УДК 552.113

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО ГРАНИТНОГО РАСПЛАВА И КАЛЬЦИТОВОГО МРАМОРА

© 2024 г. Я.О. Алферьева<sup>*a*, \*</sup>, Е.Н. Граменицкий<sup>*a*</sup>, А.С. Новикова<sup>*b*</sup>

<sup>а</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Москва, Россия <sup>b</sup>Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия

> \*e-mail: YanaAlf@bk.ru Поступила в редакцию 27.03.2023 г. После доработки 20.08.2023 г. Принята к публикации 19.10.2023 г.

При 750°С и давлении 1 кбар проведен эксперимент, моделирующий контактово-реакционное взаимодействие кальцита и глубокодифференцированного фторсодержащего гранитного расплава. Содержание воды в системе не превышало 10% от массы сухой шихты. Показана возможность взаимодействия магматического расплава с кальцитом. В продуктах эксперимента установлена зональная колонка, сложенная наряду с кристаллическими минералами жидкими фазами. В апо-карбонатной части новообразованные фазы представлены куспидином, кварцем, волластонитом, гроссуляром и некристаллической карбонатно-фторидной фазой *LCF*. Парагенезисы фаз в зонах апокарбонатной части колонки меняются в зависимости от соотношения активностей  $CO_2$  и HF. В силикатной части обнаружено алюмосиликатное стекло, щелочной полевой шпат, плагиоклаз переменного состава. Из силикатной в карбонатную часть интенсивно переносится кремний и фтор, в обратном направлении — в небольшом количестве кальций.

*Ключевые слова:* взаимодействие гранитного расплава и кальцита, редкометальный гранит, известковый скарн

DOI: 10.31857/S0869590324020062 EDN: DCHBVI

## введение

Рассмотренные в работе фторсодержащие кварцнормативные силикатные расплавы не являются лабораторной абстракцией и широко распространены в природе. В процессе кристаллизации гранитной магмы часть ее компонентов не входит в структуры породообразующих минералов и накапливается в остаточном расплаве. В результате последние порции расплава содержат повышенные количества этих несовместимых компонентов, к числу которых относится вода, фтор, многие редкие и некоторые цветные металлы.

На разных стадиях кристаллизационной дифференциации в остаточном силикатном расплаве содержится различное количество фтора. В расплаве обычных биотитовых гранитов концентрация фтора составляет десятые доли процента, в глубокодифференцированном расплаве редкометальных амазонитовых гранитов она может достигать 3–4 мас. % (Reyf et al., 2000; Баданина и др., 2010). В предложенном экспериментальном исследовании исходное содержание фтора в силикатном расплаве 1.8 мас. %. Такое количество характерно для онгонитов, неподверженных постмагматическим преобразованиям (Коваленко и др., 1971; Коваленко, Коваленко, 1976).

Контакт фторсодержащих гранитоидов и карбонатных пород встречается на флюоритовых месторождениях Пограничное и Вознесенское (Приморский край) (Рязанцева, 2006). Взаимодействие фторсодержащего силикатного расплава с карбонатным материалом могло происходить при формировании массива Пиа Оак (Северный Вьетнам) (Владимиров и др., 2012). Ассимиляция онгонитовой магмой вмещающих карбонатных пород может быть причиной высокого содержания кальция в эндоконтактовой фации онгонитов массива Ары-Булак (Антипин и др., 2009).

Взаимодействие гранитной магмы с доломитами и магнезитами широко распространено в природе. При этом образуются магнезиальные скарны, преимущественно шпинель-диопсидового и шпинель-форстеритового состава, и кальцифиры. Реакционных образований магматической стадии с известняками до сих пор не обнаружено (Шабынин, 1974), за исключением высокотемпературных контактов в приповерхностных условиях (Богомолов, 1970). Согласно расчетам (Перцев, 1977), это связано с высоким потенциалом углекислоты в данную стадию. Такая точка зрения в настоящее время преобладает, хотя неоднократно высказывались сомнения в ее универсальности. В частности, присутствие фтора в природной магматической системе может существенным образом влиять на режим углекислоты и устойчивость возможных реакционных минералов.

Согласно экспериментальному моделированию и термодинамическим расчетам различных скарновых реакций (Skippen, 1974; Luce et al., 1985; Перцев, 1977; Шмулович, 1988; Коржинский, 1985; Хитаров и др., 1962; Сыромятников, Воробьев, 1969; Vidale, 1969; Калинин, 1969; Летников и др., 1978; Пуртов и др., 1984; Зарайский, 1989), возникновение собственно скарновой зональности представляет только начальный этап формирования скарновых месторождений. Большая часть руд накладывается на скарны в результате более поздних процессов (Жариков, 1968). Осаждение и концентрация рудных компонентов происходят при кислотном выщелачивании уже сформированных скарновых пород ранней высокотемпературной сталии.

Задача работы — экспериментальная проверка возможности контактово-реакционного взаимодействия кальцита и глубокодифференцированного фторсодержащего гранитного расплава при параметрах магматической стадии становления интрузий.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных реактивов использовались LiF, NaF, K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, AlF<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> (гель), NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Из них готовилась шихта, которая по содержанию Si, Al, Na, K, Li и F близка к низкокальциевым порфировым онгонитам массива Ары-Булак (Перетяжко, Савина, 2010), в мас. %: SiO<sub>2</sub> 72.6, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 17.0, Na<sub>2</sub>O 3.9, K<sub>2</sub>O 4.5, Li<sub>2</sub>O 0.1, F 1.8). Платиновая ампула размером 3 × 25 мм примерно на 2/3 наполнялась этой смесью. Масса смеси составила 0.0373 г. Вторая часть ампулы заполнялась измельченным кальцитом. Масса кальцита составила 0.0164 г. В ампулу добавлялась вода в количестве 10% от массы всей навески (0.0055 г). Ампула заваривалась с двух сторон. Эксперименты выдерживались при 750°С и 1 кбар в течение 5 сут. Опыты проводились в институте Экспериментальной минералогии РАН (г. Черноголовка) на установке высокого газового давления УВГД10000. Скорость закалки составляла 70–100 град/мин. Соблюдение баланса массы контролировалось взвешиванием на всех этапах подготовки и после закалки опыта с точностью  $\pm 1 \times 10^{-4}$  г.

Определение химического состава образцов выполнено в лаборатории локальных методов исследования вещества на кафедре петрологии и вулканологии Геологического факультета МГУ с использованием энергодисперсионного микроанализатора на базе растрового электронного микроскопа "Jeol JSM-6480LV" (спектрометр INCA-Energy 350). Дисперсия, характеризующая порог обнаружения, для F составила 0.05 мас. %, для Na, K, Ca, Al, Si – 0.02 мас. %. Точность определения равна  $\pm 10$  отн. % при содержании до 1 мас. %;  $\pm 5$  отн. % – при содержании от 1 до 5 мас. %.

## ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

При вскрытии ампулы образец распался на несколько частей, две из которых были использованы для дальнейшего изучения. Одна из этих частей примерно на 85% представляет собой продукт переработки карбонатного материала, вторая на 95% состоит из силикатных фаз. В обеих частях содержится контакт силикатной и апокарбонатной смесей, их строение дополняет друг друга и отражает всю область взаимодействия (табл. 1, рис. 1).

Апокарбонатная и силикатная части имеют четко выраженное зональное строение. По минеральному составу и структуре на изображении полированного образца в обратнорассеянных электронах отчетливо выделяются восемь субпараллельных друг другу и первичному контакту зон.

Минеральный состав зон колонки. Самая удаленная от контакта зона 1 карбонатной части образца сложена кальцитом, кварцем и плагиоклазом. В небольшом количестве (до 5%) содержит цельзиан (рис. 2). Барий нами не вводился в состав исходной шихты. Видимо, появление этой фазы связано с примесью этого компонента в одном из химических реактивов.

Видимая мощность зоны до 0.7 мм. В ее пределах имеются два типа участков. В первом из них примерно 60% площади изображения занимают зерна кварца, 25% – кальцита, 5% – цельзиана, около 10% – поры (рис. 26, 2в). Обогащенные кварцем участки изометричные или слабо удлиненные, имеют округлые очертания с краями, изрезанными бухтообразными заливами. Кальцит в массе кварца образует вростки размером до 15 мкм, которые по форме сечений напоминают ихтиоглипты в графической структуре пегматитов. Зерна кварца субидиоморфные и в поперечнике составляют от 20 до 100 мкм. Размер пор – от 1 до 10 мкм. Для кварца характерно присутствие в виде примесей Ca, Na, K, Al примерно по 0.1 мас. % каждого металла. Если примесь кальция можно связать с небольшим захватом кальцита при анализе, то остальные металлы, по всей видимости, являются признаком микролитов полевых шпатов.

Зона	Некристал. фаза	Si	Al	Na	K	Ca	Ва	F	0	Сумма
2	Валовой состав	$22.7 \pm \\ \pm 1.1 \\ (48.6)$	$\begin{array}{c} 0.14 \pm \\ \pm \ 0.02 \\ (0.3) \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.12 \pm \\ \pm \ 0.02 \\ (0.16) \end{array}$	<п.о.	$31.71 \pm \pm 0.04$ (44.4)	<п.о.	$0.25 \pm \pm 0.07$	45.7 ± ± 0.9	100.6 (93.5)
3	Валовой состав	$13.3 \pm \pm 0.3$ (28.5)	$\begin{array}{c} 0.11 \pm \\ \pm \ 0.02 \\ (0.2) \end{array}$	$0.12 \pm \pm 0.02$ (0.2)	$0.05 \pm \pm 0.01$ (0.1)	$31 \pm \pm 1.0$ (43.4)	$0.20 \pm \pm 0.06$ (0.2)	$6.5 \pm \pm 0.4$	43.8 ± ± 1.2	95.1 (76.1)
4	Валовой состав	$13.5 \pm \pm 0.6$ (28.9)	$0.18 \pm \pm 0.09$ (0.3)	$0.13 \pm \pm 0.02$ (0.2)	$0.03 \pm \pm 0.02$ (0.04)	$31.1 \pm \pm 0.3$ (43.6)	$0.15 \pm \pm 0.1$ (0.17)	$6.7 \pm \pm 0.6$	43.7 ± ± 1.1	95.4 (76.8)
	LCF	$20.8 \pm \pm 1.2$ (44.6)	$0.04 \pm \pm 0.02$ (0.07)	$0.23 \pm \pm 0.03$ (0.3)	$0.04 \pm \pm 0.01$ (0.07)	$21.7 \pm 2.1$ (30.3)	<п.о.	15.2 ± ± 2.5	30.6 ± ± 1.7	88.7 (84.1)
5	Валовой состав	$18 \pm 3$ (38.5)	$0.11 \pm \pm 0.06$ (0.2)	$0.09 \pm \pm 0.02$ (0.1)	<п.о.	$28.6 \pm \pm 1.9$ (40.1)	<п.о.	2.7 ± ± 2.7	46.7 ± ± 1.7	96.2 (80.4)
7	Валовой состав	$31.2 \pm \pm 0.3$ (66.9)	6.7 ± ± 0.2 (12.6)	$2.75 \pm \pm 0.05$ (3.7)	5.4 ± ± 0.1 (6.5)	$0.4 \pm \pm 0.1$ (0.5)	<п.о.	<п.о.	47.7 ± ± 0.4	94.1 (90.2)
	L	$33.5 \pm \pm 0.6$ (71.7)	6.1 ± ± 0.2 (11.6)	$3.1 \pm \pm 0.2$ (4.2)	$4.54 \pm 20.04$ (5.5)	$0.26 \pm \pm 0.02$ (0.4)	<п.о.	$0.15 \pm \pm 0.03$	52.2 ± ± 1.9	99.9 (93.5)
8	L	$   \begin{array}{r}     30.7 \pm \\     \pm 0.3 \\     (65.8)   \end{array} $	$6.0 \pm \pm 0.1$ (11.4)	$3.05 \pm \pm 0.08$ (4.1)	$4.6 \pm \pm 0.1$ (5.5)	$\begin{array}{c} 0.11 \pm \\ \pm 0.07 \\ (0.2) \end{array}$	<п.о.	$0.21 \pm \pm 0.07$	$48.4 \pm \pm 0.7$	93.1 (87.1)

Таблица 1. Состав некристаллических фаз и зон колонки

Примечание. *L* – алюмосиликатное стекло, *LCF* – карбонатно-фторидная фаза, <п.о. – ниже порога обнаружения. В скобках указаны массовые проценты оксидов соответствующих элементов и их суммы с учетом содержания фтора.

В этой же зоне 1 на участках второго типа кальцита в 8–10 раз больше, чем кварца, поры практически отсутствуют (рис. 2в, 2г). Зерна кальцита, в поперечнике до 30 мкм, пронизаны тонкими иглами кварца длиной 20–40 мкм и толщиной не более 3 мкм. По форме занимаемой площади и размерам оба типа участков близки.

Также встречаются полосы, обогащенные кальцитом. Они явно пересекают существенно кварцевые участки и даже переходят в секущие жилы (рис. 2г). В таких местах благодаря обогащению кварцем тонких зон, повторяющих изгибы контактов, проявлено строение, напоминающее крустификационные кокардовые структуры или раскристаллизованные гели. В этих жилах обнаружен плагиоклаз основного состава  $Na_{0.1}Ca_{0.9}Al_{1.9}Si_{2.1}O_8$ . На изображении в обратнорассеянных электронах такой плагиоклаз практически не отличим от кальцита. Характерных кристаллографических очертаний зерен плагиоклаза обнаружить не удалось. Возможно, что он представлен агрегатом тонкодисперсных кристаллов.

Из-за неоднородности распределения минералов и относительно небольшой мощности количественно определить валовый состав этой зоны невозможно. Поэтому при дальнейшем обсуждении химический состав зоны 1 не приводится.

Граница с зоной 2 очень резкая в силу новообразования волластонита и существенного изменения микроструктуры (рис. 2а). Замещению подвергаются исключительно обогащенные кварцем участки. Волластонит образует преимущественно удлиненные агрегаты размером до 60 мкм, сцементированные кальцитом с небольшим количеством кварца. Доля кварца в целом не превышает 5% (рис. 3а). Мощность зоны небольшая, не более 100 мкм.

Граница с зоной 3 обусловлена появлением куспидина (рис. 36). Он слагает примерно 25% кварц-волластонит-куспидин-кальцитовой зоны.



**Рис. 1.** Апокарбонатная (слева) и силикатная (справа) части образца. Общий вид и границы зон. *Cal* – кальцит, *Cls* – цельзиан, *Csp* – куспидин, *Flu* – флюорит, *Grt* – гранат гроссулярового состава, *Kfs* – щелочной полевой шпат, *L* – алюмосиликатное стекло, *LCF* – карбонатно-фторидная фаза, *Pl* – плагиоклаз, *Qz* – кварц, *Wo* – волластонит.

Мощность зоны меняется от 0.5 до 2 мм. Количество кальцита в этой области образца немного увеличивается. Он занимает примерно 50% от объема зоны. Здесь также возрастает количество кварца (10%), уменьшается количество волластонита (15%). Кварц продолжает встречаться только в интерстициях между остальными фазами. Присутствует цельзиан. Он образует короткостолбчатые кристаллы, количество которых не превышает 1-2%. Все минералы этой зоны ксеноморфны, за исключением волластонита. В нем прослеживаются субидиоморфные очертания. Куспидин представлен фтористой разновидностью, содержание F около 10 мас. %. Остальные минералы отвечают теоретическим составам.

В зоне 4 присутствуют кальцит (50%), куспидин (30%), кварц (10%), обнаружены единичные зерна граната (Grt) и цельзиана (рис. 3в). Полностью исчезает волластонит и появляется новая кальций-кремний-карбонатно-фторидная фаза LCF (около 10%). Для этой фазы характерны неправильные изометричные или удлиненные очертания. Располагается часто в интерстициях между другими минералами. Имеет ярко выраженное непостоянство химического состава и значительное преобладание отрицательных зарядов (табл. 1). На известные формулы минералов ее состав не рассчитывается. Если все недостающие катионы считать углеродом, то средний состав фазы отвечает формуле Ca<sub>14</sub>Si<sub>19</sub>C<sub>3</sub>O<sub>48</sub>F<sub>20</sub>. Гранат хорошо пересчитывается на теоретическую формулу гроссуляра. Характерной особенностью является постоянная небольшая примесь фтора  $0.4 \pm 0.1$  мас. %. Размер

ПЕТРОЛОГИЯ том 32 № 2 2024

зерен составляет 10–15 мкм. Мощность зоны 4 составляет 0.5–2.5 мм.

При дальнейшем приближении к контакту, в зоне 5, происходит смена парагенезиса на уже встречавшийся ранее: Cal, Csp, Wo, Qz. Эта зона имеет небольшую мощность (200-400 мкм) и примыкает непосредственно к силикатной части образца (рис. 3г). Она иногда образует участки, на сотни микрон уходящие вглубь силикатной части. Главными фазами здесь являются волластонит и кальцит. Они слагают до 80% объема. В отличие от зоны 3, здесь наблюдается большая неоднородность строения. Отмечаются участки существенно кварцевого состава и участки, где кварц почти отсутствует. Форма существенно кварцевых участков неправильная, часто вытянутая. Размер достигает 300 мкм. Они, как и в зоне 1, содержат кристаллы кальцита (объемное отношение  $Oz/Cal \approx 4/1$ ). При измерении валового состава и построении профиля зоны состав существенно кварцевых участков не учитывался. Куспидин проявлен в небольшом количестве (~5%). Фазы *LCF* в этой зоне обнаружено не было.

На границе карбонатного и силикатного материала образуется зона 6, представленная плагиоклазом (рис. 3г). Ее мощность от 3 до 50 мкм. Состав плагиоклаза изменяется в широких пределах от андезина до анортита ( $An_{42-95}$ ) (рис. 4). Материал этой зоны имеет скрытокристаллическую структуру. Содержит большое количество пор (до 20%).

Дальше вглубь силикатной части образца проявлена зона 7, сложенная силикатным стеклом



**Рис. 2.** Граница зон 1 и 2: общий вид (а) и детали структуры первой зоны (б, в, г). Граница проведена по появлению волластонита. За счет него вторая зона на рисунке выглядит светлее.

и щелочным полевым шпатом. Количество щелочного полевого шпата составляет примерно 10% (рис. 3г, 3д). Минералы полевого шпата имеют идиоморфные столбчатые или изометричные очертания. Размер в длину может достигать 100 мкм, в ширину – 20 мкм. На достаточном удалении от контакта с апокарбонатной частью (более 50 мкм) состав полевого шпата достаточно постоянен, соотношение альбитового и ортоклазового компонентов в нем составляет Ab/Or = 3/7. Переход от плагиоклаза зоны 6 к щелочным К-Na полевым шпатам зоны 7 постепенный, через составы, содержащие Ca, Na и K (рис. 4).

В этой же зоне 7 встречены зональные поликристаллические пористые агрегаты флюорита, волластонита и куспидина (рис. 3д, 3е). Их размер достигает 100 мкм. Центр агрегатов сложен кристаллами флюорита и куспидина (размер 2–3 мкм). Ближе к краю развиваются длинностолбчатые идиоморфные кристаллы волластонита. Их размер составляет примерно 20 мкм, единичные зерна достигают 100 мкм. По краю скоплений развиваются кристаллы щелочного полевого шпата. В образце встречено всего три таких скопления. Следов кальцита в таких агрегатах не обнаружено. При удалении от контакта все кристаллические фазы исчезают. Стабильным остается только силикатный расплав (зона 8).

Химический состав зон колонки. Изменение содержаний компонентов в поперечном разрезе зональности иллюстрируют результаты определения состава на электронном зонде при сканировании по площади  $100 \times 500$  мкм<sup>2</sup> (рис. 5). Наиболее очевиден привнос кремнезема в карбонатную часть колонки и сопряженная десиликация алюмосиликатной. В результате в поперечном разрезе колонки содержание SiO<sub>2</sub> меняется монотонно. Часть извести мрамора перемещена в алюмосиликатную часть, но заметные изменения содержаний произошли только вблизи первичного контакта.



**Рис. 3.** Минеральный состав и структура: (а) зона 2; (б) зона 3; (в) зона 4; (г) приконтактовая область (зоны 4, 5, 6, 7); (д) зона 7; (е) флюорит-куспидин-волластонитовый агрегат в зоне 7. Граница между зонами 4 и 5 определенна по появлению волластонита и исчезновению фазы *LCF*. Зона 6 состоит из плагиоклаза. Зона 7 – из алюмосиликатного стекла и щелочного полевого шпата.



Рис. 4. Составы полевых шпатов из зон 6 и 7.

Судя по фазовому составу, углекислота, которая не определяется зондовым анализом, последовательно выносилась из зон карбонатной части колонки, причем этот вынос был практически не компенсированным. Единственной фазой, содержащей  $CO_2$  в эндоконтактовой зоне, является алюмосиликатный расплав, представленный в продуктах закалки опыта стеклом. Известно, что растворимость в нем углекислоты незначительна.

В зоне контакта отмечается максимум по содержанию алюминия. Он примерно в два раза превышает его исходное содержание в силикатной части навески, в которой проявлено сопряженное уменьшение количества этого компонента.

Содержание щелочей в алюмосиликатной части почти не изменилось относительно исходных значений. Только в зоне 6 отмечается широкий диапазон содержания  $Na_2O$  с максимумом, примерно в 1.5 раза превышающим его среднюю концентрацию в силикатной части. Содержание  $K_2O$  увеличивается относительно исходного значения на 1-2 мас. % в приконтактовой части зоны 7. В апокарбонатной части среднее количество этих компонентов по зонам близко к порогу обнаружения.

Источником фтора для появления соответствующих фаз в апокарбонатных зонах, очевидно, было его первичное содержание в алюмосиликатной смеси. Концентрация фтора меняется по разрезу волнообразно, достигая максимума в зоне 4, где она существенно превышает содержания в остальных зонах и в исходной алюмосиликатной навеске.

Границы зон колонки взаимодействия, проведенные по минеральным признакам, хорошо согласуются с изменением количества фтора по образцу. В зоне 2, имеющей кварц-кальцит-волластонитовый состав, содержание F близко к нулю. С появлением куспидина концентрация F возрастает до 7 мас. % и сохраняется постоянной на всем протяжении зоны 3. Дальнейший рост количества F проявлен в исчезновении волластонита и появлении высокофтористой фазы переменного состава *LCF*. Зона 5 характеризуется резко неоднородным распределением фтора. Самое низкое валовое содержание F в апокарбонатной части неожиданно приходится на приконтактовую часть зоны 5. В приконтактовой области силикатной части концентрация F также близка к нулю и лишь немного (на 0.3 мас. %) увеличивается в зоне 8.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При подготовке опыта две контрастные исходные смеси алюмосиликатного и кальцитового состава были расположены в контакте друг с другом. Каждая из смесей была однородна, в составе первой из них отсутствовали известь и углекислота, во второй — кремнезем, глинозем, щелочи, фтор. Образование зональной колонки, несомненно, является результатом их реакционного взаимодействия. Колонка делится на алюмосиликатную и апокарбонатную части. В геологической литературе такие части колонки принято называть соответственно эндо- и экзоконтактовыми.

Общая мощность колонки и положение первичного контакта сохраняется в результате аллохимических преобразований, что говорит о близости процесса взаимодействия к изохорному. Уменьшение содержания или появление компонентов в каждой из частей колонки связано с их выносом или привносом из противоположной части. В большинстве случаев наблюдается встречная направленность таких преобразований и компенсация выноса из одной части привносом в другую, как это имеет место при биметасоматических процессах.

Движущими силами массопереноса являются градиенты химических потенциалов, а его механизмом — диффузия компонентов. Поскольку коэффициенты диффузии в кристаллических фазах пренебрежимо низки, перемещение компонентов или их ионов происходит только в жидкой или газообразной среде минералообразования. В метасоматических процессах жидкой фазой, через которую осуществляется перенос вещества, является водный флюид. Образующаяся зональность обусловлена различной растворимостью твердых фаз. Если во взаимодействии участвующей в переносе компонентов.

В продуктах опытов границы зон везде резкие; следовательно, реакции на них протекали до конца, до полного исчерпания одной из фаз. Это могло иметь место только в случае, если скорость



**Рис. 5.** Содержание компонентов в образце на разном расстоянии от контакта. За ноль принят плагиоклаз из зоны 6. Положительные значения по оси абсцисс соответствуют силикатной части образца, отрицательные – карбонатной.

реакций значительно превышала скорость массопереноса. Иными словами, в каждой точке разреза зональной колонки достигалось локальное химическое равновесие (Коржинский, 1969).

Между величиной химического потенциала компонентов и их концентрацией в системе может отсутствовать прямая зависимость. В случае одинакового фазового состава сред химический потенциал каждого компонента в них одинаков при любых количественных отношениях фаз. Например, в кварцсодержащем кальцитовом мраморе или в кварците с единичными зернами кальцита резкий контраст составов сочетается с равенством химических потенциалов (активностей) компонентов. Такие две горные породы (или два

материала) не могут химически взаимодействовать между собой.

Другое дело — концентрация компонентов в фазах переменного состава, входящих в состав нескольких последовательных зон. Между величиной химического потенциала и концентрацией компонентов в них имеется прямая зависимость. Содержание компонентов в этих фазах напрямую отражает возникающий градиент химических потенциалов. Из имеющихся кристаллических фаз такими свойствами обладает полевой шпат, в составе которого по направлению к апокарбонатным зонам уменьшается концентрация калия и натрия и растет кальция (рис. 4).

В апокарбонатной части все наблюдаемые зоны отличаются по составу от исходной смеси и являются реакционными. Они сложены в основном кристаллическими фазами: кальцитом, кварцем, волластонитом, куспидином, местами появляются гроссуляр и цельзиан. Лишь одна фаза в зоне 4 (*LCF*), по стехиометрии входящих в нее компонентов и изменчивости химического состава (табл. 1), не соответствует известным в данной системе соединениям и с очень большой вероятностью была закалена из жидкости. Она имеет преимущественно карбонатно-фторидный состав, содержит силикатную и, вероятно, водную составляющие.

Парагенезисы фаз в зонах апокарбонатной части меняются в зависимости от соотношения активностей  $CO_2$  и HF в водной среде. Схожесть минерального состава наиболее удаленных от контакта зон 1, 2 и 3 с составом приконтактовых зон 5 и 6 производит впечатление присутствия в апокарбонатной части образца концентрической зональности. Такой тип зональности может появиться, если взаимодействие в том или ином виде проявлено по всему периметру апокарбонатной части и направлено от края к центру. Такая концентрическая зональность существенно усложняет картину. Поэтому говорить о закономерностях строения колонки в этой системе в целом пока рано.

Примерно оценить параметры устойчивости минеральных ассоциаций и направление химических реакций при изменении активности CO<sub>2</sub> и HF можно с помощью модельной системы CaO-SiO<sub>2</sub>. Такая система изображена на диаграмме  $\lg_{CO_2} - \lg_{a_{\rm HF}}$  (рис. 6). Она не позволяет отобразить трехи четырехфазовые равновесия, полученные в эксперименте, однако с ее помощью можно показать важнейшие особенности зональности и появление на границах зон волластонита, куспидина и солевой жидкости *LCF* по реакциям:

$$Cal + Qz = Wo + (CO_2),$$
  
 $2Cal + 2Wo + 2(HF) = Csp + 2(CO_2) + H_2O,$   
 $4Wo + 2(HF) = Csp + 2Qz + H_2O,$ 

$$7Csp + 24Qz + 6(CO_2) + 26(HF) =$$
  
=  $2LCF + 13H_2O$ .

Дивариантные поля устойчивости перечисленных фаз определяют пределы изменений активности CO<sub>2</sub> и HF, в которых формируются соответствующие зоны. Моновариантные линии отражают условия протекания реакций на границах зон. Бинарные диаграммы состав-парагенезис показывают, какие пары минералов могут образоваться в этой зоне в зависимости от количественного соотношения кальция и кремния. Например, при высокой активности CO<sub>2</sub> и низкой HF на всем диапазоне составов системы устойчивым является равновесие кварца с кальцитом (рис. 6, дивариантное поле 1). При понижении активности СО<sub>2</sub> эти два минерала взаимодействуют с образованием волластонита (моновариантная линия  $Cal + Qz \rightarrow Wo$ ). Реакция идет вплоть до исчерпания одной из фаз. Если система имела существенно кальшиевый состав, то слева от линии реакции (рис. 6, дивариантное поле 2) устойчивым парагенезисом будет Cal + Wo. Если в составе системы преобладает кремний, то Qtz + Wo. Равновесие же Qtz + Cal для поля 2 является запрещенным и при таких значениях  $a_{\rm HF}$  и  $a_{\rm CO_2}$  не может быть реализовано.

В соответствии с топологическими особенностями такого типа диаграмм, при более высоких значениях активности углекислоты происходят реакции:

$$Csp + 4(CO_{2}) + H_{2}O = 4Cal + 2Qz + 2(HF);$$
  

$$19Csp + 54(CO_{2}) + 2(HF) =$$
  

$$= 2LCF + 48Cal + H_{2}O;$$
  

$$LCF + 11(CO_{2}) + 10H_{2}O =$$
  

$$= 14Cal + 19Qz + 20(HF).$$

В области высокой активности HF стабильным становится флюорит в соответствии с реакцией:

$$Cal + 2(HF) = Flu + (CO_2) + H_2O.$$

Флюорит также может образоваться в результате распада куспидина или фазы *LCF*:

$$Csp + 6(HF) = 4Flu + 2Qz + 3H_2O,$$
  

$$19Csp + 6(CO_2) + 98(HF) =$$
  

$$= 48Flu + 2LCF + 49H_2O,$$
  

$$LCF + 8(HF) =$$

$$= 14Flu + 19Qz + 3(CO_2) + 4H_2O.$$

Эти реакции могут моделировать типы зональности, не содержащие волластонит. В условиях



Поля устойчивости фаз:





линии реакций

диаграммы состав-парагенезис

номера зон колонки взаимодействия, соответствующих дивариантным полям

поле, соответствующее фазовому составу ксенолита

**Рис. 6.** Диаграмма  $\lg_{CO_2} - \lg_{a_{HF}}$ , которая демонстрирует относительное расположение полей устойчивости минеральных фаз и линий их реакций в зависимости от активности CO<sub>2</sub> и HF в системе CaO-SiO<sub>2</sub>. При переходе к количественной оценке размер полей может измениться. Состав фазы *LCF* задавался из предположения, что весь избыток отрицательных зарядов компенсирован углеродом.

низкой активности  $CO_2$  существует поле, в котором стабильны флюорит, куспидин и волластонит (рис. 6). Эта фазовая ассоциация реализуется в небольших зональных куспидин-флюорит-волластнитовых участках экспериментального образца из зоны 7 (рис. 3д, 3е). В центральной части они сложены флюоритом и куспидином. Волластонит тяготеет к краю. По периметру развиваются кристаллы *Kfs*. Скорее всего, такие зональные участки являются аналогами природных ксенолитов. Их появление обусловлено взаимодействием силикатного расплава с небольшими крошками кальцита, которые при загрузке ампулы попали вглубь силикатной части. Флюорит в образце встречается только в этих скоплениях.

Зональность в таких скоплениях по минеральному составу существенно отличается от зон 1-5. Причиной этому, по всей видимости, является значительное преобладание в этой части образца силикатного материала над карбонатным. Оно обеспечивает относительно низкую активность  $CO_2$ и образование колонки взаимодействия другого типа. В экспериментально полученных ксенолитах кальцит полностью замещен.

Алюмосиликатная часть образца на небольшом удалении от контакта (зона 8) сложена стеклом и, следовательно, во время опыта была в расплавленном состоянии. Вблизи контакта в стекле появляются кристаллы щелочного полевого шпата. На самом контакте располагается узкая зона, сложенная плагиоклазом среднего и основного состава, в которой не обнаружено следов закалки расплава. Строение эндоконтактной алюмосиликатной части разреза в целом отвечает представлениям многих геологов об ассимиляции СаО известняка в эндоконтактных частях интрузивов, но существенно уточняет их. Новым является возникновение при этом реакционной зональности и изотермический переход из ликвидусной области системы в субликвидусную и далее субсолидусную вследствие изменения только ее состава.

Образовавшийся в зонах 7 и 8 расплав отличается от исходного онгонитового пониженными содержаниями кремния, алюминия, фтора. Как показали наши эксперименты (Алферьева и др., 2022), исходный порфировый онгонит массива Ары-Булак при 700°С и давлении воды 1 кбар полностью плавится и не содержит кристаллических фаз. Этот же расплав на контакте с кальцитом уже при 750°С оказывается в разных зонах колонки частично или полностью раскристаллизованным. В соответствии с (Manning, 1981; Коваленко, 1979) причиной роста его температуры кристаллизации и изменения границ стабильности породообразующих минералов может быть потеря фтора. Таким образом, контактово-реакционное взаимодействие с карбонатным материалом, приводящее к выносу фтора из магматической системы, инициирует

начало кристаллизации пород эндоконтакта при более высокой температуре. В природе это явление может способствовать интенсивной раскристаллизации эндоконтактовых областей гранитных интрузий или небольшого размера жил и формированию в них более высокотемпературных фазовых ассоциаций.

Интересным аспектом проведенного эксперимента является анализ массы перенесенных компонентов. Напомним, что исходная масса карбонатной части образца составила 0.0164 г. Масса водного флюида, добавленного в ампулу, - 0.0055 г. Концентрация кремния в апокарбонатной части после опыта составила в изученных зонах колонки от 12 до 18 мас. %, т.е. масса перенесенного кремния равна 0.002-0.003 г, что составляет примерно 50% от массы воды в системе. Содержание F в приконтактовой области силикатной части близко к нулю. Оно лишь немного увеличивается (до 0.3 мас. %) в зоне 8. Потеря F в силикатной части составляет 1.5%, что равно 0.5 мг (≈10% от массы воды в системе). Такая оценка является очень грубой и не учитывает многих факторов, таких как растворение части воды в силикатном расплаве, изменение массы апокарбонатной части в ходе опыта, возможное уменьшение количества кремния и увеличение количества фтора в неизученных частях образца. Также неучтенным осталось содержание кремния в существенно кварцевых участках первой и пятой зон. Однако эти расчеты и проведенный эксперимент позволяют понять, что для переноса труднорастворимых компонентов в условиях земной коры вовсе не требуются огромные массы воды. Также становится понятно, что нам все еще не известен механизм переноса вещества и состав жидкой фазы, участвующей в этом процессе.

Комплекс замещений в последовательных зонах колонки в общих чертах сходен с метасоматическим процессом. Отличается от него тем, что реакционные зоны при образовании были сложены не только кристаллическими минералами, но и жидкими фазами.

Образование подобных колонок замещения с присутствием высокоплотной жидкости названо нами процессом расплавного замещения и подробно рассмотрено в (Граменицкий и др., 2018) на примерах взаимодействия техногенных расплавов с огнеупорами. При этом образуются реакционные колонки, обладающие основными свойствами диффузионной метасоматической зональности. В отличие от последней в их тыловых зонах наряду с кристаллическими фазами образуется реакционный расплав. Механизм его появления не является ни механическим перемещением воздействующего на кристаллическое вещество расплава, ни плавлением. Расплав образуется как одна из фаз контактово-реакционного взаимодействия и наряду с кристаллическим материалом является частью зональной колонки. Появление карбонатно-фторидного расплава *LCF*, как и кристаллических фаз колонки, является результатом взаимодействия двух контрастных сред. В соответствии с полученной диаграммой он становится стабильным в условиях высокой активности HF и  $CO_2$  (см. рис. 6).

Жидкие фазы в апокарбонатной части, возможно, образовались не в одной только зоне 4. Причиной сложного распределения фаз в зоне 1 тоже может быть присутствие жидкости. Более полувека назад (Wyllie, Haas, 1966) в системе CaO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>- $H_2O$  при давлении 1 кбар была экспериментально установлена стабильность жидкости. Эвтектический расплав, появляющийся при 637°С, содержит, по данным авторов, в мас. %: CaO 64, SiO<sub>2</sub> 2, CO<sub>2</sub> 21,  $H_2O$  13. При увеличении температуры диапазон составов жидкой фазы расширяется. В более поздней работе (Durand et al., 2015) в системе CaO- $H_2O$ -CO<sub>2</sub> при 650°С и 1 кбар также получен расплав близкого состава.

Онтогенический анализ структур карбонатных пород (Попов, 2010, 2017) на некоторых уральских скарновых объектах подтвердил возможность образования полнокристаллических карбонатных тел из расплавов-растворов при Р-Т условиях земной коры. Присутствие карбонатного расплава при контактово-метаморфических процессах в земной коре также предполагается в работах (Wenzel et al., 2002; Jutras et al., 2006; Ganino et al., 2013; Gozzi et al., 2014; Floess et al., 2015). Возможность возникновения карбонатитового расплава в коровых условиях допускается в работах (Скляров и др., 2009; Liu et al., 2006) Таким образом, нельзя исключать, что существенно кальцитовые участки зоны 1 могут быть продуктом кристаллизации обогащенной карбонатом жидкости, близкой к эвтектической по (Wyllie, Haas, 1966).

Таким образом, кристаллические продукты эксперимента могут состоять из кристаллов двух генераций: 1) образовавшихся в условиях опыта и 2) выпавших в результате раскристаллизации одной из жидких фаз в процессе закалки. Критерии отличия между ними мало разработаны. Обычно используют морфологические признаки: размер зерен, их форму (закалочные кристаллы часто скелетные), образование агрегатов, наследующих форму жидкой фазы. Несколько изменяя парадоксальное высказывание М. Фарадея, можно сказать: "То, что мы видим, не состояло из того, что нам кажется". Конкретно для рассматриваемого опыта наличие в апокарбонатных зонах закалочных фаз ясно из следующих фактов.

 Присутствие поликристаллических полифазных агрегатов, которые могли образоваться при раскристаллизации жидкости. Примером могут служить преимущественно кварцевые участки зон 5 (рис. 3г) и 1 (рис. 2).  Приуроченность к промежуткам зерен других минералов. При анализе магматических структур такие соотношения рассматриваются как поздняя кристаллизация (т.е. возрастные отношения).
 В полученном образце кварц в зонах 2, 3, 4 и 5 занимает интерстиции между другими фазами.

 — Формы сечений, характерные для скелетных кристаллов (тонкоигольчатые — кварца, подобные ихтиоглиптам — вростки кальцита в кварце).

По две разновидности (по размеру и форме)
 зерен кальцита и кварца в разных частях зоны 1.

Поэтому минеральный состав зон и первоначальное строение колонки в условиях проведения опыта, скорее всего, отличаются от наблюдаемого. Это подтверждается также и наличием в границах одной зоны запрещенных парагенезисов. Наиболее очевидна ассоциация волластонита с кварцем и кальцитом.

Для каждого зерна определить, образовалось ли оно в процессе опыта или в ходе закалки, в данном образце невозможно. Это касается не только кальцита и кварца, но и других минералов. Поэтому и состав жидких фаз и их приуроченность к зонам колонки остаются неизвестными. Восстановление строения колонки, существовавшей при параметрах эксперимента, с учетом возможной частичной раскристаллизации жидких фаз в процессе закалки — задача нетривиальная и является предметом дальнейших исследований.

Ранее неоднократно предполагалось участие различных высокоплотных жидкостей в процессе рудообразования (Сперр, 1933; Smith, 1948; Ферсман, 1960; Доломанова, 1966; Reif, 2004; Чуриков, 1956; Маракушев, 1979; Маракушев и др., 1983; Рябчиков, Хамилтон, 1971; Когарко, Кригман, 1981; Граменицкий и др., 2005). Возможно, именно они осуществляют эффективную концентрацию компонентов и обусловливают специализацию (железорудную, полиметаллическую, золотую, оловянную или вольфрам-молибденовую) скарнов (Жариков, 1968, 2011) и зональность рудных полей, впервые установленную в Тырныаузе (Граменицкий, Кононов, 2022). В скарнах и околоскарновых породах Тырныаузского Мо-W месторождения отмечается присутствие гнезд и линзовидных тел размером до нескольких мм, состоящих из кварца, кальцита, волластонита, контрастных по составу представителей изоморфных рядов везувиана, граната, клинопироксена, плагиоклаза (от олигоклаза до битовнита) (Граменицкий, Кононов, 2022). Такие образования могут быть продуктом раскристаллизации этих высококонцентрированных жидкостей.

Находки поликристаллических карбонатнофторидных агрегатов отмечены в гранитах Катугинского месторождения. Они выполняют интерстиции между породообразующими минералами

гранитов, а также встречаются в виде глобул в биотите, кварце и калишпате (Старикова и др., 2019). Состоят преимущественно из гагаринита, бастнезита, флюоцерита и твейтита. Авторы предполагают их кристаллизацию из карбонатно-фторидного расплава.

В связи с этим проведенные исследования приобретают практический интерес. Возможно, что добавление рудных компонентов в изучаемую систему позволит прояснить механизм переноса и отложения рудного вещества при формировании месторождений редких металлов.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На контакте фторсодержащего гранитного расплава и кальцита при параметрах эксперимента происходит контактово-реакционное взаимодействие с перераспределением компонентов и образованием новых фаз. При условиях существования в интрузивных телах расплава, т.е. в магматическую стадию, возможно реакционное взаимодействие глубоко дифференцированных гранитоидных магм с известняками.

В результате взаимодействия как по карбонатной, так и по силикатной части образца образуется реакционная колонка, для каждой зоны которой характерен свой фазовый состав. Из силикатной части в карбонатную в значительном объеме выносятся фтор и кремний, а также происходит перераспределение содержания алюминия и щелочей. Из карбонатной в силикатную попадает относительно небольшое количество кальция. Причиной образования зональности является исходный градиент химических потенциалов компонентов. Парагенезисы фаз в зонах колонки меняются в зависимости от соотношения активностей CO<sub>2</sub> и HF.

В разных зонах апокарбонатной части образуются волластонит, куспидин, кварц, гранат, цельзиан и ранее неизвестная кальций-кремне-карбонатно-фторидная фаза, которая при параметрах эксперимента, по всей видимости, была жидкостью.

Потеря фтора из приконтактовой области силикатной части образца способствует началу ее кристаллизации при более высокой температуре и формированию более высокотемпературных эндоконтактовых фазовых ассоциаций.

*Благодарности*. Авторы благодарят В.А. Попова, Т.И. Щекину, А.Р. Котельникова, Б.Б. Шкурского за обсуждение результатов работы и полезные комментарии по содержанию статьи.

Источники финансирования. Работа выполнена в рамках госбюджетной темы "Режимы петрогенеза внутренних геосфер Земли". Аналитические данные получены в лаборатории локальных методов исследования вещества (кафедра петрологии и вулканологии, Геологический факультет МГУ) с использованием электронно-зондового микроанализатора "JEOL JXA-8230", приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алферьева Я.О., Чевычелов В.Ю., Новикова А.С. Экспериментальное исследование условий кристаллизации онгонитов массива Ары-Булак (Восточное Забайкалье) // Петрология. 2022. Т. 30. № 2. С. 1–16.

Антипин В.С., Андреева И.А., Коваленко В.И., Кузнецов В.А. Геохимические особенности онгонитов Ары-Булакского массива // Петрология. 2009. Т. 17. № 6. С. 601-612.

Баданиана Е.В., Сырицо Л.Ф., Волкова Е.В. и др. Состав расплава Li-F гранитов и его эволюция в процессе формирования рудоносного Орловского массива в Восточном Забайкалье // Петрология. 2010. Т. 18. № 2. С. 139–167.

Богомолов М.А. Об известковых скарнах магматической стадии // Очерки физико-химической петрологии. 1970. Т. 2. С. 5–14.

Владимиров А.Г., Фан Лыу Ань, Крук Н.Н. и др. Петрология оловоносных гранит-лейкогранитов массива Пиа Оак, Северный Вьетнам // Петрология. 2012. Т. 20. № 6. С. 599–621.

Граменицкий Е.Н., Кононов О.В. Минеральные формации и петрология Тырныаузкого вольфрамо-молибденового месторождения. М.: Инфра-М, 2022. 466 с.

Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Девятова В.Н. Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами. М: ГЕОС, 2005. 186 с.

Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Алферьева Я.О. Процессы расплавного замещения при взаимодействии огнеупоров с техногенными расплавами // Петрология. 2018. Т. 26. № 4. С. 1–20.

Доломанова Е.И. О возможной роли ликвации силикатных расплавов в рудообразовании // Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов. М.: Наука, 1966. С. 127–151.

*Жариков В.А.* Скарновые месторождения // Генезис эндогенных рудных месторождений. М.: Недра, 1968. С. 220–302.

*Жариков В.А.* Избранные труды // Отв. ред. Ю.Б. Шаповалов. М.: Наука, 2011. Т. 1. 400 с.

Зарайский Г.П. Зональность и условия образования метасоматических пород. М.: Наука, 1989. 242 с.

*Калинин Д.В.* Экспериментальные исследования физико-химических условий скарнирования. Новосибирск: Наука, 1969. 112 с.

Коваленко В.И., Коваленко Н.И. Онгониты – субвулканические аналоги редкометальных литийфтористых гранитов. М.: Наука, 1976. 125 с.

Коваленко В.И., Кузьмин М.И., Антипов В.С., Петров Л.Л. Топазсодержащий кварцевый кератофир (онгонит) — новая разновидность субвулканических жильных магматических пород // Докл. АН СССР. 1971. Т. 199. № 2. С. 430–433.

Коваленко Н.И. Экспериментальное исследование образования редкометалльных литий-фтористых гранитов. М.: Наука, 1979, 85 с.

*Когарко Л.Н., Кригман Л.Д.* Фтор в силикатных расплавах и магмах. М.: Наука, 1981. 126 с.

Коржинский Д.С. Теория метасоматической зональности. М.: Наука, 1969. 111 с.

Коржинский М.А. Диопсид-волластонитовое равновесие в хлоридном надкритическом флюиде // Геохимия. 1985. № 10. С. 1430–1440.

Летников Ф.А., Медведев В.Я., Иванова Л.А. Взаимодействие гранитного расплава с карбонатами и силикатами. Новосибирск: Наука СО, 1978. 152 с.

*Маракушев А.А.* Петрогенезис и рудообразование (геохимические аспекты). М.: Наука, 1979. 262 с.

Маракушев А.А., Граменицкий Е.Н., Коротаев М.Ю. Петрологическая модель эндогенного рудообразования // Геология рудн. месторождений. 1983. Т. 25. № 1. С. 3–20.

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. 2010. Т. 18. № 5. С. 536–566.

Перцев Н.Н. Высокотемпературный метаморфизм и метасоматизм карбонатных пород. М.: Наука, 1977. 256 с.

Попов В.А. Минералогические исследования скарнов и карбонатитов Ахматовской копи // Уральский минералагический сборник. 2010. № 17. С. 110–118.

Попов В.А. О карбонатитах в скарновых объектах Урала // Литосфера. 2017. № 1. С. 126–134.

Пуртов В.К., Ятлук Г.М., Анфилогов В.Н. Соотношения Fe, Mg, Si, Al в хлоридных растворах при 873К и 101 МПа в связи с процессами скарнирования известняков // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. № 4. С. 1003.

*Рябчиков И.Д., Хамилтон Д.Л.* О возможности отделения концентрированных хлоридных растворов в ходе кристаллизации кислых магм // Докл. АН СССР. 1971. Т. 197. № 4. С. 933–936.

*Рязанцева М.Д.* Пограничное редкометально-флюоритовое месторождение // Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России. Отв.

ПЕТРОЛОГИЯ том 32 № 2 2024

ред.: А.И. Ханчук. Владивосток: Дальнаука, 2006. В 2-х книгах. 981 с.

Скляров Е.В., Федоровский В.С., Котов А.Б. и др. Карбонатиты в коллизионных обстановках и квазикарбонатиты раннепалеозойской ольхонской коллизионной системы // Геология и геофизика. 2009. Т. 50. № 12. С. 1409–1427.

*Сперр Д*. О рудной магме. М.-Л., Новосибирск: Изд-во иностранной литературы, 1933.148 с.

Старикова А.Е., Скляров Е.В., Шарыгин В.В. Y-REE минерализация в биотит-арфведсонитовых гранитах Катугинского редкометального месторождения, Забайкальский край, Россия // Докл. AH. 2019. Т. 487. № 1. С. 88–92.

Сыромятников Ф.В., Воробьев И.М. Опыт экспериментального моделирования процесса образования известковых скарнов // Докл. АН СССР. 1969. Т. 84. № 3. С. 690–693.

Ферсман А.Е. Пегматиты. Т. 1. Гранитные пегматиты. Избранные труды. Т. 6. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 742 с.

Хитаров Н.И., Лебедев Е.Б., Лебедева Р.В. Экспериментальные данные по характеристике образования скарнов, содержащих волластонит // Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 43–54.

*Чуриков В.С.* Об одном типе заполнения трещин при гомогенном рудообразовании // Советская геология. 1956. № 50. С. 33–60.

Шабынин Л.И. Рудные месторождения и формации магнезиальных скарнов. М.: Наука, 1974. 288 с.

Шмулович К.И. Двуокись углерода в высокотемпературных процессах минералообразования. М.: Наука, 1988, 184 с.

Durand C., Baumgartner L.P., Marquer D. Low melting temperature for calcite at 1000 bars on the join  $CaCO_3$ -H<sub>2</sub>O – some geological implications // Terra Nova. 2015. V. 27. P. 364–369.

*Floess D., Baumgartner L.P., Vonlanthen P.* An observational and thermodynamic investigation of carbonate partial melting // Earth Planet. Sci. Lett. 2015. V. 409. P. 147–156.

*Ganino C., Arndt N.T., Chauvel C. et al.* Melting of carbonate wall rocks and formation of the heteregeneous aureole of the Panzhihua intrusion, China // Geosci. Front. 2013. V. 4. P. 535–546.

*Gozzi F., Gaeta M., Freda C. et al.* Primary magmatic calcite reveals origin from crustal carbonates // Lithos. 2014. V. 190–191. P. 191–208.

Jutras P., Macrae A., Owen J.V. et al. Carbonate melting and peperite formation at the intrusive contact between large mafic dykes and clastic sediments of the upper Palaeozoic Saint-Jules Formation, New-Carlisle, Quebec // Geol. J. 2006. No 41. P. 23–48. *Liu Y., Berner Z., Massonne H.-J., Zhong D.* Carbonatite-like dykes from the eastern Hymalayan syntaxis: geochemical, isotopic, and petrogenetic evidences for melting of metasedimentary carbonate rocks within the orogenic crust // J. Asian Earth Sci. 2006. V. 26. P. 105–120.

*Luce R.W., Cygan G.L.,* Hemley J.J., D'angelo W.M. Some mineral stability relations in the system CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-HCl // Geochim. Cosmochim. Acta. 1985. V. 49. Iss. 2. P. 525–538.

*Manning D.A.C.* The effect of fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz-Ab-Or with excess water at 1 kb // Contrib. Mineral. Petrol. 1981. V. 76. P. 206–215.

*Reyf F.G.* Immiscible phases of magmatic fluid and their relation to Be and Mo mineralization at the Yermakovka F-Be deposit, Transbaikalia, Russia // Chemical Geol. 2004. V. 210. № 1–4. P. 49–71.

*Reyf F.G., Seltmann R., Zaraisky G.P.* The role of magmatic processes in the formation of banded Li, F-enriched granites from the Orlovka tantalum deposit,

Transbaikalia, Russia: microthermometric evidence // Canad. Mineral. 2000. V. 38. № 4. P. 915–936.

*Skippen G.* An experimental model for low pressure metamorphism of siliceous dolomitic marble // Amer. J. Sci. 1974. V. 274. № 5. P. 487–509.

*Smith F.G.* Transport and deposition of the non-sulphide vein minerals. III. Phase relations at the pegmatitic stage // Econom. Geol. 1948. V. 43. № 7. P. 535–546.

*Vidale R*. Metasomatism in a chemical gradient and the formation of calc-silicate bands // Amer. J. Sci. 1969. V. 267.  $\mathbb{N}$  8. P. 857–874.

Wenzel T., Baumgartner L.P., Brugmann G.E. et al. Partial melting and assimilation of dolomitic xenoliths by mafic magma: the Ioko-Dovyren intrusion (North Baikal region, Russia) // J. Petrol. 2002. V. 43. P. 2049–2074.

*Wyllie P.J., Haas J.L.* The system CaO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>- $H_2O$ . II. The petrogenetic model // Geochim. Cosmochim. Acta. 1966. V. 30. P. 525–543.

## Experimental Modeling of the Interaction of Fluorine-Containing Granite Melt and Calcite Marble

Ya. O. Alferyeva<sup>1, \*</sup>, E. N. Gramenitsky<sup>1</sup>, A. S. Novikova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow region, Russia

At 750°C and a pressure of 1 kbar, an experiment was carried out simulating the contact-reaction interaction of calcite and a deeply differentiated fluorine-containing granite melt. The water content in the system did not exceed 10% of the dry charge mass. The possibility of interaction of magmatic melt with calcite is shown. The experimental products contain a zoned column composed of liquid phases along with crystalline minerals. In the apocarbonate part, the newly formed phases are represented by cuspidine, quartz, wollastonite, grossular and the non-crystalline carbonate-fluoride phase *LCF*. Phase parageneses in the zones of the apocarbonate part of the column vary depending on the ratio of  $CO_2$  and HF activities. In the silicate part, aluminosilicate glass, alkali feldspar, and plagioclase of variable composition were found. Silicon and fluorine are intensively transferred from the silicate to the carbonate part, and calcium in a small amount is transferred in the opposite direction.

Keywords: interaction of granite melt and calcite, rare-metal granite, calcareous skarn