

УДК ?

doi: 10.55959/MSU0579-9406-4-2025-64-1-78-87

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО АЛЮМОСИЛИКАТНОГО РАСПЛАВА И КАЛЬЦИТА ПРИ 750 °С, 1 кбар И РАЗНОМ РЕЖИМЕ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ

Яна Олеговна Алферьева¹✉, Артем Владиславович Микшин²,
Татьяна Игоревна Щекина³, Елизавета Ильинична Григорьева⁴

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; yanaalf@bk.ru ✉

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; artemmikshin@inbox.ru

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; t-shchekina@mail.ru

⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; grigliza@mail.ru

Аннотация. Приведены результаты двух экспериментов по взаимодействию фторсодержащего гранитного расплава и кальцита с одинаковым исходным составом сухой шихты и разным режимом летучих компонентов. Установлено, что в обоих случаях на границе кальцита и фторсодержащего гранитного расплава при заданных *P-T* параметрах происходит интенсивный перенос вещества. Помимо прочих компонентов из силикатного расплава в карбонатную часть переносятся W и Mo, которые там отлагаются в виде молибденсодержащего шеелита.

Сопоставление полученных образцов позволяет качественно оценить влияние состава флюида в изучаемой системе на стабильность образующихся фаз и возможность транспорта рудных компонентов.

Ключевые слова: редкометальные скарны, перенос вольфрама и молибдена, взаимодействие фторсодержащего расплава и кальцита

Для цитирования: Алферьева Я.О., Микшин А.В., Щекина Т.И., Григорьева Е.И. Взаимодействие фторсодержащего алюмосиликатного расплава и кальцита при 750 °С, 1 кбар и разном режиме летучих компонентов // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2025. № 1. С. 78–87.

INTERACTION OF FLUORINE-CONTAINING ALUMINOSILICATE MELT AND CALCITE AT 750 °C, 1 KBAR AND DIFFERENT VOLATILE COMPONENT REGIMES

Yana O. Alferyeva¹✉, Artem V. Mikshin², Tatyana I. Shchekina³, Elizaveta I. Grigorieva⁴

¹ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; yanaalf@bk.ru ✉

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; artemmikshin@inbox.ru

³ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; t-shchekina@mail.ru

⁴ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; grigliza@mail.ru

Abstract. The results of two experiments on the interaction of fluorine-containing granite melt and calcite with the same initial composition of the dry batch and different regimes of volatile components are presented. It is established that in both cases, at the boundary of calcite and fluorine-containing granite melt at given *p-T* parameters, an intensive transfer of matter occurs. In addition to other components, W and Mo are transferred from the silicate melt to the carbonate part, where they are deposited as molybdenum-containing scheelite.

Comparison of the obtained samples allows us to qualitatively assess the effect of the fluid composition in the studied system on the stability of the resulting phases and the possibility of transporting ore components.

Keywords: rare metal skarns, transfer of tungsten and molybdenum, interaction of fluorine-containing melt and calcite

For citation: Alferyeva Ya.O., Mikshin A.V., Shchekina T.I., Grigorieva E.I. Interaction of fluorine-containing aluminosilicate melt and calcite at 750 °C, 1 kbar and different volatile component regimes. *Moscow University Geol. Bull.* 2025; 1: 78–87. (In Russ.).

Введение. Продукты контактово-реакционного взаимодействия карбонатов с алюмосиликатным расплавом широко распространены в природе. Например, в магматическую стадию становления интрузий вдоль ее контакта с доломитами могут развиваться магнезиальные скарны. Они имеют ряд особенностей, отличающих их от постмагматических контактово-реакционных образований. Для магнезиальных скарнов магматической стадии характерно развитие только в экзоконтакте интрузива.

В эндоконтактной же зоне магматического тела эти метасоматиты часто присутствуют в виде ксенолитов [Граменицкий, 2012]. Характерными минералами магнезиальных скарнов магматической стадии являются шпинель, клинопироксен, близкий по составу к фассаиту, оливин форстеритового состава, в абиссальных фациях появляется ортопироксен. В околоскарновых породах развит плагиоклаз основного состава An-Bit. Реакционные известковые скарны магматической стадии достаточно редки

и могут формироваться только в экзотических высокотемпературных приповерхностных условиях [Богомолов, 1970, Шабынин, 1974, Перцев, 1998, Летников и др., 1978]. Характерными минералами таких известковых скарнов являются волластонит, спуррит, тиллеит, ларнит, мервинит и др.

В известковых скарнах постмагматической стадии типичными минералами являются кальциевые пироксены ряда диопсид-геденберgit, кальциевые гранаты гроссуляр-андрадитового ряда. Кроме них к скарновым минералам относят волластонит, эпидоты, везувиан, родонит, бустамит и др. По появлению того или иного минерала выделяются температурные фации известковых скарнов [Жариков и др., 1998, Граменицкий, 2012]. Волластонит-плагноклазовая фация образуется при температуре 700–800 °C. В интервале 600–700 °C формируется гранат-пироксен-волластонитовая фация. При дальнейшем понижении температуры образуются безволластонитовые фации: гранат-пироксен-плагноклазовая (530–650 °C), гранат-эпидотовая (500–530 °C), пироксен-эпидотовая (450–500 °C).

В условиях эксперимента контактово-реакционную зональность, близкую к типичной известково-скарновой, удалось получить при температурах субсолидуса гранитного расплава $T \leq 700$ °C, давлении 1 кбар в присутствии близейтральных хлоридных растворов [Зарайский и др., 1986, Зарайский, 2007]. Повышение кислотности растворов приводит к росту растворимости кальцита. Это препятствует образованию скарновых парагенезисов. При воздействии щелочных растворов и чистой воды скарновой зональности также не образуется. Повышение температуры до субликвидуса гранитного расплава и выше при давлении $P \geq 1$ кбар приводит к росту устойчивости кальцита и также препятствует формированию скарновой зональности [Летников и др., 1978, Перцев, 1977].

Присутствие фтора в магматической системе существенным образом влияет на параметры устойчивости фаз. 4 мас. % фтора понижают температуру солидуса гранитного расплава до 600–650 °C [Manning, 1981]. В результате этого образуется широкий температурный диапазон, в котором глубокодифференцированный алюмосиликатный расплав может сосуществовать со скарновыми минералами. Таким образом, с термодинамической точки зрения образование известковых скарнов в зоне контактово-реакционного взаимодействия становится возможным уже на магматической стадии становления интрузий ($800 \geq T \geq 600$ °C, $P = 1$ кбар). В этом случае реакционная колонка отличается от привычных известково-скарновых минеральных ассоциаций [Alferyeva, et al., 2024]. Помимо гроссуляра и волластонита в ней всегда присутствует куспидин и иногда кварц. Вдоль контакта силикатного расплава и апокарбонатной части развивается плагноклаз переменного состава. При исходном содержании фтора в алюмосиликатном расплаве выше 4 мас. % в апокарбонатной части

формируется флюорит, который замещает кальцит на фронте взаимодействия.

Согласно современным представлениям [Zaraisky, et al., 2008] гранитные расплавы, имеющие повышенные содержания фтора (до 4 мас. %), в природных условиях образуются как остаточные в ходе кристаллизационной дифференциации исходных расплавов среднего или кислого состава. Помимо фтора они характеризуются повышенными содержаниями многих редких и некоторых цветных металлов а также воды и других компонентов, которые не входят в структуры порообразующих минералов. К массивам таких гранитов часто приурочены месторождения Ta, Nb, Sn, W, Mo и пр. Источником рудного вещества для скарновых молибден-вольфрамовых и других скарново-редкометалльных месторождений тоже могут быть массивы глубоко дифференцированных гранитоидов.

Отложение редкометалльных минералов непосредственно в процессе скарнообразования имеет очень ограниченное распространение. Стадии рудообразования наступают после скарнового процесса и сопровождаются привнесом кремнезема и рудных металлов гидротермальным флюидом, состав которого изменяется в сторону повышения кислотности [Жариков, 1968; Жариков и др., 1998; Зарайский, 2007; Граменицкий, Кононов, 2022]. Послескарновые метасоматиты относятся к семейству кварц-полевошпатовых. В тыловой зоне имеют кварцевый или кварц-плагноклазовый состав. Характерными минералами являются новообразованные гранат и клинопироксен. Встречаются везувиан, куспидин, флюорит.

Присутствие куспидина и флюорита в околорудных метасоматитах свидетельствует о фтористой специфике их минералообразующей среды. В связи с этим в данной работе предпринята попытка экспериментального моделирования контактово-реакционного взаимодействия модельного глубокодифференцированного фторсодержащего алюмосиликатного расплава и кальцита, а также переноса рудных компонентов WO_3 и MoO_3 на контакте этих сред.

Методика экспериментов. Проведено два эксперимента по взаимодействию кальцита и фторсодержащего гранитного расплава. Оба опыта имели одинаковый исходный состав. На дно платиновой ампулы загружалась смесь химических реактивов, по соотношению главных компонентов близкая к эвтектическому составу гранитной фторсодержащей системы [Manning, 1981] с добавлением рудных компонентов WO_3 и MoO_3 (см. таблицу). Поверх нее загружался химический реактив карбоната кальция. Соотношение масс силикатной и карбонатной частей примерно выдерживалось равным 1. В ампулы добавлялась чистая дистиллированная вода в количестве 10 % от массы сухой навески. Ампулы герметично заваривались. В ходе эксперимента контролировалась ориентировка ампул: карбонатная

часть навески находилась сверху ампулы, а силикатная внизу.

Опыты проводились в ИЭМ РАН г. Черноголовки Московской обл. на установке высокого газового давления УВД10000 при $T = 750^\circ\text{C}$ и давлении 1 кбар в течение 7 дней. После закалки проводилось контрольное взвешивание ампул. По результатам взвешивания установлено, что в ходе проведения эксперимента ампула опыта 952 потеряла 0,05 г, что на 0,01 г больше исходного содержания в ней воды. Ампула опыта 968 вес не изменила.

В процессе вскрытия для сохранения целостности продуктов опытов в ампулы заливался циакриновый клей. Полученные образцы имеют примерный размер 4×30 мм. Они были исследованы на кафедре петрологии и вулканологии Геологического факультета МГУ с помощью энергодисперсионного микроанализатора (спектрометр INCA-Energy 350) на базе растрового электронного микроскопа «Jeol JSM-6480LV». Дисперсия для Na, K, Ca, Al, Si составила 0,02 мас. %, для F — 0,05 мас. %.

Продукты экспериментов. В *опыте 952* присутствуют признаки интенсивного взаимодействия кальцита и алюмосиликатного материала. Полученный образец содержит неизмененную кальцитовую зону, участок контактово-реакционного взаимодействия и слабо измененную силикатную часть. Протяженность участка контактово-реакционного взаимодействия составляет около 700 мкм в апокарбонатной части образца и более 250 мкм в силикатной части. Образец имеет хорошо выраженную зональность, которая проявлена в смене минеральных ассоциаций. Нами выделено 5 зон, которые сменяют друг друга на разном расстоянии от контакта. Переходы между зонами резкие, обусловлены появлением или исчезновением одной или нескольких фаз. В исходном кальците и во всех выделенных зонах апокарбонатной части в небольшом количестве (до 3 %) присутствуют мелкие (≤ 1 мкм) изометричные зерна целльзиана. Барий нами не вводился в состав исходной навески. Появление этой фазы, скорее всего, связано с недостаточной чистотой реактива карбоната кальция.

Зона 1 сложена неизмененным кальцитом. Зерна кальцита округлые слабо сцементированные. Пористость зоны составляет около 40 %. В зоне присутствуют единичные кристаллы субмикронного размера рудной Mo-W фазы. По результатам качественного анализа ее состав наиболее близок к молибдошеелиту. В валовом составе зоны эти металлы не диагностируются.

На границе зон 1 и 2, исходный кальцит замещается куспидин-флюоритовой ассоциацией (рис. 1, а). Количество флюорита в зоне 2 примерно в полтора-два раза больше, чем куспидина. Оба минерала имеют небольшой размер (≤ 2 –3 мкм), неправильную червеобразную форму. Образуют сложные сростки, форма которых напоминает очертания исходных зерен кальцита. В этой зоне 2 в небольшом количестве

(до 5 %) встречаются мелкие кристаллы рудного минерала, содержащего вольфрам и молибден. Точно определить его состав невозможно из-за небольших размеров зерен. Вероятно, он близок к молибдошеелиту. Для зоны 2 тоже характерна высокая пористость, примерно 40–45 %. Протяженность зоны составляет 550–600 мкм.

При дальнейшем приближении к контакту в зоне 3 исчезает куспидин, количество флюорита составляет в среднем ≈ 80 %, появляется богатая фтором алюмо-силикатная фаза $L_{(3)}$. Алюмосиликатная фаза $L_{(3)}$ по зоне распределена неравномерно. У границы с зоной 2 ее содержание составляет около 5–7 %, она занимает интерстиции между кристаллами флюорита. У границы с зоной 4 ее количество достигает 30–40 %, она составляет основную массу образца (рис. 1, б, в). Химический состав $L_{(3)}$ приведен в табл. 1. Он изменяется в широких пределах. У границы с зоной 2 в пересчете на 100 ат. % ее состав выглядит следующим образом: Ca — 15,36, Al — 15,07, Si — 7,39, O — 52,74, F — 9,40. При приближении к границе с зоной 4 в фазе стремительно падает содержание F и Ca, растет количество Si. У контакта с зоной 4 состав этой фазы становится близок к составу анортита (ат. %): Ca — 7,72, Al — 15,71, Si — 14,88, O — 61,69. По морфологическим признакам и с учетом большого диапазона химического состава эта фаза отнесена нами к продуктам закалки фторсодержащего алюмосиликатного расплава с экстремально низким содержанием щелочей.

В зоне 3 содержатся мелкие зерна Mo-W рудного минерала. По данным качественного анализа он близок к молибдошеелиту. По объему зоны он распределен неравномерно. У границы с зоной 2 содержание этого минерала в среднем составляет 3–5 %. У границы с четвертой зоной количество его кристаллов увеличивается до 7–10 %. Зона 3 имеет мощность около 100–150 мкм. Для нее также характерна высокая пористость (40–45 %), которая заметно уменьшается (до 15–20 %) непосредственно у первичного контакта с силикатной частью (зоной 4).

Исходный контакт с силикатной частью (граница зон 3 и 4) ярко выражен (рис. 1, в). На нем происходит резкая смена структуры и минерального и химического состава образца. По контакту образец распался на две части. Зона 4 имеет небольшую мощность, до 50 мкм. Сложена игольчатыми кристаллами микронного размера. При анализе по площади зоны диагностируется только алюминий и кислород. Количественное соотношение которых хорошо пересчитывается на формулу корунда.

Мощность следующей зоны 5 больше 200 мкм. Ее структура неполнокристаллическая, гиалопилитовая. Количество стекла составляет примерно 50 %. Кристаллические фазы представлены щелочным полевым шпатом, плагиоклазом, флюоритом и топазом. Распределение этих фаз очень неравномерное.

Силикатное стекло из пятой зоны существенно отличается по составу (таблица) от стекла зоны 3.

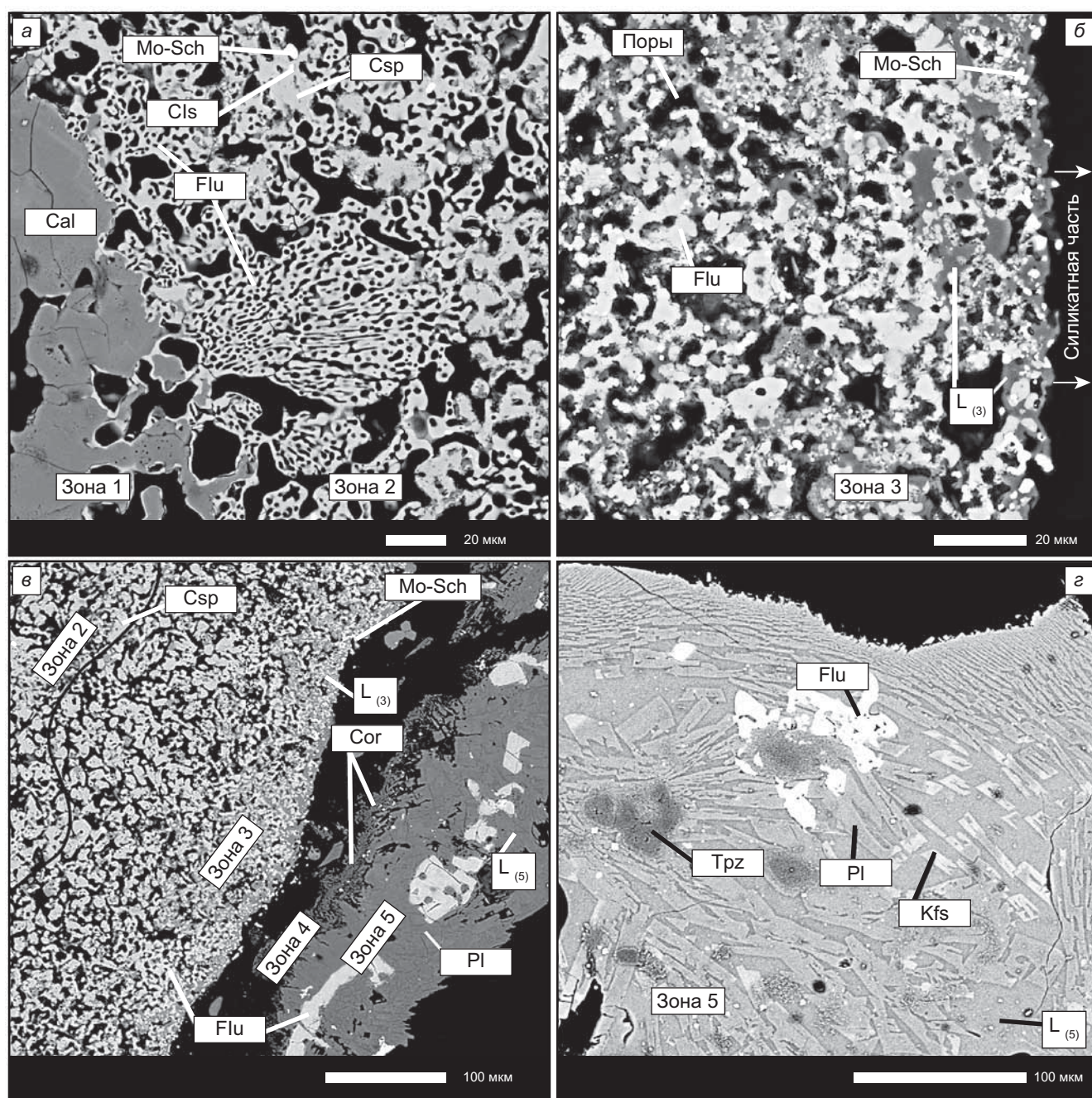


Рис. 1. Минеральный состав зон контактово-реакционного взаимодействия в образце 952: фронт замещения карбонатной части, граница зон 1 и 2 (а), приконтактная область апокарбонатной части, зона 3 (б), область контакта (в), силикатная часть (г). Условные обозначения: Cal — кальцит, Cls — цельзиан, Cor — корунд, Csp — куспидин, Flu — флюорит, Kfs — щелочной полевоый шпат, $L_{(3,5)}$ — алюмосиликатное стекло из зон 3 и 5 соответственно, Mo-Sch — молибдо-шеелит, Pl — плагиоклаз олигоклаз-андезинового состава. Черной линией там, где это необходимо, проведена граница между зонами

В нем содержится в 1,5–3 раза больше кремнезема, повышено содержание щелочей, железа и магния. Концентрация глинозема в 2–3 раза меньше, чем в стекле зоны 3. Количество CaO не превышает 1 масс. %. Содержание фтора в стекле приконтактной области ниже порога обнаружения. По мере удаления от контакта количество фтора увеличивается до 2,5 масс. %.

Плагиоклаз представлен длиннопризматическими скелетными кристаллами реберного типа. Их размер варьирует от первых микрон до 100 мкм в длину.

Мелкие кристаллы тяготеют к краям образца, более крупные — к центру. Кристаллы часто зональные. Зерна олигоклаз-андезинового состава могут быть частично или полностью окаймлены щелочным полевым шпатом. Щелочной полевоый шпат также встречается и в виде отдельных кристаллов.

Зерна флюорита образуют скопления неправильной формы размером до 100 мкм. Они часто в виде включений содержат алюмосиликатное стекло и полевые шпаты. По образцу распределены неравномерно. Топаз встречается в виде изометричных

Т а б л и ц а

Средние составы стекол в разных зонах колонки взаимодействия в полученных образцах и исходный состав силикатной части системы (масс. %)

Образец	952			968			Исходный состав
Фаза	$L_{(3)}$	$L_{(5)}$	$L_{(6)}$	$LCF_{(2)}$	$LCF_{(3)}$	$L_{(6)}$	
Si (SiO_2)	14 ± 5 (30)	$33,6 \pm 1,8$ (72,0)	$29,9 \pm 1,7$ (64,0)	$13,4 \pm 0,4$ (28,7)	$17,7 \pm 0,8$ (37,9)	$30,3 \pm 1,8$ (64,9)	33,74 (72,16)
Al (Al_2O_3)	$18,4 \pm 1,4$ (34,8)	$7,2 \pm 1,7$ (13,6)	$10,3 \pm 1,5$ (19,4)	< п.о.	< п.о.	$9,5 \pm 1,6$ (17,9)	8,24 (15,56)
Fe (Fe_2O_3)	$0,02 \pm 0,03$ (0,03)	$0,19 \pm 0,04$ (0,27)	$0,03 \pm 0,03$ (0,04)	< п.о.	< п.о.	$0,17 \pm 0,07$ (0,24)	0,49 (0,69)
Mg (MgO)	< п.о.	$0,07 \pm 0,02$ (0,11)	$0,04 \pm 0,01$ (0,06)	< п.о.	< п.о.	< п.о.	–
Ca (CaO)	21 ± 6 (30)	$0,70 \pm 0,07$ (0,98)	$0,16 \pm 0,01$ (0,22)	$30,2 \pm 1,9$ (42,2)	$26,5 \pm 1,7$ (37,0)	$0,07 \pm 0,05$ (0,10)	–
Ba (BaO)	$0,03 \pm 0,03$ (0,04)	< п.о.	< п.о.	$0,32 \pm 0,11$ (0,36)	< п.о.	< п.о.	–
Na (Na_2O)	< п.о.	$1,4 \pm 0,4$ (1,9)	$2,66 \pm 0,25$ (3,59)	< п.о.	< п.о.	$2,0 \pm 0,2$ (2,7)	2,79 (3,77)
K (K_2O)	< п.о.	$4,6 \pm 0,4$ (5,6)	$4,5 \pm 0,5$ (5,4)	< п.о.	< п.о.	$4,8 \pm 0,5$ (5,8)	3,80 (4,58)
Li (Li_2O)	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	0,15 (0,33)
W (WO_3)	< п.о.	< п.о.	< п.о.	< п.о.	< п.о.	< п.о.	0,30 (0,30)
Mo (MoO_3)	< п.о.	< п.о.	< п.о.	< п.о.	< п.о.	< п.о.	0,30 (0,30)
F	$4,0 \pm 3,4$	$1,1 \pm 1,1$	$3,0 \pm 1,4$	$16,0 \pm 1,7$	$17,3 \pm 1,4$	$3,4 \pm 1,5$	3,97
O	42 ± 5	$47,0 \pm 1,0$	$45,8 \pm 1,4$	37 ± 3	33 ± 4	$49 \pm 1,4$	46,23
Сумма	$99,7 \pm 2,1$ (96,7)	$96,0 \pm 1,1$ (95,1)	$96,4 \pm 0,9$ (94,5)	97 ± 2 (81)	95 ± 5 (85)	$99,6 \pm 1,4$ (93,6)	100,0 (100,0)

Примечания. $L_{(3, 5, 6)}$ — алюмосиликатное стекло из зон 3, 5 или 6, $LCF_{(2, 3)}$ — продукт закалки карбонатно-фторидной фазы из зоны 2 или 3. Прочерк — компонент не вводился в силикатную часть системы, < п.о. — содержание ниже порога обнаружения, н.а. — элемент не анализировался. В скобках приведены массовые содержания соответствующих окислов и их сумма с учетом содержания фтора ($O = 2F$). Состав каждой фазы измерялся не менее пяти раз.

образований неправильной формы, размер которых достигает 60 мкм.

По всей зоне равномерно распределены мелкие зерна рудной W-Mo фазы. В большинстве случаев из-за небольших размеров ее точный состав определить невозможно. Состав единичных крупных кристаллов, расположенных около контакта с карбонатной частью, пересчитывается на формулу молибдошеелита. По результатам качественных анализов в составе некоторых мелких кристаллов рудного минерала фиксируется преобладание молибдена над вольфрамом. Общее содержание рудных минералов в зоне 5 не превышает 3 %.

Граница между зонами 5 и 6 в образце не сохранилась. От контакта она отнесена более, чем на 200 мкм. Шестая зона имеет неполнокристаллическую структуру. Содержание кристаллической фазы не превышает 15–20 %. Состоит из алюмосиликатного стекла, в котором равномерно распределены мелкие иголки закалочных фаз, и крупных (до 50 мкм) кристаллов топаза. Состав стекла в зоне 6 близок к исходному составу силикатной части образца. При этом, содержание кремнезема и фтора в нем существенно меньше относительно исходного (см. таблицу).

В опыте 968 также произошло интенсивное перераспределение вещества между карбонатной и силикатной частью с образованием новых мине-

ральных фаз. Полученный образец состоит из зоны неизмененного кальцита, области контактово-реакционного взаимодействия и алюмосиликатного стекла.

Зона 1 (рис. 2, а), как и в предыдущем случае, сильно пористая (до 40 %), сложена неизмененным округлым слабо сцементированным кальцитом. На фронте замещения (граница зон 1 и 2) кальцит частично замещается флюоритом (30 %), куспидином (30 %) и карбонатно-фторидной фазой LCF (около 10 %).

Все кристаллические фазы в зоне 2 ксеноморфны, не имеют характерных кристаллографических очертаний. Флюорит образует скрытокристаллические анхимономинеральные пористые участки. Их размер может достигать 50×100 мкм. В то время как куспидин, кальцит и фаза LCF образуют сложные сростки, в которых фаза LCF заполняет интерстиции между кальцитом и куспидином. Как в флюоритовых, так и в LCF-кальцит-куспидиновых участках прослеживаются следы структуры первичного кальцита: форма и размер межзерновых пор. Мощность зоны 2 составляет примерно 200 мкм.

Фаза LCF состоит преимущественно из Ca, Si, O и F (таблица). В составе отмечается существенный избыток анионов и низкая сумма анализа. Если недостаток катионов компенсировать углеродом, то в пересчете на 100 ат. % состав LCF следующий: Ca —

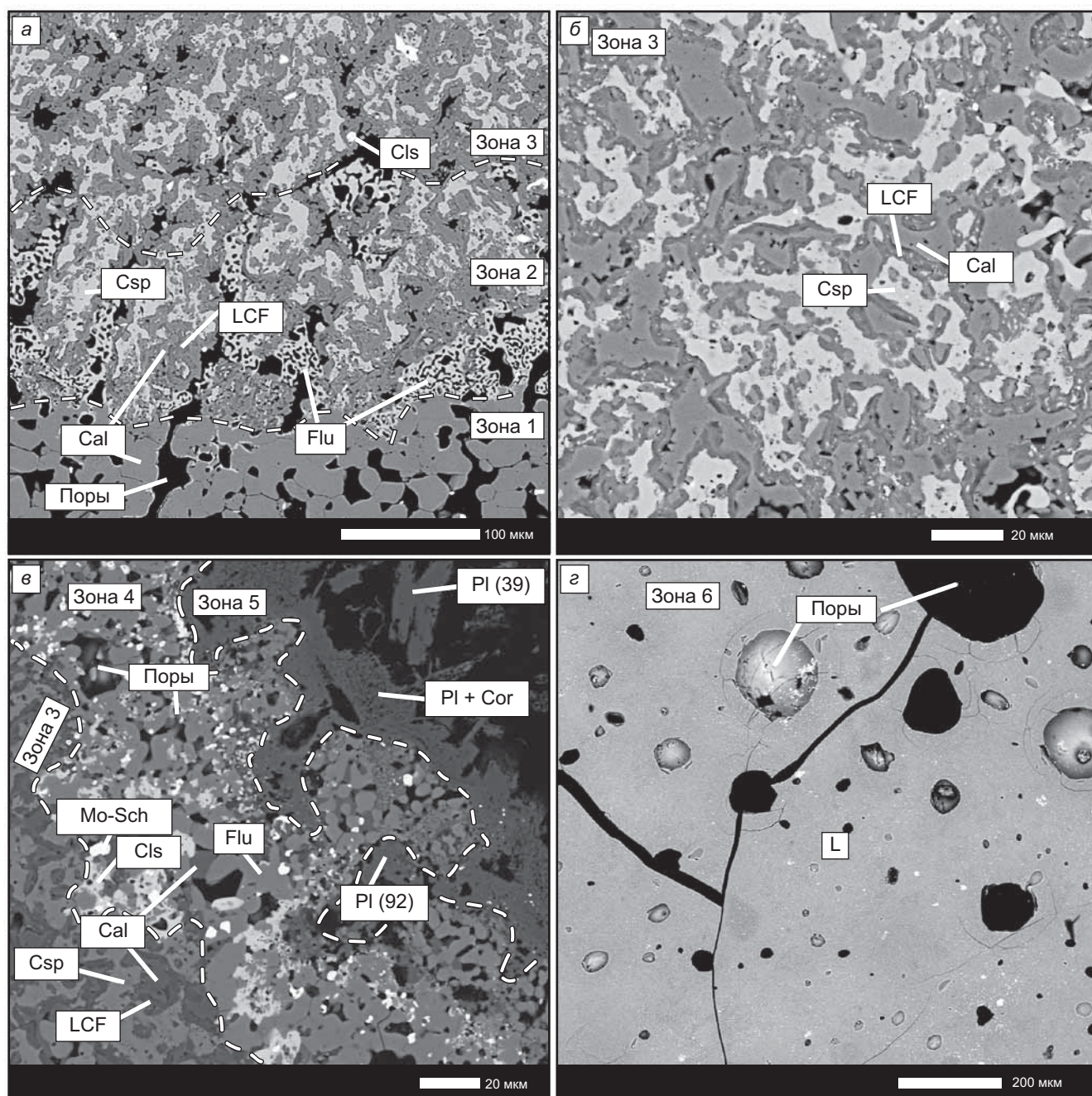


Рис. 2. Минеральный состав зон в образце 968: а — фронт замещения карбонатной части (граница зон 1 и 2), б — зона 3, в — при-контактовая область, г — силикатная часть. Условные обозначения см. рис. 1, LCF — продукты закалки кальций-кремний-карбонатно-фторидной фазы, PI — плагиоклаз (в скобках содержание анортитового компонента в мол. %)

15,5, Si — 9,8, C — 10,3, O — 47,1, F — 17,2. В составе LCF также возможно небольшое присутствие воды.

На границе зон 2 и 3 исчезает флюорит (рис. 2, б). Пористость третьей зоны составляет около 10–15%. Зона преимущественно сложена кальцитом (40%) и куспидином (40%), которые имеют неправильную форму. Межзерновое пространство заполнено кальций-кремне-карбонатно-фторидной фазой LCF (15–20%), состав которой приведен в таблице (в пересчете на 100 ат. % Ca — 14,5, Si — 13,8, C — 6,5, O — 45,2, F — 19,9). В зоне в небольшом количестве (первые проценты) присутствуют рудные минералы, представленные целзьяном и молибдошеелитом.

Их точный состав определить невозможно из-за маленького размера кристаллов. Мощность зоны составляет около 200 мкм.

При дальнейшем приближении к контакту (рис. 2, в), на границе зон 3 и 4 происходит существенный рост содержания рудных минералов. Количество молибдошеелита в 4 зоне составляет примерно 15–20%. Количество целзьяна тоже увеличивается до 10–15%. Вновь появляется флюорит, содержание которого составляет примерно 60%. В отличие от флюорита из зоны 2 в четвертой зоне флюорит представлен изометричными субидiomорфными иногда округлыми кристаллами размером 3–5 мкм. Кальцит

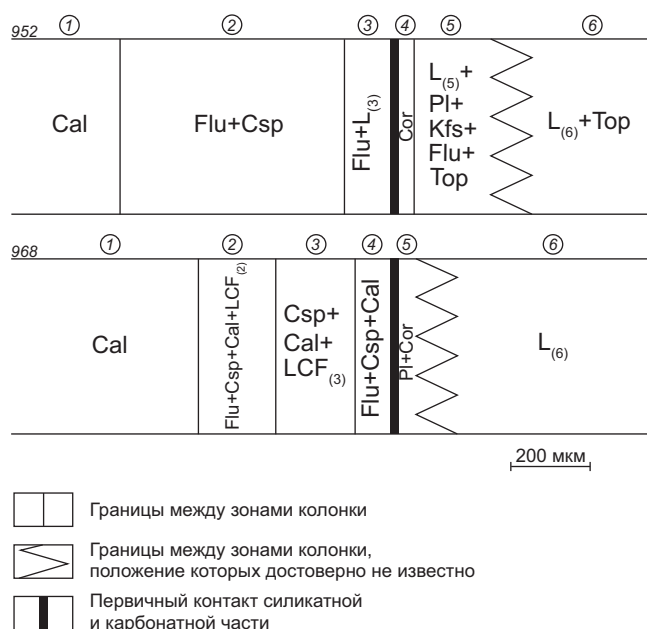


Рис. 3. Сопоставление зональности образцов 952 и 968

и куспидин в этой зоне присутствуют в небольшом количестве (примерно по 5 % каждого). Кальцит формирует субидиоморфные зерна с хорошо выраженными гранями. Пористость зоны составляет 25–30 %. Мощность 50–100 мкм.

Зона 5 имеет высокую пористость (около 30–40 %), сложена мелкими (7–10 мкм) удлиненными кристаллами плаггиоклаза. Их состав изменяется от почти чистого анортита до андезина ($\text{Na}_{0,04}\text{Ca}_{1,03}\text{Al}_{1,99}\text{Si}_{2,00}\text{O}_8$ – $\text{Na}_{0,52}\text{K}_{0,06}\text{Ca}_{0,37}\text{Al}_{1,42}\text{Si}_{2,60}\text{O}_8$ в пересчете на 8 атомов кислорода). Присутствуют единичные зерна небольшого размера (до 5 мкм), состав которых удовлетворительно пересчитывается на корунд. В минеральном составе зоны не обнаружено фторсодержащих фаз. Мощность не превышает 50 мкм.

В образце 968 не удается точно установить положение первичного контакта карбонатного и силикатного материала. По аналогии с образцом 952 появление корунда и плаггиоклаза может быть признаком перехода из апокарбонатной области экзоконтакта в силикатную эндоконтактовую часть.

Участок образца, непосредственно контактирующий с зоной 5 со стороны силикатной части, не сохранился. Расстояние от первичного контакта до начала шестой зоны не известно. Зона 6 состоит из алюмосиликатного стекла с небольшим количеством (2–3 %) закалочных фаз. В стекле присутствуют поры, размер которых может достигать 200 мкм. Также есть мелкие кристаллы рудной фазы Mo–W состава. Их количество не превышает 3 %. Состав стекла из зоны 6 близок к исходному составу силикатной части образца.

Обсуждение результатов. В представленных экспериментах во взаимодействие приводились две контрастных по химическому составу среды: фторсодержащий алюмосиликатный расплав и кальцит.

На границе этих сред происходило интенсивное перераспределение компонентов с образованием новых фаз. Согласно современным представлениям транспорт вещества в таких условиях осуществляется посредством некристаллических фаз: расплава и водного флюида.

Масса ампулы 952 в ходе опыта существенно уменьшилась. Это произошло в результате ее разгерметизации и потери системой части вещества. С учетом полученной зональности и мощности области взаимодействия можно утверждать, что вскрытие ампулы 952 произошло до начала закалки эксперимента на стадии нагрева или в процессе выдерживания ампул при необходимых *P-T* параметрах. В зависимости от этого полученная в 952 зональность может быть первичной, образованной по исходным веществам, или вторичной. Во втором случае сначала в ампуле формировалась зональность, схожая с опытом 968. После вскрытия, в результате смены флюидного режима она была полностью замещена с формированием зональности 952.

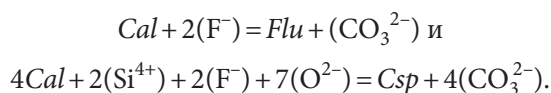
В соответствии с принятой в термодинамике терминологией система, которая обменивается с окружающей средой веществом и энергией, называется «открытой». В таком опыте взаимодействие возможно не только между кальцитом и силикатным расплавом, но и между этими фазами и внешней средой, с помощью которой создается давление. Поэтому по формальным признакам такой опыт следует признать неудачным.

В проведенных опытах средой, передающей давление, был инертный газ аргон. В следствие разгерметизации в ампуле уменьшилось содержание исходных летучих компонентов и выросло содержание аргона. Он обладает малой химической активностью. В литературе описаны клатратные газогидраты с аргоном и короткоживущие эксимерные молекулы, состоящие из двух атомов аргона или аргона и галогена [Бык, Фомина, 1968; Фролов, 1979; Смирнов, 1983]. В нашем случае вероятность их образования пренебрежимо мала. Поэтому химическое взаимодействие исходных компонентов системы и аргона практически отсутствует и его распределение в ампуле определяется только физической диффузией.

Потеря исходных летучих в опыте 952 привела к смене флюидного режима на контакте кальцита и алюмосиликатного расплава. Сопоставление зональности образцов 952 и 968 (рис. 3) позволяет качественно охарактеризовать влияние режима летучих компонентов на состав фаз в изучаемой системе.

В отличие от опубликованных ранее результатов [Alferyeva, et al., 2024] колонка в образцах 952 и 968 содержит зону неизмененного кальцита, что позволяет получить полное представление о последовательности минеральных ассоциаций в области контактово-реакционного взаимодействия. Общая мощность колонки взаимодействия в опыте 952 примерно в полтора раза больше, чем в 968.

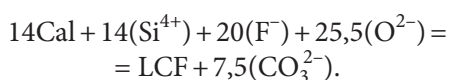
В «закрытых» условиях опыта 968 кальцит как одна из стабильных фаз сохраняется во всех апокарбонатных зонах (2, 3, 4) колонки взаимодействия вплоть до непосредственного контакта с силикатной частью. В «открытых» условиях кальцит весь распадается уже на фронте замещения, что свидетельствует о существенном сокращении его поля стабильности. Замещение кальцита флюоритом и куспидином проходит по реакциям (в скобках приведены компоненты, которые переносятся флюидом или одним из расплавов):



Вода и выделяющийся в этих реакциях углерод в виде CO_2 в открытой ампуле свободно покидают систему, способствуя смещению реакций вправо. Обобщенная запись реакций в ионном виде позволяет не уточнять, в какой именно фазе растворены переносимые компоненты: в водном флюиде, силикатном или карбонатно-фторидном расплаве. В зависимости от конкретных условий в этих реакциях могут участвовать также ионы водорода или различных металлов.

Фтор в соответствии с этими реакциями частично или полностью связывается в кристаллические фазы и не покидает систему, как остальные летучие компоненты. В результате на границе с кальцитом даже в открытых условиях формируется куспидин-флюоритовая ассоциация. Открытая система не потеряла весь фтор. Как и в случае с закрытой системой произошло его частичное перераспределение из силикатной в апокарбонатную часть с образованием фторсодержащих минералов.

Карбонатно-фторидная фаза LCF обнаружена только в продуктах опыта 968. Ее состав (см. таблицу) не пересчитывается на известные минералы. Эта фаза не имеет определенных кристаллографических очертаний и заполняет интерстиции между другими минералами (рис. 2, б). Нами было выдвинуто предположение [Alferyeva, et al., 2024], что она является продуктом закалки расплава. Вдоль колонки взаимодействия состав LCF существенно изменяется. Наиболее значительные вариации отмечаются в содержании Si и расчетном количестве углерода. Состав LCF в зоне 3 близок к полученному ранее. Для усредненного состава LCF (Ca — 14, Si — 14, C — 6,5, O — 45, F — 20 ат. %) можно записать следующую реакцию образования:



Сопоставление зональности колонок взаимодействия опытов 952 и 968 однозначно показывает, что стабильность фазы LCF зависит от режима летучих компонентов. В «открытых» условиях LCF не образуется.

Появление расплава LCF является результатом контактово-реакционного взаимодействия исходных контрастных сред. Высокие содержания фтора и кальция, а также отсутствие алюминия и щелочных металлов свидетельствуют о том, что эта фаза образовалась непосредственно в апокарбонатной части образца. LCF имеет такую же природу происхождения, что и все новообразованные кристаллические фазы колонки.

В приконтактной области апокарбонатной части «открытой» системы опыта 952 обнаружены продукты закалки другой жидкости: специфического расплава $L_{(3)}$. В химическом составе LCF и $L_{(3)}$ обнаруживаются общие черты: близкое отношение содержания Si и Ca и отсутствие щелочей. При этом в $L_{(3)}$ существенно ниже концентрация F и отмечается большое количество Al, что позволяет по формальным признакам считать эту жидкость алюмосиликатным расплавом.

Алюмосиликатный расплав $L_{(3)}$ тоже мог образоваться непосредственно в апокарбонатной части в результате замещения кристаллических фаз в ходе контактово-реакционного взаимодействия. В пользу этого свидетельствует практически полное отсутствие в его составе щелочей и существенное обогащение по фтору. В алюмосиликатном расплаве зон 5 и 6 таких тенденций изменения состава в приконтактной области не отмечается.

Механизм образования расплава в изотермических условиях на месте исходного кристаллического вещества прост. Он обусловлен изменением химического состава. При контактово-реакционном взаимодействии в результате привноса одних компонентов и выноса других состав исходного кристаллического вещества смещается в сторону эвтектического. Следствием такого изменения химического состава может быть пересечение линии солидуса системы и переход в субликвидусную область, в которой расплав является одной из стабильных фаз.

Процесс контактово-реакционного взаимодействия, где в качестве одной из фаз присутствует расплав (алюмосиликатный или любой другой), был назван магматическим или расплавным замещением [Коржинский, 1952; Граменицкий и др., 2018]. Во многом он близок к метасоматозу. При магматическом замещении тоже образуется зональность, в которой на разном расстоянии от контакта стабильны различные фазовые ассоциации. По появлению или исчезновению одной или нескольких фаз проводятся границы зон области взаимодействия.

Ранее неоднократно высказывались идеи, что с формированием различных высокоплотных жидких фаз (расплавов, рассолов и пр.) может быть связан процесс переноса и отложения рудного вещества [Ферсман, 1960; Доломанова, 1966; Reyf, 2004; Маракушев, 1979; Маракушев и др., 1983; Рябчиков, Хамилтон, 1971; Когарко, Кригман, 1981; Граменицкий и др., 2005]. Возможно, именно высокоплотные

жидкости, а не флюид осуществляют эффективную концентрацию компонентов и обуславливают рудную специализацию скарнов [Граменицкий, Кононов, 2022].

В соответствии с данными таблицы содержание W и Mo в продуктах закалки фаз LCF и $L_{(3)}$ ниже порога обнаружения. Однако, факт интенсивного транспорта рудного вещества в изучаемой системе не вызывает сомнений. W и Mo как в условиях опыта 968, так и в условиях опыта 952 частично выносятся из силикатной части образца и в виде Mo-содержащего шеелита откладываются преимущественно в приконтактной области апокарбонатной части.

Состав расплавов, существующих при параметрах эксперимента, часто существенно изменяется в процессе закалки. Даже при быстром сбросе температуры и давления расплавы теряют часть растворенной в них воды и других летучих компонентов. Расплавы могут частично или полностью раскристаллизовываться, образуя стекло-кристаллический или кристаллический агрегат закалочных фаз. Восстановление состава расплава и равновесных с ним при параметрах опыта кристаллических фаз — нетривиальная задача, которая до сих пор не имеет однозначного решения. В связи с этим необходимо отметить, что содержание W и Mo было нами измерено только в продуктах закалки фаз LCF и $L_{(3)}$, истинная растворимость рудных минералов в этих расплавах при параметрах эксперимента остается неизвестной, и что часть нерудных минералов, составляющих основной объем продуктов эксперимента, тоже может иметь закалочное происхождение. Например, появление субидиоморфного кальцита и флюорита в четвертой зоне образца 968 может быть признаком их кристаллизации из расплава. В этом случае зона 4 образца 968 при параметрах опыта тоже частично или полностью состояла из карбонатно-фторидного расплава.

В природе в процессе магматической дифференциации молибден и вольфрам концентрируются

преимущественно в кислых породах, обогащенных щелочными металлами и кремнеземом [Рехарский, 1973]. Одной из важных форм их миграции в гидротермальных растворах являются оксогалоидные соединения [Буслаев, Давидович, 1965; Брызгалин, 1967], которые образуются при частичной замене кислорода на фтор или хлор в молибдатных или вольфраматных комплексах. Высокие содержания фтора в зонах концентрирования молибдошеелита в наших экспериментах подтверждают данные о существенной роли галогенидов в транспорте этих металлов.

Заключение. При 750 °C и 1 кбар на границе фторсодержащего алюмосиликатного расплава и кальцита происходит интенсивное взаимодействие, сопровождающееся переносом компонентов и образованием новых фаз.

Процесс взаимодействия сопровождается появлением в апокарбонатной области высокоплотных жидкостей, состав и стабильность которых зависят от режима летучих компонентов.

Полученные результаты позволяют оценить влияние состава флюида на состав и стабильность фаз, образующихся в диапазоне контактово-реакционного взаимодействия кальцита и фторсодержащего гранитного расплава.

Из алюмосиликатного расплава в апокарбонатную часть интенсивно переносятся рудные компоненты и образуют Mo-содержащий шеелит. В рамках проведенных экспериментов существенного влияния фугитивности воды и углекислоты в системе на миграцию рудных компонентов не установлено.

Финансирование. 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 государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

Брызгалин О.В. О влиянии состава раствора на форму переноса вольфрама в гидротермальных условиях // Минералогия и геохимия вольфрамитовых месторождений. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. С. 19–23.

Буслаев Ю.А., Давидович Р.Л. О некоторых оксофтор-молибдатах и оксофторвольфраматах калия // Журнал неорганической химии. 1965. Т. X, вып. 8. С. 961–968.

Бык С. Ш., Фомина В. И. Газовые гидраты // Успехи химии. 1968. Т. 37, № 6. С. 1097–1135.

Граменицкий Е.Н. Петрология метасоматических пород. М.: Инфра-М, 2012. 220 с.

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

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

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

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., Русинов В.Л., Маракушев А.А. и др. Метасоматизм и метасоматические породы. М.: Научный мир, 1998. 489 с.

Зарайский Г.П. Эксперимент в решении проблем метасоматизма. М.: ГЕОС, 2007. 136 с.

Зарайский Г.П., Жариков В.А., Стояновская Ф.М., Балашов В.Н. Экспериментальное исследование биметасоматического скарнообразования. М.: Наука, 1986. 232 с.

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

Коржинский Д.С. Гранитизация как магматическое замещение // Изв. АН СССР. Сер. геологическая. 1952. № 2. С. 56–59.

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.

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

Перцев Н.Н. Кислотно-основное взаимодействие силикатных магм с карбонатными породами // Доклады академии наук. 1998. Т. 362, № 1. С. 102–105.

Рехарский В.И. Геохимия молибдена в эндогенных процессах. М.: Наука, 1973. 268 с.

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.

Смирнов Б.М. Эксимерные молекулы // Успехи физических наук. 1983. Т. 139, вып. 1. С. 53–81.

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

Фролов В.В. Химия: Учебное пособие для вузов. М.: Высшая школа, 1979. 559 с.

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

Alferyeva Ya.O., Gramenitsky E.N., Novikova A.S. Experimental modeling of interaction between fluorine-containing granite melt and calcite marble // Petrology. 2024. Vol. 32. No. 2. P. 235–247.

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. Vol. 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. Vol. 210. № 1–4. P. 49–71.

Zaraisky G.P., Aksyuk A.M., Devyatova V.N., et al. Zr/Hf Ratio as an Indicator of Fractionation of Rare-Metal Granites by the Example of the Kukulbei Complex, Eastern Transbaikalia // Petrology. 2008. Vol. 16. No. 7. P. 710–736.

Статья поступила в редакцию 08.07.2024,
одобрена после рецензирования 30.10.2024,
принята к публикации 28.02.2025