизоваться флюорит. Предполагается метастабильное переохлажденное состояние кислородсодержащего F-Ca расплава в окислительных условиях при извержении риолитовой магмы. На примере риолитов Нилгинской депрессии показано, что флюорит и сопутствующая ему рудная минерализация (минералы группы монацита, церианит) формировались из F-Ca расплава с повышенными концентрациями REE и Y.

Реликтовые фторидные фазы, в том числе F-Ca расплава, обнаружены либо предполагались ранее в онгонитах, щелочных гранитах, пегматитах и связанных с ними рудных месторождениях, риолитах, мантийных ксенолитах, щелочных лавах и карбонатитах (см. обзор работ в Перетяжко и др., 2018а). Таким образом, фторидно-силикатная несмесимость, при которой существует F-Ca расплав, характерна для обогащенных фтором магм разного состава. Следовательно, во многих изверженных породах и рудах магматического происхождения флюорит может быть продуктом закаливания и последовательных преобразований F-Ca расплава.

Благодарности. Авторы благодарят В.С. Каменецкого (Университет Тасмании) и Д.А. Бычкова (МГУ) за комментарии и замечания по тексту.

Источники финансирования. Изучение выхода воды из матрикса флюоритсодержащих риолитов проводилось в рамках проекта РНФ № 18-72-10085. Работа выполнена при финансовой поддержке программы ФНИ 0350-2016-0029.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Граменицкий Е.Н., Котельников А.Р., Батанова А.М. и др. Экспериментальная и техническая петрология. М.: Научный мир, 2000. 416 с.

Егранов А.В., Раджабов Е.А. Спектроскопия кислородных и водородных примесных центров в щелочно-галоидных кристаллах. Новосибирск: Наука, 1992. 161с.

Лаврентьев Ю.Г., Карманов Н.С., Усова Л.В. Электронно-зондовое определение состава минералов: микроанализатор или сканирующий микроскоп? // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 8. С. 1473–1482.

Перетяжко И.С. CRYSTAL – прикладное программное обеспечение для минералогов, петрологов, геохимиков // Зап. ВМО. 1996. № 3. С. 141–148.

Перетяжко И.С., Савина Е.А. Тетрад-эффекты в редкоземельных спектрах гранитоидных пород – следствие процессов жидкостной несмесимости в богатых фтором силикатных расплавах // Докл. АН. 2010а. Т. 433. № 4. С. 524–529.

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. 2010б. Т. 18. № 5. С. 536–566.

Перетяжко И.С., Савина Е.А. Силикатно-железистая жидкостная несмесимость в риолитовой магме // Докл. АН. 2014. Т. 457. № 6. С. 704–709.

Перетяжко И.С., Савина Е.А., Карманов Н.С., Павлова Л.А. Силикатно-железистые флюидные среды в риолитовой магме: данные изучения риолитов Нилгинской депрессии в Центральной Монголии // Петрология. 2014. Т. 22. № 3. С. 287–326.

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. 2018а. Т. 26. № 4. С. 400–425.

Перетяжко И.С., Савина Е.А., Дриль С.И. Трахибазальт-трахит-трахириолитовый раннемеловой вулканизм Нилгинской депрессии (Центральная Монголия): источники и эволюция состава магм в условиях континентального рифтогенеза // Геология и геофизика. 2018б. Т. 59. № 12. С. 2101–2128.

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. 2018в. С. 125–128.

Рябчиков И.Д., Соловова И.П., Бабанский А.Д., Фаузи К. Мобилизация и фиксация фтора на магматической и постмагматической стадиях становления редкометалльных гранитов (на примере месторождения Хомрат-Акарем, Египет) // Геохимия.1996. № 5. С. 391–395.

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. 2018. С. 129–132.

Barton M.D. The thermodynamic properties of topaz solid solutions and some petrologic applications // Amer. Mineral. 1982. V. 67. P. 956–974.

Bensalah A., Mortiera V., Patriarche G. et al. Synthesis and optical characterizations of undoped and rare-earth-doped CaF_2 nanoparticles // J. Solid State Chemistry. 2006. V. 179. P. 2636–2644.

Dolejš D., Baker D.R. Thermodynamic analysis of the system $Na_2O–K_2O–CaO–Al_2O_3–SiO_2–H_2O–F_2O^{-1}$: 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 Geology. 2006. V. 225. P. 40–60.

Dolejš D., Zajacz Z. Halogens in silicic magmas and their hydrothermal systems // The role of halogens in terrestrial and extraterrestrial geochemical processes. Springer Geochemistry. 2018. P. 431–543.

Gardner J.E., Hilton M., Carrol M.R. Bubble growth in highly viscous silicate melts during continuous decompression from high pressure // Geochim. Cosmochim. Acta. 2000. V. 64. № 38. P. 1473–1483.

Giordano D., Russell J.K., Dingwell D.B. Viscosity of magmatic liquids: A model // Earth Planet. Sci. Lett. 2008. V. 271. P. 123–134.

Ghiorso M.S., Evans B.W. Thermodynamics of rhombohedral oxide solid solutions and a revision of the Fe-Ti two-oxide geothermometer and oxygen-barometer // Amer. J. Sci. 2008. V. 308. P. 957–1039.

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., 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.

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.

McDonough W.E., Sun S. The composition of the Earth // Chemical Geology. 1995. V. 120. P. 223–253.

Mysovsky A.S., Radzhabov E.A., Reichling M. et al. Optical properties and transformation mechanism of oxygen centres and their aggregates in CaF crystals // Physica Status Solidi. 2005. V. 2. № 1. P. 392–396.

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. P. 951–954.

Scaillet B., Macdonald R. Fluorite stability in silicic magmas // Contrib. Mineral. Petrol. 2004. V. 147. P. 319–329.

Sils J., Radzhabov E., Reichling M. Characterisation of oxygen defects in calciumdifluoride // J. Physics and Chemistry of Solids. 2007. V. 68. № 3. P. 420-425.

Tropper P., Manning C.E. The solubility of fluorite in H_2O and $H_2O–NaCl$ at high pressure and temperature // Chemical Geology. 2007. V. 242. P. 299–306.

Webster J.D., Holloway J.R., Hervig R.L. Phase equilibria of a Be, U and F-enriched vitrophyre from Spor Mountain, Utah // Geochim. Cosmochim. Acta. 1987. V. 51. № 3. P. 389–402.

Webster J.D., Rebbert C.R. Experimental investigation of H_2O and Cl-solubilities in F-enriched silicate liquids; implications for volatile saturation of topaz rhyolite magmas // Contrib. Mineral. Petrol. 1998. V. 132. № 2. P. 198–207.

Yamashita S. Experimental study of effect of temperature on water solubility in natural rhyolite melt to 100 MPa // J. Petrol. 1999. V. 40. № 10. P. 1497–1507.

Yang L., Vincent J. van Hinserg. Liquid immiscibility in the CaF_2-granite system and trace elements partitioning between the immiscible liquids // Chemical Geology. 2019. V. 511. P. 28–41.

Ueda S., Maeda M. Phase-diagram study for the $Al_2O_3–CaF_2–SiO_2$ system // Metallurgical and Material Transactions. 1999. V. 30B. P. 921–925.

Evolution of the Fluoride-Calcium Melt Composition According to Experimental Data and Fluorite Formation Processes in Rhyolites

I. S. Peretyazhko[1, #], E. A. Savina[1], N. I. Suk[2], A. R. Kotelnikov[2], A. N. Sapozhnikov[1], and R. Y. Shendrik[1]

[1]*Vinogradov Institute of Geochemistry Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia*

[2]*Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russia*

[#]*e-mail: pgmigor@mail.ru*

Experiments were carried out on melting fluorite-rich rhyolites of the Nyalga Basin (Central Mongolia). The fluoride-calcium (F-Ca) melt was obtained in a wide range of *P-T* parameters (1250–750°C, 5.5–1 kbar). Fluoride-silicate liquid immiscibility was observed at contents in the initial system of F > 2.5 wt. % and CaO > > 5.3 wt. %. With increasing temperature and pressure, there was a significant increase in the concentrations of REE, Y, Sr, P, Th, U, Nb, Co, Cu, Sn, Sb, and Mo in the F-Ca melt. The features of the D_{REE} distribution coefficients between F-Ca and silicate melts can lead to the formation of M-type tetrad effects for the first, third, and fourth tetrads in chondrite-normalized REE of silicate melt. F-Ca melt existed up to subsolidus temperatures of the rhyolite melt. Using Nyalga rhyolite as an example, it was shown that fluorite and the associated ore mineralization (monazite, cerianite group minerals) were formed from F-Ca melt with increased concentrations of REE and Y. In many igneous rocks and ores of magmatic origin, fluorite can be a product of the transformation of F-Ca melt.

Keywords: rhyolite melting, fluoride-calcium (F-Ca) melt, F-Ca phase, fluoride-silicate liquid immiscibility, fluorite, Nyalga Basin, Central Mongolia