

УДК 552

МИНЕРАЛЬНЫЕ ИНДИКАТОРЫ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ СОЛЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ ФЛЮИДОВ В ГЛУБОКОЙ ЛИТОСФЕРЕ

О.Г. Сафонов^{1, 2, 3, *}, В.Г. Бутвина¹, Е.В. Лиманов¹, С.А. Косова¹

¹ Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН
ул. Академика Осипьяна, 4, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

² Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет
Воробьевы Горы, Москва, 119899, Россия

³ Department of Geology, University of Johannesburg
PO Box 524, Auckland Park, 2006, Johannesburg, South Africa

*E-mail: oleg@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 04.03.2019 г.

Принята к публикации 19.04.2019 г.

Солевые компоненты в составе водных и водно-углекислых флюидов являются важнейшими агентами метасоматоза и парциального плавления вещества коры и мантии. Приведены примеры и обобщены данные по минеральным ассоциациям в породах различного состава гранулитовой и амфиболитовой фации метаморфизма в нижней-средней коре, перидотитах и эклогитах верхней мантии, которые позволяют распознавать реакции с участием солевой составляющей флюидов. Эти данные рассмотрены совместно с результатами модельных экспериментов, воспроизводящих некоторые из этих ассоциаций и уточняющих физико-химические условия их образования.

Ключевые слова: солевой компонент, водно-углекислый флюид, высокотемпературный метаморфизм, эксперимент

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-5903275525-556>

ВВЕДЕНИЕ

Относительно высокий окислительный потенциал в земной коре и верхах мантии – литосфере обусловлен преобладающими в ней компонентами флюидов H_2O и CO_2 . Высокая растворяющая способность воды определяет присутствие в этих флюидах разнообразных компонентов, среди которых наибольшее значение имеют хорошо растворимые соединения: хлориды, карбонаты, фториды, сульфаты, объединяемые в литературе общим термином – солевые компоненты. Роль солевых компонентов флюидов традиционно активно обсуждается при изучении процессов рудообразования, так как надкритические водные растворы солей и рассолы (растворы, сосуществующие с твердой солевой фазой) являются ведущими концентраторами рудных компонентов и обуславливают возникновение пост- и позднемагматических, гидротермаль-

ных, метасоматических месторождений (см. обзор в работе Lecumberri-Sanchez, Vodnar, 2018). Накопление солевых компонентов во флюидах является результатом дифференциации магм, возникших в ходе плавления в глубокой литосфере. Это означает, что солевые компоненты изначально присутствуют в зонах генерации магм в коре и мантии. Данный вывод ставит вопрос о роли солевых компонентов флюидов в преобразовании пород литосферы.

История этого вопроса началась в 1980-е годы, когда на основе геохимических данных, результатов исследований флюидных включений и оценок активности воды на основе минеральных равновесий были предложены модели, в которых важная роль в процессах высокотемпературного метаморфизма отводилась флюидам, содержащим солевые компоненты (Condie et al., 1982; Touret, 1985; Aranovich et al., 1987). Эти модели стали до-

полнением или альтернативой доминировавшей в то время концепции «углекислого гранулитового метаморфизма», т.е. метаморфизма при участии богатых CO_2 флюидов (напр., Newton et al., 1980; Santosh, Omori, 2008). В начале 1990-х годов, следуя теоретическим выводам Д.С. Коржинского (1961), Л.Л. Перчук с соавторами (Perchuk, Gerya, 1993; Перчук и др., 1994) показали, что некоторые процессы в ходе высокотемпературного метаморфизма контролируются активностями К и Na во флюидах и предложили минералогические критерии для идентификации таких процессов. Авторы не связывали напрямую активности К и Na с присутствием во флюидах щелочносолевых составляющих. Эта концепция была развита позже Р.С. Ньютоном (Newton, 1995), который охарактеризовал работы Л.Л. Перчука с соавторами как новое направление в экспериментальной и теоретической петрологии метаморфизма высоких ступеней. В последующих работах (Newton et al., 1995, 2014; Hansen et al., 1995, 2002; Franz, Harlov, 1998; Harlov et al., 1998, 2014; Сафонов, 1998; Nijland et al., 1998; Perchuk et al., 2000; Harlov, Förster, 2002; Ravindra-Kumar, 2004; Montanini, Harlov, 2006; Кориковский, Аранович, 2010; Touret, Huizenga, 2011, 2012; Safonov et al., 2012; Rajesh et al., 2013; Touret, Nijland, 2013; Safonov, Aranovich, 2014; Aranovich, Safonov, 2018) на основе этой концепции доказывался факт присутствия флюидов, содержащих растворенные соли, в процессах метаморфизма в средней и нижней коре (напр., Newton, Manning, 2010; Aranovich et al., 2013, 2014). Находки включений водно-солевых растворов и рассолов в минералах (Touret, Huizenga, 2011; Touret, Nijland, 2013), межгранулярных кристаллических хлоридов (напр., Markl, Bucher, 1998), обогащенных галогенами амфиболов, биотитов, апатитов, скаполитов (см. обзор и ссылки в Aranovich, Safonov, 2018) в полной мере подтвердили эту концепцию.

Ряд исследователей полагают, что солевая составляющая флюидов при метаморфизме в нижней-средней коре формируется из компонентов, присутствовавших в осадочных и магматических породах до метаморфизма (Valley et al., 1990; Yardley, Graham, 2002). Метаморфизм приводит к формированию флюидов с широкими вариациями солености, чему способствуют такие процессы как экстракция воды в ходе реакций гидратации (Trommsdorff et al., 1985; Markl et al.,

1998; Kullerud, 2000) или несмесимость во флюидах $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ -соль (Trommsdorff, Skippen, 1986; Manning, Aranovich, 2014). «Дометаморфический» источник солевых флюидов принимается для пород высокobarического метаморфизма, связанного с зонами субдукции (см. обзор и ссылки в Barnes et al., 2018), что подтверждается данными по $\delta^{37}\text{Cl}$ и широкой распространенностью включений высокосолевых флюидов в минералах эклогитов (Phillipot, Silverstone, 1991; Scambelluri et al., 1997). Однако вопрос об источнике солевой составляющей флюидов в породах регионального высокотемпературного метаморфизма в нижней-средней коре остается открытым. Например, данные по $\delta^{37}\text{Cl}$ в минералах гранулитов показали (Markl et al., 1997), что около 70% Cl, участвующего в формировании водно-солевых флюидов в нижней коре, приходится на ремобилизованный «коровый» хлор, а остальная его часть имеет глубинное происхождение. Поэтому альтернативной точкой зрения является вывод, что водно-углекисло-солевые флюиды проникают в кору из верхней мантии, как продукты дегазации магм в основании коры (Touret, 2009; Newton, Manning, 2010; Touret, Huizenga, 1999, 2011, 2012).

Доказательством тому, что водно-(углекисло)-солевые флюиды активны в процессах преобразования мантии на глубинах 30–80 км, являются находки галогенсодержащих апатитов, амфиболов и слюд, а также водно-солевых включений в минералах нодулей шпинелевых перидотитов в базальтах различных геотектонических обстановок и тектонически выведенных на поверхность перидотитовых массивов (см. обзоры в работе Frezzotti, Touret, 2014; Frezzotti, Ferrando, 2018). Эти флюиды, по-видимому, являются продуктами реакций более глубинных карбонатитовых и карбонатно-солевых жидкостей с силикатами в мантии по мере подъема к поверхности (Сафонов, 2011). Реликты таких жидкостей известны в алмазах (high-density fluids, HDF; Weiss et al., 2015), в минералах кимберлитов (напр., Kamenetsky et al., 2009) и ксенолитов в них (Golovin et al., 2018; Zedgenizov et al., 2018). Преобладающим источником солевых компонентов в мантийных флюидах считается материал субдуцированной океанической коры — осадки, гидротермально измененные вулканиты, серпентиниты (см. обзор Barnes et al., 2018). Однако, благодаря экспери-

ментальным данным по вхождению H_2O и га-логенов в высокобарные полиморфы Mg_2SiO_4 (Roberge et al., 2015, 2017), стали активнее обсуждаются глубинные источники солевых компонентов в мантии, вероятно, связанные с ее примитивным составом.

Термодинамическое описание равновесий с участием флюидов, содержащих солевые компоненты, в разнообразных модельных системах демонстрируют, что при P - T параметрах литосферы такие флюиды обладают свойствами, отличными от таковых водных и водно-углекислых флюидов.

(1) Эти флюиды становятся еще более неидеальными растворами при давлениях < 400 МПа и температурах $< 600^\circ C$, благодаря росту констант диссоциации солей с увеличением плотности воды (Aranovich, Newton, 1996, 1997; Tropper, Manning, 2004; Mantegazzi et al., 2013). С повышением давления активность воды в таких флюидах быстро снижается (Aranovich, Newton, 1996, 1997; Mantegazzi et al., 2013) в зависимости от концентрации и типа солевого компонента (Aranovich, Newton, 1997; Иванов и др., 2018). Петрологическое значение этого эффекта состоит в сокращении области стабильности водосодержащих минералов (Aranovich, Newton, 1998; Tropper, Manning, 2004; Mantegazzi et al., 2013) и препятствии активному плавлению, причем в значительно большей мере, чем водно-углекислые флюиды (Aranovich, Newton, 1997; Shmulovich, Graham, 1996; Chu et al., 2011; Aranovich et al., 2013, 2014; Manning, Aranovich, 2014; Makhluf et al., 2016, 2017).

(2) Водно-солевые флюиды являются хорошими растворителями многих породообразующих силикатов (Newton, Manning, 2006, 2007; Manning, 2013 и ссылки в этой работе), активно обмениваются щелочными компонентами (K, Na, Rb, Cs) с полевыми шпатами и слюдами (Harlov, Melzer, 2002; Harlov, 2011). Растворимость большинства акцессорных минералов в водно-солевых флюидах увеличивается с ростом солёности этих флюидов (апатит: Antignano, Manning, 2008; Mair et al., 2017a; монацит и ксенотим: Tropper et al., 2011, 2013; Mair et al., 2017b; рутил: Tanis et al., 2016). Тем самым водно-солевые флюиды способствуют более эффективной транспортировке U, Th, REE, Rb, Cs и других индикаторных элементов, чем водно-углекислые флюиды и силикатные расплавы (Hansen et al., 2002; Aranovich et al., 2014).

(3) Водно-хлоридные флюиды, которые обычно составляют основу солевой составляющей флюидов в литосфере, хорошо растворяют в себе карбонаты (Newton, Manning, 2002), сульфаты (Newton, Manning, 2004), фториды (Tropper, Manning, 2007), усиливая не только транспорт Ca, Mg, S, F и других компонентов, но и в ряде случаев обуславливая вариации редокс-условий (напр., $CaSO_4$; Harlov, Hansen, 2005). Хорошая взаимная растворимость различных солевых компонентов в водных флюидах и увеличение пределов насыщения этих флюидов солями, наряду со стабильностью карбонатных расплавов при высоких давлениях (напр., Hammouda, Keshav, 2015), создает условия для появления в верхней мантии карбонатно-солевых жидкостей, подобных тем, что присутствуют в виде включений в минералах глубинных ксенолитов и алмазах (Weiss et al., 2015; Golovin et al., 2018; Zedgenizov et al., 2018).

(4) В условиях литосферы водно-солевые флюиды в широком интервале составов несмешиваются с CO_2 (Johnson, 1991; Gilbert et al., 1998; Shmulovich, Graham, 2004; Heinrich, 2007; Аранович и др., 2010). Это обуславливает сосуществование двух флюидов с низкой активностью воды и контрастной мобильностью в кристаллическом субстрате (Watson, Brenan, 1987; Gilbert et al., 1998), а также определяет вариации их солёности (Trommsdorff, Skippen, 1986; Manning, Aranovich, 2014).

(5) Водно-солевые флюиды ограниченно растворимы в алюмосиликатных расплавах различного состава (см. обзоры в работах Webster et al., 2018; Dolejš, Zajacz, 2018; Чевычелов, 2019). Предпочтительное перераспределение солевых компонентов из расплавов в сосуществующий флюид также определяет вариации его солёности (Shmulovich, Graham, 1996; Manning, Aranovich, 2014).

Все эти свойства характеризуют водно-(углекисло)-солевые флюиды как важнейшие агенты геохимической дифференциации вещества в литосфере, метасоматоза и частичного плавления вещества коры и мантии. Поэтому идентификация продуктов воздействия таких флюидов в природных ассоциациях является весьма актуальной задачей. В настоящей статье обобщены данные по минеральным ассоциациям в метаморфических породах нижней-средней коры, перидотитах и эклогитах верхней мантии, которые позволяют выявить реакции с участием со-

левой составляющей флюидов. Эти данные рассмотрены совместно с результатами модельных экспериментов, воспроизводящих некоторые из этих ассоциаций и уточняющих физико-химические условия их образования. Значительный объем петрологических и экспериментальных данных был получен в разные годы сотрудниками Института экспериментальной минералогии (ИЭМ РАН), носящего имя академика Д.С. Коржинского, чьи идеи по праву можно назвать основой для данного направления в петрологии.

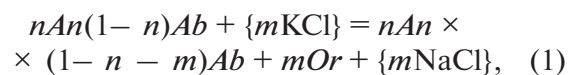
Минеральные индикаторы взаимодействия метаморфических пород коры с водно-(углекисло)-солевыми флюидами

Во Введении указывалось, что индикаторами присутствия солевой составляющей во флюидах, сопутствующих амфиболитовому и гранулитовому метаморфизму, являются включения водно-солевых растворов и рассолов в минералах (Touret, Huizenga, 2011; Touret, Nijland, 2013), межгранулярных кристаллических солей (напр., Markl, Bucher, 1998), а также обогащенных галогенами (прежде всего, хлором) амфиболов, биотитов, апатитов, скаполитов (см. обзор и ссылки в Aranovich, Safonov, 2018). Однако водно-солевые включения в минералах часто подвержены значительной декрипитации при регрессивном метаморфизме и могут не сохраняться, а находки кристаллических солей — явление уникальное. Образование богатых галогенами минералов (прежде всего, хлором) часто требует определенных ограничений на их состав, а значит и пород (Aranovich, Safonov, 2018). Для выявления процессов, контролируемых активностями солевых компонентов флюидов, часто необходимы дополнительные текстурные и композиционные критерии. Эти критерии основаны на том факте, что солевая составляющая флюидов — это смесь соединений анионов Cl^- , F^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} с различными катионами, среди которых преобладают K^+ , Na^+ и Ca^{2+} . Реакции с участием солевых компонентов флюидов регулируются не только активностью хлора, фтора, серы, углекислоты, воды, но также активностью указанных катионов.

Реакции с полевыми шпатами

Д.С. Коржинский (1946) предположил, что вариации химических потенциалов K и Na во флюидах или расплавах сказываются, прежде

всего, на составах сосуществующих полевых шпатов: чем выше химический потенциал калия в среде минералообразования, тем с более основным плагиоклазом сосуществует калиевый полевой шпат. Для хлоридных компонентов флюида (далее все реакции будут записаны для хлоридных компонентов как наиболее распространенных солевых составляющих флюидов) этот критерий может быть представлен в виде реакции (здесь и далее символы минералов приведены согласно работе (Whitney, Evans, 2010)):



где состав щелочного полевого шпата регулируется обменом:

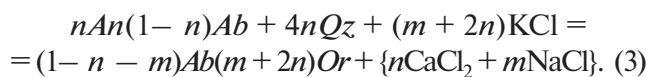


Экспериментальные данные для равновесия (2) в широком интервале температур, давлений, концентраций солей (Orville, 1963; Lagache, Weisbrod, 1977; Aranovich et al., 2013) показали распределение калия в полевой шпат. Так, относительно богатые Na солевые растворы способны сосуществовать с полевыми шпатами с высоким содержанием ортоклаза. Сдвиг в отношении $\text{K}/(\text{K} + \text{Na})$ между значениями $\sim 0.2-0.3$ во флюиде приводит к резкому изменению состава полевого шпата от 20 до 80 мол.% ортоклазовой составляющей (Orville, 1963; Aranovich et al., 2013). Этот эффект заметно усиливается, если в водно-солевом флюиде присутствуют карбонатные и сульфатные компоненты (Iiyama, 1965; Rubie, Gunter, 1983). Ограниченная растворимость ортоклаза в плагиоклазе неминуемо ведет к новообразованию калиевого полевого шпата за счет плагиоклаза.

Реакционные структуры замещения плагиоклаза калиевым полевым шпатом в гранитоидах обычно интерпретируются как продукты реакций плагиоклаза с солесодержащими позднемагматическими флюидами (см. Putnis, Austreheim, 2013). Л.Л. Перчук с соавторами (Perchuk, Gerya, 1993; Перчук и др., 1994) выявили текстурные свидетельства этих реакций для метаморфических пород в виде кайм калиевого полевого шпата вдоль границ зерен плагиоклаза с кварцем и Fe-Mg минералами. Вслед за этим подобные структуры (рис. 1а, 1б) были описаны в разнообразных гнейсах тоналит-трондьемит-гранодиоритового (ТТГ) состава амфиболитовой и гранулитовой фаций мета-

морфизма (Hansen et al., 1995; Franz, Harlov, 1998; Harlov et al., 1998, 2014; Сафонов, 1998; Nijland et al., 1998; Perchuk et al., 2000; Harlov, Förster, 2002; Ravindra-Kumar, 2004; Montanini, Harlov, 2006; Кориковский, Аранович, 2010; Touret, Huizenga, 2011; Safonov et al., 2012; Rajesh et al., 2013; Touret, Nijland, 2013; Safonov, Aranovich, 2014; Aranovich, Safonov, 2018).

Образование реакционных кайм калиевого полевого шпата сопровождается модификациями состава сосуществующего плагиоклаза. Многие авторы отмечают увеличение содержания анортитовой составляющей плагиоклаза в соответствии с реакцией (1) (Perchuk, Gerya, 1993; Перчук и др., 1994; Hansen et al., 1995; Harlov, Förster, 2002; Touret, Huizenga, 2011; Rajesh et al., 2013). Обычно оно не превосходит 5–7 мол.%. Зональность плагиоклаза также может отсутствовать, отражая механизм образования кайм в соответствии с реакцией:



По сути реакция (3) схематически представляет механизм растворения–осаждения (Putnis, Austrheim, 2013). Этот механизм подтверждается также тем, что каймы калиевого полевого шпата в контакте с плагиоклазом часто сопровождаются мirmekитовыми оторочками, реже альбитом, возникающими в ходе реакции, обратной (3) (Perchuk et al., 2000; Touret, Huizenga, 2011; Touret, Nijland, 2013; Rajesh et al., 2013). Такие взаимоотношения указывают на буферирование активностей К, Na и Ca во флюидах реакциями (1)–(3). Этот эффект усилен в ассоциациях, где изначально присутствуют плагиоклаз и калиевый полевой шпат. В породах же, где плагиоклаз доминирует, этот эффект ослаблен, поэтому в породах ТТГ-состава реакционные каймы калиевого полевого шпата наиболее четко проявлены (рис. 1а, 1б).

В случае обширного взаимодействия пород ТТГ-состава с водно-(углекисло)-солевыми флюидами, в результате реакций (1)–(3) они нацело замещаются ассоциациями, где доминирует щелочной полевой шпат. Зоны калишпатизации, приуроченные к региональным зонам сдвиговых деформаций, хорошо известны в гранулитовых и амфиболитовых комплексах (Hammerli, Rubenach, 2018 и ссылки в этой работе). Примером могут служить калишпатизированные гнейсы Южной Краевой Зоны

комплекса Лимпопо, ЮАР (рис. 2; Tsunogae, van Reenen, 2014). На основе исследований вариаций валового состава и флюидных включений исходных и метасоматизированных пород был сделан вывод об участии в процессах калишпатизации водно-солевых флюидов с низкой активностью воды. В этих породах резко преобладает мезопертитовый щелочной полевой шпат, а по отношению к плагиоклазу исходных пород плагиоклаз калишпатизированных пород может быть как более богат анортитовой составляющей, отражая реакцию (1), так и более богат альбитовой составляющей, указывая на меньшее отношение К/Na

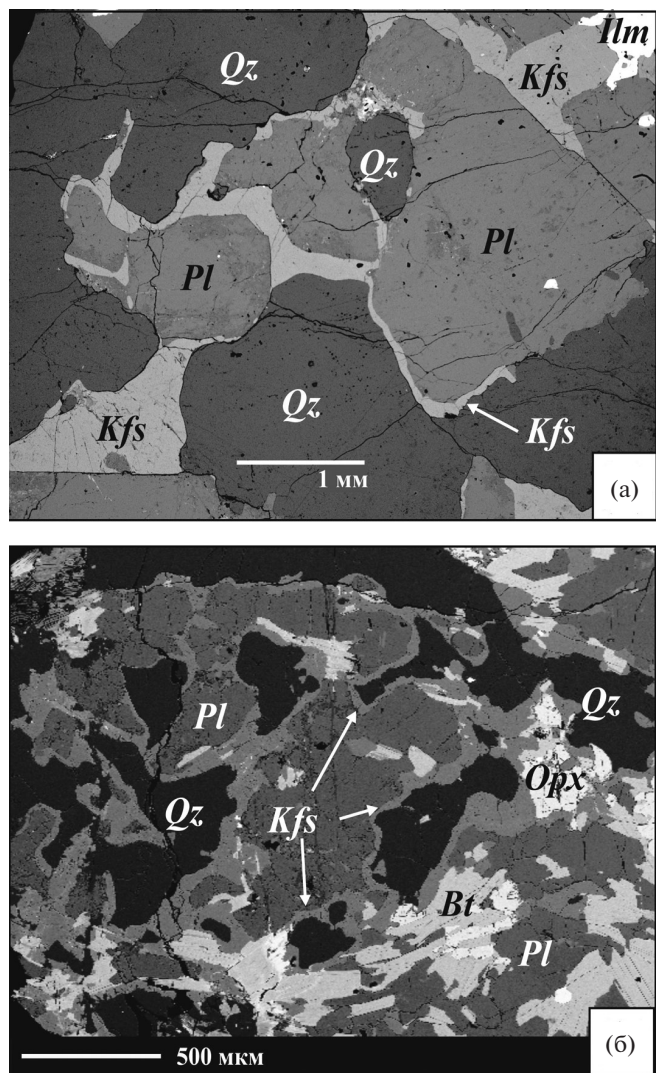


Рис. 1. Реакционные каймы калиевого полевого шпата в породах ТТГ-состава: (а) – в чарнокитизированных биотит-амфиболовых гнейсах Сэнд Ривер, Центральная Зона комплекса Лимпопо, ЮАР (Safonov et al., 2012; Rajesh et al., 2013), (б) – в биотит-ортопироксеновых гнейсах п-ова Сьюард, Аляска, США (Harlov, Förster, 2002); фотография любезно предоставлена Д.Е. Харловым (GFZ, Potsdam).

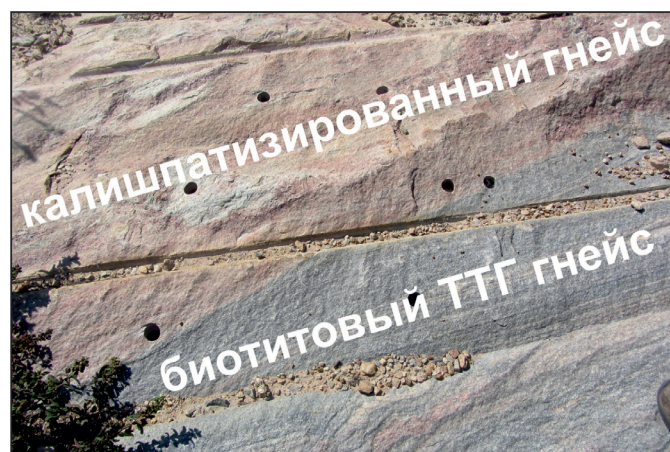


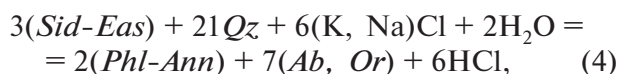
Рис. 2. Зона калишпатизации в биотитовых ТТГ-гнейсах (гнейсы Бавиансклуф) в районе Клипбанк, Южная Краевая Зона комплекса Лимпопо, ЮАР.

во флюиде. В региональных метаморфических комплексах известны также зоны альбитизации, связанные с воздействием водно-солевых флюидов. Они характерны для более низких ступеней метаморфизма (Hammerli, Rubenach, 2018 и ссылки в этой работе).

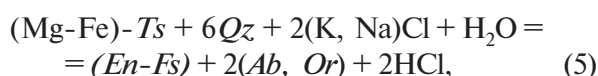
Реакции, обуславливающие зональность в Fe-Mg минералах

Реакции (1)–(3) в гнейсах ТТГ-состава сопровождаются реакциями с участием Fe-Mg минералов, обуславливая возникновение в них характерной зональности. Л.Л. Перчук и др. (Perchuk, Gerya, 1992, 1993; Перчук и др., 1994) обратили внимание на то, что развитие реакционных кайм калиевого полевого шпата в контактах биотита, ортопироксена и роговой обманки с плагиоклазом сопровождается снижением содержания Al в этих Fe-Mg минералах. Авторы объяснили эти взаимоотношения экстракцией Al из минералов в калиевый полевой шпат. Реакции, отражающие этот процесс с участием водно-хлоридного флюида, могут быть представлены:

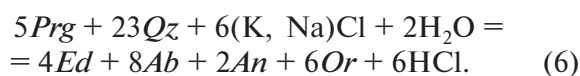
для биотита:



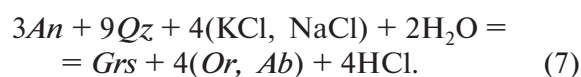
для ортопироксена:



для амфибола:



Эти реакции предлагают еще один критерий для идентификации взаимодействия пород с флюидами, содержащими щелочно-солевою составляющую: чем менее глиноземистый Fe-Mg минерал сосуществует с новообразованным щелочным полевым шпатом, тем большая активность (концентрация) щелочно-солевой составляющей в сосуществующем флюиде. Извлечение Ca из плагиоклаза может привести к обогащению граната гроссуляровой составляющей совместно с образованием калиевого полевого шпата (Сафонов, 1998; Safonov, Aranovich, 2014):



Зональность гранатов по содержанию гроссуляровой составляющей, сопутствующая образованию реакционных кайм щелочного полевого шпата, описана в гранулитах Южной Индии (Hansen et al., 1995), Шарыжалгайского комплекса (Перчук, 1993), комплекса Адирондак (Сафонов, 1998). Э. Хансен и др. (Hansen et al., 1995) отмечают, что зональность граната в контактах с каймами щелочного полевого шпата сопровождается также снижением глиноземистости ортопироксена и увеличением содержания анортитовой составляющей в плагиоклазе, отражая совместные реакции (1), (5) и (7) при воздействии на породу водно-(углекисло)-солевого флюида.

Однако критерий снижения глиноземистости Mg-Fe минералов как индикатора воздействия щелочно-солевой составляющей флюида (реакция 6) не всегда применим в отношении роговых обманок. Дело в том,

что в амфиболах соблюдается изоморфизм $Ca + Mg = Na(K) + Al$, который способствует увеличению содержания Al в минерале. На рис. 3а продемонстрирован участок шлифа амфиболита из Южной Краевой Зоны гранулитового комплекса Лимпопо, ЮАР, где видно образование новой генерации роговой обманки (Hbl_2) и калиевого полевого шпата по первичному амфиболу (Hbl_1) и плагиоклазу. В отличие от Hbl_1 , которая обогащена тремолитовой составляющей, состав Hbl_2 близок к паргаситу (рис. 3б). Соотношение $K/(K + Na) = 0.29-0.35$ в Hbl_2 заметно выше, чем в Hbl_1 (0.15–0.16) (рис. 3в). В отличие от Hbl_1 , не содержащей Cl, в Hbl_2 присутствует до 3.4 мас.% Cl (рис. 3в). Очевидно, что образование Cl-содержащего амфибола в амфиболите связано с воздействием на породы водно-хлоридного флюида. Повышенное отношение $K/(K+Na)$ в амфиболе Hbl_2 указывает на преобладание KCl в этом флюиде (Zimmermann et al., 1997), что дает основание предложить реакцию:



(где K-Prg – модельный калиевый паргаситовый минерал $KCa_2Mg_4Al_3Si_6O_{22}(OH)_2$ в твердом растворе роговой обманки) для объяснения образования Hbl_2 . Согласно (8), содержание Al в роговой обманке зависит от отношения $KCl/NaCl$. Эта реакция сопряжена с OH-Cl обменом между роговой обманкой и флюидом. По экспериментальным данным, содержание Cl в амфиболе определяется концентрацией соли (Chan et al., 2016; Campanago, Jenkins, 2017; Mueller et al., 2017), а роговые обманки с концентрациями Cl более 0.4 мас.% образуются в равновесии с рассолами (Chan et al., 2016). Реакция (8) сопровождается реакциями (1) и (3), ведущими к образованию калиевого полевого шпата.

Реакции образования пироксенов и граната

Наряду с изменением состава уже существовавших Fe-Mg минералов, взаимодействие пород с водно-(углекисло)-солевыми флюидами в ряде случаев приводит к образованию новых минеральных ассоциаций в породах ТТГ-состава. Среди них, прежде всего, надо упомянуть чарнокитовую ассоциацию $Orp + Kfs + Pl + Qz \pm Bt$. Л.Л. Перчук с соавторами (Perchuk, Geyu, 1993; Перчук и др., 1994; Perchuk et al., 2000) показали, что одним

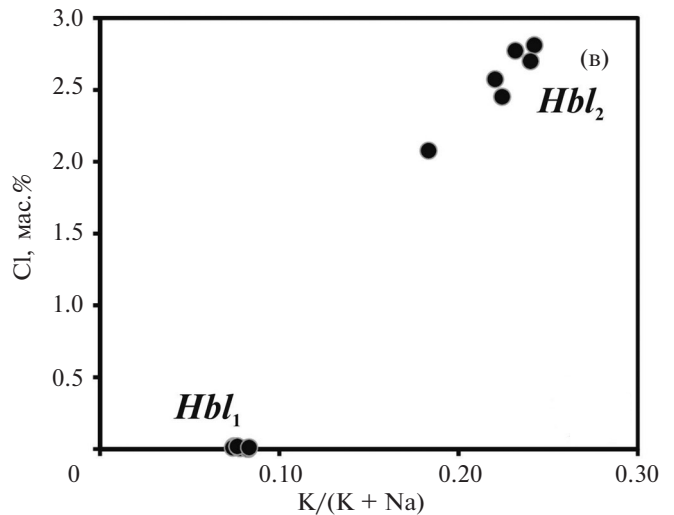
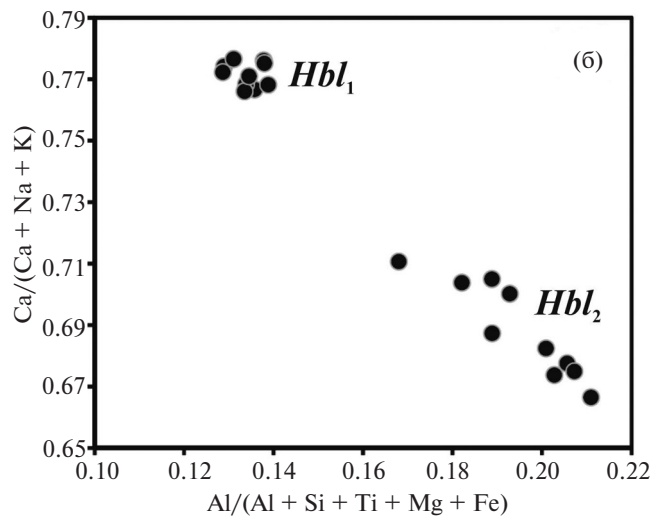
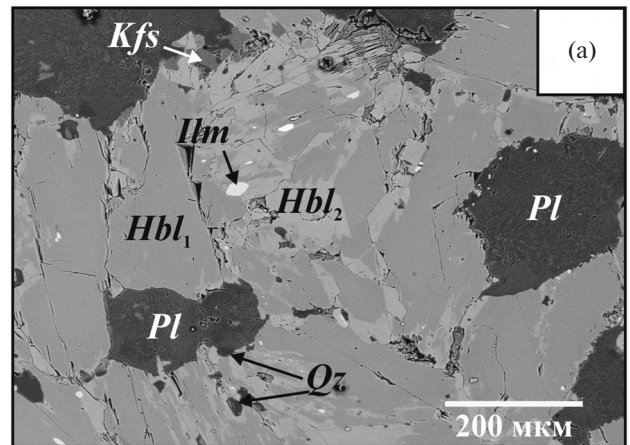


Рис. 3. Две генерации амфибола в амфиболите из Южной Краевой Зоны комплекса Лимпопо, ЮАР. (а) – каймы Cl-содержащего калиевого амфибола (Hbl_2) по изначальной роговой обманке (Hbl_1). (б), (в) – композиционные различия двух генераций амфибола: Hbl_2 близок к паргаситу, содержит хлор и отличается большим отношением $K/(K + Na)$.

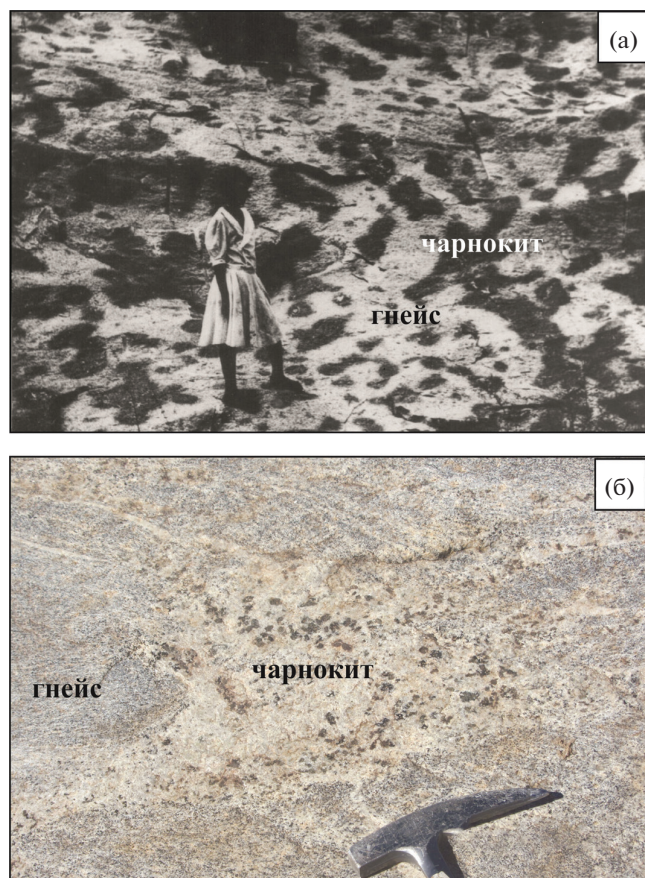


Рис. 4. Локальная чарнокитизация биотит-амфиболовых ТТГ-гнейсов.

(а) – Курунегала, Шри Ланка (Perchuk et al., 2000) (фото Л.Л. Перчука). (б) – Каузвэй, Центральная Зона комплекса Лимпопо, ЮАР (Safonov et al., 2012; Rajesh et al., 2013).

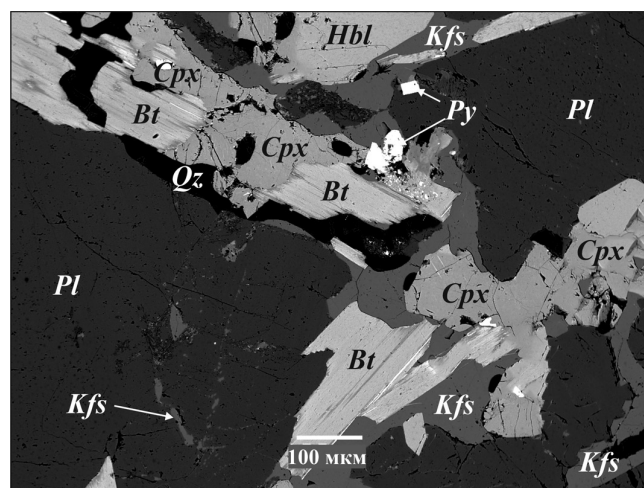
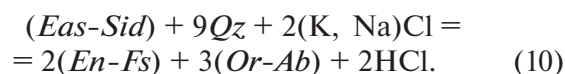


Рис. 5. Ассоциация клинопироксен + калиевый полевой шпат, локально образовавшаяся в результате реакции (11), в тоналитовых в гнейсах Сэнд Ривер на периферии черно-эндербитовых жил (см. рис. 4б) (Safonov et al., 2012; Rajesh et al., 2013); каймы сопровождаются новообразованиями пирита, указывая на присутствие в водно-солевом флюиде, вероятно, сульфатной составляющей.

из ведущих факторов образования данной ассоциации по биотитовым и биотит-амфиболовым гнейсам является активность калия. Этот вывод основывался на парагенетическом анализе для системы $(Mg, Fe)O-Al_2O_3-SiO_2$ в координатах химических потенциалов H_2O и K_2O (Коржинский, 1961), согласно которому чарнокитовая ассоциация появляется при наиболее высоком химическом потенциале K_2O и относительно низком химическом потенциале H_2O . Зависимость главной реакции чарнокитизации:



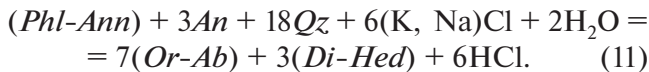
от активности калия обуславливает тот факт, что биотит в породах содержит истонит-сидерофиллитовую составляющую, но ортопироксен обеднен Al. Эта зависимость от активности щелочного компонента флюида отражена в реакции (4), а образование чарнокитового парагенезиса с участием водно-солевого флюида наиболее полно может быть представлена как:



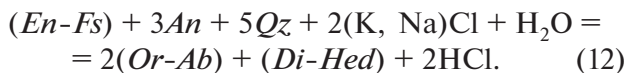
Вывод об участии водно-(углекисло)-солевых флюидов в образовании чарнокитовых ассоциаций был сделан на основе исследований реакционных структур и флюидных включений в продуктах локальной чарнокитизации гнейсов ТТГ-состава в комплексах Шри Ланки (рис. 4а; Perchuk et al., 2000), Южной Индии (Ravindra-Kumar, 2004), Южной Африки (рис. 4б; Safonov et al., 2012; Rajesh et al., 2013). Авторы отмечают, что минералы чарнокитизированных пород содержат включения водно-солевых флюидов наряду с включениями CO_2 , что указывает на участие в процессе обоих флюидов с пониженной активностью воды. Однако в некоторых случаях эта активность в сочетании с валовым составом и температурой была достаточна для появления расплава в равновесии с ассоциацией $Opx + Kfs + Pl + Qz$ (Perchuk et al., 2000; Rajesh et al., 2013).

Минералогические исследования зон локальной чарнокитизации тоналитовых гнейсов позволили выявить иные реакционные взаимоотношения минералов, отражающие воздействие на породы водно-(углекисло)-солевых флюидов. Ассоциации $Spx + Kfs$ и $Spx + Opx + Kfs$ были задокументированы в гнейсах тоналитового состава вблизи секу-

щих чарнокитовых и черно-эндербитовых жил, свидетельствуя об участии флюидов, проникших в гнейсы в процессе кристаллизации гранитоидных расплавов (Harlov et al., 2006a; Harlov, 2012; Safonov et al., 2012; Rajesh et al., 2013). Пример такой ассоциации, локально развивающейся по биотиту в гнейсах Сэнд Ривер на периферии черно-эндербитовых жил (рис. 4б), приведен на рис. 5 (Safonov et al., 2012). Эти взаимоотношения отражают реакцию с водно-солевым флюидом:



Сафонов с соавторами (Safonov et al., 2012) предположили, что этот флюид представлял собой порцию, проникшую в гнейсы при кристаллизации черно-эндербитовых жил в ходе остывания от температур порядка 750°C (температура образования черно-эндербитовых жил) до 670 ± 40°C. Равновесие, контролирующее взаимоотношения пироксенов и калиевого полевого шпата в присутствии водно-солевого флюида, может быть представлено как:



Оно демонстрирует, что по отношению к ассоциациям, содержащим только ортопироксен, ассоциации с участием клинопироксена отвечают большим активностям солевых компонентов флюида. Д.Е. Харлов и др. (Harlov et al., 2006a) выявили закономерное распределение ортопироксена и клинопироксена в зоне дегидратации вокруг эндербитовой жилы в карьере Сендрум (Швеция). На основании результатов изучения флюидных включений и расчетов отношения f_{H_2O}/f_{HCl} , представленных авторами, можно уверенно утверждать, что *Cpx*-содержащие ассоциации отвечают воздействию флюидов с более высокой соленостью, чем ассоциации с ортопироксеном.

Примером закономерного распределения ортопироксена и клинопироксена в породах в региональном масштабе может служить 95-километровая переходная зона от биотит-амфиболовых к чарнокитовым гнейсам в районе Шеварой-Хиллс, Южная Индия (Hansen, Harlov, 2007), где обогащенные клинопироксеном породы занимают среднюю 30-километровую зону. На воздействие на породы водно-солевых флюидов в этой зоне указывают повышенное (относительно амфиболитовой и гранулитовой зон) содержание Cl в биоти-

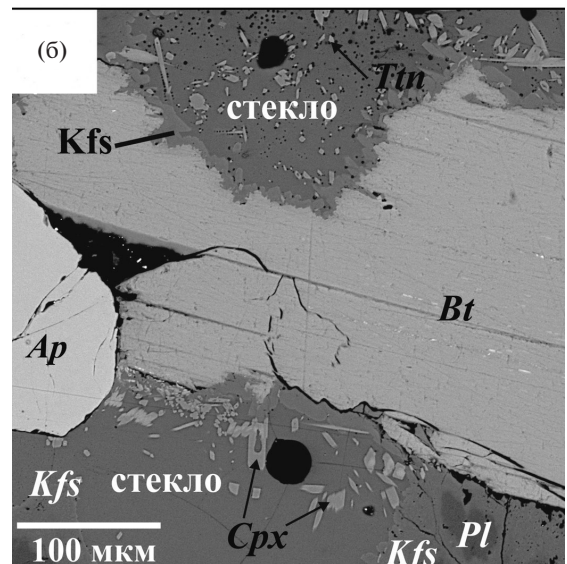
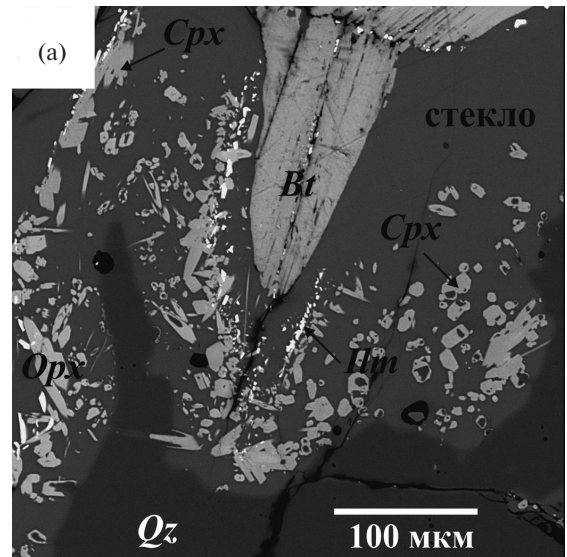


Рис. 6. Реакции биотита с кварцем и плагиоклазом в продуктах опытов по взаимодействию биотит-амфиболового тоналитового гнейса с флюидом H₂O-CO₂-KCl при 800°C, 550 МПа, H₂O/(CO₂ + H₂O) = 0.5 (Safonov et al., 2014).

(а) – ассоциация *Orp* + *Cpx* + *Ilm*, сосуществующая с расплавом, при $X_{KCl} = KCl/(KCl + H_2O + CO_2) = 0.005$ во флюиде; (б) – ассоциация *Cpx* + *Kfs* + *Ttn* + расплав при $X_{KCl} = 0.039$ во флюиде, отражающая реакцию (11).

те, апатите и амфиболе, развитие калишпатовых реакционных структур, взаимоотношения аксессуарных минералов и валовое обеднение пород Rb, Cs, U, Th (Hansen, Harlov, 2007). Авторы (Hansen, Harlov, 2007) предлагают модель миграции рассолов из нижней коры. В этом случае клинопироксеновая зона представляет собой фронт этой миграции, в котором флюиды отличались большей соленостью на фоне понижения температуры.

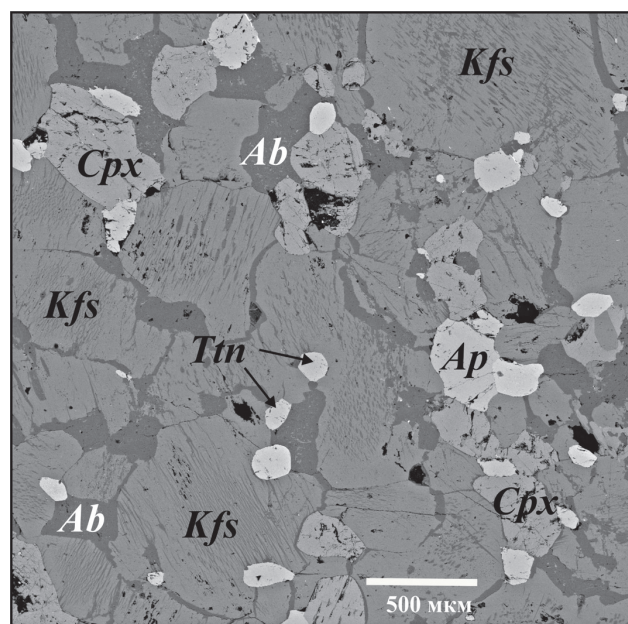


Рис. 7. Ассоциация *Cpx + Kfs + Ttn + Ap* в сиенитах массива Мадиапала (Центральная Зона комплекса Лимпопо, ЮАР), возникшая в результате взаимодействия архейских ТТГ-гнейсов с водно-углекислыми флюидами, обогащенными солевыми компонентами.

Вывод о смене ортопироксеновых ассоциаций клинопироксеновыми по мере увеличения солёности флюида подтвержден в экспериментах по взаимодействию биотит-амфиболового тоналитового гнейса с флюидами H_2O-CO_2 , H_2O-CO_2-KCl , H_2O-CO_2-NaCl и $H_2O-CO_2-(K, Na)Cl$ при 750 и 800°C, 550 МПа (рис. 6а, 6б; Safonov et al., 2014). Ортопироксен (совместно с амфиболом или клинопироксеном) образуется при 800°C в ходе распада биотита в присутствии флюида с низкой концентрацией KCl (рис. 6а), но исчезает с увеличением содержания KCl , давая место клинопироксену (рис. 6б). При 750°C добавление KCl во флюид привело к образованию ассоциации *Cpx + Kfs* (+ильменит/титанит). Аналогичный эффект оказывает $NaCl$: клинопироксен (+альбит) сменяет ортопироксен и амфибол с увеличением концентрации этого компонента во флюиде. Клинопироксен стабилизируется также с увеличением доли CO_2 во флюиде, а в присутствии флюидов $H_2O-K_2CO_3$ (Na_2CO_3) резко доминирует.

Итак, вариации общей солёности флюида и отношения H_2O/CO_2 в нем позволяют генетически связать ортопироксенсодержащие (чарнокитовые) и клинопироксенсодержащие (монцонитовые, сиенитовые) ассоциации, возникающие при преобразовании ТТГ-гнейсов. Согласно экспериментам, эти преобразования

происходят в интервале концентрации солей от долей процентов до 4–5 мол.%, вполне реальных для природных флюидов (Safonov et al., 2014). Чарнокитовые ассоциации, развивающиеся по ТТГ-гнейсам, широко распространены в докембрийских комплексах (см. ссылки выше; рис. 4а, 4б). Данные же по сиенитовым ассоциациям, связанным с ТТГ-гнейсами, довольно скудны. Примером могут служить сиениты массива Соустов на Кольском полуострове (Bea et al., 2001). Повышенные содержания Cl в сиенитах побудили авторов (Bea et al., 2001) связать образование массива со взаимодействием архейских ТТГ-гнейсов с водно-углекислыми флюидами, обогащенными хлоридами. На рис. 7 показана ассоциация *Cpx + Kfs + Ttn + F-Ap + Mt* в сиенитах Мадиапала – небольшого массива среди ТТГ-гнейсов в Центральной Зоне комплекса Лимпопо, ЮАР. Обогащение пород галогенами также свидетельствует об участии солевой компоненты флюида в формировании этих пород.

Взаимодействие плагиоклаза с солевой составляющей флюида, согласно реакции (7), может привести к новообразованию кальциевого граната. О.Г. Сафонов с соавторами (Safonov et al., 2014) обнаружили новообразованный гроссуляровый гранат при калишпатизации плагиоклаза в экспериментах по взаимодействию тоналитового гнейса с флюидами H_2O-CO_2-KCl при 800°C и 550 МПа. В экспериментах по моделированию коронарных структур в габброидах Т.Л. Ларикова и Г.П. Зарайский (Larikova, Zarsky, 2009) показали, что добавление $NaCl$ в водный флюид способствует росту богатого гроссуляром граната по плагиоклазу при 670 и 700°C и 500 МПа. Подобные структуры роста кальциевого граната совместно с щелочным полевым шпатом по плагиоклазу известны в природных ассоциациях. Пример таких взаимоотношений из метаанортозитов комплекса Адирондак, США (Сафонов, 1998) показан на рис. 8. Гранат с содержанием гроссуляровой составляющей до 30 мол.% образуется по контактам апатита и плагиоклаза и сопровождается реакционными каймами калиевого полевого шпата. Присутствие пироп-альмандиновой составляющей в гранате, а также тонкой сыпи магнетита в каймах указывает на то, что флюид транспортировал Mg и Fe .

Реакции с участием Ca-Na(K) амфиболов

В зонах локальной дегидратации (чарнокитизации) в породах ТТГ-состава роговая

обманка обычно исчезает в ходе взаимодействия с водно-(углекисло)-солевыми флюидами. Реакции разложения роговых обманок под воздействием флюидов, несущих солевую составляющую, задокументированы в амфиболитах. С.П. Кориковский и Л.Я. Аранович (2010) представили текстурные свидетельства образования ассоциации $Cpx + Opx + Pl + Kfs$ за счет роговой обманки в амфиболитах района Порья Губа, Лапландский гранулитовый пояс. Основываясь на величине активности воды в этих породах, близкой к 0.2, авторы оценили состав флюида из модели флюида H_2O-CO_2 -соль (Арановича и др., 2010): $X_{H_2O} = 0.45$, $X_{CO_2} = 0.10$, $X_{KCl} = 0.15$, $X_{NaCl} = 0.30$, который, несмотря на высокую концентрацию солей, представлял собой гомогенную систему при параметрах порядка $800^\circ C$ и $900-950$ МПа (Кориковский, Аранович, 2010).

Стабильность Ca-Na амфиболов в присутствии водно-солевых флюидов исследована в экспериментах Л.И. Ходоревской и Л.Я. Арановича (2016) по взаимодействию паргасита с флюидами $H_2O-NaCl$, содержащими до 45 мол.% соли, при $900^\circ C$ и 500 МПа. Характерным продуктом разложения амфибола во флюидах, содержащих менее 10 мол.% NaCl, является клинопироксен (+шпинель, плагиоклаз, расплав). Однако повышение концентрации NaCl ведет к исчезновению клинопироксена и стабилизации нового амфибола (совместно с Na-флогопитом при $X_{NaCl} > 0.30$), содержание Na в котором увеличивается с ростом содержания соли. Стабилизация амфибола флюидом H_2O-CO_2-NaCl отмечена в экспериментах О.Г. Сафонова и др. (Safonov et al., 2014). Тем не менее даже при $750^\circ C$ он ассоциирует с клинопироксеном, а при $800^\circ C$ исчезает при $X_{NaCl} > 0.02$. В присутствии флюидов H_2O-CO_2-KCl и $H_2O-CO_2-(K, Na)Cl$ новообразованный амфибол появлялся лишь при содержании соли во флюиде не более 1 мол.%, замещаясь ассоциацией $Cpx + Kfs \pm Pl$ при более высоких содержаниях KCl. Ассоциации новообразованного амфибола с ортопироксеном обнаружены в продуктах опытов с флюидами H_2O-CO_2-KCl и H_2O-CO_2-NaCl с низкой концентрацией солей при $800^\circ C$. Таким образом, присутствие флюида $H_2O-CO_2-(K, Na)Cl$ при $800^\circ C$ вполне объясняет появление ассоциации $Cpx + Opx + Kfs + Pl$ за счет амфибола (Кориковский, Аранович, 2010). В продуктах, указанных выше экспериментов (Safonov et al., 2014; Ходоревская, Аранович,

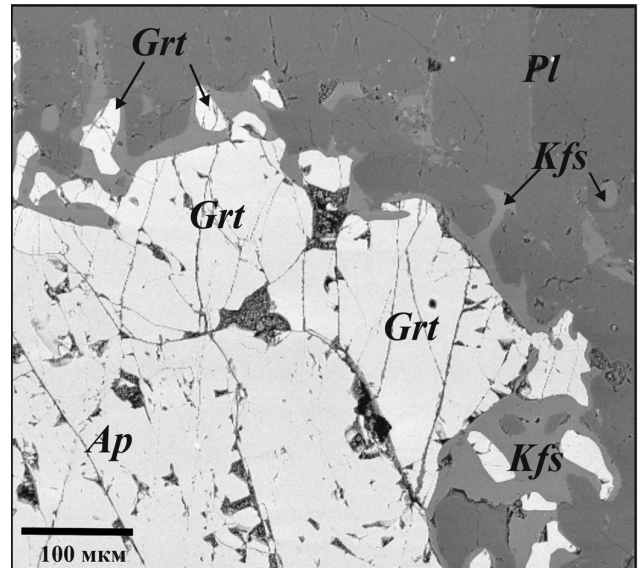


Рис. 8. Новообразования кальциевого граната и калиевого полевого шпата на контактах плагиоклаза и апатита в метаанортозите из комплекса Адирондак, США (Сафонов, 1998). Кальциево-гранат увеличивается к их краям и достигает максимума в зонах отрогков, погруженных в калиевый полевой шпат.

2016), содержание Cl в новообразованных амфиболах не превосходит 0.35 мас.%, а тенденция к увеличению концентрации Cl в амфиболе с ростом содержания соли проявлена слабо. Похожие результаты получены в ряде экспериментов, в которых амфибол образовывался при взаимодействии пироксенов или оливина с плагиоклазом в присутствии флюидов $H_2O-NaCl$ (Larikova, Zraisky, 2009; Grant, Harlov, 2018; Currin et al., 2018). Эти эксперименты охватывают широкий интервал температур ($500-900^\circ C$), давлений (200–800 МПа) и концентраций соли в водном флюиде. Несмотря на снижение активности воды с увеличением концентрации NaCl во флюиде, Ca-Na амфибол стабилизируется относительно пироксенов (и Ca-граната в экспериментах Т.Л. Лариковой и Г.П. Зарайского) в реакционных каймах. Содержание Na (+K) в амфиболе увеличивается с ростом концентрации NaCl во флюиде, но содержание Cl в нем остается низким. Максимальное содержание Cl порядка 0.5 мас.% было зафиксировано в амфиболе, образующемся в присутствии флюида с 50 мас.% NaCl (Currin et al., 2018). Итак, даже относительно бедный хлором амфибол может служить минеральным индикатором воздействия на породы основного состава концентрированных водно-солевых флюидов.

Однако в породах высоких ступеней метаморфизма зафиксированы находки амфиболов

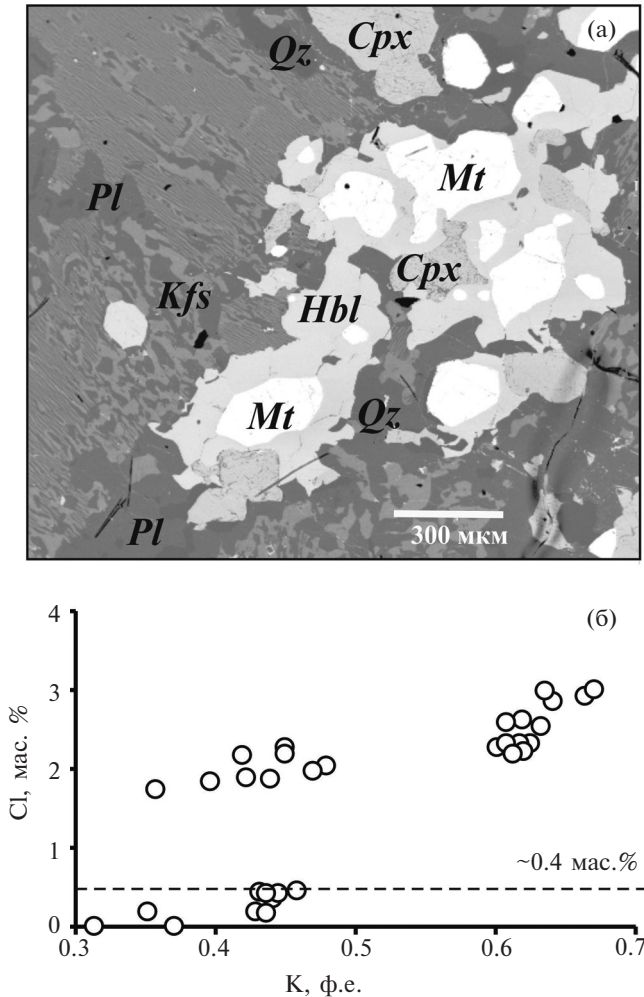
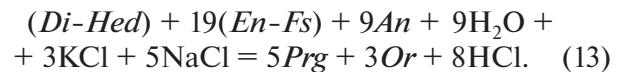


Рис. 9. Хлорсодержащий амфибол в метамангеритах из комплекса Адирондак, США (Morrison, 1991; Сафонов, 1998).

(а) — реакционные каймы амфибола вокруг магнетита и клинопироксена, сопровождающиеся калиевым полевым шпатом; (б) — композиционные группы амфиболов, выделяющиеся по содержанию Cl и соотношению $K/(K+Na)$. Амфиболы ряда паргасит–ферропаргасит с концентрациями Cl выше уровня ~ 0.4 мас. % (штриховая линия) образуются в равновесии с рассолами (Chan et al., 2016).

с концентрациями хлора до 4–5 мас. % (см. обзоры в Kullerud, 2000; Aranovich, Safonov, 2018). Хотя существует мнение о том, что подобные амфиболы являются реликтами до-метаморфической (возможно, магматической) истории пород (напр., Valley et al., 1990), большинство исследователей согласны, что их образование отвечает специфическим композиционным особенностям флюидов, взаимодействовавших с породами при метаморфизме. Замечательным примером могут служить амфиболы в метамангеритах и метаанортозитах комплекса Адирондак, США (Valley et al., 1990; Morrison, 1991; Сафонов, 1998). В этих

породах были описаны различные генерации амфиболов, по-разному обогащенные хлором, от 0.05 до 3 мас. %, развивающиеся по контактам пироксенов и магнетита с плагиоклазом (рис. 9а). Основываясь на корреляциях содержания Cl в амфиболах с их магнизиальностью, глиноземистостью и соотношением $K/(K+Na)$ (рис. 9б), Дж. Моррисон (Morrison, 1991) и О.Г. Сафонов (Сафонов, 1998) сделали вывод о том, что амфиболы появлялись на ретроградной стадии метаморфизма в равновесии с флюидами различной солености. Нередко такие амфиболы сопровождаются хлор-апатитом. Соотношения $fH_2O/fHCl = 0.37-0.71$, оцененные на основе составов амфибола и апатита (Valley et al., 1990), соответствуют высококонцентрированным рассолам. Этот вывод подтверждается экспериментальными данными (Chan et al., 2016; Campanaro, Jenkins, 2017; Mueller et al., 2017), которые указывают, что амфиболы с содержаниями Cl более 0.4 мас. % образуются в равновесии с истинными рассолами. Отношение $K/(K+Na)$ в амфиболе более 0.6 (рис. 9б) указывает на соотношение $K/(K+Na)$ в рассоле не ниже 0.5 при температурах 700–800°C (Zimmermann et al., 1997). Образование этой ассоциации можно выразить в виде реакции:



Реакции с участием минералов метапелитов

Обогащение ассоциаций высокоглиноземистых пород (метапелитов) алюминием, имеющим высокое сродство к K, Na и Ca, провоцирует очень активные реакции с флюидами, содержащими соли этих компонентов. В отношении калия направленность этих реакций предсказана Д.С. Коржинским (1961). Он показал, что при относительно низкой активности H_2O с повышением активности калия в минералообразующей среде происходит вытеснение ассоциаций минералов с высоким отношением Al/Si (силикатов Al, кордиерита и др.) ассоциациями калиевого полевого шпата с минералами с меньшим отношением Al/Si (ортопироксен или оливин).

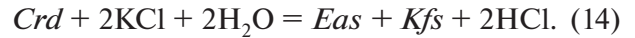
Отражением этой закономерности являются также реакции (4) и (5), ведущие к снижению глиноземистости ортопироксена и биотита. Однако в отличие от пород тоналитового состава, ассоциации бедного Al ортопироксена со щелочным полевым шпатом в присутствии

высокоглиноземистых фаз редки в метапелитах. Например, ассоциация ортопироксена, содержащего менее 0.5 мас.% Al_2O_3 , со щелочным полевым шпатом, сапфирином, шпинелью, корундом описана в метапелитах ($Bt + Sil + Qz + Kfs + Pl$) Сектора Бамбле, Норвегия (Nijland et al., 1998). Включения рассола в минералах лейкосомы, сопровождающей эту ассоциацию, указывает на участие водно-солевых флюидов в ее образовании по метапелитам при 750°C и 710 МПа (Nijland et al., 1998).

Среди всего разнообразия реакций водно-(углекисло)-солевых флюидов с метапелитами особо показательными являются реакции с кордиеритом – типичным минералом высокоглиноземистых пород высоких ступеней метаморфизма. Главными продуктами этих реакций являются биотит (богатый Al, но бедный Ti), Na-содержащий жедрит и плагиоклаз, которые сопровождаются кварцем и какими-либо глиноземистыми фазами (силикатами Al, ставролитом). Калиевый полевой шпат редок в ассоциациях, развивающихся по кордиериту. Это связано с ограничением стабильности ассоциации $Crd + Kfs$ в присутствии водного флюида давлением порядка 400 МПа (Hoffer, 1976), выше которого эта ассоциация сменяется $Bt + Sil + Qz$. Эта ассоциация, так же как и $Crd + Kfs + Qz(+H_2O)$ (Seifert, 1976), начинает плавиться при 700–750°C в широком интервале давлений (Hoffer, 1976). Возможность появления калиевого полевого шпата в продуктах реакций кордиерита с водно-(углекисло)-солевыми флюидами определяется активностью воды, которую эти флюиды задают.

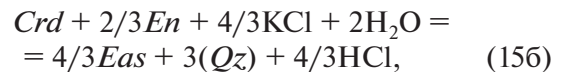
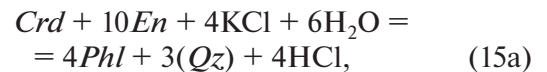
На рис. 10 показаны результаты экспериментов по взаимодействию природного кордиерита с $X_{Mg} = 0.88$ с флюидом H_2O-KCl , содер-

жащим 6 мол.% соли, при 800°C и 500 МПа. Продуктом реакции является ассоциация калиевого полевого шпата и глиноземистого биотита (истонита):



Условия опыта находятся в области плавления ассоциаций $Bt + Sil + Qz$ и $Crd + Kfs + Qz + H_2O$ в присутствии водного флюида (Hoffer, 1976; Seifert, 1976). Признаки небольшой степени плавления представлены в виде редких небольших сферул состава, близкого к кордиериту. Эти сферулы пропадают в продуктах опытов с флюидами, содержащими более 9 мол.% KCl, указывая на влияние активности воды (Aranovich, Newton, 1997). Однако ассоциация калиевого полевого шпата с истонитом остается. Активность воды мало влияет на стабильность слюды, уступая влиянию активности калия.

Этот вывод подтверждается экспериментами по взаимодействию кордиеритсодержащего метапелита ($Opx + Crd + Bt + Pl + Qtz$) с флюидами H_2O-CO_2-KCl при 600 МПа и 850°C (Сафонов, Косова, 2017). Биотит при замещении кордиерита и ортопироксена (рис. 11а) появляется, согласно модельным реакциям:



и сопровождается появлением корунда, шпинели и небольшого количества расплава. Калиевый полевой шпат присоединяется к продуктам замещения кордиерита и ортопироксена лишь при 2 мол.% KCl, что соответствует активности воды в водно-углекислом флюиде 0.54 (согласно модели Л.Я. Арановича

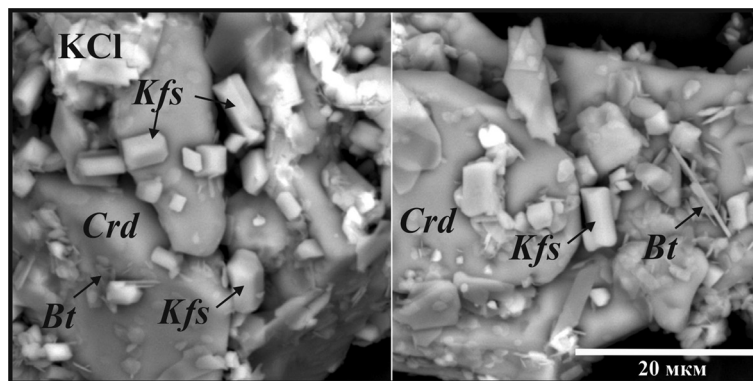


Рис. 10. Кристаллы калиевого полевого шпата и глиноземистого биотита в продуктах взаимодействия кордиерита с флюидом H_2O-KCl ($X_{KCl} = 0.06$) при 800°C и 500 МПа.

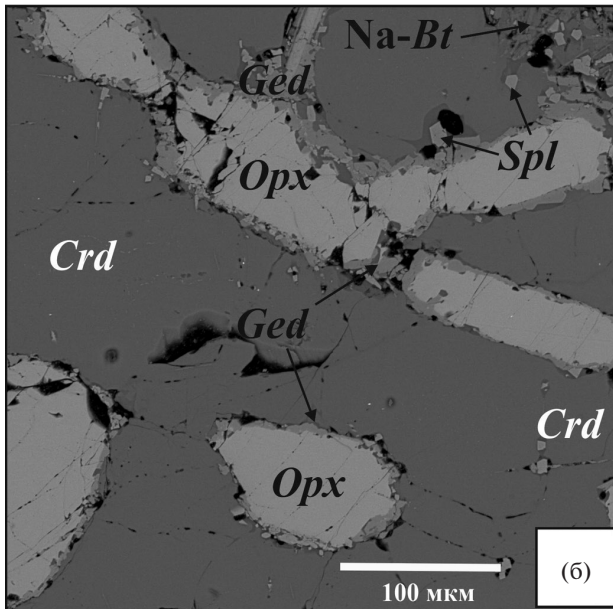
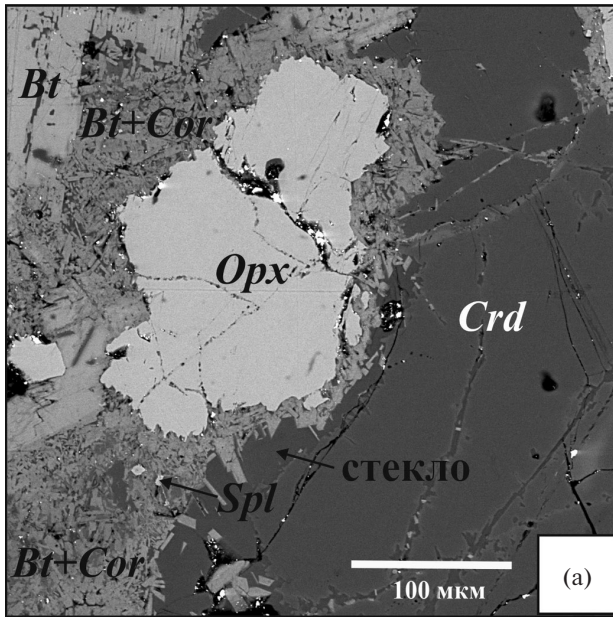
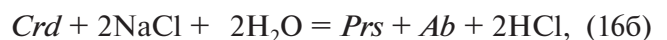
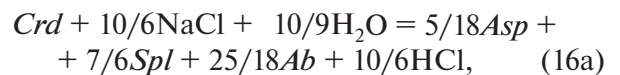


Рис. 11. Продукты взаимодействия метапелита $Op_x + Crd + Bt + Pl + Qz$ с водно-(углекисло)-солевыми флюидами при 600 МПа и 850°C (Сафонов, Косова, 2017). (а) – биотит (+ корунд + шпинель), образовавшийся в реакциях с флюидом H_2O-CO_2-KCl ; (б) – Na-жедрит и Na-биотит (+ шпинель + альбит) – продукты реакций с флюидом H_2O-CO_2-NaCl . Продукты реакций сопровождаются небольшим количеством расплава.

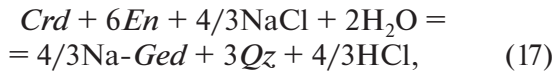
и др., 2010). Калиевый полевой шпат исчезает, а количество биотита возрастает при той же концентрации KCl во флюиде при 800°C. Итак, температура стабилизирует калиевый полевой шпат при реакциях кордиерита и ортопироксена с флюидом H_2O-CO_2-KCl .

Содержание хлора в биотитах, образующихся при взаимодействии минералов метапелитов с водно-(углекисло)-солевыми флюидами, не превосходит 0.15 мас.% (Сафонов, Косова, 2017). Этот результат согласуется с данными Л.Я. Арановича и Р.С. Ньютона (Aranovich, Newton, 1998), что флогопиты, сосуществующие с ортопироксеном, щелочным полевым шпатом, кварцем и концентрированным флюидом H_2O-KCl , содержат не более 0.15 мас.% Cl . Эти концентрации не редко встречаются в биотитах пелитовых пород. Оценки активности хлоридных компонентов (KCl) во флюидах на основе минеральных равновесий в типичных метапелитовых ассоциациях (биотит, гранат, ортопироксен, калиевый полевой шпат) с учетом термодинамических свойств Cl -аннита (Zhu, Sverjensky, 1991) показали, что биотиты с 0.1–0.2 мас.% Cl характеризуют флюиды с достаточно высокими концентрациями хлоридных компонентов (Newton et al., 1998; Аранович, 2017; Aranovich, Safonov, 2018). Присутствие в метапелитах биотитов с еще большими концентрациями отвечает равновесию пород с высокосолеными флюидами. Например, биотит с 1.5–2.1 мас.% Cl при $X_{Mg} = 0.69–0.72$ в небольшом метапелитовом ксенолите в лейкократовых гранитах из Южной Краевой Зоны комплекса Лимпопо (Safonov et al., 2018) был интерпретирован нами как продукт взаимодействия с породой водно-солевого флюида, содержащего 32 мол.% KCl , выделившегося при кристаллизации гранитной магмы.

Вывод о том, что именно активность щелочных компонентов определяет набор продуктов взаимодействия высокоглиноземистых ассоциаций с водно-(углекисло)-солевыми флюидами, а активность воды имеет второстепенную роль подтверждается экспериментами по взаимодействию метапелита с флюидами H_2O-CO_2-NaCl (Сафонов, Косова, 2017). Продуктами реакций являются Na-содержащие биотит и жедрит, сопровождающиеся шпинелью, альбитом и небольшим количеством расплава (рис. 11б). Образование слюд ряда аспидолит (Asp)–прайсверкит (Prs) по кордиериту в присутствии $NaCl$ -содержащего флюида отвечает реакциям:



а образование Na-содержащего жедрита в контактах кордиерита и ортопироксена представляется в виде реакции:



где Na-Ged – $\text{NaMg}_6\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ минерал твердого раствора ортоамфибола. Содержание Na_2O в биотите и жедрите зависит от концентрации NaCl во флюиде (Сафонов, Косова, 2017).

Обогащенные натрием триоктаэдрические слюды уникальны в метапелитовых ассоциациях. Биотиты, содержащие до 1.0 мас.% Na_2O , в метапелитах Западной Гренландии (Grew et al., 1987) ассоциируют с борсодержащим корнерупином, кордиеритом, сапфирином, плагиоклазом, шпинелью, корундом, а также Na-содержащим жедритом. Авторы исследования (Grew et al., 1987) связывают образование этой ассоциации с реакциями породы с борсодержащими водно-солевыми флюидами при 700–800°C и 500 МПа. Водно-солевые флюиды были ответственны за формирование ассоциации биотита с 1–2 мас.% Na_2O биотита и прайсверкита в ассоциации с Cl-содержащим скаполитом, турмалином, плагиоклазом, апатитом по метапелитам в их контакте с будинами габбро в Секторе Бамбле, Норвегия (Visser et al., 1999; Touret, Nijland, 2013). Эти данные согласуются с результатами экспериментов (Сафонов, Косова, 2017), которые показывают, что флюиды, содержащие 1–2 мол.% NaCl, способны произвести слюды ряда аспидолит–прайсверкит. Na-содержащий жедрит широко распространен в метапелитах амфиболитовой и гранулитовой фаций метаморфизма. Зависимость содержания Na_2O в жедрите от концентрации NaCl может быть хорошим показателем концентрации солевых компонентов в ходе метасоматических процессов при метаморфизме (Сафонов, Косова, 2017). Например, С. Дасгупта и др. (Dasgupta et al., 1999) интерпретировали ассоциацию Na-жедрита (до 1.8–2.5 мас.% Na_2O) с альбитом в метапелитах Восточных Гат (Индия) как индикатор активности Na во флюидах при 750–800°C и 6 МПа. Согласно результатам экспериментов О.Г. Сафоновой и С.А. Косовой (2017), для образования такого жедрита при этих *P* и *T* необходимо не более 1 мол.% NaCl в водно-углекислом флюиде. По мнению С. Дасгупты с соавторами (Dasgupta et al., 1999), дальнейшее увели-

чение активности Na (сопряженное с ростом концентрации соли во флюиде) должно де-стабилизировать Na-жедрит в пользу ассоциации ортопироксен + альбит. Эта ассоциация не была воспроизведена в экспериментах (Сафонов, Косова, 2017); рост концентрации NaCl стабилизирует аспидолит–прайсверкитовую слюду, возможность образования которой не учитывалась в расчетах С. Дасгупты с соавторами (Dasgupta et al., 1999).

В метапелитах гранулитовой фации метаморфизма обычны «рубашки» плагиоклаза на кордиерите. На рис. 12 показаны реликты кордиерита, частично замещенные агрегатами биотита, Na-содержащего жедрита, силлиманита, плагиоклаза, в плагиоклаз-кварцевой матрице из гранат-кварц-плагиоклазовых пятен в метапелитах Южной Краевой Зоны комплекса Лимпопо. Кварц в этих структурах содержит многочисленные водно-солевые включения с соленостью до 22 мас.% NaCl экв., температура начала плавления которых (–55 – –52°C) указывает на присутствие в растворах CaCl_2 . В агрегатах по реликтам кордиерита присутствует кальцит. Очевидно, что гранат-кварц-плагиоклазовые пятна являются продуктами пропитки метапелитов водно-углекислыми флюидами, содержащими соли K, Na и Ca. Возможность образования биотита и жедрита в ассоциации

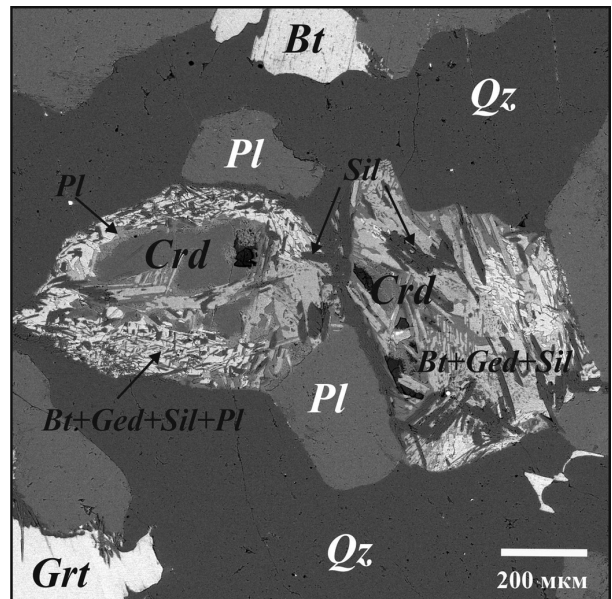


Рис. 12. Реликты кордиерита, частично замещенные агрегатами биотита, Na-содержащего жедрита, силлиманита, плагиоклаза, в плагиоклаз-кварцевой матрице из гранат-кварц-плагиоклазовых пятен в метапелитах Южной Краевой Зоны комплекса Лимпопо.

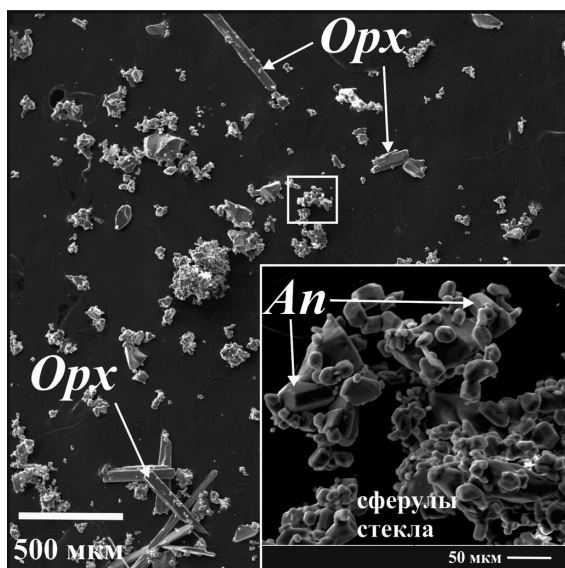


Рис. 13. Кристаллы анортита и глиноземистого ортопироксена в продуктах взаимодействия кордиерита с флюидом $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCl}_2$ при 800°C и 500 МПа.

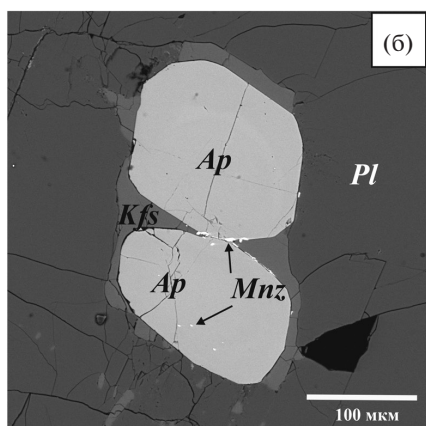
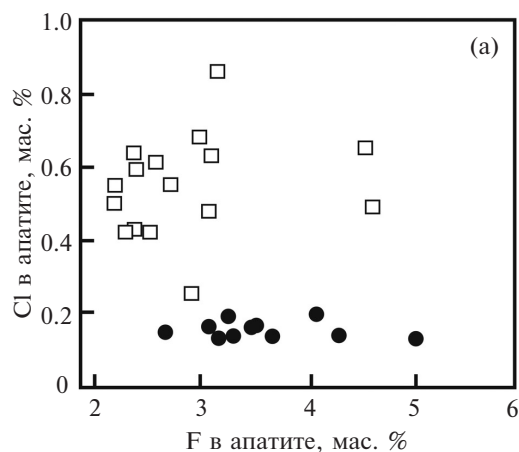
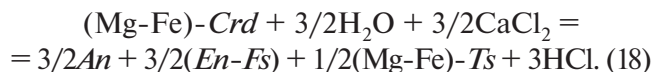


Рис. 14. Апатит из зоны чарнокитизации в тоналитовых гнейсах Центральной Зоны комплекса Лимпопо, ЮАР (см. рис. 46).

(а) — соотношения содержаний F и Cl в апатите из чарно-эндербитовой жилы (белые квадраты) и из вмещающего гнейса (черные точки); (б) — зерна апатита с включениями и каймами монацита в оболочке калиевого полевого шпата.

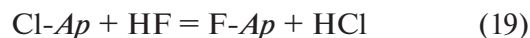
с глиноземистыми фазами по кордиериту показана выше (рис. 10 и 11а, 11б). В присутствии NaCl -содержащего флюида в продуктах реакций присутствует альбит (рис. 11б). В продуктах опытов по взаимодействию природного кордиерита с флюидом $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$, содержащим более 30 мол.%, при 800°C и 500 МПа также появляется кристаллический альбит. С флюидом $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCl}_2$, содержащим 20 мол.% соли, кордиерит реагирует с образованием анортита и ортопироксена, содержащего более 10 мас.% Al_2O_3 (рис. 13):



Продукты опытов содержат небольшие сферулы на поверхности зерен исходного кордиерита (рис. 13), которые могут быть интерпретированы как продукты закалки алюмосиликатного расплава. Итак, эксперименты подтвердили возможность образования плагиоклаза по кордиериту при его взаимодействии с NaCl и CaCl_2 -содержащим флюидом. Появление граната в природной ассоциации (рис. 12), а не глиноземистого ортопироксена, как в экспериментах (рис. 13), определено связано с более низкой температурой образования природных реакционных структур ($610\text{--}620^\circ\text{C}$) по сравнению с условиями экспериментов (800°C).

Реакции с участием акцессорных минералов

Из всего набора наиболее распространенных акцессорных минералов метаморфических пород лишь апатит является надежным минеральным индикатором взаимодействия пород с водно-солевыми флюидами, что, прежде всего, определяется возможностью обмена в нем гидроксил-групп на Cl и F (Коржинский, 1981; Zhu, Sverjensky, 1991). В подавляющем числе случаев апатит в метаморфических породах высоких ступеней метаморфизма является фтор-доминантной разностью (Yardley, 1985; Spear, Pyle, 2002; Harlov, 2015), благодаря заметному смещению равновесия



вправо. Обогащение апатита хлором является признаком воздействия флюида, содержащего хлоридные компоненты. В качестве примера на рис. 14а приведены составы апатитов из зоны локальной чарнокитизации в тоналитовых гнейсах Центральной Зоны комплекса Лимпопо, ЮАР (рис. 46). Обогащение апатита

из чарно-эндербитовой жилы хлором по отношению к апатиту из исходного гнейса и промежуточной зоны отражает участие солевого компонента флюида в образовании чарнокитовой ассоциации.

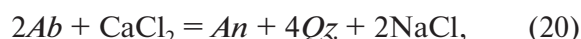
Зерна апатита в зоне чарнокитизации содержат тонкие включения монацита, а мелкие зерна этого минерала окружают зерна апатита совместно с каймами калиевого полевого шпата (рис. 14б). Подобные текстуры являются продуктами инконгруэнтного растворения фтор-apatита в комплексных флюидах. Они воспроизведены в экспериментах по взаимодействию фтор-apatита с растворами H_2O -KCl, H_2O -HCl и H_2O - H_2SO_4 при температурах до $900^\circ C$ и давлениях 500 и 1000 МПа (Harlov, Förster, 2003; Harlov et al., 2005; Harlov, 2011, 2015). Новообразования монацита на кристаллах фтор-apatита были получены также в опытах с флюидами H_2O -NaCl при 700–900 $^\circ C$ и 700–2000 МПа (Antignano, Manning, 2008).

При исследовании взаимодействия тоналитового гнейса с различной концентрацией водно-углекислых KCl и NaCl О.Г. Сафонов и др. (Safonov et al., 2014) отметили, что при относительно низких концентрациях солей во флюиде преобладающей Ti-содержащей фазой является титаномагнетит, а при более высоких концентрациях стабилизируется титанит (рис. 6б). Титанит сопровождает ассоциацию $Cpx + Kfs$, появляющуюся при высоких концентрациях KCl во флюиде за счет разложения Ti-содержащего биотита по реакции (11). Замечательный пример ассоциации $Cpx + Kfs + Tm$ представляют сиениты массива Мадиапала (рис. 7), возникшие в ходе глубокой флюидной проработки тоналитовых гнейсов. Каймы титанита по ильмениту широко известны в породах амфиболитовой фации метаморфизма (Harlov, Förster, 2002; Harlov, Hansen, 2005; Harlov et al., 2006б). Д. Харлов с соавторами (Harlov, Hansen, 2005; Harlov et al., 2006б) не исключают, что образование титанита знаменует активность $CaCl_2$ и/или $CaSO_4$ во флюиде. Дополнительным свидетельством воздействия сульфатной составляющей солевого флюида авторы (Harlov, Hansen, 2005) считают реакции окисления (каймы магнетита по пириту, магнетит + кварц по Fe-Mg силикатам, вариации содержания гематитовой составляющей в ильмените). Ангидрит $CaSO_4$ хорошо растворим в водно-солевых флюидах, а SO_4^{2-} считается одним из

сильнейших окислителей в условиях метаморфизма (Newton, Manning, 2004).

Плавление с участием водно-(углекисло)-солевых флюидов в условиях корового метаморфизма

Пониженная активность воды в водно-солевых флюидах при давлениях, соответствующих условиям амфиболитовой и гранулитовой фациям метаморфизма, безусловно создает препятствия для анатексиса (Aranovich, Newton, 1996, 1997; Shmulovich, Graham, 1996; Aranovich et al., 2013, 2014; Manning, Aranovich, 2014). Л.Я. Аранович с соавторами (Aranovich et al., 2013) сделали вывод, что декомпрессионное (адиабатическое или изотермическое) плавление предварительно метасоматизированных пород наиболее вероятный механизм анатексиса в присутствии водно-солевых флюидов. Этот вывод основывается на экспериментальных исследованиях и теоретическом анализе модельных систем альбит- H_2O -NaCl (Shmulovich, Graham, 1996; Makhlof et al., 2016, 2017) и гаплогранит- H_2O -KCl-NaCl (Aranovich et al., 2013). Особенность этих систем состоит в том, что составы кристаллических фаз и флюидов в них буферированы. Реакционное взаимодействие между составляющими этих систем отсутствует, а растворимость силикатных компонентов в водно-солевых флюидах и солевой составляющей в силикатных расплавах мала (Makhlof et al., 2016, 2017). Таким образом, активность воды — это ведущий фактор, определяющий плавление, а рост концентрации солей в водном флюиде приводит к повышению температур солидуса (Shmulovich, Graham, 1996; Aranovich et al., 2013; Makhlof et al., 2016, 2017). Иную ситуацию можно ожидать, если во флюидно-минеральной системе возможны реакции между солевой составляющей флюида и кристаллическими фазами. Примером может служить система плагиоклаз- $CaCl_2$ -NaCl (Котельников и др., 1981; Шмулович, Грэм, 2008). Образование анортита при реакции альбита с раствором $CaCl_2$ неминуемо ведет к появлению кварца:



что приводит к снижению температуры плавления более чем на $100^\circ C$. Этот эффект пересиливает суммарный эффект снижения активности воды в водно-солевом флюиде и изменения состава плагиоклаза в сторону анортита (Шмулович, Грэм, 2008). Еще боль-

ший эффект можно ожидать при «анортитизации» калиевого полевого шпата (Шмулович, Грэм, 2008) и, безусловно, при реакции (3), когда система по составу приближается к гранитной эвтектике. Влияние реакции с солевой составляющей флюида на процесс плавления также проиллюстрировано результатами опытов в системе кордиерит- H_2O -соль при 500 МПа (рис. 10 и 13), где в полученных продуктах выявлены признаки плавления при $800^\circ C$ – температуре более низкой, чем температура инконгруэнтного плавления кордиерита в чистой воде ($\sim 1090^\circ C$ для магнезиального кордиерита). Это связано с образованием новых фаз: санидина и слюды в присутствии KCl, альбита в присутствии NaCl, анортита и ортопироксена в присутствии $CaCl_2$.

Влияние реакций между силикатными минералами и соевыми составляющими флюидов на плавление проявляется в сложных природных системах. Продукты всех экспериментов по взаимодействию природных ассоциаций с водно-(углекисло)-соевыми флюидами содержат в том или ином объеме продукты плавления (рис. 6а, 6б; 11а, 11б), состав которых при постоянных P - T варьирует в зависимости от концентрации и соотношения солей во флюиде (Safonov et al., 2014; Ходоревская, Аранович, 2016; Сафонов, Косова, 2017). Однако оценить взаимное влияние эффектов комплексных флюидно-минеральных реакций и эффектов вариаций активности воды с изменением концентрации солей трудно. Например, О.Г. Сафонов с соавторами (Safonov et al., 2014) указывают, что степень плавления образцов тоналитового гнейса уменьшается с увеличением содержания KCl или (K, Na)Cl в водно-углекислом флюиде. Этот эффект может быть связан как со снижением активности воды (Aranovich, Newton, 1997), так и с закономерным изменением ассоциаций $Orx + Amph + \text{расплав}$, $Orx + Cpx \pm Pl + \text{расплав}$ и $Cpx + Kfs + \text{расплав}$ по мере увеличения содержания солей во флюиде (Safonov et al., 2014). Отмечено также (Safonov et al., 2014), что присутствие NaCl во флюиде интенсифицирует плавление. Однако этот эффект можно объяснить двояко: как изменением реакций плавления (например, более активной ролью амфибола), так и лучшей растворимостью Cl и CO_2 в натровых расплавах в сравнении с калиевыми (Safonov et al., 2014). Л.И. Ходоревская и Л.Я. Аранович (2016) отмечают, что количество силикатного расплава в равновесии с амфиболом, взаимодействующим

с флюидом H_2O -NaCl, увеличивается с ростом концентрации NaCl. Этот эффект можно объяснить сменой кристаллических продуктов реакций, например, стабилизацией Na-слюды в опытах с флюидами с высокими содержаниями NaCl (Ходоревская, Аранович, 2016).

Хотя этот вопрос находится вне обсуждения флюидно-минеральных реакций с участием солевых компонентов, уместно отметить, что вариации их концентраций и соотношений во флюидах закономерно влияют на составы образующихся при анатексисе расплавов. Например, увеличение концентрации солей и соответствующее снижение активности воды во флюидах, равновесных с гаплогранитной ассоциацией, приводит к обогащению расплавов нормативной ортоклазовой составляющей (Aranovich et al., 2013), что аналогично влиянию CO_2 в системе гаплогранит- H_2O - CO_2 (Ebadi, Johannes, 1991). Увеличение соотношения $KCl/(H_2O + CO_2)$ во флюидах, взаимодействующих с тоналитовым гнейсом при $800^\circ C$ (Safonov et al., 2014), приводит к образованию расплавов, близких к составу гранитов А-типа – железистых щелочных гранитов с низкими содержаниями Al_2O_3 и CaO. Увеличение соотношения NaCl/KCl в этих флюидах ведет к образованию обогащенных CO_2 , Cl, F трахитовых и трахиандезитовых расплавов, а расплавы эволюционируют от кварц-нормативных до нефелин-нормативных разновидностей. Аналогичная закономерность выявлена в расплавах, образующихся при плавлении паргаситового амфибола в присутствии флюидов H_2O -NaCl (Ходоревская, Аранович, 2016). Несмотря на высокоглиноземистый протолит, расплавы, формирующиеся при плавлении кордиеритсодержащего метапелита в присутствии водно-(углекисло)-соевых флюидов обеднены Al_2O_3 , а с увеличением концентраций солей во флюиде в пределах первых мольных процентов расплавы эволюционируют от разновидностей с $A/CNK = Al_2O_3/(CaO + Na_2O + K_2O) > 1.1$ (мол.) (характерных для гранитов типа S) в сторону разновидностей с $A/CNK = 1.0$ – 1.1 , типичных для так называемых высокоглиноземистых гранитов I-типа (Сафонов, Косова, 2017).

Таким образом, вариации концентраций солевой составляющей флюидов, ее катионного и анионного состава наряду с вариациями отношений H_2O и CO_2 , объясняют появление и взаимосвязь не только целого ряда минеральных ассоциаций в метаморфических

породах высоких ступеней метаморфизма, но и разнообразие магм, возникающих при их анатексисе в средней и нижней коре.

Минеральные индикаторы взаимодействия пород верхней мантии с водно-(углекисло)-солевыми флюидами

Взаимодействие флюидов, содержащих повышенные концентрации солей, с породами верхней мантии является частью процесса «модального мантийного метасоматоза» (O'Reilly, Griffin, 2013 и ссылки в этой работе), который сопровождается флюидно-минеральными реакциями с возникновением новых, нехарактерных для мантийных пород минералов. Это Cl-F-содержащие флогопит, Ca-Na-K амфиболы и апатит, титанит, ильменит, карбонаты, сульфиды и другие более редкие минералы. Возникновение этих фаз сопровождается закономерным изменением составов первичных минералов. Характер реакций мантийных пород с водно-(углекисло)-солевыми флюидами ничем не отличается от таковых в процессах высокотемпературного метаморфизма и гранитизации в условиях коры. В них также проявляется конкуренция между химическим взаимодействием солевых компонентов флюидов с силикатными минералами и пониженной активностью воды во флюидах (Chu et al., 2011; Stalder et al., 2008; Mantegazzi et al., 2013).

Реакции в перидотитах

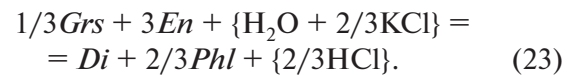
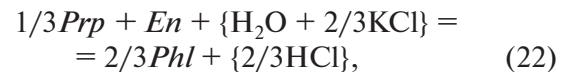
Основными факторами, которые во многом определяют взаимодействие перидотитов верхней мантии с флюидами, являются высокая магнезиальность пород и низкая активность SiO₂ в присутствии оливина. Эти факторы, в частности, обуславливают то, что полевые шпаты чрезвычайно редки в продуктах метасоматических преобразований перидотитов. Расчеты показывают (Сафонов, Бутвина, 2016), что для образования щелочного полевого шпата без флогопита в перидотите при давлениях более 1.5–2.0 ГПа и температурах более 900°C необходимы экстремально низкие активности воды (менее 0.1), что можно объяснить воздействием на породы бедных водой карбонатно-солевых жидкостей. Такие ассоциации, например, описаны в ксенолитах лерцолитов из щелочных базальтов хребта Хамар-Дабан (Ionov et al., 1995). Щелочные полевые шпаты в этих породах развиваются совместно с клинопироксеном и оливином, ильменитом

и рутилом по ортопироксену и шпинели, но не сопровождаются ни флогопитом, ни амфиболом.

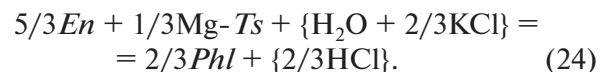
Однако такие ассоциации уникальны, а ведущим индикатором мантийного метасоматоза является флогопит, который развивается в перидотитах вплоть до полного преобразования гарцбургитов и лерцолитов во флогопитовые верлиты (см. O'Reilly, Griffin, 2013 и ссылки в этом обзоре). И. Куширо и К. Аоки (Kushiro, Aoki, 1968) предложили модельную реакцию:



(где *Grt* – пироп-гроссуляровый гранат CaMg₂Al₂Si₃O₁₂) для образования флогопита в породах верхней мантии в ходе их взаимодействия с калиевым водным флюидом. Реакция (21) является комбинацией двух краевых реакций, которые с участием флюида H₂O-KCl могут быть записаны следующим образом:



Присутствие Al₂O₃ в виде молекулы Чермака в ортопироксене дополняет их еще одной:



Исследование реакций (22)–(24) при 5 ГПа показало, что при 900°C флогопит активно развивается при содержании KCl во флюиде 10 мол.%. При более низких концентрациях KCl присутствует небольшое количество богатого K₂O расплава, но флогопит не образуется. При концентрации KCl во флюиде более 10 мол.% количество ортопироксена и граната резко сокращается, а при 40 мол.% KCl флогопит и клинопироксен доминируют в системе. Составы фаз закономерно меняются с увеличением концентрации соли в стартовом флюиде (рис. 15а–15в). Глиноземистость ортопироксена снижается в соответствии с реакцией (24). Кальциевость граната при концентрации KCl до 10 мол.% возрастает, что, по-видимому, указывает на доминирование реакции (22) над реакцией (23). При большей концентрации KCl она снижается, отражая совместное воздействие этих реакций. Содержание Cl в образующемся флогопите растет, достигая высоких значений при 40 мол.% KCl в стартовом флюиде.

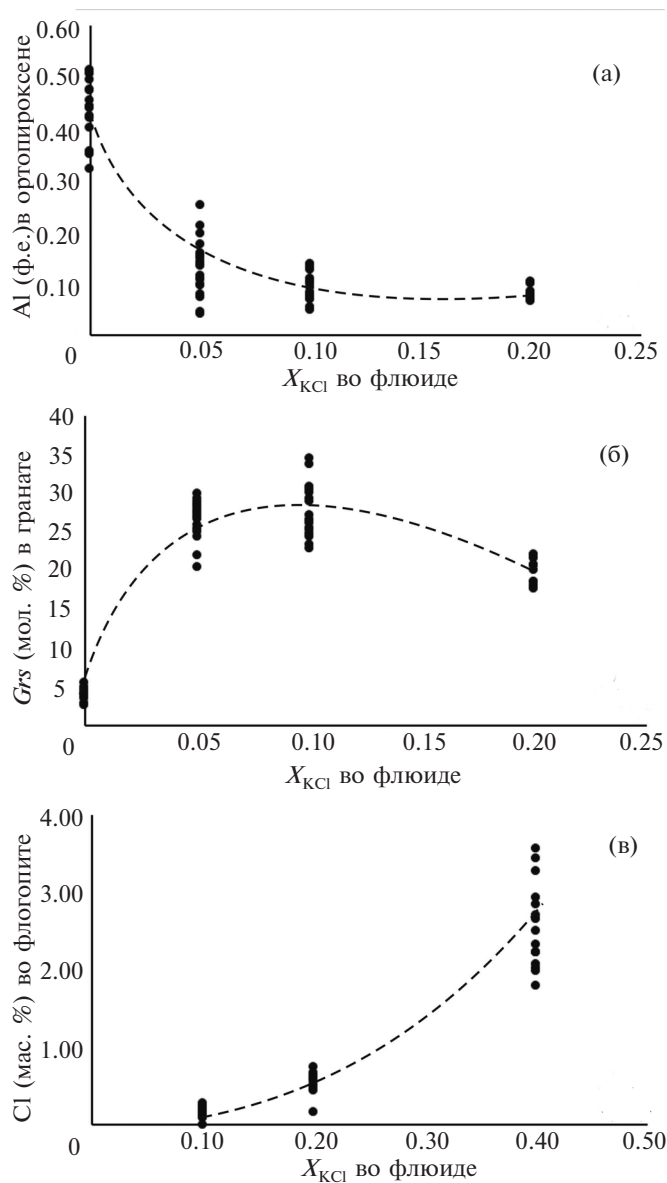


Рис. 15. Зависимости состава фаз в системе энстатит-пироп-гроссуляр- H_2O - KCl от концентрации соли во флюиде при 5 ГПа и 900°C : (а) — Al в ортопироксене; (б) — гроссуляровый компонент в гранате; (в) — Cl во флогопите.

Общие закономерности реакций флогопитизации в перидотитах верхней мантии с участием калиевого водно-солевого флюида распространяются на более сложные системы. О.Г. Сафонов и В.Г. Бутвина (2013) в экспериментах по взаимодействию модельного H_2O и Na_2O -содержащего перидотита с флюидом H_2O - KCl при 1.9 ГПа показали, что глиноземистый ортопироксен и пироп-гроссуляровый гранат не стабильны в присутствии этого флюида в соответствии с реакциями (22)–(24). Аналогичный вывод следует в отношении

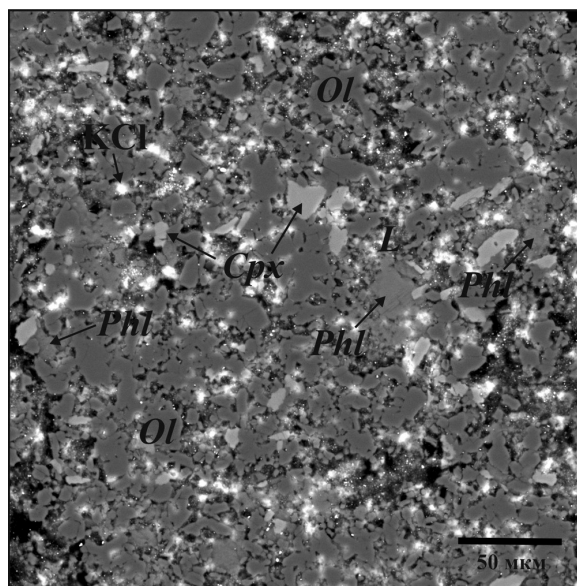
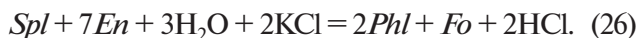
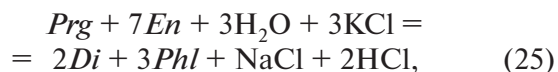


Рис. 16. Продукты преобразования модельного гранат-амфиболового лерцолита флюидом H_2O - KCl ($X_{\text{KCl}} = 0.39$) при 1.9 ГПа и 1050°C (Сафонов, Бутвина, 2013): клинопироксен, оливин и флогопит, сосуществующие с небольшим количеством расплава (L).

шпинели и Ca-Na амфибола, что отражено в реакциях:

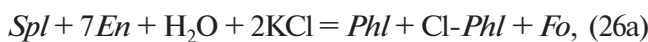
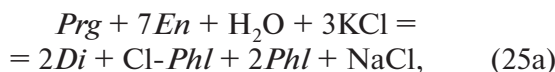
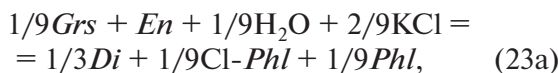


Исчезновение этих фаз ведет к образованию ассоциации флогопита, клинопироксена и оливина (рис. 16). Это характерно и для систем с водно-карбонатными флюидами. В экспериментах по взаимодействию модельного пиролита с флюидами H_2O - K_2CO_3 при 2–3 ГПа и 850 – 950°C (Edgar, Arima, 1984; Thibault, Edgar, 1990) увеличение количества флогопита по отношению к ортопироксену, оливину и клинопироксену сопровождается закономерным снижением отношений Opx/Cpx и Opx/Ol и быстрым исчезновением амфибола и шпинели с ростом содержания K_2CO_3 . Флогопит является единственной калиевой фазой вплоть до концентраций порядка 80 мас.% в растворе. В отсутствие воды эти реакции также осуществляются. Например, в результате взаимодействия модельного перидотита с «сухим» расплавом CaCO_3 - Na_2CO_3 - KCl при 2 ГПа ассоциация граната и энстатита трансформируется в ассоциацию кальсилита, клинопироксена и форстерита (Сафонов, 2011),

что по сути аналогично указанным выше реакциям флогопитизации.

Реакции (22)–(26) и их аналоги с участием K_2CO_3 охватывают интервал фаций глубинности перidotитов от шпинелевых до гранатовых. Ассоциация ортопироксена с глиноземсодержащими минералами в присутствии калиевых водно-солевых флюидов (расплавов) не стабильна при любом давлении. В образцах мантийных перidotитов реакции (22), (24) и (26) выражены в виде флогопитсодержащих реакционных структур между ортопироксеном и гранатом или шпинелью (рис. 17а, 17б). Эти каймы часто сопровождаются вторичным клинопироксеном, причем даже в гарцбургитах, изначально не содержащих этот минерал (Schulze, 1995; van Achterberg et al., 2001). Эти соотношения отражают реакцию (23). При образовании таких кайм возникает зональность в зернах граната с заметным увеличением содержания Са к краям (Schulze, 1995; Griffin et al., 1999), что можно объяснить доминированием реакции (22) над реакцией (23).

Флогопиты, образующиеся в экспериментах с участием хлоридных компонентов, содержат Cl, концентрация которого зависит от концентрации хлорида во флюиде и достигает значений более 1 мас.% (Сафонов, Бутвина, 2013 и ссылки в этой работе). С учетом этого реакции (22)–(26) можно записать в следующей форме:



где Cl-Phl – минал $KMg_3AlSi_3O_{10}Cl_2$ твердого раствора флогопита. Реакции (22а), (23а) и (24а) показывают, что соотношения X_{Ca} в гранате и X_{Al} в ортопироксене с содержанием Cl во флогопите – это показатели активности KCl во флюиде (рис. 15а–15в). Максимальные концентрации Cl во флогопитах в продуктах экспериментов заметно выше тех значений, которые известны во флогопитах верхнемантийных перidotитов. Концентрации Cl в природных флогопитах не превосходят 0.1 мас.% (рис. 17б), а примеры флогопитов

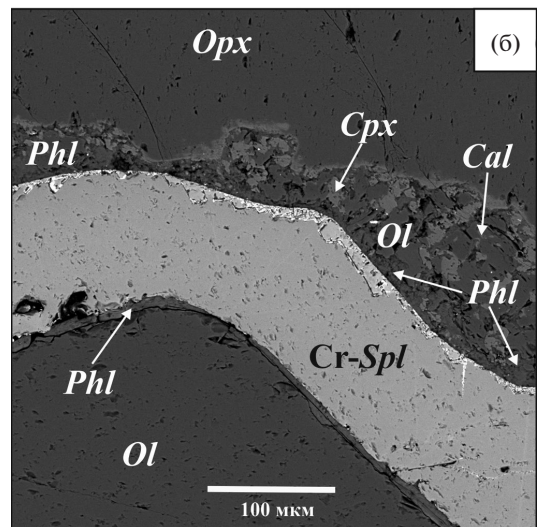
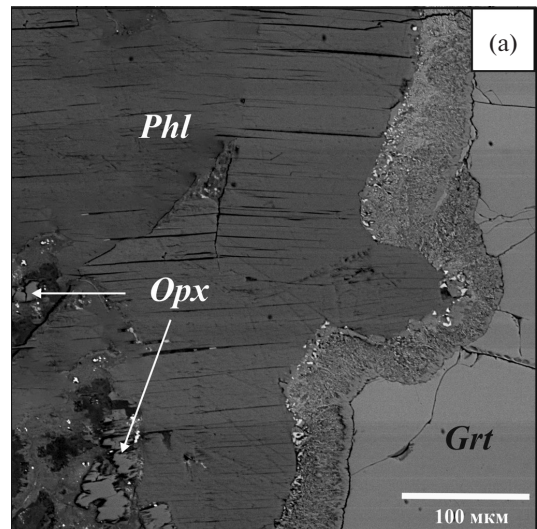


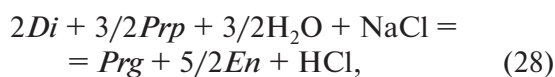
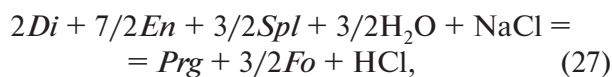
Рис. 17. Реакционные структуры с участием флогопита в шпинелевых и гранатовых перidotитах.

(а) – широкая кайма флогопита с реликтами ортопироксена по гранату в ксенолите гранатового перidotита в кимберлите тр. Удачная, Якутия, между гранатом и флогопитом развита более поздняя келифитовая кайма. (б) – реакционная кайма, сложенная флогопитом (до 0.1 мас.% Cl), клинопироксеном, оливином и кальцитом в контакте ортопироксена и хромистой шпинели из ксенолита шпинелевого гарцбургита в кимберлите тр. Удачная, Якутия.

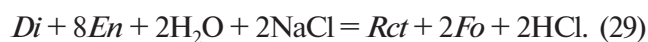
с содержанием хлора 0.2–0.55 мас.% в образцах перidotитовых ксенолитов, орогенных перidotитов и включений в алмазах уникальны (см. ссылки в Сафонов, Бутвина, 2013; Frezzotti, Ferrando, 2018).

Минералогическим индикатором воздействия на мантийные перidotиты натровых водно-солевых флюидов является амфибол, состав которого в перidotитовых ассоциациях

меняется в зависимости не только от температуры и давления (Niida, Green, 1999; Pirard, Hermann, 2015), но и от концентрации солей во флюиде (McNeil, Edgar, 1987; Сафонов, Бутвина, 2016). Эксперименты по взаимодействию перидотита с растворами $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ при 2 ГПа и 950°C (McNeil, Edgar, 1987) продемонстрировали образование паргасита и оливина за счет ортопироксена и клинопироксена, так что при содержании 40 мас.% соли во флюиде амфибол становится преобладающим Ca-Na-содержащим минералом. С ростом концентрации Na_2CO_3 во флюиде отношение Si/Al и сумма $(\text{Na}+\text{K})$ в амфиболе увеличивались в соответствии с изоморфизмом $\text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+} = (\text{Na}, \text{K})^+ + \text{Si}^{4+}$, отвечающим увеличению содержания рихтеритовой составляющей. Подобные соотношения в составах наблюдаются в амфиболах метасоматического происхождения в перидотитовых ксенолитах шпинелевой фации. Амфибол, близкий к винчиту, упомянут О.Г. Сафоновым и В.Г. Бутвиной (2016) в продуктах взаимодействия гранатового лерцолита с флюидом $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$, содержащим 2 мол.% соли, при 2 ГПа и 950°C. Таким образом, стабилизация рихтеритовой составляющей в амфиболе является, по видимому, спецификой мантийных перидотитовых ассоциаций. Уместно напомнить, что в амфиболах, образующихся в равновесии с водно-(углекисло)-солевыми флюидами в коровых условиях, увеличение концентрации щелочей в амфиболе обычно ведет к смещению составов в сторону более глиноземистых миналов (Ходоревская, Аранович, 2016), что проявляется в обратной корреляции суммы $(\text{K} + \text{Na})$ с Si/Al в природных Cl-содержащих амфиболах (напр., Kullerud, 2000). Образование паргасита в шпинелевых и гранатовых перидотитах в ходе воздействия на них водно-солевого флюида может быть представлено в виде реакций:

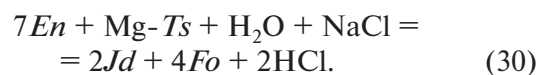


а обогащение амфибола рихтеритовой составляющей отвечает равновесию:



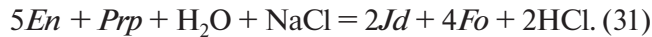
Амфибол, который образовался в продуктах наших экспериментов (Сафонов, Бутвина, 2016) по взаимодействию гранатового лерцолита с флюидом $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ при 2 ГПа и 950°C, не содержит хлор. Это согласуется с коэффициентом распределения хлора между флюидом $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ и амфиболом (Fabbrizio et al., 2013b) при 2 ГПа, равным $\sim 5 \times 10^{-3}$. Амфиболы в природных образцах перидотитов обычно содержат менее 0.1 мас.% Cl. Лишь в редких случаях концентрации Cl в амфиболах из шпинелевых перидотитов достигают 0.35–0.55 мас. %, что, очевидно, связано с воздействием на породы высококонцентрированных рассолов (Frezzotti, Ferrando, 2018).

Вне *P-T* условий стабильности амфибола Na-содержащий пироксен становится индикатором воздействия на перидотит флюидов с Na-солевой составляющей. Это иллюстрируется результатами экспериментов по взаимодействию гранатового лерцолита с флюидом $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ при 2 ГПа (Сафонов, Бутвина, 2016). Если при 950°C реакции (28) и (29) приводят к образованию амфибола (совместно с ортопироксеном и доломитом), то при той же концентрации соли во флюиде и при 1000°C амфибол сменяется клинопироксеном, содержащим до 10 мол.% жадеитовой составляющей. Он замещает ортопироксен, указывая на реакцию:



Влияние этой реакции подтверждается результатами экспериментов по взаимодействию модельного перидотита с флюидами H_2O и $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ при 6 ГПа, т.е. при давлении, при котором не стабилен даже рихтеритовый амфибол (Niida, Green, 1999; Pirard, Hermann, 2015). В отличие от системы с водным флюидом, в присутствии водно-солевого флюида в продуктах опытов доминирует ассоциация клинопироксен + оливин, ортопироксен присутствует лишь в виде включений в клинопироксене (рис. 18а), а количество граната уменьшается. Содержание жадеитовой составляющей в клинопироксене в продуктах эксперимента с участием NaCl заметно выше, чем в клинопироксенах из экспериментов в системе, не содержащей NaCl (рис. 18б). При этом содержание Al в ортопироксене в продуктах опытов с NaCl-содержащим флюидом ниже, чем содержание Al в ортопироксене из про-

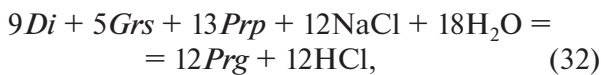
дуктов опытов с водным флюидом (рис. 18б) в соответствии с реакцией (30) совместно с реакцией:



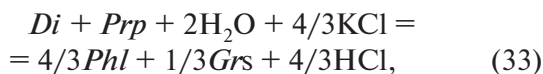
Подобно системам с калиевыми водно-(углекисло)-солевыми флюидами реакции (30) и (31) указывают, что нестабильность ортопироксена совместно с Al-содержащими минералами является главным фактором преобразования верхнемантийных перидотитов флюидами, содержащими натровую солевую составляющую.

Реакции в эклогитах

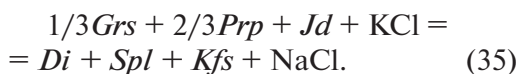
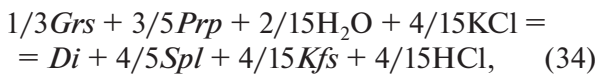
Информацию о составе флюидов, взаимодействующих с эклогитами в ходе мантийного метасоматоза, предоставляют сложные реакционные каймы вокруг граната и омфацита в эклогитовых ксенолитах (напр., Misra et al., 2004; Shatsky et al., 2008; Zedgenizov et al., 2018). Они обычно сложены клинопироксеном, образующем «губчатые» агрегаты с многочисленными включениями, среди которых часто присутствуют калиевый полевой шпат, содалит, паргасит, флогопит, апатит, джерфишерит, кальцит, реликты щелочного алюмосиликатного стекла (рис. 19). «Губчатый» клинопироксен отличается от первичного омфацита низким содержанием жадеитовой составляющей. Все эти особенности отражают комплексные реакции в эклогитах верхней мантии, например: (образование паргасита)



(образование флогопита)



(образование пироксена с низким содержанием жадеита в ассоциации с калиевым полевым шпатом и шпинелью)



Реакция (33), в частности, демонстрирует, что повышенное содержание гроссуляровой составляющей в гранатах эклогитов способствует их сохранности в ходе метасоматических преобразований (напр., Misra et al., 2004).

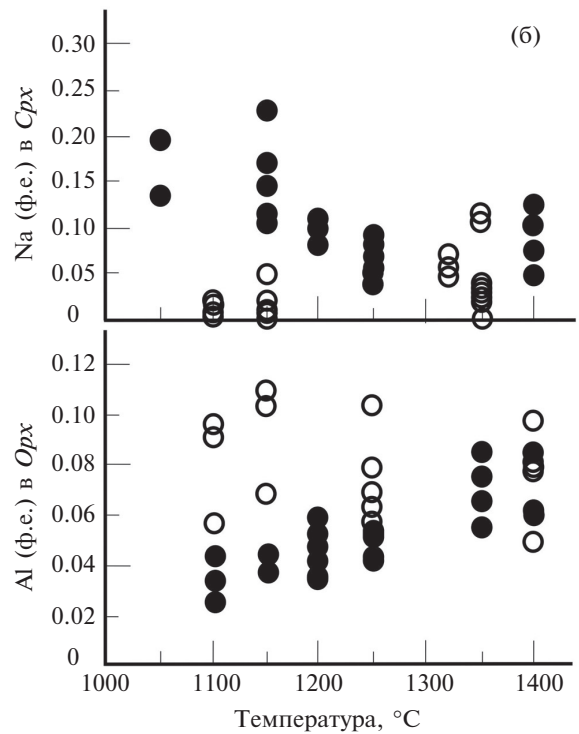
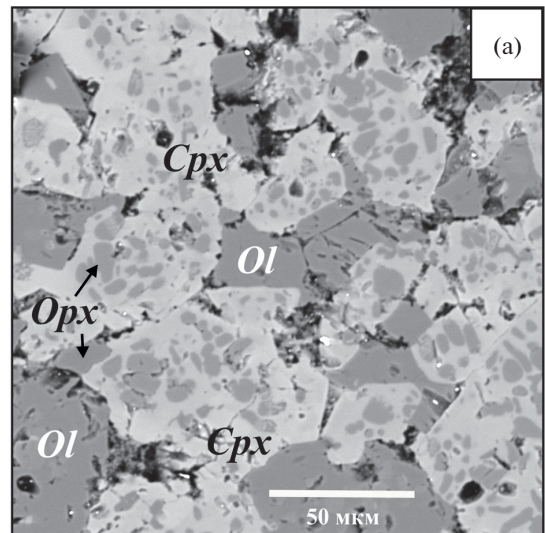


Рис. 18. Текстурные и композиционные соотношения клинопироксена и ортопироксена, сосуществующих в продуктах взаимодействия модельного перидотита с флюидом H₂O-NaCl при 6 ГПа.

(а) – включения ортопироксена в клинопироксене и в оливине в продуктах опыта с флюидом, содержащим 2 мол.% NaCl; (б) – сравнение содержаний Na в клинопироксене и Al в ортопироксене, сосуществующих в присутствии водного флюида (незалитые точки) и флюида H₂O-NaCl (залитые точки).

Действительно, в реликтах гранатов из эклогитов нередко проявлена зональность с повышением кальциевости в контактах с реакционными каймами. Возможность образования

флогопита в ассоциации с калиевым полевым шпатом в ходе реакций диопсид-жадеитового пироксена с флюидом $\text{H}_2\text{O}-\text{KCl}$ продемонстрирована экспериментально для 4 ГПа и 1200°C (Nazzareni et al., 2008). Полученный флогопит отличается повышенным содержанием Si (до 3.5 форм.ед.), указывая на образование твердого раствора между флогопитом и монтдоритом $\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (Nazzareni et al., 2008 и ссылки в этой работе). Подобные «суперкремниевые» слюды известны в виде включений в алмазах эклогитового парагенезиса в ассоциации с хлоридно-карбонатными и хлоридсодержащими карбонатно-силикатными включениями (Israeli et al., 2004; Klein-BenDavid et al., 2006), в том числе и в алмазах, извлеченных непосредственно из эклогитовых ксенолитов (Shatsky et al., 2008; Zedgenizov et al., 2018).

Реакция (35) включает в себя K-Na обмен между жадеитсодержащим пироксеном и флюидом. Определяющая роль такого обмена в ходе взаимодействия эклогитов с калиевыми водно-солевыми флюидами (или солевыми расплавами) выявлена экспериментально в системе $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6-\text{KCl}$ при 4 и 5 ГПа (Сафонов и др., 2007), в которой K-Na обмен привел

к образованию ассоциации жадеит + калиевый полевой шпат + кальсилит + $(\text{K}, \text{Na})\text{Cl}$:



Равновесие (35) в условиях более высокой активности SiO_2 , характеризующей обычно эклогитовые ассоциации, преобразуется в:



которое, по-видимому, реализуется в продуктах преобразования эклогитов (рис. 19). В системе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6-\text{NaAlSi}_2\text{O}_6-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ содержание жадеитовой составляющей в пироксене, сосуществующем с калиевым полевым шпатом и флогопитом (Nazzareni et al., 2008), почти в 2.5 раза меньше содержания жадеита в стартовом пироксене, что также указывает на активный K-Na обмен между пироксеном и флюидом. Эти данные подтверждают, что присутствие калиевого полевого шпата в продуктах метасоматических преобразований мантийных эклогитов (рис. 19; Misra et al., 2004; Shatsky et al., 2008; Zedgenizov et al., 2018) — это явный минералогический признак взаимодействия омфациита с калиевой солевой составляющей флюида.

Плавление с участием водно-(углекисло)-солевых флюидов в условиях верхней мантии

Анализ реакций мантийных перидотитов с водно-(углекисло)-солевыми флюидами показывает, что, подобно коровым, в процессах частичного плавления перидотитовых ассоциаций также будут конкурировать два фактора. С одной стороны, снижение активности воды за счет солевой составляющей флюидов должно ингибировать плавление. С другой — образование новых минеральных фаз может ему способствовать. Первый фактор будет превалировать в системах, где реакции между силикатами и солевыми компонентами отсутствуют. Например, увеличение температуры начала плавления $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{MgSiO}_3$ в присутствии $\text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$ при 5 ГПа (Chu et al., 2011) с ростом концентрации KCl во флюиде, очевидно, связано с эффектом снижения активности воды, справедливым для верхнемантийных давлений (Mantegazzi et al., 2013). Взаимодействие фаз в системе $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ с флюидом $\text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$ не приводит к образованию новых калийсодержащих фаз (Chu et al., 2011). Однако авторы считают, что увеличение концентрации KCl приводит к смене характера плавления

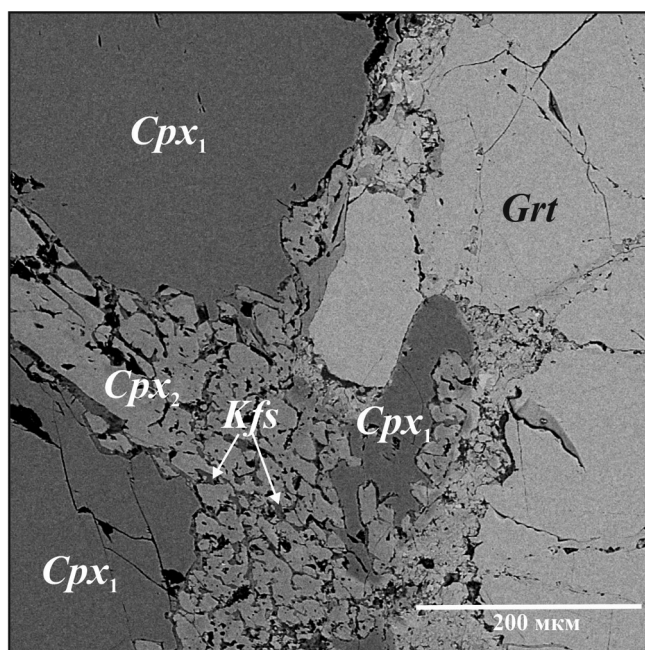


Рис. 19. «Губчатый» пироксен (Cpx_2) с включениями щелочесодержащих фаз (калиевый полевой шпат, реликты девитрифицированного стекла) между зернами граната и омфациита (Cpx_1) в ксенолите эклогита из кимберлита тр. Удачная, Якутия. Фотография любезно предоставлена Д.А. Зедгенизовым (ИГМ СО РАН).

системы $Mg_2SiO_4 + MgSiO_3$ от конгруэнтного, характерного для этой системы в присутствии воды, к инконгруэнтному. Причина этого эффекта ими не обсуждается. Возможно, эффект связан с большей растворимостью силикатов в хлоридсодержащих флюидах по сравнению с чистой водой (Newton, Manning, 2006, 2007), причем в ряде случаев инконгруэнтной (Shmulovich et al., 2001). Например, закалочные структуры в продуктах экспериментов в системе Mg_2SiO_4 - $MgSiO_3$ - H_2O - $MgCl_2$ при 2.6 ГПа и 1100°C (Bernini et al., 2013) интерпретированы как продукты закалки флюида, обогащенного MgO и SiO_2 , тем самым подтверждая возможное влияние растворения силикатов в водно-хлоридных флюидах на характер их плавления. Однако на температуру плавления «простых» перидотитовых систем процессы растворения, по-видимому, не влияют.

На нее влияют реакции силикатов с компонентами водно-солевых флюидов. В системе модельный перидотит–флюид H_2O -KCl взаимодействие KCl с силикатами очевидно (Сафонов, Бутвина, 2013). Хлорид снижает температуру солидуса перидотита до < 900°C, т.е. более чем на 100°C ниже температуры солидуса водосодержащего перидотита без KCl. Состав расплава определяется поведением образующегося в системе флогопита. При температурах до 1050°C, при которых флогопит еще стабилен, образуются недосыщенные SiO_2 (35–40 мас.%) и богатые MgO (до 45 мас.%) расплавы, содержащие 4–5 мас.% K_2O , но при повышении температуры в результате исчезновения флогопита концентрация K_2O в расплавах возрастает до 10 мас.%. Такая эволюция расплавов согласуется с закономерностями плавления флогопитсодержащих перидотитов (напр., Mysen, Voettcher, 1975).

Еще большие эффекты взаимодействия силикатов с солевыми компонентами флюидов на плавление проявляются в эклогитовых системах. Взаимодействие KCl (во флюиде, в расплаве) с омфацитом приводит к снижению температуры плавления за счет интенсивного K-Na обмена реакции (36) и (37) с образованием расплава, состав которого определяется соотношением жадеит/диопсид в исходном клинопироксене (Сафонов и др., 2007). Сравнительный анализ фазовых соотношений в модельном и природных эклогитах в присутствии флюидов H_2O - CO_2 и H_2O - CO_2 -KCl демонстрирует, что присутствие соли ин-

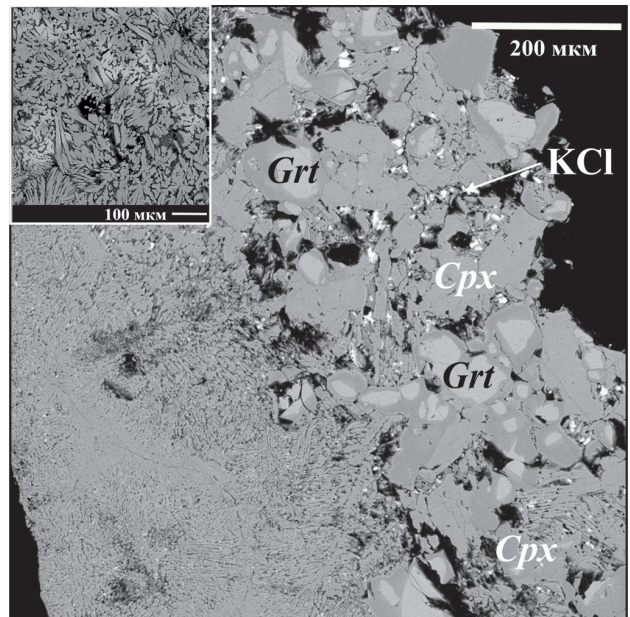


Рис. 20. Продукты частичного плавления ассоциации гранат + омфацит в присутствии флюида H_2O - CO_2 -KCl при 5 ГПа и 1300°C (Бутвина и др., 2009). Вставка показывает особенности закалочной структуры расплава: скелетные кристаллы клинопироксена и реликты богатого калием стекла. Резкая зональность граната обусловлена частичной абсорбцией железа стенками платиновой капсулы в ходе эксперимента.

тенсифицирует процесс плавления (рис. 20; Бутвина и др., 2009). Структура образцов после закалки (рис. 20) и особенности состава фаз в этих агрегатах очень близки к таковым в каймах «губчатого» клинопироксена в эклогитовых нодулях (рис. 19). В результате плавления эклогита с участием солевых компонентов образуются богатые SiO_2 и Al_2O_3 щелочные расплавы (Сафонов и др., 2007; Бутвина и др., 2009). Реликты подобных расплавов известны среди продуктов плавления эклогитовых ксенолитов (напр., Misra et al., 2004) и в виде включений в алмазах эклогитового парагенезиса (напр., Буланова и др., 1993).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные в статье петрологические примеры ассоциаций и реакционных структур минералов в породах нижней-средней коры и верхней мантии указывают на чрезвычайное разнообразие реакций, контролируемых присутствием солевых компонентов в водно-углекислых флюидах. Это разнообразие обусловлено не только P - T параметрами и вариациями концентраций солевых компонентов, но также их катионным и анионным составом. Оно дает

широкий спектр возможностей для оценок активностей солевых компонентов в процессах преобразования пород литосферы на основе минеральных равновесий. Для пород коры такие оценки проводились (Newton et al., 1998; Аранович, Кориковский, 2010; Аранович, 2017; Аранович, Сафонов, 2018) на основе имеющихся термодинамических данных для галогенсодержащих конечных членов твердых растворов (главным образом, основанных на работе Zhu, Sverjensky, 1991). Этот подход ограничен лишь наличием надежных термодинамических данных. Иной подход для оценки воздействия солевой составляющей флюидов на минеральные ассоциации основан на расчетах фазовых соотношений в координатах $\lg(a_{\text{H}_2\text{O}}) - \lg(a_{\text{K}_2\text{O}})$ и $\lg(a_{\text{H}_2\text{O}}) - \lg(a_{\text{Na}_2\text{O}})$. Такой подход термодинамически оправдан, поскольку $a_{\text{K}_2\text{O}}$ и $a_{\text{Na}_2\text{O}}$ предоставляют некую относительную шкалу для предсказания взаимных эффектов активности солевых компонентов. Этот подход успешно реализован нами при изучении процессов преобразования пород коры (Сафонов et al., 2012, 2014; Rajesh et al., 2013; Сафонов, Косова, 2017) и мантии (Сафонов, Бутвина, 2016) и протестирован на основе экспериментов по взаимодействию различных пород с водно-(углекисло)-солевыми флюидами. Он также позволяет предсказать закономерные изменения минеральных ассоциаций в присутствии солевой составляющей во флюидах, действующих в литосфере.

Благодарности. Авторы благодарны двум анонимным рецензентам за конструктивные научные и редакционные замечания.

Источники финансирования. Исследование выполнено в рамках тем АААА-А18-118020590148-3 и АААА-А18-118020590140-7 Государственного задания ИЭМ РАН на 2019–2021 гг. В статье частично использованы материалы, полученные в ходе работ по проекту РНФ 18-17-00206.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аранович Л.Я. Роль рассолов в высокотемпературном метаморфизме и гранитизации // Петрология. 2017. Т. 25. № 5. С. 491–503.
- Аранович Л.Я., Закиров И.В., Сретенская Н.Г., Геря Т.В. Тройная система $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ при высоких P - T параметрах: эмпирическая модель смешения // Геохимия. 2010. № 5. С. 475–484.
- Буланова Г.П., Барашков Ю.П., Тальникова С.Б., Смелова Г.Б. Природный алмаз – генетические аспекты. Новосибирск: Наука, 1993. 168 с.
- Бутвина В.Г., Сафонов О.Г., Литвин Ю.А. Экспериментальное исследование плавления эклогита с участием флюида $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{KCl}$ при 5 ГПа // Докл. АН. 2009. Т. 427. № 3. С. 365–369.
- Иванов М.В., Бушмин С.А., Аранович Л.Я. Уравнение состояния растворов NaCl и CaCl_2 произвольной концентрации при температурах 423.15–623.15 К и давлениях до 5 кбар // Докл. АН. 2018. Т. 481. № 6. С. 653–657.
- Коржинский Д.С. Принцип подвижности щелочей при магматических явлениях // К 70-летию академика Д.С. Белянкина. М.: Изд-во АН СССР, 1946. С. 242–261.
- Коржинский Д.С. Роль щелочности в образовании чарнокитовых гнейсов // Тр. Восточно-Сибирского Института АН ССР, Серия Геология. 1961. Т. 5. С. 50–61.
- Коржинский М.А. Апатитовый твердый раствор как индикатор летучести HCl и HF в гидротермальном флюиде // Геохимия. 1981. № 5. С. 689–706.
- Кориковский С.П., Аранович Л.Я. Чарнокитизация и эндербитизация основных гранулитов Порьей Губы, Лапландский гранулитовый пояс, Кольский п-ов: петрология и геотермобарометрия // Петрология. 2010. Т. 18. № 4. С. 320–349.
- Котельников А.Р., Бычков А.М., Чернавина Н.И. Экспериментальное изучение распределения кальция между плагиоклазом и водно-солевым флюидом при 700°C и $P = 1000$ кГ/см² // Геохимия. 1981. № 5. С. 707–721.
- Перчук Л.Л. Подвижность щелочей при метаморфизме и геобарометрия // Докл. АН. 1993. Т. 331. № 2. С. 230–234.
- Перчук Л.Л., Геря Т.В., Корсман К. Модель чарнокитизации гнейсовых комплексов // Петрология. 1994. Т. 2. № 5. С. 451–480.
- Сафонов О.Г. Роль щелочей в образовании коронных структур в метамангеритах и метаанортозитах комплекса Адирондак (США) // Петрология. 1998. Т. 6. № 6. С. 646–666.
- Сафонов О.Г. Камафугитовые расплавы как продукты взаимодействия перидотита с хлоридно-карбонатными жидкостями при давлениях 1–7 ГПа // Докл. АН. 2011. Т. 440. № 1. С. 111–115.
- Сафонов О.Г., Бутвина В.Г. Взаимодействие модельного перидотита с флюидом $\text{H}_2\text{O}-\text{KCl}$: эксперимент при давлении 1.9 ГПа и его приложение к процессам верхнемантийного метасоматоза // Петрология. 2013. Т. 21. № 6. С. 654–672.
- Сафонов О.Г., Бутвина В.Г. Реакции – индикаторы активности K и Na в верхней мантии: природные и экспериментальные данные, термодинамическое моделирование // Геохимия. 2016. № 10. С. 893–908.
- Сафонов О.Г., Косова С.А. Флюидно-минеральные реакции и плавление ортопироксен-кордиерита

- рит-биотитового гнейса в присутствии флюидов H_2O - CO_2 - $NaCl$ и H_2O - CO_2 - KCl в условиях гранулитового метаморфизма // *Петрология*. 2017. Т. 25. № 5. С. 461–490.
- Сафонов О.Г., Перчук Л.Л., Литвин Ю.А.* Взаимодействие диопсида и жадеита с хлоридом калия при давлении 5 ГПа // *Докл. АН*. 2007. Т. 415. № 1. С. 1–5.
- Ходоревская Л.И., Аранович Л.Я.* Экспериментальное исследование взаимодействия амфибола с флюидом H_2O - $NaCl$ при 900°C, 500 МПа: К процессам плавления и массопереноса в гранулитовой фации // *Петрология*. 2016. Т. 24. № 3. С. 235–254.
- Чевычелов В.Ю.* Распределение летучих компонентов (Cl, F, CO_2) в водонасыщенных флюидно-магматических системах различного состава // *Петрология*. 2019 (в печати).
- Шмулович К.И., Грэм К.* Равновесие плагиоклаз-водный раствор ($NaCl$, $CaCl_2$): концентрационная зависимость // *Петрология*. 2008. Т. 16. № 2. С. 191–206.
- Antignano A., Manning C.E.* Fluorapatite solubility in H_2O and H_2O - $NaCl$ at 700 to 900°C and 0.7 to 2.0 GPa // *Chem. Geol.* 2008. V. 251. P. 112–119.
- Aranovich L. Y., Newton R.C.* H_2O activity in concentrated NaCl solutions at high pressures and temperatures measured by the brucite-periclase equilibrium // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1996. V. 125. P. 200–212.
- Aranovich L.Y., Newton R.C.* H_2O activity in concentrated KCl and KCl-NaCl solutions at high temperatures and pressures measured by the brucite-periclase equilibrium // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1997. V. 127. P. 261–271.
- Aranovich L.Y., Newton R.C.* Reversed determination of the reaction: Phlogopite + quartz = enstatite + potassium feldspar + H_2O in the ranges 750–875°C and 2–12 kbar at low H_2O activity with concentrated KCl solutions // *Amer. Mineral.* 1998. V. 83. P. 193–204.
- Aranovich L.Y., Safonov O.G.* Halogens in high-grade metamorphism // Eds. D.E. Harlov, L.Y. Aranovich. *The role of Halogens in Terrestrial and Extraterrestrial Geochemical Processes*. Cham: Springer, 2018. Ch. 11. P. 713–757.
- Aranovich L.Y., Shmulovich K.I., Fed'kin V.V.* The H_2O and CO_2 regime in regional metamorphism // *Int. Geol. Rev.* 1987. V. 29. P. 1379–1401.
- Aranovich L.Y., Newton R.C., Manning C.E.* Brine-assisted anatexis: Experimental melting in the system haplogranite- H_2O - $NaCl$ - KCl at deep-crustal conditions // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2013. V. 374. P. 111–120.
- Aranovich L.Y., Makhluf A.R., Manning C.E., Newton R.C.* Dehydration melting and the relationship between granites and granulites // *Precam. Res.* 2014. V. 253. P. 26–37.
- Barnes J.D., Manning C.E., Scambelluri M., Selverstone J.* The behavior of halogens during subduction-zone processes // Eds. D.E. Harlov, L.Y. Aranovich. *The role of Halogens in Terrestrial and Extraterrestrial Geochemical Processes*. Cham: Springer, 2018. Ch. 8. P. 545–590.
- Bea F., Arzamastsev A., Montero P., Arzamastseva L.* Anomalous alkaline rocks of Soustov, Kola: evidence of mantle-derived metasomatic fluids affecting crustal materials // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2001. V. 140. P. 554–566.
- Bernini D., Wiedenbeck M., Dolejš D., Keppler H.* Partitioning of halogens between mantle minerals and aqueous fluids: implications for the fluid flow regime in subduction zones // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2013. V. 165. P. 117–128.
- Campanaro B.P., Jenkins D.M.* An experimental study of chlorine incorporation in amphibole synthesized along the pargasite-ferro-pargasite join // *Canad. Mineral.* 2017. V. 55. P. 419–436.
- Chan A., Jenkins D.M., Dyar M.D.* Partitioning of chlorine between NaCl brines and ferro-pargasite: Implications for the formation of chlorine-rich amphiboles in mafic rocks // *Canad. Mineral.* 2016. V. 54. P. 337–351.
- Chu L., Enggist A., Luth R.W.* Effect of KCl on melting in the Mg_2SiO_4 - $MgSiO_3$ - H_2O system at 5 GPa // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2011. V. 162. P. 565–571.
- Condie K.C., Allen P., Narayana B.L.* Geochemistry of the Archean low- to high-grade transition zone, Southern India // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1982. V. 81. P. 157–167.
- Currin A., Koepke J., Almeev R.R., Beermann O.* Interaction of highly saline fluid and olivine gabbro: Experimental simulation of deep hydrothermal processes involving amphibole at the base of the oceanic crust // *Lithos.* 2018. V. 323. P. 91102.
- Dasgupta S., Sengupta P., Sengupta Pr., et al.* Petrology of gedrite-bearing rocks in mid-crustal ductile shear zones from the Eastern Ghats Belt, India // *J. Metamorph. Geol.* 1999. V. 17. P. 765–778.
- Dolejš D., Zajacz Z.* Halogens in silicic magmas and their hydrothermal systems // Eds. D.E. Harlov, L.Y. Aranovich. *The role of Halogens in Terrestrial and Extraterrestrial Geochemical Processes*. Cham: Springer, 2018. Ch. 7. P. 431–543.
- Ebadi A., Johannes W.* Beginning of melting and composition of first melts in the system Qz - Ab - Or - H_2O - CO_2 // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1991. V. 106. P. 286–295.
- Edgar A.D., Arima M.* Experimental studies on K-metasomatism of a model pyrolite mantle and their bearing on the genesis of uitrapotassic magmas // *Proc. 27th Int. Geol. Congr. Petrol. (Igneous and Metamorphic Rocks)*. 1984. V. 9. P. 509–541.
- Fabrizio A., Stalder R., Hametner K., Günther D.* Experimental chlorine partitioning between forsterite, enstatite and aqueous fluid at upper mantle conditions // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2013a. V. 121. P. 684–700.
- Fabrizio A., Stalder R., Hametner K., et al.* Experimental partitioning of halogens and other trace elements between olivine, pyroxenes, amphibole and aqueous

- fluid at 2 GPa and 900–1300°C // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2013b. V. 166. P. 639–653.
- Franz L., Harlov D.E.* High-grade K-feldspar veining in granulites from the Ivrea-Verbanò Zone, Northern Italy: fluid flow in the lower crust and implications for granulite facies genesis // *J. Geol.* 1998. V. 106. P. 455–472.
- Frezza M.L., Ferrando S.* The role of halogens in the lithospheric mantle // Eds. D.E. Harlov, L.Y. Aranovich. *The role of Halogens in Terrestrial and Extraterrestrial Geochemical Processes.* Cham: Springer, 2018. Ch. 13. P. 805–845.
- Frezza M.L., Touret J.L.* CO₂, carbonate-rich melts, and brines in the mantle // *Geosci. Front.* 2014. V. 5. P. 697–710.
- Gilbert F., Guillaume D., Laporte D.* Importance of fluid immiscibility in the H₂O-NaCl-CO₂ system and selective CO₂ entrapment in granulites: experimental phase diagram at 5–7 kbar, 900°C and wetting textures // *Eur. J. Mineral.* 1998. V. 10. P. 1109–1123.
- Golovin A.V., Sharygin I.S., Kamenetsky V.S., et al.* Alkali-carbonate melts from the base of cratonic lithospheric mantle: links to kimberlites // *Chem. Geol.* 2018. V. 483. P. 261–274.
- Grant T.B., Harlov D.E.* The influence of NaCl-H₂O fluids on reactions between olivine and plagioclase: An experimental study at 0.8 GPa and 800–900°C // *Lithos.* 2018. V. 323. P. 78–90.
- Grew E.S., Herd R.K., Marquez N.* Boron-bearing kornerupine from Fiskenaasset, West Greenland: A reexamination of specimens from the type locality // *Mineral. Mag.* 1987. V. 51. P. 695.
- Griffin W.L., Shee S.R., Ryan C.G., et al.* Harzburgite to lherzolite and back again: metasomatic processes in ultramafic xenoliths from the Wesselton kimberlite, Kimberley, South Africa // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1999. V. 134. P. 232–250.
- Hammerli J., Rubenach M.* The role of halogens during regional and contact metamorphism // Eds. D.E. Harlov, L.Y. Aranovich. *The role of Halogens in Terrestrial and Extraterrestrial Geochemical Processes.* Cham: Springer, 2018. Chapter 10. P. 649–712.
- Hammouda T., Keshav S.* Melting in the mantle in the presence of carbon: Review of experiments and discussion on the origin of carbonatites // *Chem. Geol.* 2015. V. 418. P. 171–188.
- Hansen E.C., Harlov D.E.* Whole-rock, phosphate, and silicate compositional trends across an amphibolite-to granulite-facies transition, Tamil Nadu, India // *J. Petrol.* 2007. V. 48. P. 1641–1680.
- Hansen E.C., Newton R.C., Janardhan A.S., Lindberg S.* Differentiation of Late Archean crust in the Eastern Dharwar craton, South India // *J. Geol.* 1995. V. 103. P. 629–651.
- Hansen E.C., Ahmed K., Harlov D.E.* Rb depletion in biotites and whole rocks across an amphibolite to granulite facies transition zone, Tamil Nadu, South India // *Lithos.* 2002. V. 64. P. 29–47.
- Harlov D.E.* Petrological and experimental application of REE- and actinide-bearing accessory minerals to the study of Precambrian high-grade gneiss terranes // Eds. D.D. Van Reenen, J.D. Kramers, S. McCourt, L.L. Perchuk. *Origin and Evolution of Precambrian high-grade terrains, with special emphasis on the Limpopo Complex in Southern Africa.* Geol. Soc. Amer. Memoir. 2011. V. 207. P. 13–24.
- Harlov D.E.* The potential role of fluids during regional granulite-facies dehydration in the lower crust // *Geosci. Front.* 2012. V. 3. P. 813–27.
- Harlov D.E.* Apatite: A fingerprint for metasomatic processes // *Elements.* 2015. V. 11. P. 171–176.
- Harlov D.E., Förster H.-J.* High-grade fluid metasomatism on both a local and regional scale: the Seward Peninsula, Alaska and the Val Strona di Omega, Ivrea-Verbanò Zone, northern Italy. Part I: Petrography and silicate mineral chemistry // *J. Petrol.* 2002. V. 43. P. 769–799.
- Harlov D.E., Hansen E.C.* Oxide and sulphide isograds along a Late Archean, deep - crustal profile in Tamil Nadu, south India // *J. Metamorph. Geol.* 2005. V. 23. P. 241–59.
- Harlov D.E., Melzer S.* Experimental partitioning of Rb and K between phlogopite and concentrated (K, Rb) Cl brine: Implication for the role of concentrated KCl brines in the depletion of Rb in phlogopite and the stability of phlogopite during charnockite genesis // *Lithos.* 2002. V. 64. P. 15–28.
- Harlov D. E., Hansen E. C., Bigler C.* Petrologic evidence for K-feldspar metasomatism in granulite facies rocks // *Chem. Geol.* 1998. V. 151. P. 373–386.
- Harlov D.E., Johansson L., Van den Kerkhof A., et al.* The role of advective fluid flow and diffusion during localized, solid-state dehydration: Sondrum Stenhuggeriet, Halmstad, SW Sweden // *J. Petrol.* 2006a. V. 47. P. 3–33.
- Harlov D.E., Tropper P., Seifert W., et al.* Formation of Al-rich titanite (CaTiSiO₄O–CaAlSiO₄OH) reaction rims on ilmenite in metamorphic rocks as a function of *f*H₂O and *f*O₂ // *Lithos.* 2006b. V. 88. P. 72–84.
- Harlov D.E., Wirth R., Förster H.-J.* An experimental study of dissolution–reprecipitation in fluorapatite: fluid infiltration and the formation of monazite // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2005. V. 150. P. 268–286.
- Harlov D.E., Van den Kerkhof A., Johansson L.* Localized, solid-state dehydration associated with the Varberg charnockite intrusion, SW Sweden // *Precam. Res.* 2014. V. 253. V. 50–62.
- Heinrich W.* Fluid immiscibility in metamorphic rocks // *Rev. Mineral. Geochem.* 2007. V. 65. P. 389–430.
- Hoffer E.* The reaction sillimanite + biotite + quartz = cordierite + K-feldspar + H₂O and partial melting in the system K₂O-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1976. V. 55. P. 127–130.
- Iiyama J.T.* Influence des anions sur les équilibres d'échange d'ions Na-K dans les feldspaths alcalins à 600°C sous une pression de 1000 bars // *Bull. Soc. Franç. Mineral. Crist.* 1965. V. 88. P. 618–622.

- Ionov D.A., O'Reilly S.Y., Ashchepkov I.V.* Feldspar-bearing lherzolite xenoliths in alkali basalts from Hamar-Daban, southern Baikal region, Russia // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1995. V. 122. P. 174–190.
- Izraeli E.S., Harris J.W., Navon O.* Fluid and mineral inclusions in cloudy diamonds from Koffiefontein, South Africa // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2004. V. 68. P. 2561–2575.
- Johnson E.L.* Experimentally determined limits for H₂O-CO₂-NaCl immiscibility in granulites // *Geology.* 1991. V. 19. P. 925–928.
- Kamenetsky V.S., Maas R., Kamenetsky M.B., et al.* Chlorine from the mantle: magmatic halides in the Udachnaya-East kimberlite, Siberia // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2009. V. 285. P. 96–104.
- Klein-BenDavid O., Wirth R., Navon O.* TEM imaging and analysis of microinclusions in diamonds: A close look at diamond-bearing fluids // *Amer. Mineral.* 2006. V. 91. P. 353–356.
- Kullerud K.* Occurrence and origin of Cl-rich amphibole and biotite in the Earth's crust – implications for fluid composition and evolution // *Hydrogeology of crystalline rocks* Dordrecht: Springer, 2000. P. 205–225.
- Kushiro I., Aoki K.* Origin of some eclogite inclusions in kimberlite // *Amer. Mineral.* 1968. V. 53. P. 1347–1367.
- Lagache M., Weisbrod A.* The system: two alkali feldspars-KCl-NaCl-H₂O at moderate to high temperatures and low pressures // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1977. V. 62. P. 77–101.
- Larikova T.L., Zaraisky G.P.* Experimental modeling of corona textures // *J. Metamorph. Geol.* 2009. V. 27. P. 139–151.
- Lecumberri-Sanchez P., Bodnar R.J.* Halogen geochemistry of ore deposits: contributions towards understanding sources and processes // Eds. D.E. Harlov, L.Y. Aranovich. *The role of Halogens in Terrestrial and Extraterrestrial Geochemical Processes.* Cham: Springer, 2018. Ch. 5. P. 261–305.
- Mair P., Tropper P., Harlov D.E., Manning C.E.* The solubility of apatite in H₂O, KCl-H₂O, NaCl-H₂O at 800°C and 1.0 GPa: Implications for REE mobility in high-grade saline brines // *Chem. Geol.* 2017a. V. 470. P. 180–192.
- Mair P., Tropper P., Harlov D.E., Manning C.E.* The solubility of CePO₄ monazite and YPO₄ xenotime in KCl-H₂O fluids at 800°C and 1.0 GPa: Implications for REE transport in high-grade crustal fluids // *Amer. Mineral.* 2017b. V. 102. P. 2457–2466.
- Makhluf A.R., Newton R.C., Manning C.E.* Hydrous albite magmas at lower crustal pressure: new results on liquidus H₂O content, solubility, and H₂O activity in the system NaAlSi₃O₈-H₂O-NaCl at 1.0 GPa // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2016. V. 171. P. 75.
- Makhluf A.R., Newton R.C., Manning C.E.* H₂O activity in albite melts at deep crustal *P-T* conditions derived from melting experiments in the systems NaAlSi₃O₈-H₂O-CO₂ and NaAlSi₃O₈-H₂O-NaCl // *Petrology.* 2017. V. 25. P. 449–457.
- Manning C.E.* Thermodynamic modeling of fluid-rock interaction at mid-crustal and upper-mantle conditions // *Rev. Mineral. Geochem.* 2013. V. 76. P. 135–164.
- Manning C.E., Aranovich L.Y.* Brines at high pressure and temperature: thermodynamic, petrological and geochemical effects // *Precam. Res.* 2014. V. 253. P. 6–16.
- Mantegazzi D., Sanchez-Valle C., Driesner T.* Thermodynamic properties of aqueous NaCl solutions to 1073 K and 4.5 GPa, and implications for dehydration reactions in subducting slabs // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2013. V. 121. P. 263–290.
- Markl G., Bucher K.* Composition of fluids in the lower crust inferred from metamorphic salt in lower crustal rocks // *Nature.* 1998. V. 391. P. 781–783.
- Markl G., Masaaki M., Bucher K.* Chlorine stable isotope composition of granulites from Lofoten, Norway: Implications for the Cl isotopic composition and for the source of Cl enrichment in the lower crust // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1997. V. 150. P. 95–102.
- Markl G., Ferry J., Bucher K.* Formation of saline brines and salt in the lower crust by hydration reactions in partially retrogressed granulites from the Lofoten Islands, Norway // *Amer. J. Sci.* 1998. V. 298. P. 705–757.
- McNeil A.M., Edgar A.D.* Sodium-rich metasomatism in the upper mantle: Implications of experiments on the pyrolite-Na₂O-rich fluid system at 950°C, 20 kbar // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1987. V. 51. P. 2285–2294.
- Misra K.C., Anand M., Taylor L.A., Sobolev N.V.* Multi-stage metasomatism of diamondiferous eclogite xenoliths from the Udachnaya kimberlite pipe, Yakutia, Siberia // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2004. V. 146. P. 696–714.
- Morrison J.* Compositional constraints on the incorporation of Cl into amphiboles // *Amer. Mineral.* 1991. V. 76. P. 1920–1930.
- Montanini A., Harlov D.E.* Petrology and mineralogy of granulite-facies mafic xenoliths (Sardinia, Italy): Evidence for KCl metasomatism in the lower crust // *Lithos.* 2006. V. 92. P. 588–608.
- Mueller B.L., Jenkins D.M., Dyar M.D.* Chlorine incorporation in amphiboles synthesized along the magnesio-hastingsite–hastingsite compositional join // *Eur. J. Mineral.* 2017. V. 29. P. 167–180.
- Mysen B.O., Boettcher A.L.* Melting of a hydrous mantle: I. Phase relations of natural peridotite at high pressures and temperatures with controlled activities of water, carbon dioxide, and hydrogen // *J. Petrol.* 1975. V. 16. P. 520–548.
- Nazzareni S., Comodi P., Bindi L., Safonov O.G., et al.* Synthetic hypersilicic Cl-bearing mica in the phlogopite-celadonite join: A multimethodical characterization of the missing link between di- and tri-octahedral micas at high pressures // *Amer. Mineral.* 2008. V. 93. P. 1429–1436.
- Newton R.C.* Simple-system mineral reactions and high-grade metamorphic fluids // *Eur. J. Mineral.* 1995. V. 7. P. 861–881.
- Newton R.C., Manning C.E.* Experimental determination of calcite solubility in H₂O-NaCl solutions at deep

- crust/upper mantle pressures and temperatures: Implications for metasomatic processes in shear zones // *Amer. Mineral.* 2002. V. 87. P. 1401–1409.
- Newton R.C., Manning C.E.* Solubility of anhydrite, CaSO_4 , in $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ solutions at high pressures and temperatures: applications to fluid–rock interaction // *J. Petrol.* 2004. V. 46. P. 701–716.
- Newton R.C., Manning C.E.* Solubilities of corundum, wollastonite and quartz in $\text{H}_2\text{O-NaCl}$ solutions at 800°C and 10 kbar: Interaction of simple minerals with brines at high pressure // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2006. V. 70. P. 5571–5582.
- Newton R.C., Manning C.E.* Solubility of grossular, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, in $\text{H}_2\text{O-NaCl}$ solutions at 800°C and 10 kbar, and the stability of garnet in the system $\text{Ca-SiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-NaCl}$ // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2007. V. 71. P. 5191–5202.
- Newton R.C., Manning C.E.* Role of saline fluids in deep-crustal and upper-mantle metasomatism: insights from experimental studies // *Geofluids.* 2010. V. 10. P. 58–72.
- Newton R.C., Smith J.V., Windley B.F.* Carbonic metamorphism, granulites and crustal growth // *Nature.* 1980. V. 288. P. 45–50.
- Newton R.C., Aranovich L.Y., Hansen E.C., Vandenhoevel B.A.* Hypersaline fluids in Precambrian deep-crustal metamorphism // *Precam. Res.* 1995. V. 1. P. 41–63.
- Newton R.C., Touret J.L.R., Aranovich L.Y.* Fluids and H_2O activity at the onset of granulite facies metamorphism // *Precam. Res.* 2014. V. 253. P. 17–25.
- Niida K., Green D.H.* Stability and chemical composition of pargasitic amphibole in MORB pyrolite under upper mantle conditions // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1999. V. 135. P. 18–40.
- Nijland T.G., Touret J.L., Visser D.* Anomalously low temperature orthopyroxene, spinel, and sapphirine occurrences in metasediments from the Bamble amphibolite-to-granulite facies transition zone (South Norway): possible evidence for localized action of saline fluids // *J. Geol.* 1998. V. 106. P. 575–590.
- O'Reilly S.Y., Griffin W.L.* Mantle metasomatism // Eds. D.E. Harlov and H. Austrheim. *Metasomatism and the chemical transformation of rock*, Berlin Heidelberg: Springer, 2013. P. 471–533.
- Orville P.M.* Alkali ion exchange between vapor and feldspar phases // *Amer. J. Sci.* 1963. V. 261. P. 201–237.
- Perchuk L.L., Gerya T.V.* Fluid control of charnockitization // *Chem. Geol.* 1993. V. 108. P. 175–186.
- Perchuk L.L., Safonov O.G., Gerya T.V., et al.* Mobility of components in metasomatic transformation and partial melting of gneisses: an example from Sri Lanka // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2000. V. 140. P. 212–232.
- Philippot P., Selverstone J.* Trace-element-rich brines in eclogitic veins: implications for fluid composition and transport during subduction // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1991. V. 106. P. 417–430.
- Pirard C., Hermann J.* Experimentally determined stability of alkali amphibole in metasomatised dunite at sub-arc pressures // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2015. V. 169. P. 1–26.
- Putnis A., Austrheim H.* Mechanism of metasomatism and metamorphism on the local mineral scale: the role of dissolution-precipitation during mineral re-equilibration // Eds. D.E. Harlov, H. Austrheim. *Metasomatism and the Chemical Transformation of Rock. The Role of Fluids in Terrestrial and Extraterrestrial Processes*. Berlin Heidelberg: Springer, 2013. P. 141–170.
- Rajesh H.M., Belyanin G.A., Safonov O.G., et al.* Fluid-induced dehydration of the paleoarchean Sand River biotite-hornblende gneiss, Central Zone, Limpopo Complex, South Africa // *J. Petrol.* 2013. V. 54. P. 41–74.
- Ravindra-Kumar G.R.* Mechanism of arrested charnockite formation at Nemmara, Palghat region, southern India // *Lithos.* 2004. V. 75. P. 331–358.
- Roberge M., Bureau H., Bolfan-Casanova N., et al.* Is the transition zone a deep reservoir for fluorine? // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2015. V. 429. P. 25–32.
- Roberge M., Bureau H., Bolfan-Casanova N., et al.* Chlorine in wadsleyite and ringwoodite: An experimental study // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2017. V. 467. P. 99–107.
- Rubie D.C., Gunter W.D.* The role of speciation in alkaline igneous fluids during fenite metasomatism // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1983. V. 82. P. 165–175.
- Safonov O.G., Aranovich L.Y.* Alkali control of high-grade metamorphism and granitization // *Geosci. Front.* 2014. V. 5. P. 711–727.
- Safonov O.G., Kovaleva E.I., Kosova S.A., et al.* Experimental and petrological constraints on local-scale interaction of biotite-amphibole gneiss with $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-(K, Na)Cl}$ fluids at middle-crustal conditions: Example from the Limpopo Complex, South Africa // *Geosci. Front.* 2012. V. 3. P. 829–841.
- Safonov O.G., Kosova S.A., van Reenen D.D.* Interaction of biotite-amphibole gneiss with $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-(K, Na)Cl}$ fluids at 550 MPa and 750 and 800°C: Experimental study and applications to dehydration and partial melting in the middle crust // *J. Petrol.* 2014. V. 55. P. 2419–2456.
- Safonov O.G., Reutsky V.N., Varlamov D.A., et al.* Composition and source of fluids in high-temperature graphite-bearing granitoids associated with granulites: Examples from the Southern Marginal Zone, Limpopo Complex, South Africa // *Gondwana Res.* 2018. V. 60. P. 129–152.
- Santosh M., Omori S.* CO_2 flushing: a plate tectonic perspective // *Gondwana Res.* 2008. V. 13. P. 86–102.
- Scambelluri M., Piccardo G. B., Philippot P., et al.* High salinity fluid inclusions formed from recycled seawater in deeply subducted alpine serpentinite // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1997. V. 148. P. 485–499.
- Schulze D.J.* Low-Ca garnet harzburgites from Kimberley, South Africa: Abundance and bearing on the

- structure and evolution of the lithosphere // *J. Geophys. Res.: Solid Earth*. 1995. V. 100. P. 12513–12526.
- Seifert F.* Stability of the assemblage cordierite + K-feldspar + quartz // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1976. V. 57. P. 179–185.
- Shatsky V.S., Ragozin A.L., Zedgenizov D.A., Mityukhin S.* Evidence for multistage evolution in a xenolith of diamond-bearing eclogite from the Udachnaya kimberlite pipe // *Lithos*. 2008. V. 105. P. 289–300.
- Shmulovich K.I., Graham C.M.* Melting of albite and dehydration of brucite in H₂O-NaCl fluids to 9 kbars and 700–900°C: implications for partial melting and water activities during high pressure metamorphism // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1996. V. 124. P. 370–382.
- Shmulovich K.I., Graham C.M., Yardley B.W.D.* Quartz, albite and diopside solubilities in H₂O-NaCl fluids at 0.5–0.9 GPa // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2001. V. 141. P. 95–108.
- Shmulovich K.I., Graham C.M.* An experimental study of phase equilibria in the systems H₂O-CO₂-CaCl₂ and H₂O-CO₂-NaCl at high pressures and temperatures (500–800°C, 0.5–0.9 GPa): geological and geophysical applications // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2004. V. 146. P. 450–462.
- Spear F.S., Pyle J.M.* Apatite, monazite, and xenotime in metamorphic rocks // *Rev. Mineral. Geochem.* 2002. V. 48. P. 293–335.
- Stalder R., Kronz A., Simon K.* Hydrogen incorporation in enstatite in the system MgO-SiO₂-H₂O-NaCl // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2008. V. 156. P. 653–659.
- Tanis E. A., Simon A., Zhang Y., et al.* Rutile solubility in NaF-NaCl-KCl-bearing aqueous fluids at 0.5–2.79 GPa and 250–650°C // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2016. V. 177. P. 170–181.
- Thibault Y., Edgar A.D.* Patent mantle-metasomatism: inferences based on experimental studies // *Proc. Ind. Acad. Sci. Earth Planet. Sci.* 1990. V. 99. P. 21–37.
- Touret J.L.R.* Fluid regime in southern Norway: the record of inclusions // *Deep Proterozoic Crust*, Proc. NATO Adv. Study Inst. 1985. P. 517–549.
- Touret J. L.R.* Mantle to lower-crust fluid/melt transfer through granulite metamorphism // *Rus. Geol. Geophys.* 2009. V. 50. P. 1052–1062.
- Touret J.L.R., Nijland T.G.* Prograde, peak and retrograde metamorphic fluids and associated metasomatism in upper amphibolite to granulite facies transition zones // *Metasomatism and the Chemical Transformation of Rock*. Berlin-Heidelberg: Springer, 2013. P. 415–469.
- Touret J. L.R., Huizenga J.M.* Precambrian intraplate magmatism: high temperature, low pressure crustal granulites // *J. Afr. Earth Sc.* 1999. V. 28. P. 367–382.
- Touret J.L.R., Huizenga J.M.* Fluids in granulites // Eds. D.D. Van Reenen, J.D. Kramers, S. McCourt, L.L. Perchuk. *Origin and Evolution of Precambrian high-grade terrans, with special emphasis on the Limpopo Complex in Southern Africa*, Geol. Soc. Amer. Memoir. 2011. V. 207. P. 25–37.
- Touret J.L.R., Huizenga J.M.* Fluid-assisted granulite metamorphism: a continental journey // *Gondwana Res.* 2012. V. 21. P. 224–235.
- Trommsdorff V., Skippen G.* Vapor loss (“boiling”) as a mechanism for fluid evolution in metamorphic rocks // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1986. V. 94. P. 317–322.
- Trommsdorff V., Skippen G., Ulmer P.* Halite and sylvite solid inclusions in high-grade rocks // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1985. V. 89. P. 24–29.
- Tropper P., Manning C.E.* Paragonite stability at 700°C in the presence of H₂O-NaCl fluids: constraints on H₂O activity and implications for high pressure metamorphism // *Contrib. Mineral. Petrol.* V. 147. P. 740–749.
- Tropper P., Manning C.E.* The solubility of fluorite in H₂O and H₂O-NaCl at high pressure and temperature // *Chem. Geol.* 2007. V. 242. P. 299–306.
- Tropper P., Manning C.E., Harlov D.E.* Solubility of CePO₄ monazite and YPO₄ xenotime in H₂O and H₂O-NaCl at 800°C and 1 GPa: Implications for REE and Y transport during high-grade metamorphism // *Chem. Geol.* 2011. V. 282. P. 58–66.
- Tropper P., Manning C.E., Harlov D.E.* Experimental determination of CePO₄ and YPO₄ solubilities in H₂O-NaF at 800°C and 1 GPa: implications for rare earth element transport in high-grade metamorphic fluids // *Geofluids*. 2013. V. 13. P. 372–380.
- Tsunogae T., van Reenen D.D.* High-to ultrahigh-temperature metasomatism related to brine infiltration in the Neoproterozoic Limpopo Complex: Petrology and phase equilibrium modeling // *Precamb. Res.* 2014. V. 253. P. 157–170.
- Valley J.W., Bohlen S.R., Essene E.J., et al.* Metasomatism in the Adirondacks: II The role of fluids // *J. Petrol.* 1990. V. 31. P. 555–596.
- van Achterbergh E., Griffin W.L., Stiefenhofer J.* Metasomatism in mantle xenoliths from the Lethakane kimberlites: estimation of element fluxes // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2001. V. 141. P. 397–414.
- Visser D., Nijland T.G., Lieftink D.J., Maijer C.* The occurrence of preiswerkite in a tourmaline-biotite-scapolite rock from Blengsvatn, Norway // *Amer. Mineral.* 1999. V. 84. P. 977–982.
- Watson E.B., Brenan J.M.* Fluids in the lithosphere, 1. Experimentally determined wetting characteristics of CO₂-H₂O fluids and their implications for fluid transport, host-rock physical properties, and fluid inclusion formation // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1987. V. 85. P. 594–615.
- Webster J.D., Baker D.R., Aiuppa A.* Halogens in mafic and intermediate-silica content magmas // Eds. D.E. Harlov, L.Y. Aranovich. *The role of Halogens in Terrestrial and Extraterrestrial Geochemical Processes*, Cham Springer, 2018. Ch. 6. P. 307–430.
- Weiss Y., McNeill J., Pearson D.G., et al.* Highly saline fluids from a subducting slab as the source for fluid-rich diamonds // *Nature*. 2015. V. 524. P. 339.

- Whitney D.L., Evans B.W.* Abbreviations for names of rock-forming minerals // *Amer. Mineral.* 2010. V. 95. P. 185–187.
- Yardley B.W.D.* Apatite composition and fugacities of HF and HCl in metamorphic fluids // *Mineral. Mag.* 1985. V. 49. P. 77–79.
- Yardley B.W.D., Graham J.T.* The origins of salinity in metamorphic fluids // *Geofluids.* 2002. V. 2. P. 249–256.
- Zedgenizov D.A., Ragozin A.L., Shatsky V.S., Grif-fin W.L.* Diamond formation during metasomatism of mantle eclogite by chloride-carbonate melt // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2018. V. 173. P. 84.
- Zimmermann R., Gottschalk M., Heinrich W., Franz G.* Experimental Na-K distribution between amphiboles and aqueous chloride solutions, and a mixing model along the richterite–K-richterite join // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1997. V. 126. P. 252–264.
- Zhu C., Sverjensky D.A.* Partitioning of F-Cl-OH between minerals and hydrothermal fluids // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1991. V. 55. P. 1837–1858.

MINERAL INDICATORS OF REACTIONS INVOLVING FLUID SALT COMPONENTS IN THE DEEP LITHOSPHERE

O.G. Safonov^{1, 2, 3, *}, V.G. Butvina¹, E.V. Limanov¹, and S.A. Kosova¹

¹ *D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences
142432, Chernogolovka, Moscow district, Russia*

* *E-mail: oleg@iem.ac.ru*

² *Department of Petrology, Geological Faculty, Lomonosov Moscow State University
119899, Moscow, Russia*

³ *Department of Geology, University of Johannesburg
2006, Johannesburg, South Africa*

* *E-mail: oleg@iem.ac.ru*

The salt components of H₂O and H₂O–CO₂ fluids are very important agents of metasomatism and partial melting of crustal and mantle rocks. The paper presents examples and synthesized data on mineral associations in granulite- and amphibolite-facies rocks of various composition in the middle and lower crust and in upper-mantle eclogites and peridotites that provide evidence of reactions involving salt components of fluids. These data are analyzed together with results of model experiments that reproduce some of these associations and make it possible to more accurately determine their crystallization parameters.

Keywords: salt component, H₂O–CO₂ fluid, high-temperature metamorphism, experiment.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-5903275525-556>