

УДК 548.4

СОДЕРЖАНИЕ ВОДЫ И ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В ОНГОНИТОВОМ РАСПЛАВЕ МАССИВА АРЫ-БУЛАК, ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ (ДАННЫЕ ИЗУЧЕНИЯ РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ)

© 2004 г. В. А. Кузнецов, И. А. Андреева, академик В. И. Коваленко,
В. С. Антипин, Н. Н. Кононкова

Поступило 13.02.2004 г.

Впервые онгониты, представляющие собой субвулканический аналог редкометальных литий-фтористых гранитов, были выявлены в конце 1960-х годов на территории Монголии, а массив Ары-Булак стал первой находкой онгонитов на территории СССР [1]. Рассматриваемые породы являются концентраторами многих редких элементов (Li, Rb, Be, Nb, Ta и др.) вплоть до их рудных концентраций. Однако состав магм, из которых кристаллизовались онгониты, трудно оценить. Частично это связано с тем, что даже стекла онгонитов и топазовых риолитов, образовавшиеся в результате закалки магмы, не отражают ее реального состава, особенно в отношении летучих и некоторых редких элементов. Только расплавные включения являются прямым и достоверным источником информации о составе первичных магматических расплавов, включая содержание в них воды, F, Cl и других летучих компонентов, а также элементов-примесей. Следует особенно подчеркнуть, что имеющиеся в современной литературе сведения о составе магм онгонитов и редкометальных Li-F-гранитов и их роли в формировании редкометальных гранитов крайне редки. В настоящем сообщении приводятся результаты исследований расплавных включений в минералах онгонитов массива Ары-Булак.

Ары-Булакский массив онгонитов, расположенный в Восточном Забайкалье, прорывает осадочные и вулканогенные породы нижнего – среднего девона, которые представлены сланцами, известня-

ками и андезибазальтами [1]. В плане массив имеет форму эллипса, вытянутого в меридиональном направлении. На современном эрозионном срезе его размер составляет 900 × 550 м. По данным геофизических исследований, массив образует купол, диаметр которого уменьшается с глубиной. Центральная часть массива сложена крупнопорфировыми онгонитами с содержанием вкрапленников до 20%. В зоне эндоконтакта крупнопорфировые онгониты переходят в закаленные стекловатые разности, нередко содержащие заметные количества флюорита. По изотопным Rb–Sr-данным массив имеет возраст 142.1 ± 0.7 млн. лет, что соответствует границе юры и мела (J_3 – K_1) [2].

Изученные образцы онгонита были отобраны из центральной части массива (табл. 1, ан. 1, 2), а также из зоны эндоконтакта (табл. 1, ан. 3). Они представляют собой светло-серые порфировые породы. Главные минералы вкрапленников этих пород представлены кварцем, альбитом и калиевым полевым шпатом, второстепенные – слюдой и топазом. Среди акцессорных минералов онгонитов отмечаются циркон, флюорит и вольфрамооксиолит. Мелкозернистая основная масса содержит микролиты кварца, калиевого полевого шпата, альбита, слюды, топаза, флюорита, а также стекло.

Первичные кристаллические и расплавные включения установлены в кварце, калиевом полевым шпате и топазе онгонитов.

Кристаллические включения, обнаруженные в минералах онгонитов, представлены цирконом, альбитом и слюдой (в кварце), кварцем, альбитом и флюоритом (в калиевом полевым шпате), слюдой, альбитом, цирконом и вольфрамооксиолитом (в топазе). Выявленная в качестве кристаллических включений ассоциация минералов отражает минеральный состав онгонитов и доказывает возможность их кристаллизации из магматического расплава.

*Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Российской Академии наук, Москва*

*Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского
Российской Академии наук, Москва*

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Иркутск*

Таблица 1. Химический состав онгонита и кристаллических включений в минералах онгонитов массива Ары-Булак, мас. %

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	71.09	71.55	67.00	47.00	–	70.57	31.00	42.03	39.50	32.41
TiO ₂	0.10	0.05	0.06	0.01	0.99	0.01	0.07	0.17	0.40	–
Al ₂ O ₃	16.10	16.26	15.69	40.10	3.14	14.77	0.00	20.91	20.36	–
FeO	0.65	0.68	0.99	0.08	16.40	0.00	1.70	15.66	21.32	–
MnO	0.03	0.04	0.04	0.00	3.70	0.05	0.50	1.01	1.09	–
MgO	0.03	0.03	0.04	0.09	0.04	0.02	0.04	0.02	0.11	–
CaO	0.30	0.30	2.25	0.70	0.00	0.21	0.07	0.00	0.00	–
Na ₂ O	4.21	4.00	3.83	0.04	0.00	12.44	0.01	0.37	0.41	–
K ₂ O	4.46	4.61	4.36	0.10	0.00	0.42	0.70	10.25	9.68	–
ZrO ₂	–	–	–	–	–	–	61.00	–	–	62.07
Y ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–	0.00	–	–	0.00
Ce ₂ O ₃	–	–	–	–	0.04	–	0.06	–	–	0.06
La ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–	0.00	–	–	0.02
UO ₂	–	–	–	–	2.40	–	1.15	–	–	2.60
HfO ₂	–	–	–	–	–	–	3.18	–	–	2.20
ThO ₂	–	–	–	–	–	–	0.22	–	–	0.64
Li ₂ O	0.09	0.09	0.09	–	–	–	–	–	–	–
Rb ₂ O	0.21	0.22	0.21	0.08	0.20	0.19	–	0.58	0.46	–
Nb ₂ O ₅	–	–	–	–	39.10	0.00	–	0.01	0.03	–
Ta ₂ O ₅	–	–	–	–	2.45	0.00	–	0.00	–	–
P ₂ O ₅	0.02	0.03	0.02	–	–	–	–	–	–	–
WO ₃	–	–	–	–	31.60	0.02	–	–	–	–
Cl	–	–	–	0.01	0.01	0.00	0.02	0.03	0.11	–
F	1.95	2.00	4.75	9.80	0.59	0.10	–	7.05	6.57	–
Сумма	99.24	99.86	99.33	98.01	100.67	98.80	99.72	98.09	100.04	100.01
MX	–	–	–	Kfs	Toz	Toz	Toz	Toz	Qz	Qz

Примечание. FeO – железо общее. Здесь и в табл. 2 – минерал-хозяин (MX): Toz – топаз, Kfs – калиевый полевой шпат, Qz – кварц. 1–3 – онгонит; 4–10 – кристаллические включения: 4 – топаз, 5 – вольфрамоиксиолит, 6 – альбит, 7 – циркон, 8, 9 – биотит, 10 – циркон.

Слюда во включениях как в кварце, так и в топазе отвечает составу циннвальдита и характеризуется очень высокими содержаниями F (до 7 мас. %), а также повышенными концентрациями Rb₂O, достигающими 0.6 мас. %. Существенно обогащены Rb₂O (до 0.2 мас. %) и включения альбита. В химическом составе циркона наблюдаются весьма значительные содержания HfO₂ (до 3.18 мас. %), UO₂ (до 2.6 мас. %) и ThO₂ (до 0.6 мас. %).

Игольчатые кристаллы вольфрамоиксиолита присутствуют только в фенокристаллах топаза и часто образуют комбинированные с расплавленными включения (рис. 1б). Включения вольфрамоиксиолита содержат, в мас. %: 39 Nb₂O₅, 31.6 WO₃ и 2.45 Ta₂O₅. Кроме того, в нем отмечаются крайне высокие концентрации UO₂, достигающие 2.4 мас. %.

Кристаллические включения вольфрамоиксиолита в топазе были обнаружены ранее при изучении камерных пегматитов Вольни [3].

Первичные расплавленные включения обнаружены и изучены в кварце и в топазе. Среди них отмечаются как полностью раскристаллизованные (в кварце и топазе), так и стекловатые (в кварце) включения. Все включения распространены во вкрапленниках азонально, имеют близкую к овальной форму и размеры от 5 до 80 мкм, чаще от 20 до 35 мкм. В числе дочерних минералов раскристаллизованных включений в кварце (рис. 1а) диагностированы альбит, K–Na-полевой шпат, магнетит, а также минерал, по химическому составу близкий к цеолитам (табл. 2). Дочерние кристаллические фазы во включениях в топазе представ-

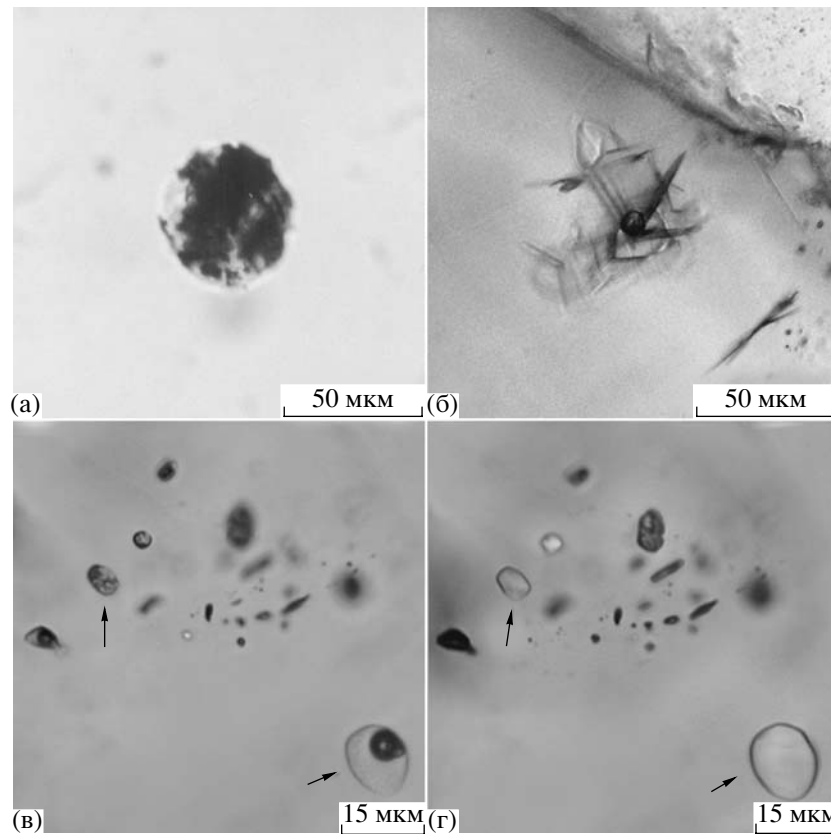


Рис. 1. Расплавные включения в минералах онгонитов массива Ары-Булак: а – раскристаллизованное включение в кварце; б – комбинированное включение в топазе; в – исходное стекловатое включение в кварце до нагревания; г – гомогенизированное расплавное включение, $T_{\text{гом}} = 700^{\circ}\text{C}$.

лены альбитом, К–Na-полевым шпатом и виллиомитом. Стекловатые расплавные включения в кварце (рис. 1в) состоят из стекла (~80–85 об. %), газовой фазы (~10–15 об. %) и, иногда, рудного минерала, занимающего не более 2% всего объема включения.

С раскристаллизованными включениями в топазе и кварце были проведены термометрические эксперименты при атмосферном давлении. Первые признаки плавления содержимого включений с обособлением газовой фазы фиксируются при температуре 450–500°C. Полное расплавление дочерних минералов во включении происходит при температуре 650–720°C, при этом включение содержит расплав и один или несколько газовых пузырьков. Отметим, что полной гомогенизации включений как в кварце, так и в топазе достичь так и не удалось, вплоть до нагревания их до 1100°C. Поэтому полученный диапазон температур, от 650 до 720°C, может, вероятно, рассматриваться в качестве минимальной температуры кристаллизации порообразующих минералов онгонитов.

Химические составы кристаллических включений, дочерних минеральных фаз в расплавных

включениях, а также полученных в результате термометрических экспериментов гомогенных стекол в этих включениях изучены с помощью электронного микроанализатора “Сатебах-Мисеbeam” при следующих условиях: ускоряющее напряжение 15 кВ, ток 30 нА, развертка зонда в растр 5×5 и 2×2 мкм. Содержания элементов-примесей и воды в стеклах расплавных включений определены методом вторично-ионной масс-спектрометрии на ионном микроанализаторе IMS-4f в Институте микроэлектроники РАН (г. Ярославль) С.Г. Симакиным.

Химические составы остаточных стекол (негретых включений) в кварце и стекловатых гомогенизированных расплавных включений в топазе и кварце близки и отвечают составу онгонитов (табл. 1, 2). Они характеризуются высокими концентрациями Na_2O и K_2O , в сумме достигающими 6–11 мас. %, F (до 8 мас. % во включениях в топазе и до 6 мас. % во включениях в кварце) и Cl (до 0.32 мас. %) при содержании SiO_2 62–69 мас. % и Al_2O_3 – от 16 до 17 мас. % (табл. 2). В стеклах изученных расплавных включений в кварце отмечаются также повышенные концентрации As_2O_3 (до 0.06 мас. %) и WO_3 (до 0.17 мас. %) при среднем содержании

этих компонентов в верхней континентальной коре 1.5 и 2 ppm соответственно. Близкие составы, в отношении главных петрогенных компонентов, были получены ранее В.Б. Наумовым с соавторами при изучении расплавных включений в топазе онгонитов Ары-Булакского массива [4].

На рис. 2 представлены диаграммы, демонстрирующие зависимость содержания некоторых компонентов (Al_2O_3 , Cl и F) в расплаве от концентрации в нем SiO_2 и Al_2O_3 . На диаграмме SiO_2 – Al_2O_3 отчетливо фиксируется обогащение расплавов Al_2O_3 с уменьшением содержания SiO_2 , что регулируется главным образом фракционной кристаллизацией кварца и, в значительно меньшей степени, калиевого полевого шпата. Между фтором и SiO_2 в стеклах гомогенизированных расплавных включений также наблюдается обратная корреляционная зависимость. Такая тенденция объясняется интенсивным фракционированием из расплава топаза и, возможно, виллиомита. Это подтверждается обнаружением кристаллических включений топаза в кварце онгонитов и дочернего виллиомита в минеральном составе расплавных включений. Следует отметить, что составы негретых расплавных включений не укладываются в единую зависимость, выявленную для составов стекол сгомогенизированных включений, что, по-видимому, также связано с существенным осаждением из расплава фторсодержащих минеральных фаз, таких как топаз и виллиомит. Иная картина наблюдается между поведением фтора в зависимости от содержания в расплавах Al_2O_3 , концентрации фтора с увеличением содержания Al_2O_3 в целом возрастают. Отметим, что наименьшие концентрации фтора характерны для остаточных стекол расплавных включений в кварце, а максимальные – для стекол гомогенизированных расплавных включений в топазе (5–8 мас. %). Такие высокие содержания фтора в стеклах расплавных включений в топазе, если и связаны с некоторым перегревом расплавных включений в процессе термометрических опытов, то, скорее всего, незначительно, на что указывают высокие концентрации фтора (до 6 мас. %) в стеклах гомогенизированных расплавных включений в кварце.

Концентрации Cl во всех изученных расплавах сравнительно постоянны и составляют 0.2–0.3 мас. %, что свидетельствует об их насыщенности в отношении этого компонента.

По данным ионного зонда содержание H_2O в изученных расплавах (как в кварце, так и в топазе) крайне высокое и составляет 5–8.7 мас. %, что хорошо согласуется с результатами микросондовых определений. Сумма компонентов для всех проанализированных с помощью электронного зонда стекол значительно меньше 100%, дефицит составляет от 4 до 9 мас. %. Полученные результаты подтверждаются также экспериментальными

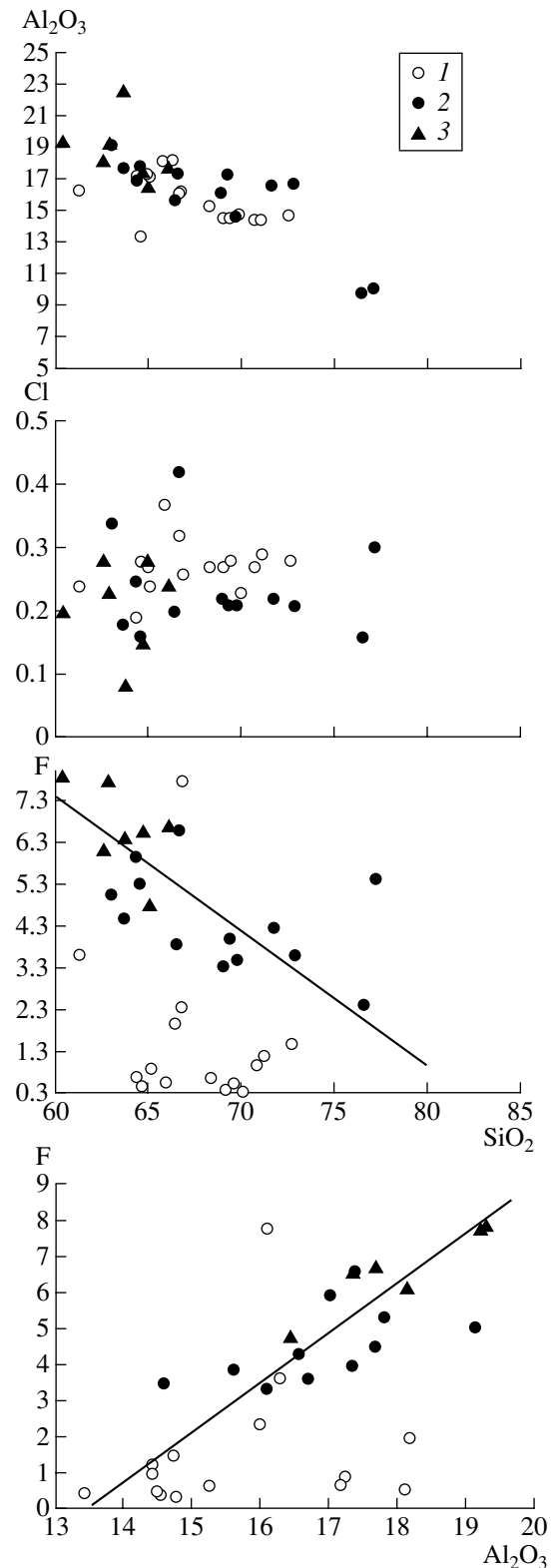


Рис. 2. Вариации составов (мас. %) расплавных включений в минералах онгонитов в зависимости от концентраций в расплаве SiO_2 и Al_2O_3 . 1 – остаточные стекла расплавных (негретых) включений в кварце; 2 – стекла гомогенизированных расплавных включений в кварце; 3 – стекла гомогенизированных расплавных включений в топазе.

Таблица 2. Химический состав дочерних минералов и стекол расплавных включений в кварце и топазе онгонитов массива Ары-Булак, мас. %

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	0.85	66.16	48.29	65.61	68.94	62.64	66.49	69.35	68.96	66.71
TiO ₂	0.01	0.03	0.01	0.00	0.00	0.03	0.00	0.02	0.03	0.07
Al ₂ O ₃	0.14	18.28	24.58	16.45	19.69	17.15	15.63	17.35	16.1	16.00
FeO	0.00	0.06	0.03	0.00	0.08	0.19	0.38	0.36	0.16	0.04
MnO	0.00	0.04	0.01	0.01	0.00	0.07	0.09	0.07	0.01	0.01
MgO	0.02	0.00	0.04	0.03	0.00	0.04	0.04	0.00	0.01	0.02
CaO	0.00	0.03	8.87	0.00	0.45	0.04	0.02	0.07	0.00	0.14
Na ₂ O	64.67	10.9	4.85	0.93	10.40	3.97	2.90	2.67	3.31	4.38
K ₂ O	0.01	1.38	4.34	14.86	1.25	6.96	4.86	2.92	4.00	6.46
Cl	0.00	0.004	0.00	0.00	0.00	0.28	0.20	0.21	0.22	0.32
F	32.67	0.36	–	–	–	6.09	3.85	3.96	3.33	2.36
WO ₃	0.02	0.15	–	–	–	–	–	–	–	0.17
SnO ₂	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.01
As ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.06
H ₂ O, wt. %	–	–	–	–	–	5.17	8.74	4.68	4.84	5.62
F=Cl=O	–	–	–	–	–	2.56	1.61	1.66	1.40	0.99
Сумма	98.39	97.39	91.02	97.89	100.81	100.07	101.59	100.00	99.58	101.38
T _{гом} , °C	–	–	–	–	–	680	715	680	650	20
MX	Toz	Toz	Qz	Qz	Qz	Toz	Qz	Qz	Qz	Qz

Примечание. FeO – железо общее. 1–5 – дочерние минералы: 1 – вилломит, 2 – альбит, 3 – минерал группы цеолита, 4 – K–Na-полевой шпат, 5 – альбит; 6–9 – стекла гомогенизированных расплавных включений; 10 – остаточное стекло в кварце.

ми исследованиями, свидетельствующими о высокой растворимости воды (8–10 мас. %) в онгонитовом расплаве при 700°C и $P_{H_2O} = 1$ кбар [5]. Столь же высокие концентрации воды определены в расплавных включениях в риолитах массива Спор-Маунтин (штат Юта, США) [6]; в гранитах юго-восточной Германии [7]; в онгориолитах Монголии [8]; в редкометалльных гранитах Бовоар, Франция [9].

Содержания элементов-примесей в стеклах расплавных включений, а также в породе приведены в табл. 3. Отличительная особенность редкоэлементного состава всех изученных расплавов – высокие концентрации в них Li (до 2400 ppm), Rb (до 4300 ppm) и Be (до 300 ppm), являющихся типоморфными элементами онгонитов. Наряду с этими элементами в стеклах расплавных включений отмечаются чрезвычайно высокие содержания бора, составляющие 660–888 ppm во включениях в кварце и 1138 ppm во включениях в топазе. До последнего времени считалось, что бор не является характерным элементом литий-фтористых гранитов, однако в последние годы в литературе появились данные, свидетельствующие о существенном

концентрировании бора в расплавных включениях из Li–F-гранитов Восточного Забайкалья и сподуменовых гранитов Алахинского массива в Горном Алтае. В частности, содержания бора в гомогенизированных и закаленных стеклах расплавных включений в кварце амазонитовых гранитов Орловского месторождения в среднем составляют 1.45 ± 0.40 мас. %, в стеклах гомогенизированных расплавных включений из аналогичных пород Этыкинского массива – 0.43 ± 0.16 мас. % [10], в стеклах расплавных включений в кварце сподуменовых гранитов Алахинского массива – до 0.3 мас. % [11].

Сравнение составов стекол расплавных включений и онгонитов показало, что расплавы по сравнению с породами заметно обогащены Li, Be, Ti, Nb и обеднены Sr, Ba, Pb, Y и Ce. Концентрации Rb в стеклах расплавных включений в кварце находятся на уровне средних содержаний в породе и составляют 1500–2350 ppm. Наибольшее обогащение расплавов Rb наблюдается в гомогенных стеклах в топазе, где его концентрация возрастает до 4340 ppm.

Подобные закономерности распределения редких элементов между породой и расплавом свиде-

Таблица 3. Содержание элементов-примесей (ppm) в стеклах расплавных включений (1–5) и породах (6–8) массива Ары-Булак

Элемент	1	2	3	4	5	6	7	8
Ba	1.21	1.84	8.37	7.67	10.7	12.8	15.7	14.01
Rb	4342	1496	2349	1899	2004	2068	2282	2071
Sr	0.30	0.47	2.55	1.29	2.09	6.65	12.5	49.4
Li	1422	2108	2398	669	648	515	553	535
Nb	102	85.4	92.9	57.9	134	67	76	64
Hf	4.02	2.81	2.61	2.08	3.98	3.60	3.34	2.90
Zr	28.6	27.5	20.4	16.8	58.3	23	24	23
Y	0.27	1.29	0.67	0.05	1.78	1.95	2.15	2.61
Th	15.8	11.7	12.3	12.8	11.8	12.1	13.3	12.5
U	11.9	8.96	10.9	7.88	21.2	7.96	9.21	3.17
Pb	7.58	6.07	10.1	6.52	12.7	21.9	24.7	23.8
V	2.93	3.05	3.74	1.32	2.27	1.03	0.02	0.02
Cr	0.76	0.66	4.33	0.81	4.58	0.1	0.1	0.1
B	1137	880	658	684	815	–	–	–
Be	301	159	125	147	127	7.80	9.56	8.25
Ti	413	177	235	140	97.2	28.6	44.6	36.3
La	1.68	7.41	3.81	1.38	2.29	5.89	8.32	7.99
Ce	9.32	18.4	12.4	4.48	7.06	20.2	24.3	21.4
Nd	1.88	4.52	3.08	0.82	1.92	3.54	4.45	4.80
Sm	0.82	0.91	0.67	0.27	0.97	0.77	0.76	0.84
Eu	0.86	1.62	1.09	0.39	0.46	0.03	0.02	0.02
Dy	0.46	0.98	0.50	0.06	0.72	0.97	0.90	1.10
Er	0.20	0.53	0.32	0.05	0.55	0.63	0.66	0.66
Yb	0.60	1.17	0.48	0.20	0.93	1.30	1.42	1.43
Gd	0.28	1.51	0.57	0.08	1.06	0.58	0.66	0.74

тельствуют о высокой степени дифференцированности онгонитовых магм. Кристаллизация онгонитовой магмы приводит к обогащению остаточного расплава редкими (Li, Rb, Be, Nb) и летучими компонентами (F и H₂O). Интенсивное фракционирование из расплава полевых шпатов и некоторых аксессуарных минералов обусловило уменьшение содержаний в нем Sr, Ba, Pb и легких редкоземельных элементов.

Таким образом, проведенные исследования расплавных включений в кварце и топазе онгонитов массива Ары-Булак показали, что образование породы происходило из магматического расплава, близкого составу онгонитов. Кристаллизация магмы осуществлялась при температуре 650–720°C. Магма онгонитов была, в значительной степени, обогащена H₂O (5–8.7 мас. %), F (6–8 мас. %), Li, Rb, Be, As, W и обеднена Sr, Ba, Pb, что свидетельствует о высокой степени ее дифференциации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 02–05–64190, 02–05–64191), проекта НШ 1145.2003.5 (Ведущие научные школы).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коваленко В.И., Коваленко Н.И. Онгониты. М.: Наука, 1976. 127 с.
2. Костицин Ю.А., Коваленко В.И., Ярмолюк В.В. // Геохимия. 1995. № 3. С. 381–384.
3. Царева Г.М., Наумов В.Б., Коваленко В.И. и др. // ДАН. 1993. Т. 330. № 3. С. 366–368.
4. Наумов В.Б., Соловова И.П., Коваленко В.И. и др. // Геохимия. 1990. № 8. С. 1200–1205.
5. Коваленко Н.И. Экспериментальное исследование образования редкометалльных литий-фтористых гранитов. М.: Наука, 1979. 85 с.
6. Царева Г.М., Наумов В.Б., Коваленко В.И. и др. // Геохимия. 1991. № 10. С. 1453–1462.
7. Thomas R., Klemm W. // J. Petrology. 1997. V. 38. № 12. P. 1753–1765.
8. Наумов В.Б., Соловова И.П., Коваленко В.И. и др. // ДАН. 1987. Т. 295. № 2. С. 456–459.
9. Коваленко В.И., Царева Г.М., Кюне М. // ДАН. 1998. Т. 358. № 5. С. 667–671.
10. Баданина Е.В., Томас Р., Сырицо Л.Ф. и др. // ДАН. 2003. Т. 390. № 1. С. 96–99.
11. Коваленко В.И., Царева Г.М., Кононкова Н.Н. // ДАН. 1998. Т. 362. № 6. С. 816–820.