УДК 552.32:552.23:551.72(571.5)

РОЛЬ ЛИКВАЦИИ В ФОРМИРОВАНИИ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ ГРАНИТОВ КАТУГИНСКОГО МАССИВА, АЛДАНСКИЙ ЩИТ

© 2024 г. Е. В. Толмачева^{*a*, *}, С. Д. Великославинский^{*a*}, А. Б. Котов^{*a*}, А. М. Ларин^{*a*}, Е. В. Скляров^{*b*, *c*}, Д. П. Гладкочуб^{*b*}, Т. В. Донская^{*b*}, Т. М. Сковитина^{*b*}, В. П. Ковач^{*a*}, О. Л. Галанкина^{*a*}

^аИнститут геологии и геохронологии РАН, Санкт-Петербург, Россия ^bИнститут земной коры СО РАН, Иркутск, Россия ^cНовосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия ^{*}e-mail: helena-tolmacheva@yandex.ru

> Поступила в редакцию 06.10.2023 г. После доработки 03.11.2023 г. Принята к публикации 18.11.2023 г.

Рассматривается процесс ликвации первоначального для Катугинского массива расплава на несмешивающиеся фторидно-солевой ("криолитовый") и силикатный расплавы и его петрологические следствия. Приведены результаты детального исследования криолита и циркона. Показано, что ликвация является причиной массовой кристаллизации циркона и совместно с процессами последующей эволюции криолитового расплава способствует формированию крупных тел криолита. На основании термобарогеохимических исследований оценены температуры кристаллизации фторидно-солевого и силикатного расплавов и намечены пути их эволюции в процессе становления массива. Показано, что граниты Катугинского и Западно-Катугинского массивов, скорее всего, формировались из разных источников, отличавшихся в основном содержанием фтора. Кроме того, приведены результаты изучения химического состава трех выделенных в гранитах Катугинского массива генераций циркона.

Ключевые слова: Алданский щит, Катугинский массив, ликвация, криолит, циркон, термобарогеохимия, расплавные включения

DOI: 10.31857/S0869590324050044 EDN: ALKOJO

введение

Палеопротерозойский Катугинский массив гранитов, расположенный в пределах Алданского щита Сибирского кратона, представляет собой крупное комплексное редкометальное (Ta-Nb-Y) циркон-пирохлор-колумбит-криолитовое месторожление и поэтому привлекает внимание многих исследователей. Опубликовано большое число работ, посвященных Катугинскому массиву. В них дано представление о его внутреннем строении (Архангельская и др., 1993; Архангельская, 2004), убедительно доказана магматическая природа пород, в том числе и руд Катугинского месторождения (Котов и др., 2015, 2019; Скляров и др., 2016б; Донская и др., 2018 и др.). К настоящему времени получены данные о составе гранитов этого массива и определен их возраст (Ларин и др., 2002; Котов и др., 2015, 2019). Однако многие вопросы их происхождения остаются открытыми. В частности,

практически не изучена роль ликвации первичного расплава на алюмосиликатную и фторидно-натриевую составляющие, хотя в общих чертах это явление рассматривалось в работе Е.В. Склярова с соавторами (Скляров и др., 2016а). До настоящего времени не определена природа криолита, который является одним из ведущих рудных компонентов Катугинского месторождения, не определено влияние ликвации на геохимические особенности гранитов Катугинского массива и не получены оценки температуры их кристаллизации. Настоящая работа посвящена восполнению этих пробелов, причем основной акцент делается на исследование процесса ликвации исходного расплава на алюмосиликатный и фторидно-солевой расплавы.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ

К катугинскому комплексу редкометальных гранитов (Государственная ..., 2004; Архангельская и



Рис. 1. Схематическая геологическая карта южной части Чаро-Олекминского геоблока Алданского щита. 1 - четвертичные отложения; 2 - платобазальты (N₂-Q); 3 - вендские, кембрийские, ордовикские и юрские отложения нерасчлененные; 4 - граниты, гранодиориты, граносиениты и монцониты ингамакитского комплекса (PZ); 5 - габбро и долериты доросского комплекса (PR₁); 6 - расслоенные интрузии чинейского комплекса (PR₁); 7 гранитоидные интрузии кодарского комплекса (PR₁); 8 - интрузии редкометальных гранитов (1 – Катугинский, 2 - Западно-Катугинский массивы) катугинского комплекса (PR₁); 9 - 11 - терригенные отложения удоканского комплекса (PR₁): 9 - кеменская серия, 10 - чинейская серия, 11 - кодарская серия; 12 - неоархейские анортозиты каларского комплекса; 13 - слабометаморфизованные толщи субганского комплекса; 14 - гранат-биотитовые гнейсы и кристаллические сланцы каларской толщи (PR₁?); 15 - мезоархейские тоналит-трондьемитовые ортогнейсы олекминского комплекса; 16 - метаморфические и магматические комплексы Селенгино-Станового супертеррейна Центрально-Азиатского складчатого пояса; 17 - главные разрывные нарушения.

др., 1993, 2004) относят два небольших массива – собственно Катугинский, который представляет собой редкометальное месторождение, и Западно-Катугинский (рис. 1). Они расположены в южной части Чаро-Олекминского геоблока Алданского щита вблизи Становой шовной зоны (рис. 1). По данным (Архангельская и др., 2004), контакт Катугинского и Западно-Катугинского массивов тектонический. Породы катугинского комплекса практически не обнажены, и внутреннее строение массивов реконструировано (Архангельская и др., 2004) преимущественно по данным бурения. Вмещающими породами являются метаморфизованные в условиях амфиболитовой фации биотит-роговообманковые гранитоиды куандинского комплекса (Государственная ..., 2004) с возрастом 2105±6 млн лет (Котов и др., 2018б) и палеопротерозойские метаморфизованные породы

626

кодарской серии удоканского комплекса. Непосредственный контакт гранитов Катугинского массива с вмещающими метаморфическими породами вскрыт только в одном обнажении (Скляров и др., 2016б). Он резкий, интрузивный с признаками ороговикования вмещающих пород. Западно-Катугинский массив сложен преимущественно среднезернистыми амфиболовыми и биотитовыми гранитами с рассеянной вкрапленностью редкометальных минералов. Как правило, массив не включают в состав Катугинского циркон-пирохлор-колумбит-криолитового месторождения. В Катугинском массиве преобладают неравномернозернистые, часто пегматоидные, эгириновые, рибекит-эгириновые и рибекитовые¹ граниты с более густой вкрапленностью и шлировидными скоплениями редкометальных минералов, а биотитовые граниты присутствуют в подчиненном количестве (Архангельская и др., 2004; Донская и др., 2018 и дp.).

Соотношения между гранитами разного минерального состава большей частью не установлены в связи с отсутствием достаточного количества представительных обнажений. Однако по ряду наблюдений (Скляров и др., 2016б), а также, судя по данным бурения, отмечается частое чередование линз и полос небольшой мощности гранитов разного минерального состава, часто с постепенными переходами между ними (Архангельская и др., 2004).

Возраст становления гранитов Катугинского массива (U-Pb метод по циркону, ID-TIMS) находится в интервале от 2055 ± 7 млн лет (Котов и др., 2015) до 2066 ± 6 млн лет (Ларин и др., 2002), а их высокотемпературные преобразования происходили дважды: на рубежах 1921 ± 5 и 1876 ± 7 млн лет (Котов и др., 2018а).

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДИКИ

Петрографические наблюдения и изучение включений минералообразующих сред выполнены в ИГГД РАН (Санкт-Петербург) с применением микроскопов Leica и Olimpus в проходящем и отраженном свете с увеличением до 1000 раз. Гомогенизация расплавных включений осуществлялась с помощью высокотемпературной термокамеры фирмы Leica. Химический состав глобул определен с помощью микрозондового анализа на растровом электронном микроскопе JEOLJSM-651OLA с ЭД-спектрометром JED-2200 (ИГГД РАН). Анализ флюидной фазы в цирконе выполнен с применением газового хроматографа Хром-5 (НИИ Физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону). Содержания микроэлементов в цирконе определялись на ионном микрозонде Сатеса IMS-4f в ЯФ ФТИАН им. К.А. Валиева РАН (Ярославль) по стандартной методике. Диаметр анализируемого участка циркона составлял 20 мкм, средняя относительная ошибка измерений – 10–15%, средний порог обнаружения – 10 ppb.

ПРИЗНАКИ ЛИКВАЦИИ В ГРАНИТАХ КАТУГИНСКОГО МАССИВА

Наиболее известным примером ликвации является образование несмешивающихся сульфидных и силикатных расплавов в ходе кристаллизации расплавов основного-ультраосновного состава. Информация о проявлениях ликвации, которая сопровождается образованием алюмосиликатных и фторидно-солевых (фторидно-натриевых и фторидно-кальциевых) расплавов, появилась сравнительно недавно и, главным образом, касается несмесимости алюмосиликатных и фторидно-кальциевых расплавов. В этой связи следует упомянуть работы, в том числе и экспериментальные (Klemme, 2004; Перетяжко и др., 2007, 2020; Щекина и др., 2013; Candela, Piccoli, 1995; Veksler et al., 2005; Thomas et al., 2005; Котельникова, Котельников, 2008 и др.). Несмесимость алюмосиликатного и фторидно-натриевого расплавов характерна далеко не для всех массивов щелочных гранитов. Согласно данным (Шекина и др., 2013), к настоящему времени известно не менее 35 массивов с проявлением этого феномена. Главным признаком проявления такой несмесимости является присутствие многочисленных глобул, представленных агрегатом микрокристаллического (первые мкм) криолита, которые обнаружены в породообразуюших минералах редкометальных гранитов Катугинского массива.

Наиболее широко признаки ликвации проявлены в агпаитовых редкометальных рибекитовых, рибекит-эгириновых и эгириновых гранитах Катугинского массива. Разделение первичного гомогенного расплава на преобладающий по объему алюмосиликатный и относительно небольшой по объему фторидно-солевой расплавы наблюдается в виде появления криолитовых глобул размером от 10 мкм до 2-3 мм (рис. 2а-2д, 2и, 2м). Глобулы изотропные. Их присутствие и является, по сути, доказательством проявления ликвашии в исходных силикатных расплавах. В глобулах часто видна закалочная кайма (рис. 2а) и наблюдается видимая флюидная фаза (рис. 26), составляющая от 1 до 15% их объема. Расположение глобул в зонах роста магматических породообразующих минералов гранитов Катугинского массива в виде пойкилитовых вростков или структур типа "снежного кома" (рис.

¹В статье (Донская и др., 2018) выделены как рибекит-, так и арфведсонитовые граниты. Однако, принимая во внимание, что рибекит и арфведсонит являются членами единого изоморфного рибекит–арфведсонитвого ряда (Коваленко и др., 1977), в настоящей работе граниты, содержащие щелочной амфибол, называются рибекитовыми.

(a) (б) (B) (г) 50 мқм 200 мкм 50 мкм 50 мкм (д) (ж) (3) (e) 25 мкм 009 200 мкм 100 мкм 014 200 мкм (K) (и) (л) (M) 50 мкм 019 1 мм 50 мкм 50 мкм (п) r (H) (0) (p) (c) 10 мкм 10 мкм 50 мкм 10 мкм 10 мкм

Рис. 2. Микрофотографии выделений криолита (а-н) и флюидных включений в нем (о-с).

(а) — глобула криолита с зоной закалки; (б) — глобула криолита с газовым пузырьком; (в) — глобулы криолита с зонами закалки в калиевом полевом шпате (структура "снежного кома"); (г) — глобула криолита, декрепитированная вследствие наложенного термального (метаморфизма) события; (д) — крупные обособления флюидной фазы в глобуле криолита после гомогенизации ее и последующего охлаждения; (е) — деформация — прожилка криолита в граните при метаморфизме; (ж, з, и, к) — проанализированные глобулы криолита с точками измерений в режиме отраженных электронов (результаты приведены в табл. 1); (л–м) — каемки идиоморфного β -криолита на поверхности глобул криолита; (н) — α -криолит с полисинтетическими двойниками; (о, с) — первичные флюидные включения в криолите (с температурой гомогенизации 250–400°C); (п, р) — вторичные декрепитированные флюидные включения в криолите крупной линзы. 2в) однозначно свидетельствует об их совместной кристаллизации и, следовательно, о магматическом генезисе глобул. Большая часть глобул декрипитирована, скорее всего, в результате метаморфических преобразований: наблюдаются радиальные трещинки, по которым флюид удалялся из глобул (рис. 2г). Это также свидетельствует о высоком содержании в них флюида и о дометаморфическом времени их образования.

Глобулы состоят из полиморфного агрегата мелких (размером 0.1-5.0 мкм), призматических, хаотично ориентированных кристалликов криолита в насышенной флюидом тонкозернистой скрытокристаллической пористой массе (рис. 2л) и хорошо видны при увеличении в 500-1000 раз. Строение глобул из гранитов Катугинского массива соответствует глобулам, полученным в результате экспериментов по исследованию ликвации алюмосиликатного и фторидно-натриевого расплавов (Граменицкий и др., 2005). Отмечается высокая пористость глобул, свидетельствующая о высокой насыщенности их флюидом, что согласуется с экспериментальными данными о значительно более высокой растворимости воды в солевом расплаве, по сравнению с алюмосиликатным (Щекина и др., 2020). В связи с этим глобулы в проходящем свете серые, полупрозрачные, с шагреневой поверхностью. Химический состав глобул, определенный с помощью микрозондового анализа (табл. 1, рис. 2ж, 2э, 2к), практически точно совпадает с составом криолита Na₃AlF₆. Калий и кальций в составе фторидно-солевого расплава не обнаружены.

Криолитовые глобулы встречаются во всех минеральных разновидностях гранитов Катугинского массива, однако их распределение крайне неравномерно. Частота встречаемости образцов, содержащих глобулы криолита, значимо уменьшается в ряду эгирин-рибекитовые—рибекитовые биотитовые граниты (рис. 3). Количество глобул варьирует в достаточно широких пределах и составляет 0-10% объема породы. Оценка максимального количества криолитовых глобул (около 10%) в целом совпадает с геохимическими данными. Максимальное количество нормативного криолита в гранитах Катугинского массива (при допущении, что весь фтор входит в состав криолита) составляет 12%.

В петрографических шлифах часто наблюдается коалисценция глобул криолита — образование их скоплений, заполняющих межзерновые пространства. В крупных (>100 мкм) криолитовых глобулах и в их скоплениях отмечается более полная раскристаллизация: на первой стадии появляются идиоморфные, изотропные (иногда со слабой анизотропией) кристаллы высокотемпературного кубического β-криолита (рис. 2м) на поверхности глобул. Они содержат исключительно флюидные включения, что позволяет предположить переход фторидного расплава в рассол при остывании. Далее, вероятно, в процессе дальнейшего остывания, наблюдается преобразование кубического высокотемпературного В-криолита в низкотемпературный моноклинный α-криолит (рис. 2н): сначала в β-криолите появляются участки α-криолита с полисинтетическими двойниками и отчетливой анизотропией, а затем весь β-криолит полностью преобразуется в анизотропный моноклинный α-криолит с первичными флюидными включениями. Температура фазового перехода β-криолита в α-криолит, судя по литературным и

Таблица 1. Содержания (мас. %) петрогенных элементов (растровый электронный микроскоп JEOL-JSM-651OLA с ЭД-спектрометром JED-2200) в криолитовых глобулах и криолитовом шлире из гранитов Катугинского массива

Точки	Si	Al	Na	K	F	Nb	Сумма	
9	_	10.88	35.57	_	53.55	_	100	глобула
11	0.24	11.14	36.81	_	51.81	_	100	глобула
13	_	10.52	35.79	_	53.68	—	99.99	глобула
14	0.12	10.71	38.18	_	50.99	_	100	глобула
18	_	10.49	36.5	_	53.01	_	100	глобула
19	_	11.03	38.97	_	50	_	100	глобула
		12.99	30.8	0.01				шлир
Na ₃ AlF ₆	_	12.86	32.86	_	54.28	_	100	

Примечание. Номера точек соответствуют таковым на рис. 2ж, 23, 2и, 2к. Химический состав криолита из шлира определен с помощью ICP-MS.

ТОЛМАЧЕВА и др.



Рис. 3. Относительное количество криолита в гранитах разного минерального состава в гранитах катугинского комплекса.

Использованы результаты исследования 138 петро-графических шлифов.

экспериментальным данным, составляет около 559°C (Dolej, Baker, 2006).

Криолитовые глобулы по существу являются "расплавными включениями". Поэтому температура их полной гомогенизации может соответствовать не только температуре начала затвердевания криолитового расплава, но и служить оценкой минимальной температуры, при которой проистекала ликвация первичного силикатного расплава на алюмосиликатную и фторидно-солевую составляющие. При мелленном (примерно 10°С/час) нагревании ненарушенных в ходе наложенного метаморфизма наиболее мелких (<10 мкм) глобул наблюдается постепенное растворение субмикроскопических кристаллических фаз и многочисленных флюидных включений, глобулы становятся однородными и прозрачными. Температура полной гомогенизации глобул составляет 760 ± 25°С (табл. 2). Примерно через сутки (после медленного остывания) в ненарушенных, ранее гомогенизированных глобулах появляется множество крупных флюидных включений (рис. 2д), что подтверждает высокое содержание в них флюида. Поэтому в 75% из нагреваемых глобул наблюдалась их декрипитация уже при температуре около 675°С.

Таблица 2. Температуры гомогенизации расплавных включений в цирконе из эгиринсодержащих гранитов Катугинского массива и кварца биотитовых гранитов Западно-Катугинского массива

Номер образца	Порода	Минерал с РВ	$T_{\text{гом,}}$ °C	Количество гомогенизированных включений
C-107	Эгириновый гранит	Циркон	770±5	3
C-107-1	Пегматоидный	Пиркон	765±5	2
	эгириновый гранит	цирион	770±5	2
C-20-1	Эгиринсодержащий гранит	Циркон	765±5	1
C-84-6	Пегматоидный	Циркон	765±5	1
	эгириновый гранит	циркоп	770±5	2
			765±5	1
			755±5	1
Ш-2	Эгиринсодержащий гранит	Циркон из шлира	760±5	1
			770±5	4
C-54-5	Биотитовый гранит	Кварц	730±5	8

Примечание. PB – расплавные включения, *T*_{гом.} °C – температура гомогенизации.

Криолит в Катугинском массиве встречается не только в виде глобул, но также образует жилы (рис. 2е) и крупные тела. Однако, в отличие от глобул. они сложены преимушественно полисинтетически сдвойникованным анизотропным кристаллическим моноклинным α-криолитом (рис. 2м) с первичными (рис. 20, 2п) и вторичными (рис. 2р, 2c) флюидными включениями. При этом сохранность их различна: первичные флюидные включения обычно декрипитированы и непригодны для термометрических исследований, а вторичные флюидные включения сохранились относительно хорошо. Температура их гомогенизации варьирует в пределах 250–450°С. Подобные флюидные включения в криолите отмечались и ранее (Архангельская и др., 2004), но рассматривались как первичные. Исходя из этих данных, весь криолит рассматривался как более поздний гидротермальный минерал, образование которого не связано с кристаллизацией гранитов.

ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СИЛИКАТНОГО РАСПЛАВА

Изучение включений минералообразующих сред в породообразующих минералах гранитов Катугинского массива показало, что расплавные включения в них присутствуют, но декрипитированы и, соответственно, непригодны для термометрических исследований. Только в цирконе этих гранитов обнаружены редкие ненарушенные первичные расплавные включения, что, вероятно, связано как с более высокой температурой кристаллизации циркона по сравнению с температурой наложенного метаморфизма, так и более высокой прочностью циркона по сравнению с кварцем и полевыми шпатами. Поэтому расплавные включения в цирконе являются единственным источником информации об условиях кристаллизации гранитов Катугинского массива. Оценка температуры кристаллизации циркона также представляет интерес и в связи с тем, что циркон является одним из ведущих рудных компонентов Катугинского месторождения. В рибекитовых, рибекит-эгириновых и эгириновых гранитах наблюдаются многочисленные линзовидные кумулятивные скопления циркона (рис. 4ж), содержащие кристаллы других редкометальных минералов (например, вкрапленники колумбита и пирохлора). Иногда циркон наблюдается в виде оболочек, состоящих из многочисленных кристалликов, на поверхности выделений криолита (рис. 43).

Согласно данным предыдущих исследований (Ларин и др., 2002; Котов и др., 2015, 2018а, 2018б), в гранитах Катугинского массива отмечаются три генерации циркона. Обычно кристаллы циркона состоят из ядер (первая генерация циркона) и одной или двух оболочек (вторая и третья генерации циркона, соответственно) или отдельных зерен, соответствующих одной из перечисленных генераций (рис. 4a, 4б, 4г, 4д).

Первая и превалирующая по объему генерация представлена цирконом, кристаллизовавшимся непосредственно из расплава в ходе становления массива. Это короткопризматические, идиоморфные и субилиоморфные кристаллы или резорбированные ядра в кристаллах циркона сложного строения, интенсивно окрашенные в розовато-фиолетовый цвет. В цирконе этой генерации наблюдаются многочисленные первичные расплавные, частью декрипитированные, полностью раскристаллизованные включения (рис. 4и–4н), что однозначно свидетельствует о его кристаллизации из расплава, а многочисленность расплавных включений (рис. 4и) свидетельствует о высокой скорости роста циркона (Реддер, 1987) в кристаллизующейся силикатной магме. В режиме катодолюминесценции кристаллы циркона первой генерации имеют четкую осцилляторную зональность (рис. 4в). По данным газовой хроматографии, общее количество газов, выделенных из циркона первой генерации, составляет 320-510 мм³ на 100 мг навески (два анализа), что полтверждает ранее сделанный вывод о высоком содержании флюида в родоначальном для гранитов Катугинского массива расплаве. При этом наиболее интенсивное выделение газов происходило в интервале 650-850°С и полностью прекращалось только при достижении температуры 900°С. Основными компонентами флюида, присутствуюшего в цирконе первой генерации, являются СО₂ и H₂O (CO₂/H₂O = 1.13), а также CH₄ (до 18%), H₂S (до 12%) и SO₂ (около 1.5%). Коэффициент восстановленности газов (CO + CH₄)/(CO₂ + H₂O) (Летников и др., 1980) изменяется в интервале 0.09-0.16. При этом вторичные флюидные включения в ядрах практически отсутствуют. Таким образом, флюид, выделенный из циркона первой генерации, скорее всего, близок к флюиду, содержавшемуся в исходном силикатном расплаве. Кроме того, циркон первой генерации изобилует микроскопическими и субмикроскопическими твердофазовыми включениями. Отмечаются кварц, полевые шпаты, пирохлор, колумбит (рис. 4м, 4н), а также не диагностированные субмикроскопические минералы. Более подробно твердофазовые включения в цирконе рассмотрены в работе (Левашова и др., 2014).

Вторая генерация циркона представлена преимущественно первой (внутренней) оболочкой на резорбированных ядрах циркона первой генерации. Она бесцветная, серая в режиме катодолюминесценции, однородная, без осцилляторной зональности, ее толщина в среднем составляет 20–50 мкм (рис. 4б). Эта оболочка часто придает зернам циркона субидиоморфный или идиоморфный облик.



Рис. 4. Микрофотографии кристаллов циркона и содержащихся в нем расплавных включений из гранитов Катугинского массива.

(а) — идиоморфный сиреневый кристалл циркона (первая генерация); (б) — зональное зерно циркона (ядро — магматический циркон первой генерации, оболочка — метаморфический циркон второй генерации); (в) — зерно циркона сложного строения в режиме катодолюминесценции (магматическое ядро с осцилляторной зональностью и однородная серая оболочка метаморфического циркона второй генерации); (г—д) — идиоморфные кристаллы циркона (третья генерация); (е) — кристалл циркона (третья генерация) в режиме катодолюминесценции (магматическое ядро с осцилляторной зональностью и однородная серая оболочка метаморфического циркона второй генерации); (г—д) — идиоморфные кристаллы циркона (третья генерация); (е) — кристалл циркона (третья генерация) в режиме катодолюминесценции; (ж) — шлировидное скопление кристаллов циркона в эгиринсодержащем граните; (з) — каймы из кристаллов циркона на поверхности глобул криолита; (и—н) — расплавные включения в цирконе первой генерации: (и, к) — полностью раскристаллизованные ненарушенные расплавные включения в зернах циркона из шлировидного скопления; (л) — декрепитированное расплавное включение; (м, н) — точки измерения состава минералов в полностью раскристаллизованных ненарушенных расплавных включениях в режиме отраженных электронов (Qz – кварц, Kfs – калиевый полевой шпат, Nb-, LREE-, (Nb + Ti + Fe) — минеральные фазы с высоким содержанием Nb, легких редкоземельных элементов, Nb, Ti и Fe соответственно, диагносцированные с помощью электронного микроскопа JEOLJSM-651OLA).

Третья генерация циркона представлена преимущественно мелкими (рис. 4г, 4д) идиоморфными бесцветными кристаллами. Они приурочены к межзерновым пространствам и трещинам вокруг линзовидных кумулятивных скоплений циркона первой и второй генераций и тонкими (2–5 мкм) бесцветными оболочками или фрагментарными идиоморфными наростами на поверхностях зерен циркона первой или второй генераций, а также друзоподобными обрастаниями зерен циркона первой и второй генераций мелкими идиоморфными кристаллами. Кристаллы циркона третьей генерации часто приурочены к зонам роста метаморфического кварца, содержащего первичные флюидные включения.

Обе оболочки (второй и третьей генераций) содержат только первичные флюидные включения, что позволяет предположить их метаморфическую природу. Проведенные исследования в совокупности с геохронологическими данными позволяют

				Πe	рвая генерац	ВИ				Вторая генерация
Элементы	654N1	654N3	654N4	*	6*	*	10*	12*	24*	654N6
La	2.19	9.1	17.8	1.83	0.72	10.6	0.49	1.18	14	0.65
Ce	13.52	31.33	51.7	54	8.28	53.8	16.4	9.47	69.5	2.63
Pr	1.74	3.612	5.27	8.48	0.31	3.52	0.24	0.72	8.51	0.25
Nd	10.74	19.05	22.5	49.6	1.24	18.8	1.26	4.19	31.4	0.91
Sm	8.45	11.63	10.36	41.6	1.88	11	1.55	3.98	10.8	0.89
Eu	0.5	0.628	0.53	2.38	0.14	0.73	0.11	0.36	0.51	0.07
Gd	27.73	15.1	18.41	06	9.37	43.8	6.53	11.8	25.3	2.03
Dy	291	80.22	101	334	142	195	77.1	100	118	40.81
Er	899	261.4	340	384	355	375	347	387	274	191
Yb	2244	780.1	1004	441	378	554	1195	1168	531	672
Lu	341	145.5	183.9	57.2	52.6	83.1	206	195	83.2	129
Li	21.75	9.156	12.7	146	141	22.8	80.3	119	101	5.06
Ρ	506	241	303	117	I	81.7	128	282	101	216
Ca	149	66.08	49	34.8	24.1	21.7	13.7	15.9	321	12.15
Ti	56.82	8.789	4.11	37.7	90.7	15.3	12.6	7.53	34.7	3.26
Sr	2.9	4.097	1.94	0.91	1.57	1.43	1.08	1.55	7.55	1.06
Υ	1759	561	627	1154	823	2108	1347	1035	638	380
Nb	257	100.2	72.8	533	520	170	290	119	329	57.7
Ba	15.49	10.6	8.73	8.29	2.76	2.99	6.64	12.7	17.9	1.66
Hf	12197	11997	11740	8042	20124	6254	13723	10178	12215	11982
Th	294	114.6	112.2	1053	135	179	337	269	90.4	32.2
U	72.18	26.66	20.98	390	143	316	721	889	257	14.43
$T_{\mathrm{kp}},$ °C	921±15	730±12	668±11	873±15	981±17	780±13	762±12	717±12	864±13	650±11
T_{kp} °C					785 ± 76					609 ± 53

Таблица 3. Содержания микроэлементов (г/т) в цирконе из гранитов Катугинского массива

ПЕТРОЛОГИЯ том 32 № 5 2024

РОЛЬ ЛИКВАЦИИ В ФОРМИРОВАНИИ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ ГРАНИТОВ

633

	A5N7.2 A5N9.1	0.15 0.04	1.27 0.77	0.01 0.02	0.06 0.1	0.19 0.1	0.01 0	1.74 0.72	30.36 18.41	143 94	541 415	94 73	7.9 10.93	98.08 49.14	79.67 77.38	0.93 0.94	0.52 0.61	212 131	22 7.1	0.81 1.48	13905 13985	25.16 21.01	28.6 15.43	568±9 568±9	
енерация	A5N7.1	0.02	0.95	0.01	0.03	0.08	0	1.13	22.02	110	406	72	7.87	61.32	38.24	0.49		157	28	1.21	14724	16.69	26.43	531±9	3土44
Третья г	A5N6.1	0.11	1.24	0.03	0.18	0.36	0.02	1.88	32.4	148	496	84	4.73	109	96.56	1.35	1.09	257	23	1.82	15506	81.29	11.01	591±10	578
	A5N3.2	0.08	1.45	0.02	0.09	0.19	0.02	2.11	37.36	170	644	108	6.94	156	79.79	6.23	0.91	263	27	0.94	16679	31.48	20.15	701±11	
	A5N3.1	0.05	1.48	0.02	0.02	0.18	0.03	1.99	32.86	158	543	95	7.12	108	40.87	1.31	0.42	248	27	0.57	15042	22.27	19.37	589±9	
ИЯ	654N12	0.08	0.67	0.02	0.28	0.49	0.02	3.16	53.57	270	1023	196	6.06	272	3.07	1.1	1.11	435	41	6.0	12656	42.29	11.01	578±9	
рая генерац	654N11	0.03	0.71	0.02	0.08	0.15	0.02	1.31	32.6	175	688	141	4.04	133	19.98	1.08	0.99	288	46	0.75	11605	33.7	11.94	577±9	
Втс	654N10	0.72	4.44	0.52	2.54	1.86	0.07	3.6	45.34	220	860	167	4.35	168	6.5	2.08	1.14	411	60	1.83	12468	44.45	11.33	$620{\pm}10$	
654N7	0.1	1.63	0.19	1.56	1.51	0.08	3.02	46.24	233	872	163	3.98	207	2.14	4.8	1.39	407	84	2.75	12295	56.82	14.82	680±11		
	Элементы	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	Lu	Li	P	Ca	Ti	Sr	γ	Nb	Ba	Hf	Th	U	$T_{\rm kp}, $ °C	$T_{\mathrm{kp}}, ^{\circ}\mathrm{C}$

634

Таблица 3. Окончание

ТОЛМАЧЕВА и др.

²⁰²⁴

полагать, что формирование первой оболочки (вторая генерация циркона) происходило в процессе высокотемпературного регионального метаморфизма с возрастом 1921 \pm 5 млн лет, а вторая оболочка (третья генерация) с возрастом 1876 \pm 7 млн лет образовалась, скорее всего, при прогреве Катугинского массива, обусловленном внедрением несоизмеримо большего по объему, относительно Катугинского массива, плутона гранитов кодарского комплекса.

В режиме катодолюминесценции обе оболочки серые, незональные, часто пятнистые (рис. 4в, 4е). По данным газовой хроматографии, общее количество газовой фазы, выделенной из циркона первой оболочки (вторая генерация), составляет 19–100 мм³ на 100 мг навески (два анализа), т.е. примерно в семь раз меньше, чем из циркона первой генерации. Выделение флюида из циркона второй генерации. Выделение флюида из циркона второй генерации полностью прекращалось при температуре 650°С. В составе газовой фазы преобладали CO₂ и H₂O, (CO₂/H₂O = 3.34), NH₃ (до 20%), CO (до 5%) и NO₂ (до 1.8%). Коэффициент восстановленности газов не менее 0.38.

Циркон рассмотренных генераций различается не только морфологией, возрастом, катодолюминесцентными и флюидными характеристиками, но и содержанием микроэлементов. Первые данные о микроэлементном составе циркона из гранитов Катугинского массива опубликованы в работе (Левашова и др., 2014). Частично эти данные использованы и в настоящей работе (табл. 3). Использование остальных опубликованных данных затруднительно в связи со сложностями установления их соответствия выделенным нами генерациям циркона. Наиболее значимые различия состава циркона разных генераций приведены на рис. 5а и в табл. 3. При переходе от первой к третьей генерации циркона наблюдается закономерное уменьшение содержаний редкоземельных элементов за исключением Yb и Lu, а также Y, Nb, Ti и Th (рис. 6). Кроме того, магматический циркон отличается от метаморфического циркона второй и третьей генераций повышенными содержаниями Li, Sr, Ba и U. Также следует отметить, что циркон (в первую очередь циркон первой генерации) является одним из значимых концентраторов таких рудных компонентов как Nb, Y, Th и U (рис. 6).

Средневзвешенная оценка температуры кристаллизации магматического циркона, по данным Ti-термометра (Watson et al., 2006), составляет 785 \pm 76°C, а температуры кристаллизации циркона второй и третьей генераций – 614 \pm 55 и 583 \pm 55°C соответственно. Однако более достоверной оценкой температуры кристаллизации магматического циркона первой генерации является температура гомогенизации первичных расплавных включений, которая составляет 760 \pm 10 °C (табл. 2) и практически не отличается от температуры полной

ПЕТРОЛОГИЯ том 32 № 5 2024

гомогенизации криолитовых глобул. В процессе медленного нагревания расплавных включений в цирконе происходило постепенное исчезновение кристаллических фаз и обособление флюидной фазы сначала в интерстициях между кристаллическими фазами, а затем в виде пузырька в образующемся расплаве.

Как уже отмечалось выше, в гранитах Катугинского массива наблюдается фракционирование циркона, приводящее к образованию шлиров и обособлений этого минерала, что возможно только в жидкой среде. Следовательно, циркон является одной из первых кристаллизующихся фаз. Ненарушенные расплавные включения в кварце гранитов Катугинского массива, температура гомогенизации которых соответствовала бы температуре кристаллизации породообразующих минералов, не обнаружены. Однако в кварце биотит-арфведсонитовых гранитов Западно-Катугинского массива, наряду с декрипитированными расплавными включениями, отмечаются и редкие ненарушенные расплавные включения, температура гомогенизации которых составляет $730 \pm 10^{\circ}$ С (табл. 2). Принимая во внимание практически идентичный (в отношении петрогенных элементов) состав гранитов Катугинского и Западно-Катугинского массивов, полученную температуру $730 \pm 10^{\circ}$ С можно экстраполировать и на граниты Катугинского массива. Учитывая одинаковую температуру гомогенизации (760 ± 10°С) глобул криолита и кристаллизации магматического циркона, можно предположить их сингенетичность – формирование в процессе проявления несмесимости силикатного и фторидного расплавов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние ликвации на геохимические особенности гранитов Катугинского массива. Как было показано выше, становление гранитов Катугинского массива сопровождалось проявлением ликвации в исходном силикатном расплаве на силикатный и фторидно-натриевый расплавы, что характерно для высокофтористых гранитов. При этом следует отметить, что химический состав фторидно-натрового расплава практически идентичен составу Naкриолита (Na_3AlF_6) и в нем не содержится калий. Также во фторидно-солевом расплаве полностью отсутствует "флюоритовая" кальциевая составляющая, часто образующаяся в результате ликвации силикатного расплава с высоким содержанием фтора (Перетяжко и др., 2020). Однако в работе (Савельева и др., 2017), на основании находок микроскопических округлых включений иттрофлюорита в магматических минералах из гранитов Катугинского массива, высказано предположение о возможном проявлении алюмосиликатной и фторидно-кальциевой несмесимости. Кажется



Рис. 5. Диаграммы, отражающие различия в составе разных генераций циркона из гранитов Катугинского массива. (а) – распределение редкоземельных элементов в цирконе разных генераций гранитов Катугинского массива. Данные нормированы по (Taylor, McLennan, 1985). (б) – диаграмма Nb–(Th + U) с фигуративными точками состава циркона разных генераций. (в) – диаграмма Nb–Y с фигуративными точками состава циркона разных генераций. (диаграммы построены по данным табл. 3. Zr_1, Zr_2, Zr_3 – циркон первой, второй и третьей генераций соответственно.

вероятным допущение, что в первичном расплаве могли быть синхронно проявлены процессы как алюмосиликатной и фторидно-натриевой, так и алюмосиликатной и фторидно-кальциевой ликвации. Однако, принимая во внимание весьма незначительный объем иттрофлюоритовых включений и крайне низкое содержание кальция в гранитах Катугинского массива (в 15% образцов из 150 определений содержание СаО < 0.01 мас. %, в 50% образцов оно находится в интервале 0.01–0.2 мас. % и только в 35% образцов — 0.2—1 мас. %), масштаб проявления алюмосиликатной и фторидно-кальциевой ликвации представляется весьма ограниченным. В связи с этим ликвация родоначального расплава на алюмосиликатную и фторидно-кальциевую составляющие не оказывала существенного влияния на состав (по крайней мере, относительно главных элементов) алюмосиликатного расплава.

При этом разделение исходного расплава на фторидно-солевую (примерно 10% от исходного



Рис. 6. Закономерности изменения содержаний микроэлементов (г/т) в цирконе первой (1), второй (2) и третьей (3) генераций.

гомогенного расплава) и силикатную составляющие приводит к существенному изменению химического состава силикатного расплава относительно состава исходного расплава. В нем в первую очередь уменьшается содержание F и Na при значимом увеличении содержания SiO₂. Кроме того, резко уменьшается и содержание воды, поскольку ее растворимость в силикатном расплаве значительно меньше, чем в солевом расплаве (Грамениц-кий и др., 2008).

Распределение фигуративных точек гранитов Катугинского массива на диаграммах А. Харкера показывает отсутствие закономерных связей содержаний практически всех петрогенных элементов с SiO₂ Исключение составляют отчетливые отрицательные корреляции F и Na₂O с SiO₂ (рис. 7а, 7б). Эта особенность была замечена и ранее (Донская и др., 2018) и связывалась с различным содержанием криолита в гранитах. Скорее всего, такая тенденция является петрохимическим отражением фракционирования и миграции криолитовых глобул. Косвенным подтверждением реализации такого процесса являются упомянутая выше коалисценция глобул и наблюдаемые достаточно крупные тела и шлиры криолита. На рис. 7 представлена эта зависимость, основанная и на дополнительных аналитических данных. Вполне очевидно, что фракционирование криолитовых глобул обусловлено различиями в плотности глобул и силикатного расплава и что фракционирование возможно при температуре, превышающей температуру кристаллизации силикатного расплава, - не ниже 730°С (температура гомогенизации расплавных включений в кварце биотитовых гранитов, которую с определенной долей условности можно рассматривать как оценку температуры солидуса силикатного расплава). Однако направление перемещения криолитовых глобул в магматической камере неоднозначно, поскольку плотность криолитовых глобул зависит от температуры и их фазового состояния. Так, плотность кристаллического криолита (3.01 г/см³) существенно выше плотности силикатного расплава (~2.3 г/см³, Перетяжко, 2010), в то время как плотность криолитового расплава (~2.1 г/см³, Троицкий, Железнов, 1977) ниже плотности силикатного расплава. Следует отметить, что полученная температура гомогенизации криолитовых глобул для гранитов Катугинского массива указывает лишь на начало их затвердевания. При более низких температурах глобулы, скорее всего, еще оставались в пластичном состоянии, но их плотность неизвестна. Таким образом, имеющихся данных для однозначного определения фазового состояния криолитовых глобул и оценки их плотности в температурном интервале, при котором возможно перемещение глобул (730-760°C), явно недостаточно. Тем не менее фракционирование криолитовых глобул в процессе становления

Катугинского массива установлено петрографическими наблюдениями, подтверждено геохимическими данными и является главным фактором, определяющим закономерности вариаций содержаний главных элементов в гранитах Катугинского массива. При этом следует отметить, что содержания Zr и ряда рудных компонентов (Nb, Ta, U), одним из концентраторов которых является циркон, не обнаруживают связи с содержанием фтора и, соответственно, криолита (рис. 7в, 7д, 7е, 7ж), что позволяет предполагать разнонаправленность перемещения кристаллов циркона и криолитовых глобул в ходе фракционирования.

Эволюция силикатного расплава. Ликвация приводит к изменению химического состава исходного силикатного расплава. В связи с этим представляется, что закономерности вариаций главных элементов модельного силикатного расплава (химический состав гранитов за вычетом нормативного состава, содержащегося в нем криолита) относительно состава исходного расплава более адекватно отражают процессы его кристаллизации. Эти вариации показаны на рис. 8. При таком подходе более отчетливо проявляются тенденции уменьшения содержаний Na_2O и Al_2O_3 с увеличением содержания SiO₂, что, скорее всего, указывает на фракционирование альбита при кристаллизации силикатного расплава. На диаграмме кварц-альбит-ортоклаз (рис. 9) фигуративные точки состава модельного силикатного расплава существенно смещены в сторону высоких содержаний кварца по сравнению с фигуративными точками, координаты которых рассчитаны по валовому составу (силикатный и фторидно-натровый расплавы) гранитов (рис. 7 в работе (Донская и др., 2018)). Поэтому происхождение ультракислых гранитов Катугинского массива могло быть обусловлено аккумуляцией фракционируемого кварца. Признаки фракционирования темноцветных минералов отсутствуют. Таким образом, вариации содержания главных элементов в силикатной составляющей определяются в основном фракционированием альбита и, возможно, кварца, а содержания ряда малых элементов – фракционированием циркона, что приводит к формированию многочисленных шлировидных обособлений этого минерала.

Следует также отметить отсутствие связи между химическим составом силикатного расплава и составом кристаллизующихся из него минеральных фаз (рис. 8). А рассмотренная выше связь минерального состава с содержанием фтора (или криолитовых глобул) (содержание фтора в эгиринсодержащих гранитах в целом выше, чем в биотитовых гранитах, см. рис. 3, 7а, 7б) не вполне отчетлива и изобилует многими исключениями. Таким образом, вопрос о причинах минерального разнообразия гранитов Катугинского массива остается открытым.



Рис. 7. Вариации ряда химических элементов в гранитах Катугинского комплекса в зависимости от содержаний SiO₂ (a-e) и F (ж).

1-4 — фигуративные точки гранитов Катугинского массива: 1 — эгириновые граниты, 2 — эгирин-рибекитовые граниты, 3 — рибекитовые граниты, 4 — биотитовые и биотит-рибекитовые граниты; 5 — поле составов биотитовых и биотит-рибекитовых гранитов Западно-Катугинского массива.



Рис. 8. Вариации содержаний петрогенных элементов (мас. %) в модельном силикатном расплаве, сформировавшемся в результате проявления жидкостной несмесимости. Условные обозначения см. на рис. 7.





Рис. 9. Диаграмма кварц—альбит—ортоклаз с фигуративными точками модельного силикатного расплава гранитов Катугинского массива и тройными минимумами. Серое поле — составы биотитовых гранитов западного сателлита. Незалитый эллипс поле составов гранитов Катугинского массива, рассчитанных по валовому составу (силикатный и фторидно-натровый расплавы) гранитов, по данным (Донская и др., 2018).

Эволюция фторидно-натриевого расплава. В работе (Скляров и др., 2016а) было высказано предположение о происхождении крупных тел криолита за счет коалисценции мелких глобул. Однако тот факт, что глобулы и крупные тела представлены разными модификациями криолита, а также наблюдаемые постепенные переходы β-криолита в α-криолит и наличие низкотемпературных флюидных включений в моноклинном криолите крупных тел, указывающих на его кристаллизацию из раствора, позволяют предполагать более сложный механизм образования крупных тел криолита. Очевидно, что насыщенный флюидом (в первую очередь водой) фторидно-натриевый расплав, образующийся в процессе ликвации первоначально гомогенного расплава, сначала застывает в форме глобул флюидонасыщенного расплава. Далее образование не содержащего воды криолита из флюидосодержащего расплава в процессе снижения температуры приводит к обособлению флюидной фазы в форме рассола, из которого кристаллизуется высокотемпературный кубический β-криолит, трансформирующийся при дальнейшем охлаждении в моноклинный α-криолит. В мелких глобулах этот процесс не заметен, поскольку относительно небольшой объем флюидной фазы распределяется по периферии глобулы и в межзерновом

пространстве. В высокотемпературном β-криолите и моноклинном α-криолите содержатся исключительно флюидные включения, что свидетельствует о преобразовании фторидного расплава в рассол по мере снижения температуры. Известно (Загорский, Перетяжко, 2006), что криолит может образовываться из горячих водных растворов, обогащенных фтором. Таким образом, магматическая стадия образования криолита в гранитах Катугинского массива сменяется постмагматической гидротермальной стадией. Гидротермальный криолит. в отличие от магматического, часто наблюдается в пегматоидных скоплениях и в жилах со следами миграции флюидной фазы. Кроме того, в наиболее крупных скоплениях криолита постепенно увеличивается количество и размеры однофазовых флюидных включений и минералов: кварца, гематита, литиевых слюд, эгирина и других. Например, длина игольчатых кристаллов эгирина в линзах и гнездах криолита достигает 3-5 см. Линзы и гнезда гидротермального криолита в скоплениях имеют резкие контакты с вмещающими гранитами, отсутствуют реакционные взаимоотношения между ними и метасоматическая зональность. В них присутствуют все признаки тел, кристаллизующихся из фторидной флюидной фазы, заполняющей трещины и полости в гранитах.

Большая часть флюидных включений в β-криолите и α-криолите декрипитирована или уничтожена при метаморфизме. Переход β-криолита в α-криолит постепенный. В выделениях кубического высокотемпературного β-криолита наблюдаются сначала "пятна" анизотропного полисинтетически сдвойникованного α-криолита, а затем кубический криолит полностью замещается моноклинным α-криолитом. Моноклинный α-криолит также содержит первичные и вторичные исключительно флюидные включения, свидетельствующие о его кристаллизации из рассола или раствора. Первичные флюидные включения в α-криолите образовались до метаморфизма, так как они практически все декрипитированы и "развальцованы" в результате наложенных метаморфических преобразований (рис. 2п, 2р). Соответственно они не пригодны для термометрических исследований. Вторичные флюидные включения, вероятно, образованные при метаморфизме (рис. 20, 2с), сохранились значительно лучше, температура их гомогенизации варьирует от 250 до 450°С. Представляется, что на основании ранее полученных данных (Архангельская и др., 2004) об аналогичных температурах гомогенизации флюидных включений в α-криолите и был сделан вывод о метасоматическом, не связанном с кристаллизацией гранитов, образовании всех криолитовых тел в Катугинском массиве.

Возможные модели формирования гранитов катугинского комплекса. На основании полученных

данных можно предложить как минимум два различных сценария их формирования.

Предположим, что граниты Катугинского и Западно-Катугинского массивов кристаллизовались из единой гомогенной порции расплава. дифференциация которого (фракционирование криолитовых глобул и циркона) привела к формированию разных по содержанию криолита и рудных компонентов участков. При этом можно рассматривать расплав, из которого кристаллизовались биотитовые граниты (преимущественно Западно-Катугинский массив), как расплав, из которого криолитовые глобулы были практически полностью сепарированы и аккумулированы в расплаве, из которого формировались эгирин-рибекитовые и рибекитовые граниты Катугинского массива. Однако граниты Катугинского и Западно-Катугинского массивов значимо различаются по содержаниям Zr, Nb, Ta, Th μ U (puc. 7B–7 π), одним из концентраторов которых является циркон. Наличие отдельных образцов гранитов с низкими концентрациями этих элементов в Катугинском массиве вполне объяснимо фракционированием циркона с образованием как обогащенных, так и комплементарных им обедненных расплавов. Таким образом, для объяснения этих различий в рамках рассматриваемой модели необходимо допустить совместное фракционирование не только глобул криолита, но и циркона.

Теоретически такой процесс возможен. Согласно данным многих исследователей, снижение содержания фтора в силикатных расплавах, изменивших свой состав в результате проявления ликвации, приводит к резкому снижению в них растворимости Zr, Nb, Ta и других редких элементов (Когарко, 1981; Граменицкий и др., 2008). Как следствие, это приводит к массовой кристаллизации редкометальных минералов (циркона, колумбита, пирохлора и других). Именно подобная кристаллизация редкометальных минералов и наблюдается в Катугинском массиве. О быстрой кристаллизации редкометальных минералов свидетельствует многочисленность в них расплавных включений, составляющих до трети объема кристаллов (рис. 6а), а совместное проявление ликвации и кристаллизации циркона подтверждается близкими оценками температуры, при которой протекали эти процессы. Направление фракционирования циркона однозначно: за счет значительно более высокой плотности кристаллы циркона должны погружаться под влиянием гравитации. Направление фракционирования криолитовых глобул не очевидно, поскольку плотность криолитового расплава значительно ниже плотности силикатного расплава, а плотность криолита примерно соответствует плотности циркона. Опираясь на необходимое для данной модели предположение о совместном и однонаправленном фракционировании криолитовых

глобул и циркона, следует ожидать достаточно отчетливой корреляции, в первую очередь концентрации Zr, а также Nb, U, Th с содержанием F. Однако такая корреляция не наблюдается (рис. 7ж). Иными словами, имеющиеся геохимические данные противоречат этой модели.

Представленные в статье данные показывают, что формирование гранитов Катугинского и Западно-Катугинского массивов невозможно объяснить с точки зрения эволюции единого исходного расплава. Скорее всего, они имеют разные источники, которые отличаются главным образом содержанием фтора.

выводы

1. Значительную роль в формировании редкометальных гранитов Катугинского массива играли процессы ликвации. Они привели к разделению родоначального для них обогащенного фтором гомогенного расплава на алюмосиликатный и фторидно-натриевый солевой расплавы.

2. Минимальная температура, при которой протекала ликвация в первичном расплаве на алюмосиликатную и фторидно-солевую составляющие, соответствует температуре полной гомогенизации ненарушенных глобул криолита (760 ± 25°С), практически совпадающей с температурой гомогенизации расплавных включений в цирконе (760 ± 10°С) и оценкой температуры кристаллизации циркона по Ті-термометру (785 ± 76°С), что предполагает сопряженность во времени проявления ликвации и массовой кристаллизации циркона.

3. Кристаллизация силикатного расплава протекала в температурном интервале 730–760°С и сопровождалась фракционированием альбита и кварца. Наряду с этим вариации содержаний главных элементов в гранитах Катугинского массива определяются также фракционированием криолитовых глобул, а содержания малых элементов – фракционированием циркона с образованием его шлировидных кумулятивных скоплений.

4. Образование криолитовых глобул в гранитах Катугинского массива обусловлено ликвацией силикатного и фторидно-натриевого расплавов, а крупных тел кристаллического криолита — трансформацией фторидно-натриевого расплава в рассол—раствор на постмагматической стадии становления и остывания массива.

Благодарности. Авторы выражают благодарность за рецензию Т.И. Щекиной и анонимному рецензенту, замечания которых способствовали улучшению работы.

Финансовые источники. Исследования выполнены в рамках темы НИР ИГГД РАН FMUW-2022-0003, а также за счет гранта Российского научного фонда № 22-27-00191, https://rscf.ru/ project/22-27-00191/

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Архангельская В.В., Казанский В.И., Прохоров К.В., Собаченко В.Н. Геологическое строение, зональность и условия образования Катугинского Та-Nb-Zr-месторождения (Чаро-Удоканский район, Восточная Сибирь) // Геология рудн. месторождений. 1993. Т. 35. № 2. С. 115–131.

Архангельская В.В., Быков Ю.В., Володин Р.Н. Удоканское медное и Катугинское редкометальное месторождения в Читинской области России. Чита: Читинский государственный университет, 2004. 520 с.

Государственная геологическая карта Российской Федерации. Лист О-50-ХХХІV. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2004.

Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Девятова В.Н. Фазовые отношения во фторсодержащей гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами (экспериментальное исследование). М.: ГЕОС, 2005. 198 с.

Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Алферьева Я.О., Зубков Е.С. Распределение элементов I и II групп между ликвидусными фазами насыщенной фтором системы Si-Al-Na-K-Li-H-O // Вест. МГУ. Сер. 4. Геология. 2008. № 6. С. 26–32.

Донская Т.В., Гладкочуб Д.П., Скляров Е.В. и др. Петрогенезис и источники расплавов раннепротерозойских гранитов Катугинского массива // Петрология. 2018. Т. 26. № 1. С. 52–71.

Загорский В.Е., Перетяжко И.С. Малханская гранитно-пегматитовая система // Докл. АН. 2006. Т. 406. № 4. С. 511–515.

Коваленко В.И., Владыкин Н.В., Лапидес И.Л., Горегляд А.В. Щелочные амфиболы редкометальных гранитоидов. Новосибирск: Наука, 1977. 228 с.

Когарко Л.Н., Кригман Л.Д. Фтор в силикатных расплавах и магмах. М.: Наука, 1981. 124 с.

Котельникова З.А., Котельников А.Р. Na-Fсодержащие флюиды; экспериментальное изучение при 500-800°С и P = 2000 бар методом синтетических флюидных включений в кварце // Геохимия. 2008. № 1. С. 54-68.

Котов А.Б., Владыкин Н.В., Ларин А.М. и др. Новые данные о возрасте оруденения уникального Катугинского редкометального месторождения (Алданский щит) // Докл. АН. 2015. Т. 463. № 2. С. 187–191.

Котов А.Б., Сальникова Е.Б., Толмачева Е.В. и др. Возраст преобразований редкометальных щелочных гранитов Катугинского массива (Алданский щит) // Докл. АН. 2018а. Т. 478. № 1. С. 54–58.

Котов А.Б., Сальникова Е.Б., Ковач В.П. и др. Верхняя возрастная граница формирования протолитов метаосадочных пород нижней части разреза удоканской серии (Алданский щит) // Докл. АН. 2018б. Т. 479. № 4. С. 412–416.

Котов А.Б., Сальникова Е.Б., Толмачева Е.В. и др. Возраст преобразований редкометальных щелочных гранитов Катугинского массива (Алданский щит) // Докл. АН. 2019. Т. 478. № 1. С. 54–58.

Ларин А.М., Котов А.Б., Сальникова Е.Б. и др. О возрасте Катугинского Та-Nb месторождения (Алдано-Становой щит: к проблеме выделения новой глобальной редкометальной металлогенетической эпохи // Докл. АН. 2002. Т. 383. № 6. С. 807-811.

Левашова Е.В., Скублов С.Г., Марин Ю.Б. и др. Редкие элементы в цирконе Катугинского редкометального месторождения // Зап. РМО. 2014. Ч. СХLIII. № 5. С. 17–31.

Летников Ф.А., Глебовицкий В.А., Седова И.С. и др. Флюидный режим метаморфизма. Новосибирск: Наука, 1980. 192 с.

Перетяжко И.С. Условия образования минерализованных полостей (миарол) в гранитных пегматитах и гранитах // Петрология. 2010. Т. 18. № 2. С. 195–222.

Перетяжко И.С., Загорский В.Е, Царева Е.А., Сапожников А.Н. Несмесимость фторидно-кальциевого и алюмосиликатного расплава в онгонитах массива Ары-Булак (Восточное Забайкалье) // Докл. АН. 2007. Т. 413. № 2. С. 244–250.

Перетяжко И.С., Савина Е.А., Сук Н.И. и др. Эволюция состава фторидно-кальциевого расплава по экспериментальным данным и процессы образования флюорита в риолитах // Петрология. 2020. Т. 28. № 3. С. 254–279.

Реддер Э. Флюидные включения в минералах. М.: Мир, 1987. Т. 1. 560 с.; Т. 2. 631 с.

Савельева В.Б., Базарова Е.П., Хромова Е.А., Канакин С.В. Редкоземельные минералы в породах Катугинского редкометального месторождения (Восточное Забайкалье): поведение лантаноидов и Y при кристаллизации насыщенного фтором агпаитового расплава // ЗРМО. 2017. Ч. СХLVI. № 4. С. 1–21.

Скляров Е.В., Гладкочуб Д.П., Котов А.Б. и др. Роль процессов ликвации в генезисе руд катугинского редкометального месторождения (Удоканский хребет) // Тектоника, глубинное строение и минералология востока Азии: IX Косыгинские чтения. Материалы Всероссийской конференции. ИТиГ ДВО РАН, 2016а. С. 194–197.

Скляров Е.В., Гладкочуб Д.П., Котов А.Б. и др. Генезис Катугинского редкометального месторождения: магматизм против метасоматоза // Тихоокеанская геология. 2016б. Т. 35. № 3. С. 9–22. *Троицкий И.А., Железнов В.А.* Металлургия алюминия. М.: Металлургия, 1977. 392 с.

Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Алферьева Я.О. Лейкократовые магматические расплавы с предельными концентрациями фтора: эксперимент и природные отношения // Петрология. 2013. Т. 21. № 5. С. 499–516.

Щекина Т.И., Русак А.А., Алферьева Я.О. и др. Распределение REE, Y, Sc и Li между алюмосиликатным и алюмофторидным расплавами в модельной гранитной системе в зависимости от давления и содержания воды // Геохимия. 2020. Т. 65. № 4. С. 343–361.

Dolej D., Baker D.R. Phase transitions and volumetric properties of cryolite, Na₃AlF₆: Differential thermal analysis to 100 MPa // Amer. Mineral. 2006. V. 91. № 1. P. 97–103.

Candela P.A., Piccoli P.M. Model ore-metal partitioning from melts into vapor and vapor/brine mixtures // Magmas, fluids, and ore deposits. Ser. Shorts course series. Victoria, British Columbia. Mineral. Assoc. Canada. 1995. V. 23. P. 5. P. 101–127.

Klemme S. Evidence for fluoride melts in Earth's mantle formed by liquid immiscibility // Geology. 2004. V. 32. P. 441–444.

Taylor S.R., McLennan S.M. The continental crust: its composition and evolution. Oxford: Blackwell Publication, 1985. 312 p.

Thomas R., Foerster H.J., Rickers K., Webster J.D. Formation of extremely F-rich hidrous melt fractions and hydrothermal fluids during differentiation of highlyevolved tin-granite magmas: a melt-fluid inclusion study // Contrib. Mineral. Petrol. 2005. V. 148. P. 673–683.

Veksler I. V., Dorfman A.M., Kamenetsky M. Partitioning of lanthanides and Y between immiscible silicate and fluorite melts, fluorite and cryolite and the origin of the lanthanide tetrad effect in igneous rocks // Geochim. Cosmochim. Acta. 2005. V. 69. \mathbb{N}° 11. P. 2847–2860.

Watson E.B., Wark D.A., Thomas J.B. Crystallization thermometers for zircon and rutile // Contrib. Mineral. Petrol. 2006. V. 151. P. 413–433.

Role of Liquid Immiscibility in the Formation of the Rare Metal Granites of the Katugin Massif, Aldan Shield

E. V. Tolmacheva¹, S. D. Velikoslavinskii¹, A. B. Kotov¹, A. M. Larin¹, E. V. Sklyarov^{2, 3}, D. P. Gladkochub², T. V. Donskaya², T. M. Skovitina², V. P. Kovach¹, O. L. Galankina¹

¹Institute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia ²Institute of the Earth crust, Siberian branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia ³Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

The paper discusses possible immiscibility between fluoride salt ("cryolite") and silicate liquids into which the parental melt of the Katugin massif exsolves, and the petrological implications of this phenomenon. Results of a detailed study of the cryolite and zircon are presented. Liquid immiscibility is demonstrated to have triggered the massive crystallization of zircon and, together with the processes of subsequent evolution of the cryolite melt, contributed to the formation of the large cryolite bodies. Data on mineralhosted inclusions were used to estimate the crystallization temperatures of fluoride salt and silicate melts and outline the pathways of their evolution during the formation of the massif. It is shown that the granites of the Katugin and West Katugin massifs were most likely derived from distinct sources, that differed mainly in fluorine content. Data on the chemical composition of three zircon generations identified in the granites of the Katugin massif are presented.

Keywords: Aldan shield, Katugin massif, liquation, cryolite, zircon, thermobarogeochemistry, melt inclusions