

## ФЛЮИДЫ ГРАНУЛИТОВ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ<sup>1</sup>

© 2020 г. С. А. Бушмин<sup>a, \*</sup>, Е. А. Вапник<sup>b, \*\*</sup>, М. В. Иванов<sup>a</sup>, Ю. М. Лебедева<sup>a</sup>, Е. В. Савва<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>b</sup>Department of Geological and Environmental Sciences, Ben-Gurion University of the Negev, Beer-Sheva, 84105 Israel

\*e-mail: s.a.bushmin@ipgg.ru

\*\*e-mail: vapnik@bgu.ac.il

Поступила в редакцию 26.02.2019 г.

После доработки 24.04.2019 г.

Принята к публикации 27.05.2019 г.

Особенности флюидов гранулитов высоких давлений изучены на примере *HP* гранулитов (~8.7–11 кбар, ~800–900°C) и сингранулитовых инфильтрационных *HP* метасоматитов (~11–9 кбар, ~920–850°C) Лапландского гранулитового пояса Фенноскандинавского щита. Исследования включали крупномасштабное картирование, микротермометрию флюидных включений, мультиравновесную термобарометрию, расчет активности H<sub>2</sub>O по минеральным равновесиям. В основных пироксеновых гранулитах и сингранулитовых метасоматитах (кварцевые бластомилониты с ортопироксеном, силлиманитом, гранатом; жилы и жилородные тела ортопироксен-гранатовых и диопсид-скаполитовых пород) обнаружены одинаковые ассоциации сингенетичных типов флюидных включений (преимущественно в кварце, также в гранате, ортопироксене, скаполите) контрастного химического состава: почти чистые включения CO<sub>2</sub> (заметно преобладают), рассолы (главные соли CaCl<sub>2</sub> и NaCl) и N<sub>2</sub> ± H<sub>2</sub>O. Эти три типа включений сосуществуют в одних и тех же генерациях ранних включений: более редких первичных (*p*) и преобладающих первично-вторичных (*ps*). Включения CO<sub>2</sub> – высокой и низкой плотности, включения N<sub>2</sub> – низкой плотности. Включения рассолов обнаруживают широкий диапазон общего содержания солей (до 30–35 мас. %) и разное соотношение концентраций главных солей: *p*-включения с соленостью 20 мас. % CaCl<sub>2</sub> + 10 мас. % NaCl; *ps*-включения с соленостью 5 мас. % CaCl<sub>2</sub> + 20 мас. % NaCl; *p*- и *ps*-включения с соленостью 5–23 мас. % в экв. NaCl; *p*-включения с галитом (до 35 мас. % NaCl). В целом CaCl<sub>2</sub> является преобладающим компонентом среди солей в группе ранних *p*- и *ps*-включений изученных пород. Совокупность имеющихся данных (в том числе, изотопные системы Sr, Nd, кислорода) свидетельствует о том, что при гранулитовом петрогенезисе внешний флюидный поток, по-видимому, был мантийного происхождения. На пике *P-T* параметров захват включений происходил из гетерогенного флюида, в котором одновременно сосуществовали несмешиваемые водно-солевой и богатый CO<sub>2</sub> флюиды, изначально содержащие азот. Данные по химическому составу включений и концентрациям солей,  $a_{H_2O} = 0.40–0.51$  сравниваются с теоретическим предсказанием фазового состояния флюида и свойств сосуществующих несмешиваемых флюидных фаз при установленных *P-T* параметрах гранулитового петрогенезиса на основе численных моделей тройных систем H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub>–NaCl и H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub>–CaCl<sub>2</sub>. Для цели термодинамического предсказания рассчитаны сольвусы и положение коннод. Обсуждаются сходство и причины отличия теоретических составов возникающих флюидных фаз от состава флюидных включений, геохимические следствия, связанные с фазовой сепарацией гранулитового флюида (возникновение щелочных концентрированных рассолов и потенциально кислотной богатой CO<sub>2</sub> флюидной фазы, величины массовых и объемных долей этих фаз в зависимости от вариаций состава исходного гомогенного флюида и др.). Таким образом, в диапазоне *P-T* параметров *HP* гранулитов существует обширная область составов H<sub>2</sub>O флюидов с разным содержанием CO<sub>2</sub> и хлоридов Na и Ca, в которой гомогенный флюид распадается на контрастные по химическому составу и свойствам флюидные фазы, и эта область значительно расширяется с увеличением содержания CaCl<sub>2</sub>. Следовательно, нижняя кора уровня *HP* гранулитовой фации может являться областью зарождения высокотемпературных несмешиваемых флюидов. С одной стороны, это более плотная флюидная фаза относительно щелочных рассолов, с другой – менее плотная потенциально кислотная фаза H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> флюидов, богатых CO<sub>2</sub>. Поступая по региональным проницаемым зонам наверх, эти флюидные фазы глубинного происхождения могут играть важнейшую роль в магматическом, метаморфическом, метасоматическом и рудном петрогенезисе средней и верхней коры.

**Ключевые слова:** *HP* гранулиты, сингранулитовые *HP* метасоматиты, флюидные включения, рассолы, азот, активность воды, двухфазный флюид

DOI: 10.31857/S0869590320010021

### ВВЕДЕНИЕ

Гранулиты, присутствующие во многих метаморфических поясах, особенно докембрийских

щитов, составляют одну из главных частей нижней коры. Поэтому роль и всесторонние характеристики флюидов, участвовавших в глубинном

<sup>1</sup> Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.1134/S0869590320010021 для авторизованных пользователей.

*HT-HP* петрогенезисе, – предмет продолжающихся дискуссий (например, Aranovich, Newton, 1996; Shmulovich, Graham, 1996; Newton et al., 1998; Touret, Huizenga, 2012; Aranovich et al., 2016; Safonov et al., 2018). Ни у кого не вызывает сомнений тот факт, что внешний флюидный поток участвует в гранулитовом петрогенезисе. Однако часто, как очевидное, рассматривается  $\text{CO}_2$  флюид и недооценивается роль водно-солевых флюидов из-за распространенных в гранулитах богатых  $\text{CO}_2$  флюидных включений. На протяжении длительного периода времени для гранулитового метаморфизма предполагался флюид  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  с низкой активностью воды за счет очень высокого содержания углекислоты (например, Newton et al., 1980). Позднее активно развивалось представление о водно-солевом флюиде с низким содержанием углекислоты, в котором низкая активность  $\text{H}_2\text{O}$  связана с повышенным содержанием солей, причем не только при умеренных, но и при достаточно высоких давлениях (Aranovich, Newton, 1996; Shmulovich, Graham, 1996; Newton et al., 1998; Аранович, 2007; Newton, Manning, 2010; Кориковский, Аранович, 2010; Aranovich et al., 2013; Newton et al., 2014; Manning, Aranovich, 2014). В последние годы также активно развивается представление о достаточно высоком содержании воды при ее низкой активности в гранулитовых флюидах и одновременном сосуществовании разновозрастных рассолов с высокой концентрацией солей и богатых  $\text{CO}_2$  флюидов, изотопный состав углерода которых указывает на мантийный источник (например, Touret, Huizenga, 2012; Koizumi et al., 2014). Однако возможность инфильтрации богатого  $\text{H}_2\text{O}$  флюида, его фазовый состав, физико-химические характеристики сосуществующих фаз, происхождение  $\text{H}_2\text{O}$  флюидов с высоким содержанием солей, их сосуществование с  $\text{CO}_2$  флюидами остается предметом активных исследований и полемики (например, Аранович, 2017). Дискуссии касаются причин зарождения расплавов, мигматизации и гранитизации, глубинного метасоматоза или гидротермального рудообразования из этих флюидных потоков в верхних частях коры. Не упоминая все многочисленные исследования флюидов гранулитов умеренных и низких давлений (например, Fonarev et al., 1998; Hisada et al., 2005; Takahashi et al., 2018 и ссылки там), отметим, что данных по флюидам *HP* гранулитов, формирующихся при нижнекоревом петрогенезисе, значительно меньше (например, Tsunogae et al., 2002, 2008; Santosh et al., 2004; Touret, Huizenga, 2012 и ссылки там; Кориковский, Аранович, 2010, 2015; Higashino et al., 2013; Fu, Touret, 2014).

Предшествующие исследования флюидных включений в породах Лапландского гранулитового пояса (ЛГП) немногочисленны. По данным

(Klatt, Schoch, 1974; Barbey, Raith, 1990; Фонарев, Крейлен, 1995), известно, что в российской части северо-западного фрагмента ЛГП *HP* гранулиты содержат многочисленные включения  $\text{CO}_2$  и включения  $\text{N}_2$ , в Финской Лапландии отмечены богатые  $\text{CO}_2$  включения и включения рассолов (5–25 мас. % в экв.  $\text{NaCl}$ ). В основу нашего исследования положены результаты изучения в юго-восточном Кандалакшско-Умбинском фрагменте Лапландского гранулитового пояса Фенноскандинавского щита (юг Кольского полуострова, Порья губа Белого моря, Бушмин, Глебовицкий, 2008) флюидных включений в минералах *HP* гранулитов и сингранулитовых инфильтрационных метасоматитов, их термобарометрии, расчетов активности воды по минеральным парагенезисам и сравнения этих данных с предсказанием свойств флюидов на основе термодинамических моделей систем  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCl}_2-\text{CO}_2$ . Важно подчеркнуть, что перечисленными методами исследовались одни и те же образцы из названных типов пород. Ранее полученные и опубликованные результаты исследования содержания изотопов кислорода в минералах, использованные при обсуждении результатов настоящего исследования, также были получены при исследовании этих же образцов.

#### ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВИДЕТЕЛЬСТВА ВНЕШНИХ ФЛЮИДНЫХ ПОТОКОВ

Палеопротерозойские тектонические покровы преимущественно основных или кислых *HP* гранулитов Кандалакшско-Умбинского фрагмента ЛГП сложены пакетами пластин, разделенных зонами сдвиговых деформаций с интенсивной бластомилонитизацией (рис. 1). Для этих сдвиговых зон характерна высокая концентрация жил и жилородных тел инфильтрационных сингранулитовых метасоматитов разного размера и состава, которые являются свидетельством интенсивных локальных флюидных потоков (Бушмин и др., 2007, 2009) во время гранулитового метаморфизма. Это кварцевые жилы, жилородные тела богатых кварцем пород, в том числе кварцевых бластомилонитов, с силлиманитом, ортопироксеном и гранатом (Прияткина, 1977); мафических пород существенно гранатового, ортопироксен-гранатового, ортопироксен-кордиерит-гранатового и кордиерит-ортопироксенового состава (Беляев, 1981); жилы диопсид-скаполитовых, карбонатных и карбонат-диопсидовых пород. На рис. 1 отмечена сдвиговая зона в Порьегубском покрове (преимущественно основные гранулиты) протяженностью более 15 км, в пределах которой были проведены наиболее детальные исследования сингранулитовых метасоматитов. Например, на участке о. Паленый ширина этой зоны около 100 м. На рис. 2 и 3 приведены примеры фотографий жильных тел инфильтрационных сингранулитовых

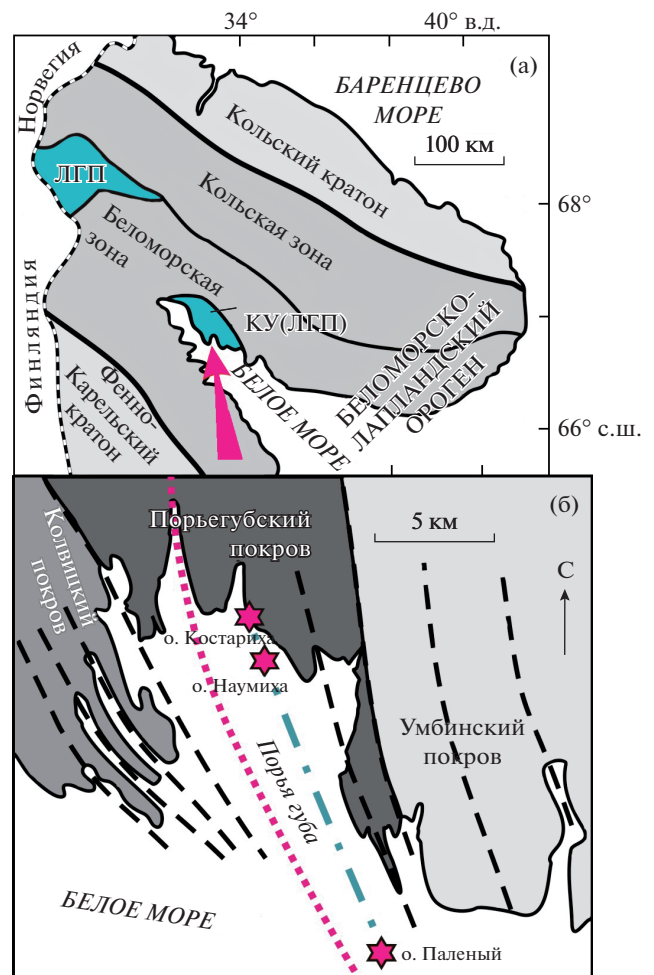
метасоматитов разного минерального состава и примеры детального крупномасштабного картирования сдвиговых зон, в которых они сосредоточены. Эти примеры приведены, прежде всего, потому, что жильные тела отражают пути инфильтрации глубинных флюидных потоков и результаты их взаимодействия с вмещающими породами. Наблюдаемая в сдвиговых зонах отчетливая пространственная дифференциация вещества, выраженная в интенсивном окварцевании и кварцевых жилах, жилородных телах мономинеральных, биминеральных и маломинеральных пород, резко обедненных или обогащенных разными порообразующими элементами, свидетельствует о водном составе флюидных потоков, способных растворять, переносить и перерабатывать петрогенные элементы.

ОПИСАНИЕ ПОРОД

Гранулиты

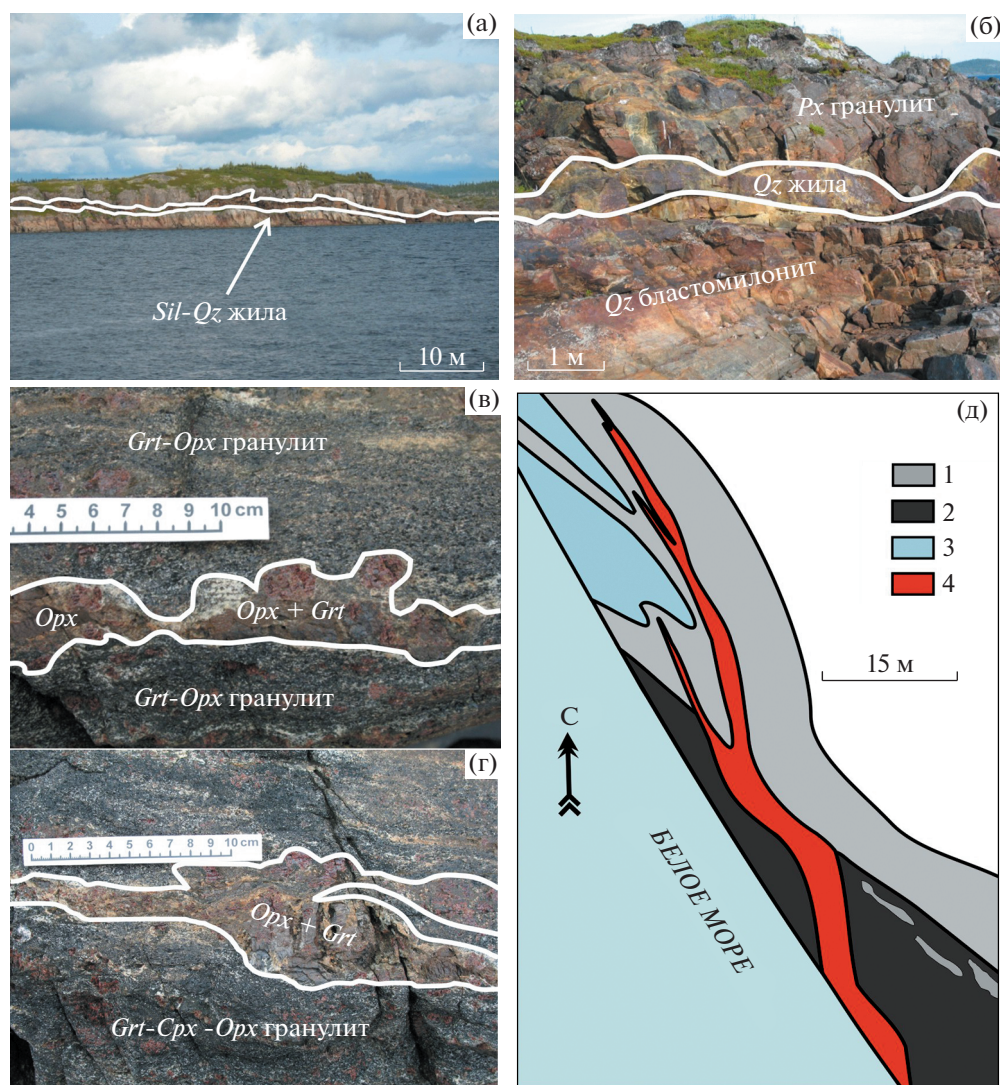
*HP* гранулиты, в которых развиты сдвиговые зоны с телами изученных инфильтрационных метасоматитов, представляют собой гранат-плагиоклаз-двопироксеновые и гранат-плагиоклаз-ортопироксеновые кристаллические сланцы основного и среднего состава, иногда с тонкими прослоями ортопироксеновых плагиогнейсов. На некоторых участках встречаются прослои  $Sil-Grt-Bt \pm Crd \pm Opx^2$  гнейсов. Гранулиты часто слагают пачки “пластинчатых гранулитов” (рис. 4) и могут быть сильно бластомилонитизированы в контактах пластин. В бластомилонитизированных гранулитах при полной перекристаллизации пироксен может образовывать удлиненные пластинообразные зерна. Мигматизация гранулитов проявлена только в отдельных зонах. Двопироксеновые гранулиты представляют собой среднезернистые породы, состоящие из плагиоклаза (30–60%), ортопироксена (2–10%), клинопироксена (5–25%), граната (5–20%), биотита (5–10%), иногда 5–10% амфибола, иногда кварца (1–5%) и калиевого полевого шпата (до 3%). Кварц слагает редкие зерна или сильно вытянутые линзы. Ортопироксеновые гранулиты представляют собой среднезернистые породы, состоящие из плагиоклаза (30–60%), ортопироксена (10–40%), граната (5–20%), кварца (1–7%), биотита (2–10%), иногда калишпата (до 5%). Типичные минеральные ассоциации этих пород (магнетизальность минералов и содержание анортитового минала в *Pl* указаны в подстрочных индексах в мольных %):  $Pl_{43-81} + Opx_{52-63} + Cpx_{44-77} + Grt_{19-30} +$

<sup>2</sup> Исползованные в тексте символы минералов и другие условные обозначения соответствуют (Whitney, Evans, 2010). Также используются обозначения особенностей химического состава минералов. Для граната:  $X_{Mg,Ca} = Mg,Ca/(Mg + Fe + Mn + Ca)$ ; пироксена, кордиерита, биотита, амфибола:  $X_{Mg} = Mg/(Mg + Fe)$ ; биотита:  $X_{Al} = Al/(Al + Si)$ , скаполита:  $X_{Ca}$  (содержание мейонита) =  $Ca/(Ca + Na + K)$ .



**Рис. 1.** (а) Положение района исследования на схеме тектонического строения Фенноскандинавского щита (Bushmin, Glebovitsky, 2016). ЛГП – Лапландский гранулитовый пояс, KV – Кандалакшско-Умбинский фрагмент ЛГП. (б) Схема тектонических покровов *HP* гранулитов Кандалакшско-Умбинского фрагмента ЛГП в районе Пор'ей губы Белого моря (Бушмин и др., 2007). Кольвицкий покров: основные гранулиты (метагбронанортозиты); Пор'егубский покров: преимущественно основные гранулиты (метаандезито-базальты и метабазальты); Умбинский покров: преимущественно кислые гранулиты (метаосадки). Пунктирные линии: зоны сдвиговых деформаций на границах крупных пакетов тектонических пластин. Пунктирная линия с точками: сдвиговая зона, где были исследованы сингранулитовые *HP* метасоматиты, в том числе участки с ортопироксен-силлиманитовыми породами (красные звездочки). Точечный пунктир: сдвиговая зона с интенсивной локальной эндрбитизацией основных гранулитов – метасоматическая Na–Ca фельдшпатизация и окварцевание, парциальное плавление (мигматиты). Детали см. на рис. 1б.

$+ Bt_{48-59} \pm Hbl_{44-71} \pm Qz \pm Kfs$  и  $Pl_{27-91} + Opx_{54-73} + Grt_{20-47} + Bt_{62-83} \pm Qz \pm Kfs$ . Все гранаты содержат кальций: в *Cpx-Opx* гранулитах  $X_{Ca} = 0.18-0.20$ , в *Opx* гранулитах  $X_{Ca} = 0.04-0.14$ .



**Рис. 2.** Примеры жил разного состава и размера в гранулитях Пор'егубского покрова.

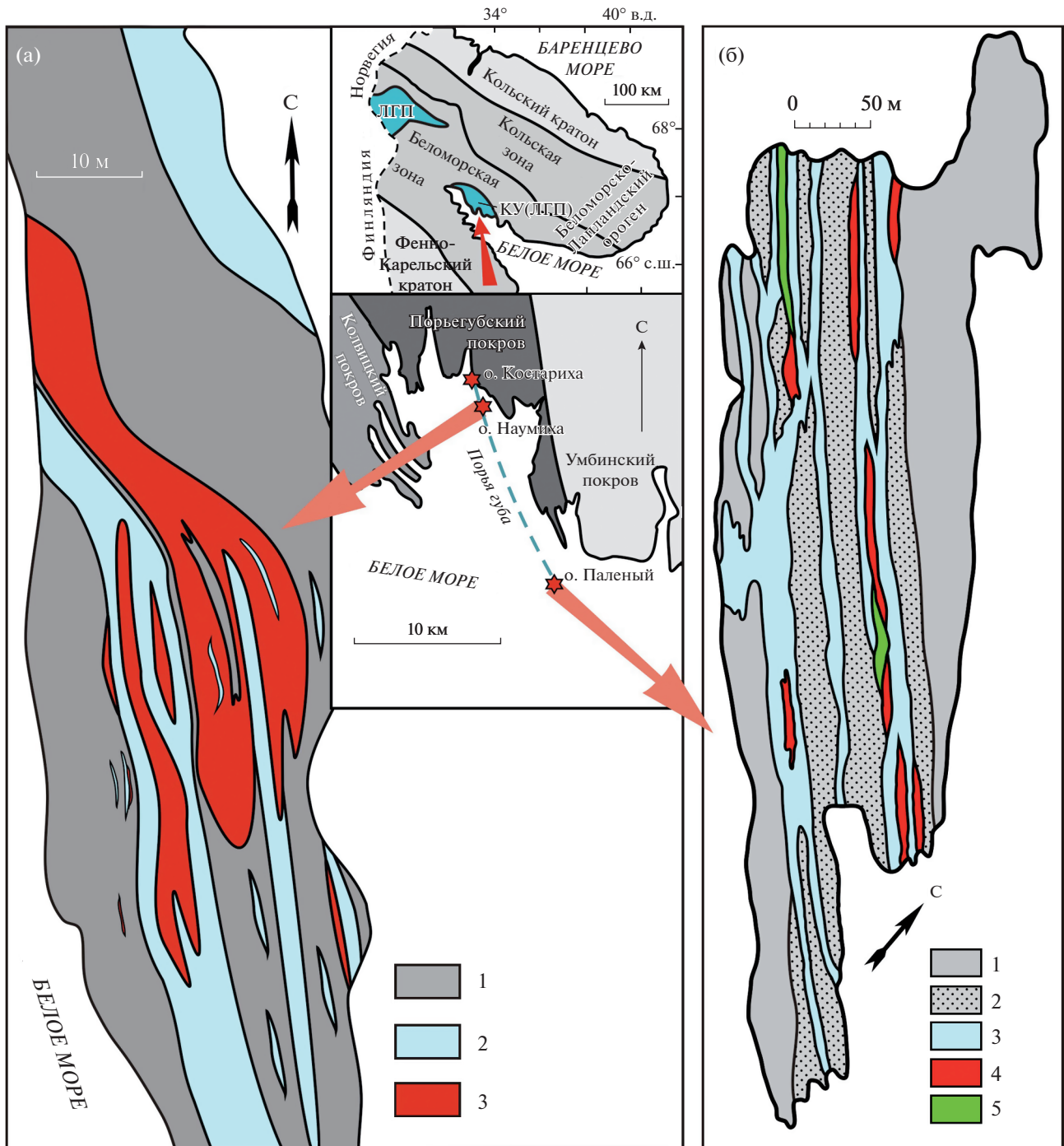
(а) – *Qz* жила с *Sil*, в контактах жилы гранулиты бластомилонитизированы, окварцованы – пропитаны кварцем и содержат сетку кварцевых прожилков, зерна кварца могут быть ленточной формы (о. Высокий); (б) – *Qz* жила и жилородное тело *Qz* бластомилонитов (о. Наумиха); (в), (г) – *Opx-Grt* жилы (о. Наумиха); (д) – пример крупномасштабной карты фрагмента сдвиговой зоны (см. рис. 1) с жилородными телами и жилами метасоматитов (губа Костариha): 1 – мезократовые *Px* гранулиты; 2 – меланократовые *Px* гранулиты; метасоматиты: 3 – богатые *Qz* породы, *Qz* бластомилониты с разным содержанием *Grt*, *Pl* ± *Spl* ± *Opx* ± *Sil*; 4 – *Opx-Grt* жила.

### Сингранулитовые метасоматиты

#### Кварцевые бластомилониты

Среди богатых кварцем Mg–Al–Si метасоматических пород с силлиманитом, высокомагнезиальными ортопироксеном и гранатом, часто с биотитом, иногда с кордиеритом, калиевым полевым шпатом для исследования были выбраны *Qz* бластомилониты (рис. 5а), содержащие парагенезис *Qz + Opx + Sil ± Grt*, который является хорошим минералогическим индикатором высоких давлений (например, Aranovich, Podlesskii, 1989; Подлесский, 2003; Бушмин, Глебовицкий, 2008;

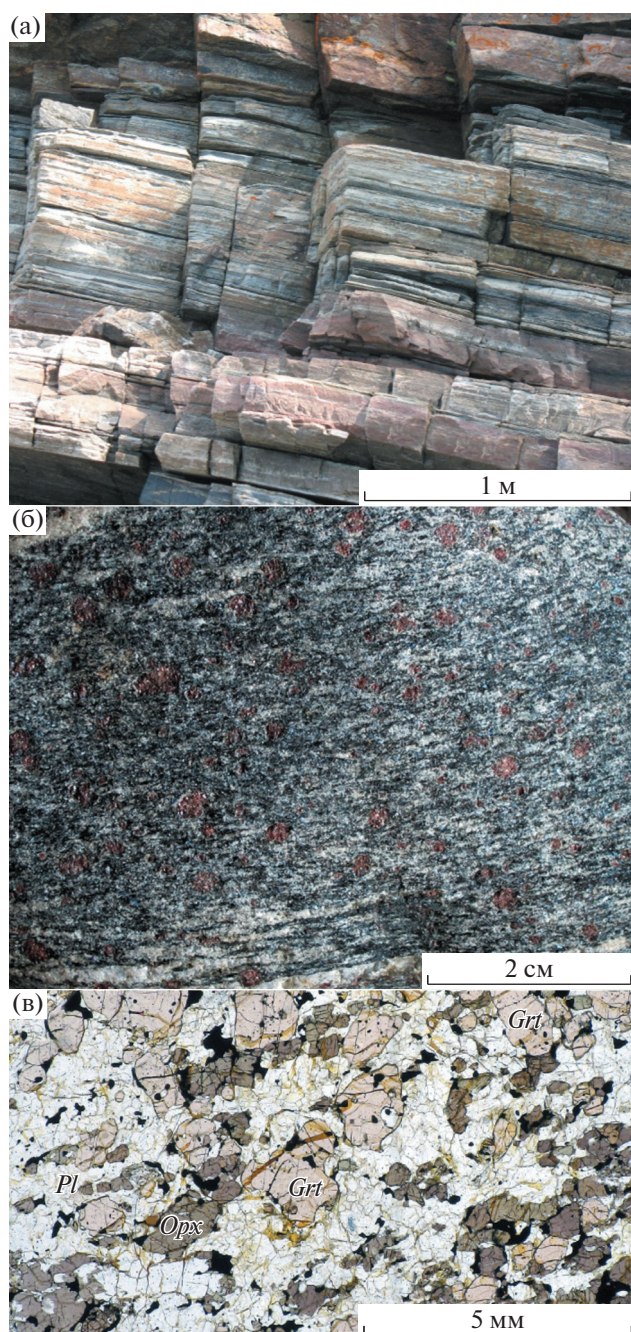
Bushmin, Glebovitsky, 2016). Временная связь *Qz* бластомилонитов с пластическими деформациями в региональных сдвиговых зонах среди *HP* гранулитов доказана микроструктурными исследованиями (Козлова и др., 1991). В составе *Qz* бластомилонитов главными минералами, кроме кварца, являются *Sil*, *Opx* и *Grt*, в меньшем количестве может присутствовать *Bt*, *Crd*, *Kfs*, *Ab* и в виде редких зерен шпинель и сапфирин. Они отличаются тонкополосчатой текстурой и обладают всеми признаками бластомилонитов со “струйчатым” распределением минералов, иногда пластинчатой формой зерен пироксена и граната и



**Рис. 3.** Примеры крупномасштабных карт фрагментов сдвиговой зоны, в которой сосредоточены жилы и жилоподобные тела метасоматитов разного состава (см. рис. 1). (а) – о. Наумиха: 1 – *Grt-Opx-Cpx* и *Grt-Opx* гранулиты мигматизированные; метасоматиты: 2 – богатые *Qz* породы с разным содержанием *Opx, Sil, Grt, Bt, Pl, Crd ± Spl*; 3 – *Grt-Opx* породы с *Bt, Pl, Crd, Qz ± Sil ± Spl*. (б) – о. Паленый: 1 – *Px* гранулиты с редким мелким гранатом, мигматизированные; 2 – *Grt-Px* гранулиты, мигматизированные; сингранулитовые метасоматиты: 3 – богатые кварцем породы, кварциты, *Qz* бластомилониты с разным содержанием *Sil, Opx, Grt, Crd, Bt, Spl, Spr*; 4 – *Opx-Grt* породы с разным содержанием *Sil, Qz, Crd, Spl, Spr*; 5 – *Di-Scp* породы.

отличаются неоднородным отчетливо зональным распределением минералов от полиминеральных до мономинеральных зон (рис. 56). Метасоматическая зональность (Коржинский, 1982) в *Qz* бласто-

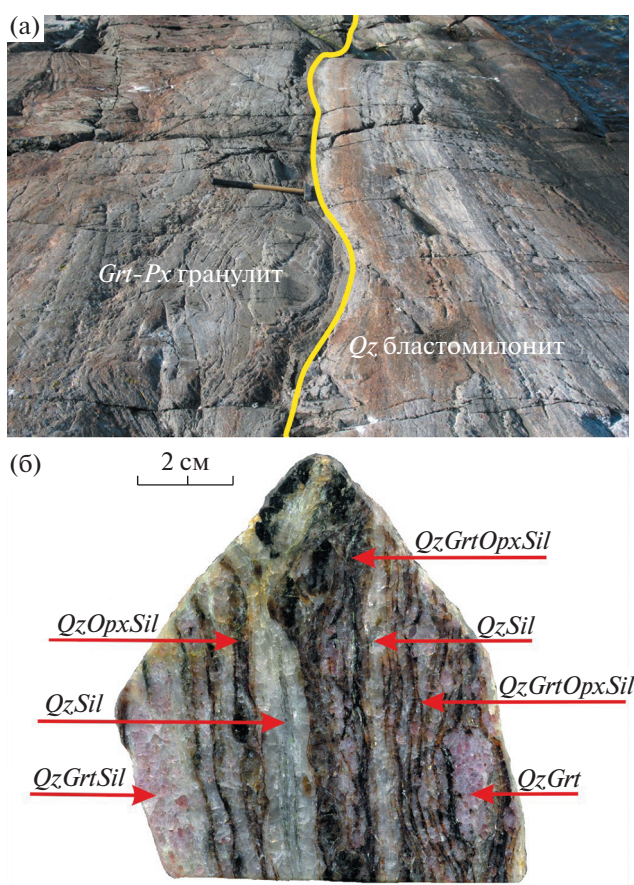
милонитах проявлена парагенезисами, в которых число минералов по мере их последовательного замещения и растворения (выщелачивания) закономерно уменьшается вплоть до образования гра-



**Рис. 4.** Пример типичных *Px* гранулитов Порегубского покрова, вмещающих тела сингранулитовых метасоматитов.

(а) – пластины *Px* гранулитов в масштабе обнажения; (б) – образец *Grt-Opx* гранулита; (в) – шлиф *Grt-Opx* гранулита, в *Pl* матрице присутствует кварц.

нат-ортопироксен-силлиманитовых, (*Grt*:  $X_{Mg} = 0.57-0.68$ ; *Opx*:  $X_{Mg} = 0.76-0.81$ ,  $Al = 0.36-0.42$ ), гранат-силлиманитовых (*Grt*:  $X_{Mg} = 0.60-0.66$ ), ортопироксен-силлиманитовых (*Opx*:  $X_{Mg} = 0.77-0.79$ ,  $Al = 0.37-0.40$ ) и силлиманитовых кварцитов с участками или зонами кварцевого и силлиманитового состава (рис. 5б). Кальция в гранатах практи-



**Рис. 5.** Сингранулитовые метасоматиты.

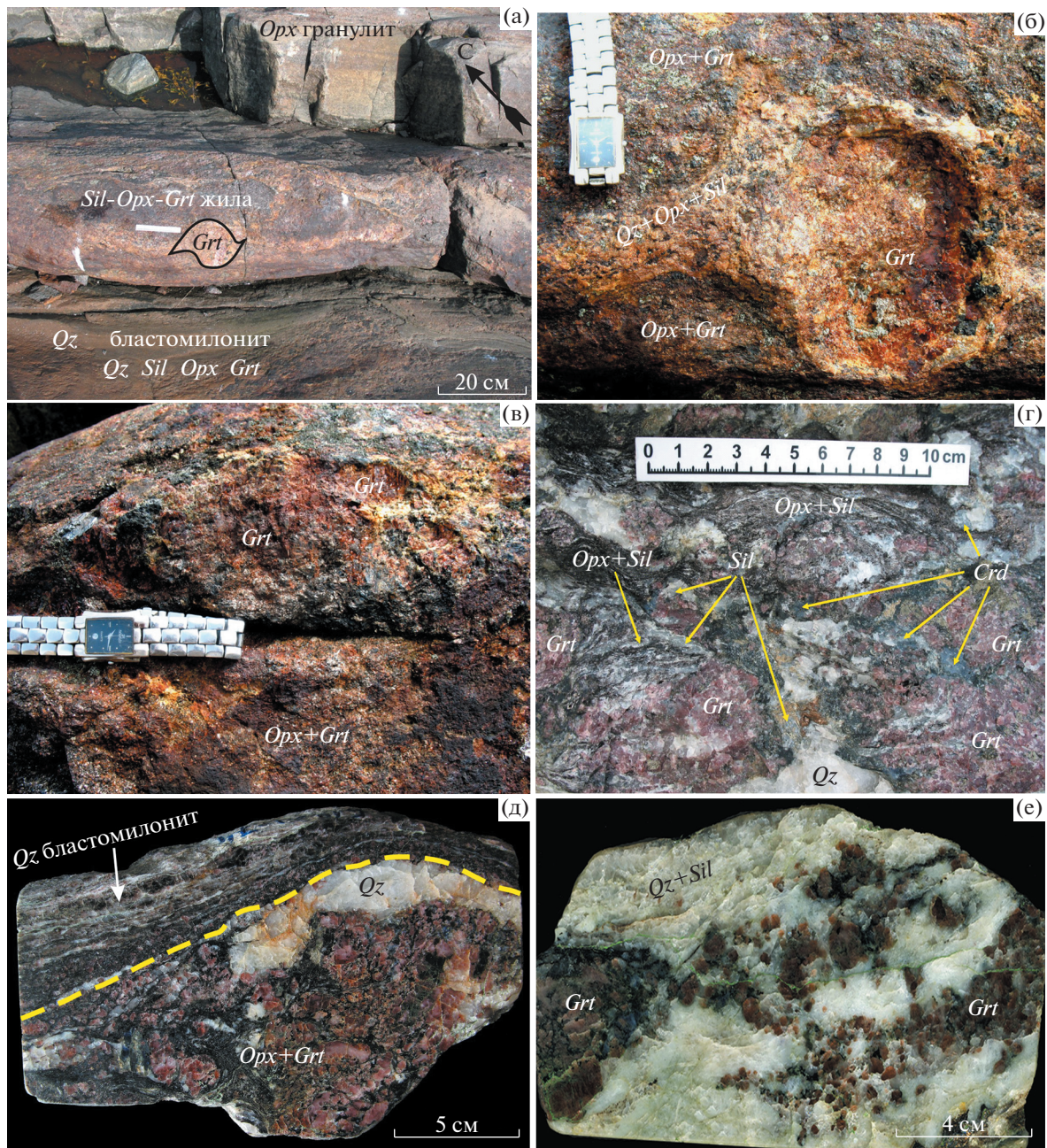
(а) – пример обнажения с жилородным телом *Qz* бластомилонита на контакте с вмещающим *Px* гранулитом (обнажение БЛГ, о. Паленый, см. рис. 3б). (б) – зональный образец *Qz* бластомилонита с отчетливо выраженной минеральной метасоматической зональностью из этого обнажения.

чески нет ( $X_{Ca} = 0-0.03$ , иногда 0.05). В кварцитах с ортопироксеном и гранатом присутствуют зерна шпинели, контактирующие с кварцем.

#### Ортопироксен-гранатые и диопсид-скаполитовые жилы

С богатыми кварцем метасоматическим породами ассоциируют в сдвиговых зонах разнообразные по минеральному составу, богатые в разных количествах Fe, Mg, Ca, гигантозернистые, крупнозернистые и среднезернистые порфиробластические и жильные породы: гранатые, силлиманит-ортопироксен-гранатые, кордирит-силлиманит-ортопироксен-гранатые, а также диопсид-скаполитовые породы (рис. 2, 3, 6).

Выбранные для исследования ортопироксен-гранатые жилы, как и *Qz* бластомилониты, со-



**Рис. 6.** Сингранулитовые метасоматиты: мафические жильные и жилоподобные породы, ассоциирующие с богатыми кварцем породами в сдвиговых зонах. (а) – жила крупнозернистой *Opx-Grt* породы на контакте с *Qz* бластомилонитом (о. Паленый), S-форма крупного порфиробласта граната с S-образным распределением минеральных включений свидетельствует о синкинематических условиях кристаллизации в сдвиговой зоне; (б), (в) – гигантские гранаты (диаметр до 12–15 см) в жиле крупнозернистой *Opx-Grt* породы (о. Паленый); (г) – жильная крупнозернистая *Crd-Opx-Grt* порода (о. Костариха); (д) – *Opx-Grt* жила на контакте с *Qz* бластомилонитом (о. Паленый); (е) – *Opx-Grt* жилы в *Sil* кварците (о. Паленый).

держали парагенезис *Opx + Sil + Qz*, который являлся минералогическим индикатором высоких давлений. В составе этих жил главными минералами являются гранат ( $X_{Mg} = 0.57–0.71$ ) и ортопироксен ( $X_{Mg} = 0.77–0.82$ ,  $Al = 0.38–39$ ), может

присутствовать *Crd* ( $X_{Mg} = 0.87–0.93$ ), *Bt* ( $X_{Mg} = 0.82–0.94$ ,  $X_{Al} = 0.32–0.33$ ). Кордиерит может быть как матричным минералом, так и входить в состав минеральных оторочек и симплектитов вокруг граната. Содержание кальция в гранатах,

как и в гранатах  $Qz$  бластомилонитов, очень низкое ( $X_{Ca} = 0.02-0.05$ ). В подчиненном количестве присутствуют  $Sil$ ,  $Qz$ , в небольшом количестве может присутствовать калиевый полевой шпат, иногда присутствуют шпинель и сапфирин. Изученные диопсид-скаполитовые жилы на участке о. Паленый ассоциируют с телами  $Qz$  бластомилонитов и  $Opx-Grt$  пород (рис. 3) и по геологическим взаимоотношениям являются относительно более поздними. В составе этих жил главными минералами являются скаполит и диопсид, присутствуют  $Tm$  и  $Qz$ . Преимущественно жилы сложены парагенезисом  $Scp + Di$ , в котором скаполит более кальциевый (содержание мейонита 77–81 мол. %), а диопсид более магниезильный ( $X_{Mg} = 0.7$ ). Однако в жилах присутствуют и локальные небольшие участки и прожилки, сложенные более поздним парагенезисом этих же минералов. В них скаполит более натриевый (содержание мейонита 71–74 мол. %) и диопсид более железистый ( $X_{Mg} = 0.4$ ).

## ФЛЮИДНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В МИНЕРАЛАХ

### *Метод исследования*

Выделены первичные, первично-вторичные и вторичные генетические типы флюидных включений. Первичные включения ( $p$ ) представлены отдельными, единичными включениями или группами включений, объемно расположенными в зернах минералов. Они образуются во время кристаллизации минералов на стадиях роста. Первично-вторичные ( $ps$ ) и вторичные ( $s$ ) включения образуют плоскости или линейные зоны. Зоны первично-вторичных включений не выходят за пределы минерального зерна и возникают, как и первичные, в зонах микродефектов во время кристаллизации минерала или за счет первичных включений при их перераспределении в другие дефекты или микроразрывы (например, Van den Kerkhof, Hein, 2001). Таким образом, они относятся к категории относительно ранних включений, первоначально образовавшихся при кристаллизации минерала. Вторичные включения расположены в плоскостях и зонах пересекающих границы минеральных зерен. Их химический состав может быть аналогичен составу первичных включений в результате, например, миграции включений внутри кристаллов (Зонова и др., 1996; Baumgartner et al., 2014 и ссылки там), но может и отличаться от состава первичных включений в результате преимущественной потери  $H_2O$  или  $CO_2$  из включений за счет селективной диффузии и дефектов кристалла (Baumgartner et al., 2014; Bakker, Doppler, 2016; Bakker, 2017). В большинстве случаев вторичные включения появляются в связи с совершенно другими процессами

позднего флюидного воздействия, и поэтому их состав отличается от составов первичных и первично-вторичных включений (например, Roedder, 1984).

Исследования включений выполнено методом микротермометрии. По температуре плавления ( $-56.6^\circ C$ ) замороженного включения выделены включения  $CO_2$ . Однако определяемые температуры плавления углекислотных включений обычно занижены до  $-58.0^\circ C$ , что предполагает присутствие азота либо метана в веществе включений (Van den Kerkhof, 1988). Гомогенизация включений  $CO_2$  наблюдалась в жидкую фазу. По температуре гомогенизации  $CO_2$  ( $ThCO_2$ ) определялась плотность  $CO_2$ . Иногда присутствующие во включениях  $CO_2$  кристаллы твердой фазы идентифицированы рамановской спектроскопией как карбонат (кальцит). Включения азота были выделены по их гомогенизации в газовую фазу вблизи критической точки азота ( $-147.0^\circ C$ ). У части таких включений гомогенизация в газовую фазу наблюдалась при повышенных температурах (до  $-120.0^\circ C$ ), что предполагает примесь углекислоты во включениях. В водно-солевых включениях определялись начальные и конечные температуры плавления льда. Начальные температуры плавления льда ( $Tm1$ ) позволяют определять тип водно-солевой системы (Борисенко, 1977), конечные температуры плавления льда ( $Tmf$ ) позволяют судить о концентрации солей во включении. Измерения  $Tm1$ , главным образом, от  $-60$  до  $-30^\circ C$  при понимании, что возможно присутствие и катионов  $Mg$ ,  $Fe$ ,  $K$ , позволили предполагать систему  $CaCl_2-NaCl-H_2O$ , и концентрация этих солей определялась по тройной диаграмме  $CaCl_2-NaCl-H_2O$  (Crawford, Hollister, 1986; Oakes et al., 1990; Zwart, Touret, 1994; Steele-MacInnis et al., 2011; Chu et al., 2016 и ссылки там). Для включений, имеющих  $Tmf$  выше  $-21^\circ C$ , концентрация соли на основании конечных температур плавления льда представлена в эквивалентных значениях  $NaCl$  (Bodnar, Vityk, 1994). Ряд включений содержит кристаллы галита. По температуре растворения галита определялась концентрация солей в таких включениях (Bodnar, Vityk, 1994).

### *Включения в гранулитах*

#### **Включения $CO_2$**

*Первичные и первично-вторичные включения  $CO_2$  высокой плотности.* Высокоплотные  $p$ -включения  $CO_2$  редки, многочисленные  $ps$ -включения  $CO_2$  повышенной плотности в кварце, редко в гранате, иногда содержат кристаллики карбоната.  $TmCO_2$  около  $-57...-58^\circ C$ , пик  $ThCO_2$  от  $-24$  до  $-20^\circ C$ . Первичные включения очень мелкие, и поэтому не удалось сделать для них количественные изме-

рения, получены данные только для *ps*-включений<sup>3</sup>, см. ESM\_1.pdf (Suppl. 1)<sup>a</sup>. Так как *Tm* чистого включения CO<sub>2</sub> = -56.6°C, то снижение *Tm* до -58°C, по-видимому, связано с присутствием CH<sub>4</sub> или азота. Высокоплотные включения ассоциируют с *ps*-включениями азота и с включениями рассола с высокой концентрацией соли.

*Вторичные включения CO<sub>2</sub> низкой плотности.* Вторичные включения с *Th*CO<sub>2</sub> от +2 до +28°C в кварце. В некоторых *s*-включениях присутствует H<sub>2</sub>O с низкой концентрацией солей, см. ESM\_1.pdf (Suppl. 1). Вода с низким содержанием солей характерна для вторичных водно-солевых включений и ее обнаружение в низкоплотных включениях CO<sub>2</sub>, скорее всего, связано с поздним перезаполнением.

### Включения рассола и азота

*Включения рассола редки.* Первично-вторичные включения с *Tm1* -60°C и *Tmf* от -18 до -16°C (вероятно, растворы CaCl<sub>2</sub> с 21–20 мас. % в экв. NaCl), а также включения с разным соотношением солей CaCl<sub>2</sub> и NaCl (*Tm1* от -53 до -42°C и *Tmf* от -36 до -24°C: соленость 25 мас. % CaCl<sub>2</sub> + 5 мас. % NaCl и 7 мас. % CaCl<sub>2</sub> + 18 мас. % NaCl соответственно) наблюдаются в кварце между высокоплотными *p*- и *ps*-включениями CO<sub>2</sub> и многочисленными *ps*-включениями азота. Вторичные включения рассола низкой солености (*Tmf* около -0.5°C: сульфатные и карбонатные растворы) обычно встречаются в ассоциации с *s*-включениями азота низкой плотности, гомогенизирующими в газовую фазу.

<sup>3</sup> Гистограммы и изохоры включений представлены на соответствующих рисунках к русской и английской онлайн-версиям статьи на сайтах <https://elibrary.ru/> и <http://link.springer.com/> соответственно:

<sup>a</sup>Suppl. 1, ESM\_1.pdf. Гранулиты: гистограмма включений CO<sub>2</sub> высокой плотности (*ps* – первично-вторичные включения) и низкой плотности (*s* – вторичные включения).

<sup>b</sup>Suppl. 2, ESM\_2. Сингранулитовые метасоматиты (MS): гистограммы первичных (*p*), первично-вторичных (*ps*) и вторичных (*s*) включений CO<sub>2</sub> в *Qz* бластомилонитах (*Qz-Blm*).

<sup>c</sup>Suppl. 3, ESM\_3. Сингранулитовые метасоматиты (MS): гистограммы первичных (*p*), первично-вторичных (*ps*) и вторичных (*s*) включений рассолов и азота в *Qz* бластомилонитах (*Qz-Blm*).

<sup>d</sup>Suppl. 4, ESM\_4. Сингранулитовые метасоматиты (MS): гистограммы первичных (*p*), первично-вторичных (*ps*) и вторичных (*s*) включений CO<sub>2</sub> и азота в ортопироксен-гранатовых жилах (*Opx-Grt*).

<sup>e</sup>Suppl. 5, ESM\_5. Сингранулитовые метасоматиты (MS): гистограмма первичных (*p*) и первично-вторичных (*ps*) включений CO<sub>2</sub> в дипсид-скаполитовых жилах (*Di-Scp*).

<sup>f</sup>Suppl. 6, ESM\_6. Изохоры включений CO<sub>2</sub>.

### Включения в сингранулитовых метасоматических породах

В сингранулитовых метасоматических породах разного состава (богатые кварцем породы, в том числе кварцевые бластомилониты; жилы и жилородные тела мафических ортопироксен-гранатовых, гранат-кордиерит-ортопироксеновых и дипсид-скаполитовых пород), как и во вмещающих гранулитах, обнаружены ассоциации включений CO<sub>2</sub>, рассола и азота. Обращает на себя внимание, что в целом в метасоматитах включений заметно больше, чем во вмещающих гранулитах (рис. 7–11).

### Включения в кварцевых бластомилонитах

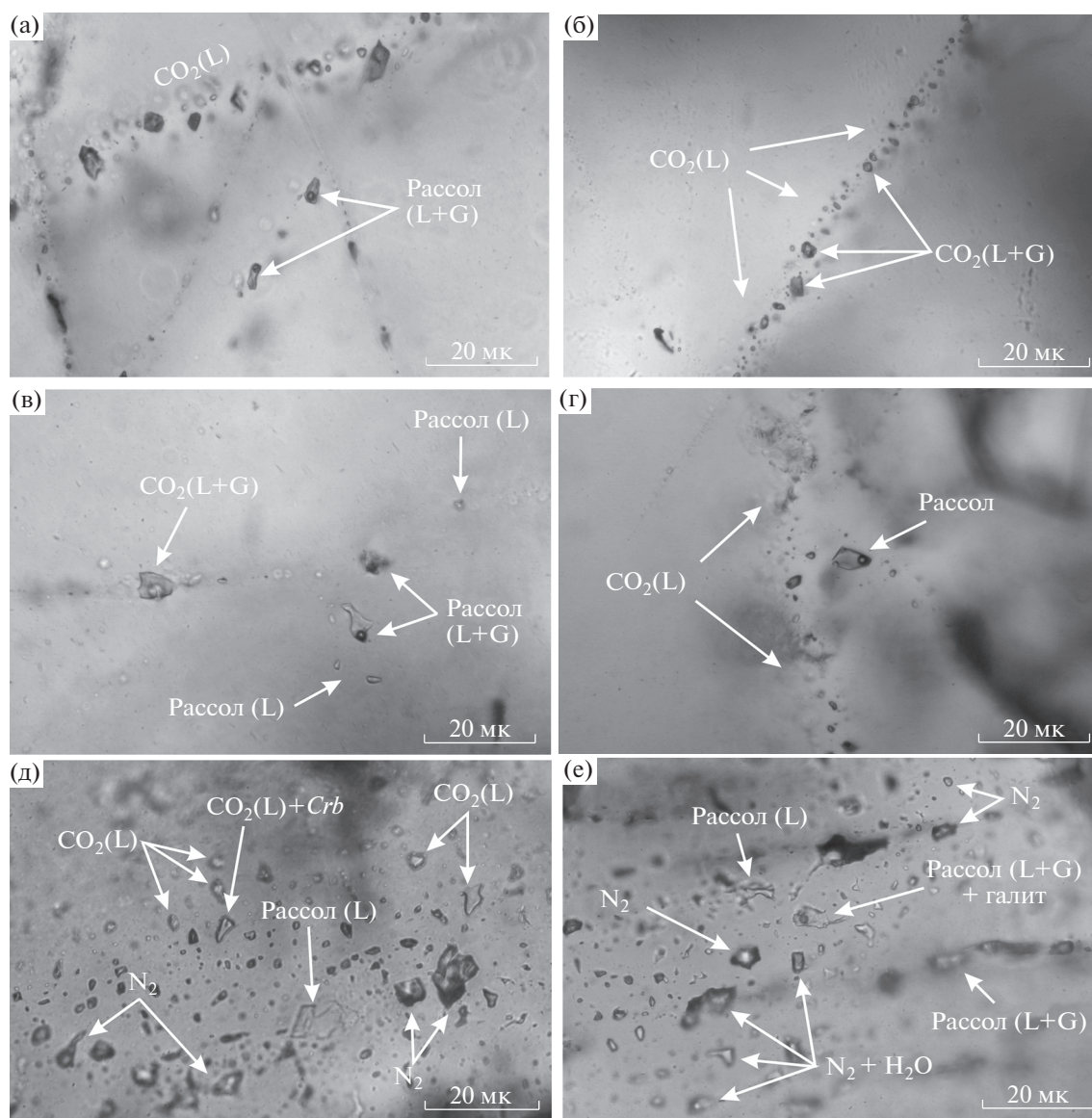
#### Включения CO<sub>2</sub>

*Первичные и первично-вторичные включения CO<sub>2</sub> высокой плотности.* Среди *p*- и *ps*-включений CO<sub>2</sub> (наблюдались только в кварце) высокой плотности (*Th* до -32°C) преобладают *ps*-включения, а *p*-включения (*Th* -18...-20°C) единичны, см. ESM\_2.pdf (a) (Suppl. 2)<sup>b</sup>. Иногда присутствуют кристаллы карбоната. Зоны таких *ps*-включений обычно близки к направлениям бластомилонитовой полосчатости.

*Первичные, первично-вторичные и вторичные включения CO<sub>2</sub> низкой плотности.* В целом, по сравнению с включениями высокой плотности, включения низкой плотности заметно преобладают. Группа низкоплотных *p*- и *ps*-включений CO<sub>2</sub> (*Th* до +32°C с пиком +22°C) объединяет, см. ESM\_2.pdf (b) (Suppl. 2) многочисленные *ps*-включения в матричном кварце и в кварце, включенном в гранат, десятки *ps*-включений в кварце, включенном в ортопироксен и редкие *ps*-включения в гранате. Первичные включения низкой плотности единичны и встречены только в кварце, заключенном в ортопироксен. Группа низкоплотных *s*-включений (*Th* от +6 до +32°C с пиком +22°C) представлена включениями в кварце и только редкие из них заключены в кварце внутри граната, см. ESM\_2.pdf (c) (Suppl. 2). Большинство низкоплотных включений CO<sub>2</sub> распределяется не только в зонах *ps*-включений как вдоль, так и перпендикулярно бластомилонитовой полосчатости, но часто присутствуют в зонах *s*-включений, расположенных только ортогонально бластомилонитовой полосчатости.

#### Включения рассола

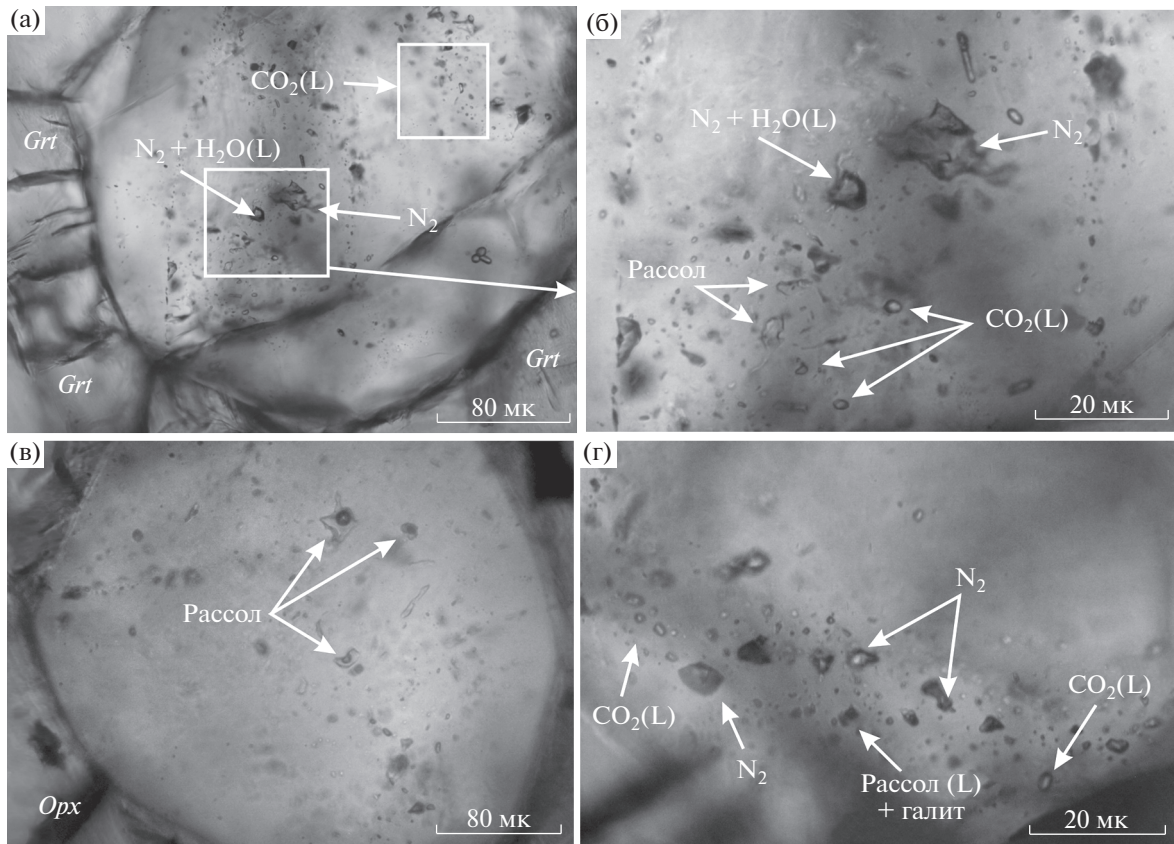
Исследовано около 100 водно-солевых включений (CaCl<sub>2</sub> и NaCl, *Tm1* до -50°C), см. ESM\_3.pdf (a, b) (Suppl. 3)<sup>c</sup>. Первичные и *ps*-включения присутствуют в матричном кварце и в кварце, заключенном в гранат и ортопироксен.



**Рис. 7.** Сингранулитовые метасоматиты ( $Q_2$  бластомилонит): ассоциации первичных и первично-вторичных включений  $\text{CO}_2$ , рассола и  $\text{N}_2$  в матричном кварце из зоны кварцита с гранатом и силлиманитом (см. рис. 5б). (а) – *ps*-включения  $\text{CO}_2$  (L) высокой плотности, рядом группа включений рассола (G + L), обр. Л4-1в; (б) – *ps*-включения  $\text{CO}_2$  с высокой (L) и низкой (L + G) плотностью, обр. Л4-1в; (в) – включение  $\text{CO}_2$  (L+G) и включения рассола (L+G), обр. Л4-1б; (г) – *ps*-включения  $\text{CO}_2$  (L) высокой плотности и включения рассола со слабо анизотропной фазой, обр. Л4-1б; (д) – ассоциация *ps*-включений  $\text{CO}_2$  высокой плотности, рассола и  $\text{N}_2$ , обр. БЛГ-г; (е) – включения рассола и крупное включение рассола с галитом среди включений азота, обр. БЛГ-1а. L – жидкая фаза, G – газовая фаза, Crb – карбонат.

Наряду с включениями повышенной солёности (*p*- и *ps*-включения с солёностью в диапазоне 10–23 мас. % в экв. NaCl) и включениями высокой солёности (*p*-включения в кварце с 20 мас. %  $\text{CaCl}_2$  + 10 мас. % NaCl, *ps*-включения в кварце с 5 мас. %  $\text{CaCl}_2$  + 20 мас. % NaCl и с 5–23 мас. % в экв. NaCl), встречены редкие включения с галитом. Эти первичные включения рассола с галитом находятся не только в матричном кварце, но и в кварце, заключённом в зерна граната и ортопирок-

сена. Включения с галитом в кварце, заключённом в гранат, находятся среди азотных включений. В азотных включениях довольно часто вокруг газового пузыря азота присутствует водная фаза, но обычен также только газовый пузырь азота без водной фазы. В водно-азотных включениях водная фаза имеет низкую солёность, которая в целом типична для этого типа включений. В этих включениях с галитом растворение галита наблюдалось при  $T = 170^\circ\text{C}$ , что соответствует солёно-



**Рис. 8.** Сингранулитовые метасоматиты ( $Q_2$  бластомилонит): первично-вторичные флюидные включения в зоне кварцита с гранатом, ортопироксеном и силлиманитом (см. рис. 5б), обр. БЛГ-16. (а), (б) – ассоциация включений  $CO_2$  высокой плотности, рассола и  $N_2$  в зерне кварца, заключенном в гранат; (в), (г) – ассоциация включений  $CO_2$  высокой плотности, рассола и  $N_2$  (часто с  $H_2O$ ) в зерне кварца, заключенном в ортопироксен. L – жидкая фаза.

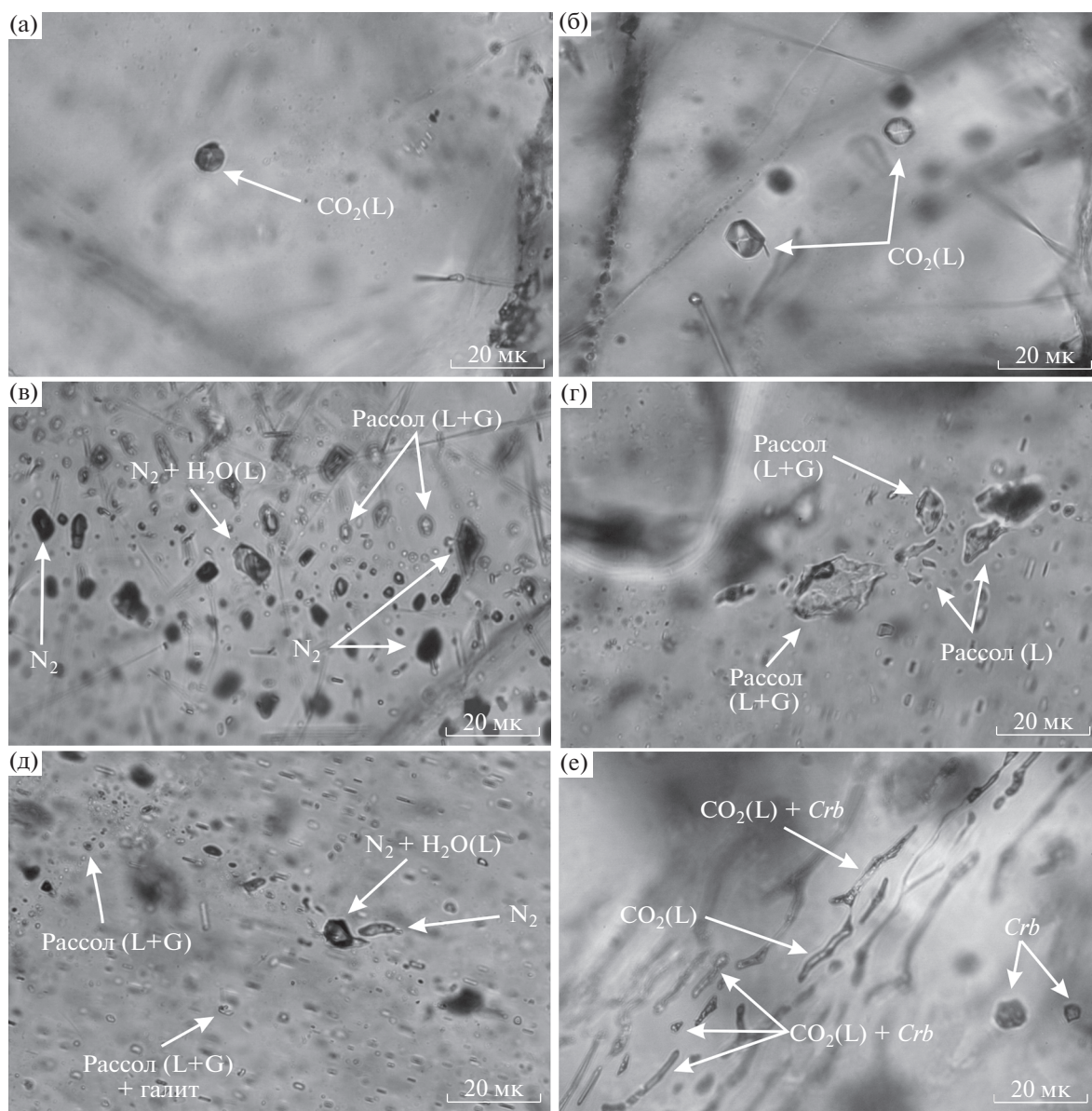
сти 30.5 мас. %. Включения с галитом в кварце, заключенном в ортопироксен, найдены среди *ps*-включений  $CO_2$  и водно-солевых *ps*-включений с низкой соленостью. Во включениях этого типа растворение галита наблюдалось при  $T = 260^\circ C$ , что соответствует солености 35 мас. %. Включения с галитом в матричном кварце найдены среди азотных и  $CO_2$  включений. Во включениях этого типа растворение галита наблюдалось при  $T = 175^\circ C$ , что соответствует солености 30.5 мас. %. Исследованные включения с галитом были мелкими, наблюдать в них удалось только окончание растворения галита и по этой температуре получить информацию о концентрации  $NaCl$  (30–35 мас. %). Случай получения начальной температуры плавления льда около  $-50^\circ C$  указывает на присутствие  $CaCl_2$ . Если принять во внимание обычное присутствие двух солей  $CaCl_2$  и  $NaCl$  во включениях рассола, то общая соленость во включениях с галитом может превышать 30–35 мас. %.

Включения солей кальция и натрия, вероятнее всего, отражают солевой состав флюида, так как хлорид магния достоверно обнаружен только во

включениях в магниальном гранате, а соли кальция и натрия во включениях в минералах, не содержащих кальция и натрия. Во включениях с  $T_{m1} = -31^\circ C$  может быть чистый хлорид магния, а может быть и смесь натриево-кальциевых растворов. Включения с  $T_m$  ниже  $-31^\circ C$ , вероятнее всего, содержат смеси солей. Такая неопределенность в составе солей часто позволяет говорить о величинах солености только в эквиваленте  $NaCl$ .

#### Включения азота

Включения азота присутствуют во многих образцах кварцевых бластомилонитов. Довольно часто вокруг газового пузыря азота присутствует водная фаза. Обычно соленость этой водной фазы низкая. Обычен также только газовый пузырь азота без водной фазы. Как было отмечено выше, при описании включений рассола, включения азота могут ассоциировать с включениями повышенной солености, но часто ассоциируют и с включениями низкой солености.

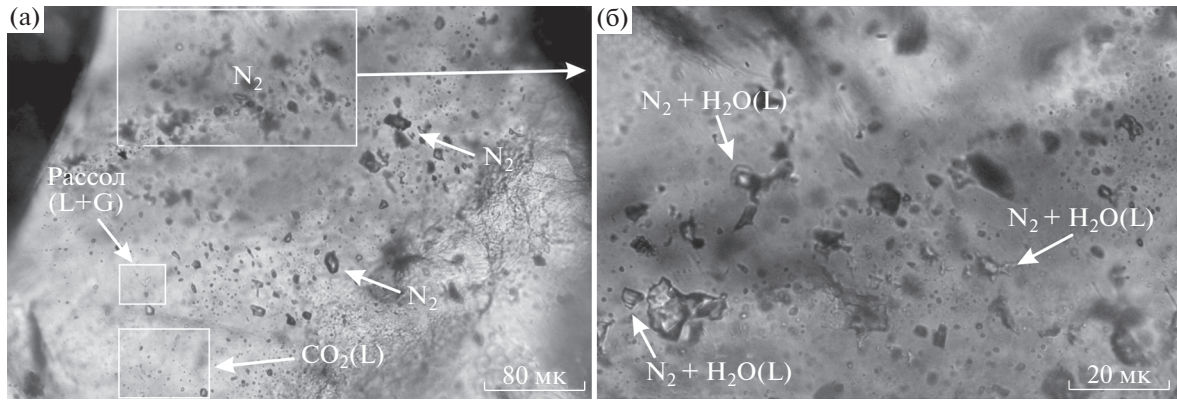


**Рис. 9.** Сингранулитовые метасоматиты (*Орх-Грт* жила): включения  $\text{CO}_2$  высокой плотности, рассола и  $\text{N}_2$ . (а) – *p*-включение  $\text{CO}_2$  с формой отрицательного кристалла в кварце, обр. Л4-2б; (б) – *ps*-включения  $\text{CO}_2$  с формой отрицательного кристалла в кварце, обр. Л4-2б; (в) – ассоциация *ps*-включений рассола и *ps*-включений  $\text{N}_2$  в кварце, многие включения  $\text{N}_2$  содержат  $\text{H}_2\text{O}$ , обр. Л4-2б; (г) – *ps*-включения рассола низкой солёности в кварце, обр. Л4-2е; (д) – ассоциация *ps*-включений рассола высокой солёности и  $\text{N}_2$  в кварце, обр. Л4-2е; (е) – червеобразные *ps*-включения  $\text{CO}_2$  в крупном порфиробласте граната, обычные для включений такого состава в гранате, обр. Л4-2г. L – жидкая фаза, G – газовая фаза, Crb – карбонат.

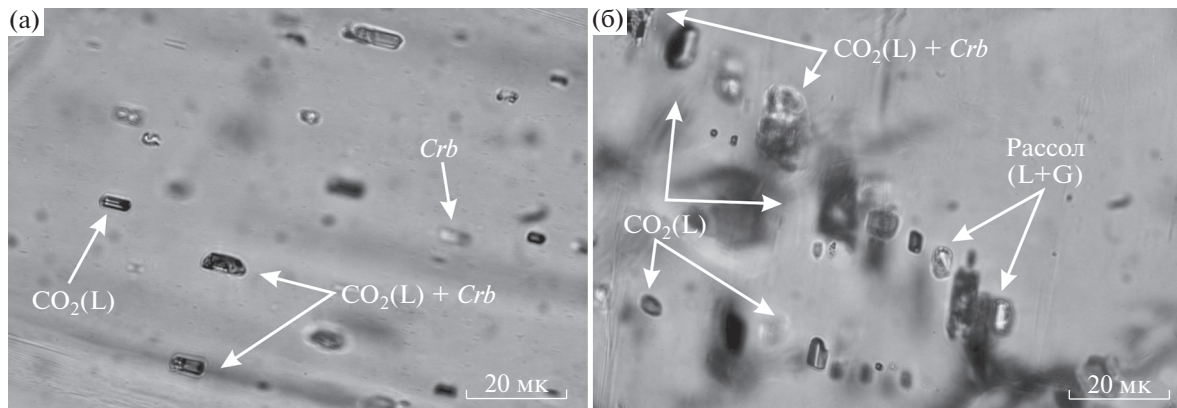
**Первично-вторичные включения азота.** Преобладающая часть *ps*-включений азота. см. ESM\_3.pdf (с) (Suppl. 3) присутствует в матричном кварце, реже они встречается в кварце, заключенном в гранат и ортопироксен. Азотные включения низкоплотные, с *Th* в газовую фазу часто выше  $-147^\circ\text{C}$  (критическая точка азота), что, видимо, связано с присутствием  $\text{CO}_2$  во включениях. Также в них часто видна  $\text{H}_2\text{O}$  и они находятся в ассоци-

ции с первично-вторичными включениями рассола низкой солёности до 3–4 мас. % в экв. NaCl.

**Вторичные включения азота.** Низкоплотные *ps*-включения азота, см. ESM\_3.pdf (d) (Suppl. 3), встреченные только в матричном кварце, также как и низкоплотные *ps*- и *s*-включения  $\text{CO}_2$  распределены по линейным зонам. Как и в *ps*-включениях, в *s*-включениях азота также можно предполагать наличие  $\text{CO}_2$ , часто присутствует  $\text{H}_2\text{O}$  и



**Рис. 10.** Сингранулитовые метасоматиты (*Opх-Grt* жила): (а) – ассоциация *ps*-включений  $CO_2$  высокой плотности и *ps*-включений  $N_2$  в кварце, заключенном в крупное зерно граната, обр. Л4-3; (б) – увеличенный участок с включениями  $N_2$ . L – жидкая фаза, G – газовая фаза.



**Рис. 11.** Сингранулитовые метасоматиты (диопсид-скаполитовая жила): включения  $CO_2$  высокой плотности в скаполите, обр. Б880-226. (а) – *p*-включения  $CO_2$ , некоторые содержат карбонат; (б) – *ps*-включения  $CO_2$ , с карбонатом и без него, в ассоциации с включениями рассола. L – жидкая фаза, G – газовая фаза, *Crb* – карбонат.

они находятся в ассоциации с включениями рассола низкой солености до 3–4 мас. % в экв. NaCl.

**Включения в ортопироксен-гранатовых жильных породах**

**Включения  $CO_2$**

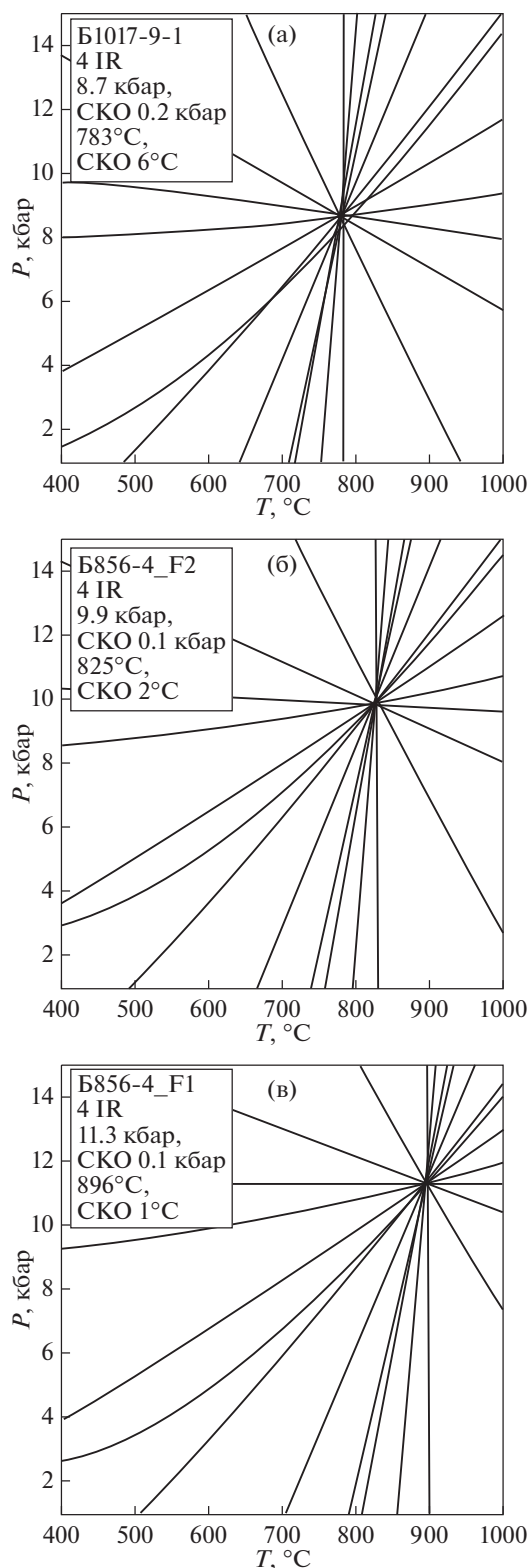
Так же как и в кварцевых blastsмилонитах, среди *p*- и *ps*-включений  $CO_2$  в минералах *Opх-Grt* жил преобладают *ps*-включения, многочисленны *s*-включения, а *p*-включения единичны. Они представлены группами включений высокой и низкой плотности, но преобладают включения низкой плотности.

*Первичные и первично-вторичные включения  $CO_2$  высокой плотности.* Высокоплотные *p*- и *ps*-включения  $CO_2$  ( $T_h$  до  $-22^\circ C$ ) встречены только в матричном кварце между преобладающими в породе зернами ортопироксена и граната, см. ESM\_4.pdf (a) (Suppl. 4)<sup>d</sup>.

*Первично-вторичные и вторичные включения  $CO_2$  низкой плотности.* Так же как и в кварцевых blastsмилонитах, многочисленные низкоплотные *ps*-включения ( $T_h$  до  $+32^\circ C$ , пик  $+12^\circ C$ ) найдены как в матричном кварце, так и в главном матричном минерале – гранате или кварце, заключенном в гранат, см. ESM\_4.pdf (a) (Suppl. 4). Также многочисленные низкоплотные *s*-включения ( $T_h$  до  $+30^\circ C$ , пик  $+26^\circ C$ ) присутствуют в кварце и реже встречаются в кварце, заключенном в гранат, см. ESM\_4.pdf (b) (Suppl. 4).

**Включения рассола**

В *Opх-Grt* жилах обнаружены редкие *ps*-включения рассола в матричном кварце со смесью солей  $CaCl_2$  и  $NaCl$  ( $T_{m1} = -42$  и  $-26^\circ C$ ) и соленостью 21–10 мас. % в экв. NaCl. Как и в кварцевых blastsмилонитах, найдены редкие включения с галитом среди *ps*-азотных включений в кварце, заключенном в гранат. Эти включения декрипитировали при  $T \sim 220^\circ C$ , значит температура растворе-



**Рис. 12.** Примеры расчета методом TWEEQU  $P$ - $T$  параметров гранулитов: (а) –  $Px$  гранулит ( $Pl$ ,  $Grt$ ,  $Orx$ ,  $Qz$ ,  $Bt$ ), обр. Б1017-9-1, о. Костариха; (б), (в) –  $Px$  гранулит ( $Grt$ ,  $Orx$ ,  $Pl$ ,  $Bt$ ,  $Qz$ ), обр. Б856-4\_F2 и Б856-4\_F1, о. Паленый. IR – число независимых реакций, SKO – среднеквадратичное отклонение.

ния галита больше 220°C и соленость рассола более 33 мас. % NaCl. Вероятно, в них присутствует и CaCl<sub>2</sub>. Также в матричном кварце присутствуют поздние  $s$ -включения низкой солености (до 4 мас. % в экв. NaCl), часто встречающиеся в ассоциации с включениями азота.

#### Включения азота

Во многих образцах  $Orx$ - $Grt$  жил немногочисленные  $p$ - и  $ps$ -включения азота присутствуют как в матричном кварце, так и в кварце, заключенном в ортопироксен и гранат, см. ESM\_4.pdf (c) (Suppl. 4). Так же как и в кварцевых blastomylonites, по-видимому, часть включений содержит примесь CO<sub>2</sub>, часто вокруг газового пузыря азота видна H<sub>2</sub>O и они ассоциируют с водными низкосолёными включениями (до 3–4 мас. % в экв. NaCl). Некоторые включения азота не содержат H<sub>2</sub>O.

#### Включения в диопсид-скаполитовых жильных породах

##### Включения CO<sub>2</sub>

По геологическим данным диопсид-скаполитовые жилы более поздние по отношению к кварцевым и ортопироксен-гранатовым породам. Включения найдены только в скаполите. *Первичные и первично-вторичные включения CO<sub>2</sub>* в скаполите небольшой плотности ( $Th$  от –4 до +20°C), близкой к низкоплотным вторичным включениям ранних метасоматитов, см. ESM\_5.pdf (Suppl. 5)<sup>е</sup>. Поэтому разуплотнение включений ранних метасоматитов, видимо, связано по времени с деформациями во время образования этих жильных пород.

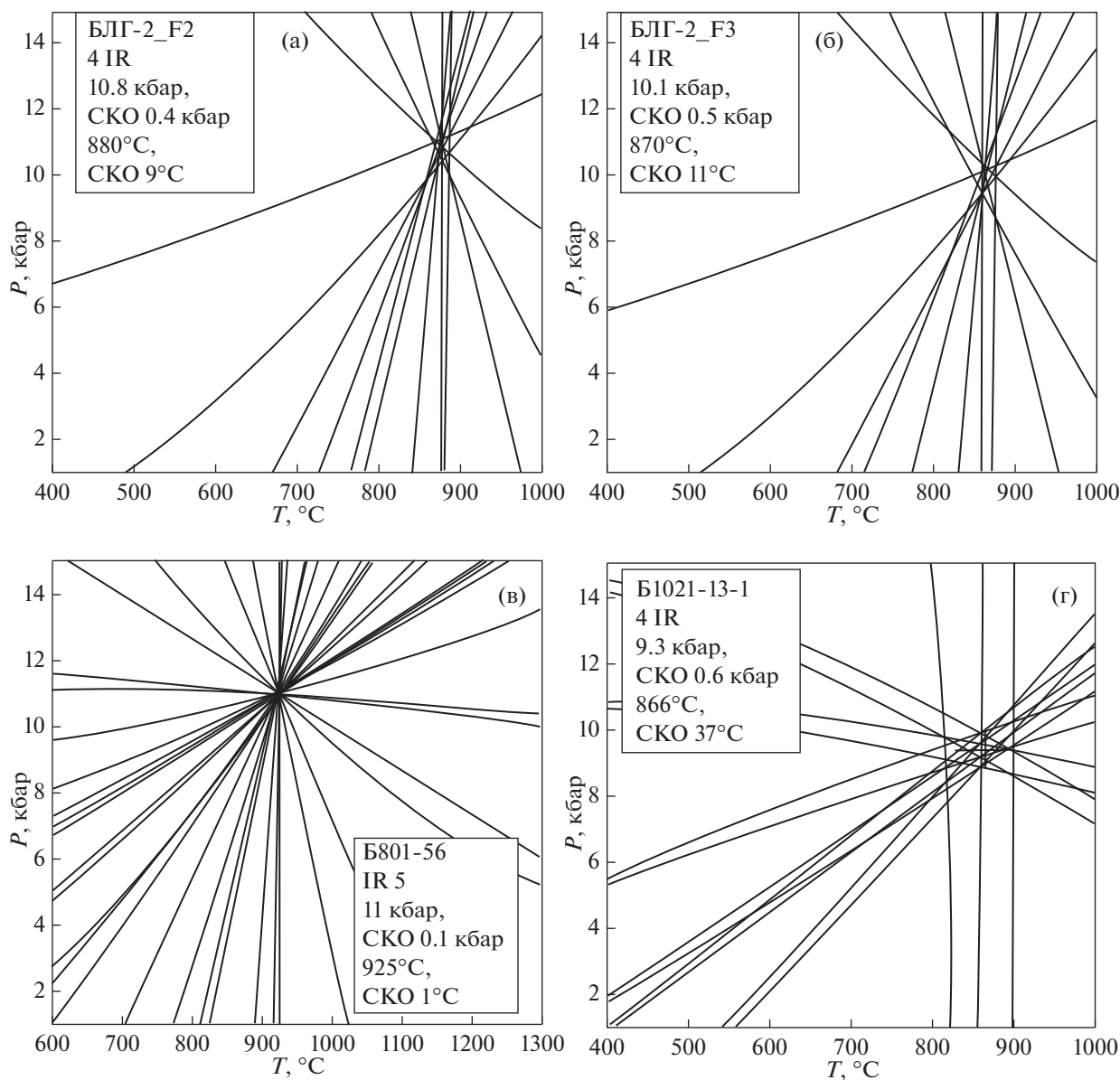
#### Включения рассола и азота

Включения рассола и азота в диопсид-скаполитовых жилах изучить не удалось. Были обнаружены только очень мелкие включения, в которых не было видно фазовых изменений, но которые по форме, внешнему виду аналогичны включениям H<sub>2</sub>O-соль и азота, широко проявленным в других типах изученных пород.

## ТЕРМОБАРОМЕТРИЯ

### *Мультиравновесная термобарометрия*

Термобарометрия пород выполнена методом TWEEQU (Verma, 1991), который позволяет не только рассчитать искомые величины  $P$  и  $T$ , но и проверить равновесность использованных при этом составов минералов. Для расчетов применена взаимосогласованная база данных Р.Дж. Бермана и Л.Я. Арановича (Verma, Aranovich, 1996) версии 2.02b, которая наиболее подходит для гранулитовых ассоциаций. Результаты мультиравно-



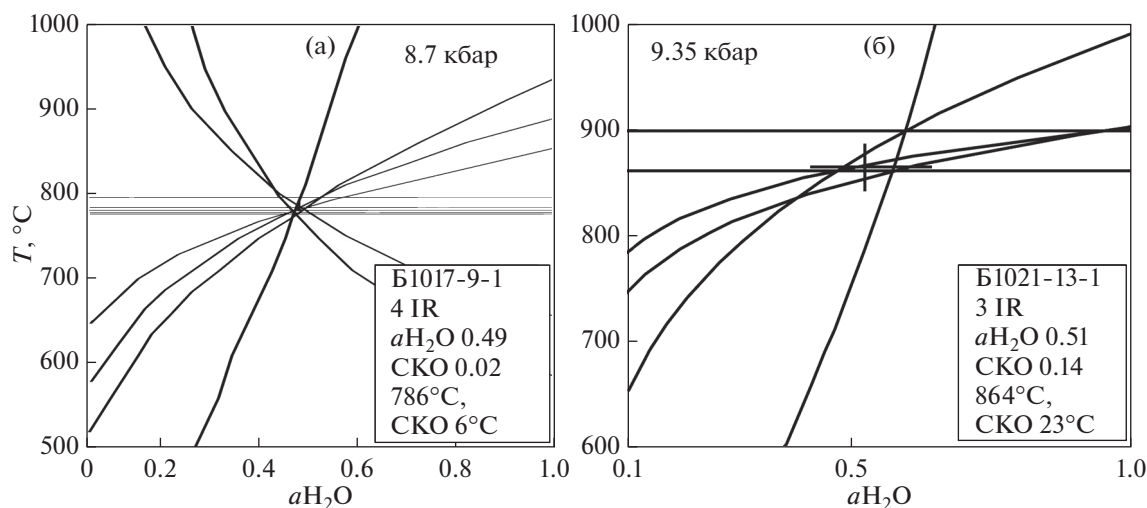
**Рис. 13.** Примеры расчета методом TWEEQU  $P$ - $T$  параметров сингранулитовых метасоматитов: (а), (б) – кварцевые blastsмилониты ( $Qz, Opx, Sil, Grt, Bt$ ), обр. БЛГ-2\_F2 и БЛГ-2\_F3, о. Паленый; (в), (г) – мафические жилы: (в) –  $Opx$ - $Grt$  порода с  $Bt, Sil, Pl, Qz$ , обр. Б801-56, о. Паленый и (г) –  $Crd$ - $Opx$  порода с  $Pl, Qz, Sil, Bt, Grt$ , обр. Б1021-13-1, о. Костариха. IR – число независимых реакций, SKO – среднее квадратичное отклонение.

весной термобарометрии гранулитов и сингранулитовых метасоматитов района исследования опубликованы в работах (Бушмин и др., 2007; Лебедева и др., 2012). Для тех образцов, в которых изучались флюидные включения, получены следующие интервалы вариаций  $P$ - $T$  параметров: для гранулитов  $\sim 8.7$ – $11$  кбар и  $\sim 800$ – $900^\circ\text{C}$ , для сингранулитовых метасоматических кварцевых blastsмилонитов  $\sim 11$ – $9$  кбар и  $\sim 920$ – $850^\circ\text{C}$ , для жил мафических ортопироксен-гранатовых пород  $\sim 11$ – $8$  кбар и  $\sim 925$ – $850^\circ\text{C}$ . Примеры результатов расчета  $P$ - $T$  параметров методом мультирав-

новесной термобарометрии показаны на рис. 12, 13. Пиковые  $P$ - $T$  условиях кварцевых и мафических метасоматитов подтверждены анализом парагенезисов минералов – во всех изученных породах сохранялся неизменный  $HP$  парагенезис  $Opx + Sil + Grt + Qz$ .

#### Изохоры флюидных систем

Изохоры построены на основании данных по температурам гомогенизации  $\text{CO}_2$  в первичных и первично-вторичных включениях, см. ESM\_6.pdf



**Рис. 14.** Пример расчета активности  $H_2O$  в гранулитах и сингранулитовых метасоматитах на участке о. Костариха: (а) —  $Px$  гранулит ( $Pl, Grt, Opx, Qz, Bt, Kfs$ ), обр. Б1017-9-1; (б) — метасоматическая  $Crd-Opx$  жильная порода ( $Opx, Crd, Qz, Sil, Bt, Kfs, Pl, Grt$ ), обр. Б1021-13-1. IR — число независимых реакций, SKO — среднее квадратичное отклонение.

(Suppl. 6)<sup>f</sup>. Величины давления оценены по наиболее плотным включениям. Для вмещающих гранулитов  $T = 800–900^\circ C$  соответствуют  $P \sim 7–7.5$  кбар, см. ESM\_6.pdf (Suppl. 6). Для метасоматических кварцевых blastsмилонитов  $T = 850–920^\circ C$  соответствуют  $P \sim 8–8.5$  кбар, см. ESM\_6.pdf (Suppl. 6). Эти более низкие оценки давления с использованием изохор близки к таковым в гранулитах ( $\sim 8–9$  кбар) и к величинам давления начала ретроградного минералообразования в метасоматитах ( $\sim 9$  кбар), полученным методами мультиравновесной термобарометрии. Такая разница в величинах (1–1.5 кбар) флюидного давления (включения) и метаморфического давления (термобарометрия) систематически отмечается во многих гранулитах (например, Touret, 2001). Все остальные первично-вторичные и вторичные включения, обладающие пониженной и низкой плотностью, связываются нами с поздними ретроградными стадиями — с процессами разуплотнения при вскрытии включений во время их пространственного перераспределения в зернах минералов во вторичные цепочки поздних структурных дефектов. А также с поздними гидротермальными процессами в гранулитах. К последним относятся проявленные в районе исследования низкотемпературные процессы образования рудных карбонатных жил на месторождениях серебра и гидротермальные процессы, сопровождавшие внедрение даек лампроитов при эксгумации гранулитов.

#### РАСЧЕТ АКТИВНОСТИ $H_2O$ ( $a_{H_2O}$ ) ПО МИНЕРАЛЬНЫМ ПАРАГЕНЕЗИСАМ

Расчеты величин активности воды по равновесным минеральным парагенезисам с биотитом

и калиевым полевым шпатом в гранулитах и сингранулитовых метасоматитах выполнены методом TWEEQU, описание которого приводилось выше в разделе “Термобарометрия” и который позволяет также оценить активность воды во флюиде. И в гранулитах, и в метасоматитах встречаются только единичные парагенезисы, подходящие для расчета  $a_{H_2O}$ . Примеры результатов расчета приведены на рис. 14.

Расчитанные величины активности воды при формировании гранулитов ( $a_{H_2O} \sim 0.49$ ), вмещающих зоны сингранулитовых инфильтрационных метасоматитов, и самих метасоматитов ( $a_{H_2O} \sim 0.51$ ) оказались близкими и достаточно большими. Полученные значения  $a_{H_2O}$  согласуются с устойчивостью магнезиального и высокотитанистого глиноземистого биотита в гранулитах и его широкой устойчивостью в метасоматических породах. Магнезиальные биотиты с небольшим содержанием Cl могут сосуществовать с флюидом, богатым Cl при  $P-T$  условиях гранулитовой фации (Aranovich, Safonov, 2018). В ряде случаев исследованные биотиты содержат Cl, который наряду с Ti, также стабилизирует биотит при высоких температурах (например, Hammerli, Rubenach, 2018). Устойчивость биотита, содержащего Cl в  $HP$  гранулитах, отмечалась в ряде исследований (например, Higashino et al., 2013) и связывалась с инфильтрацией богатого Cl флюида в локальных сдвиговых зонах при  $P-T$  параметрах, близких к пиковым ( $850^\circ C$  и 11 кбар). Обращает на себя внимание, что вычисленные значения активности воды во флюиде близки к оценкам (0.38–0.40), полученным ранее в районе, где проведены наши исследования (Кориковский, Аранович, 2015), но оказа-

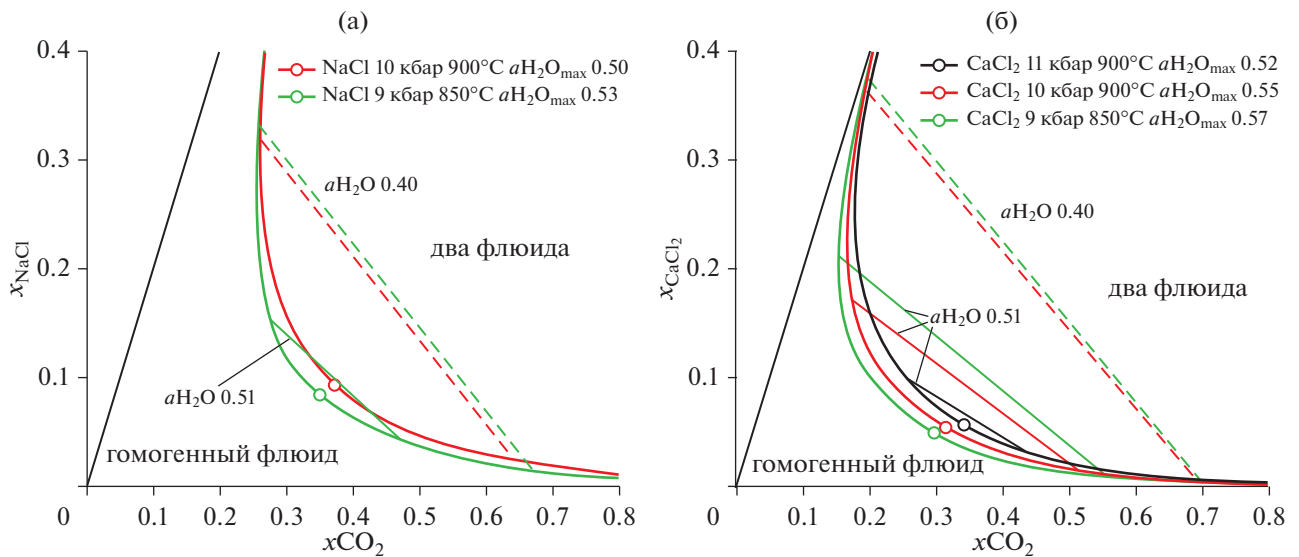


Рис. 15. Фрагменты фазовых диаграмм флюидных систем  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$  (а) и  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$  (б) при  $P$ - $T$  параметрах  $HP$  гранулитовой фации. Толстые линии – линии сольвуса, разделяющие области гомогенного и двухфазного флюида, конноды сосуществующих флюидных фаз – тонкие линии ( $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.51$ ) и пунктир ( $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.40$ ).

лись значительно выше оценок (0.10–0.35), полученных для минеральных ассоциаций гранулитов в северо-западном фрагменте ЛГП (Фонарев, Крейлен, 1995). Скорее всего, более высокие оценки  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  в работах последних лет связаны с ревизией  $P$ - $T$  условий реакций дегидратации биотита, проведенных в (Agranovich, Newton, 1998; Berman et al., 2007). В то же время для гранулитов других районов мира имеются данные как о низких, так и о высоких значениях активности воды (Newton et al., 2014 и ссылки там). Например, для пиковых  $P$ - $T$  условий гранулитового комплекса Лимпопо (~900°C, 9 кбар) были получены величины  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.40$ –0.55 (Hisada et al., 2005; Koizumi et al., 2014). Полученные нами оценки согласуются также с оценками  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.4$ –0.6 при образовании аналогичных ортопироксен-гранат-калишпат-кварцевых и калишпат-ортопироксен-силлиманит-гранат-кварцевых метасоматических пород среди  $HP$  гранулитов Кольской гранулито-гнейсовой области в районе пос. Кица (Бушмин, 1996; Доливо-Добровольский, 2002).

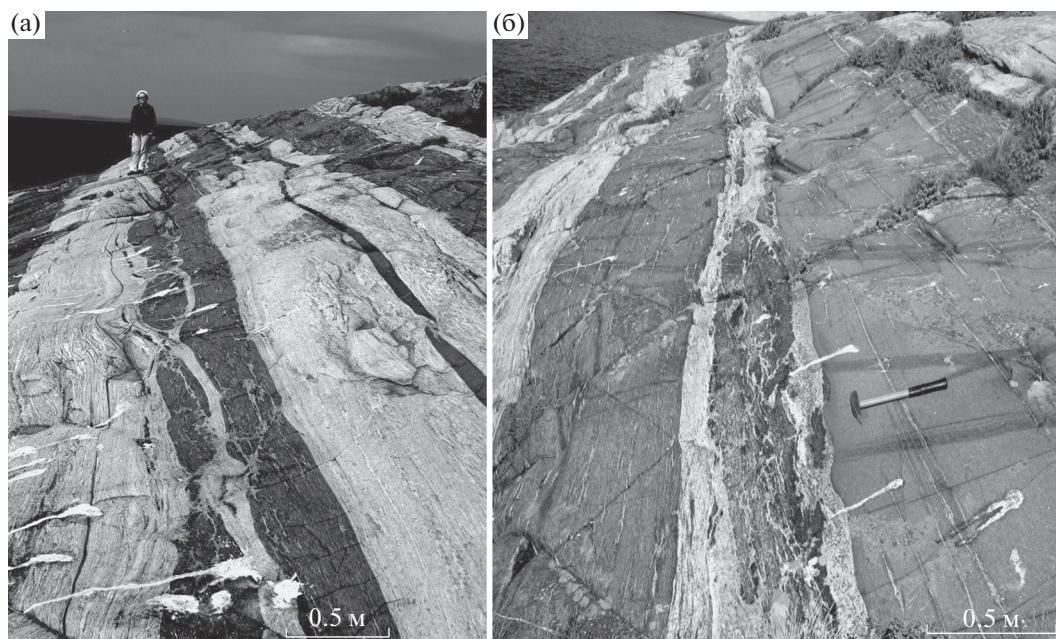
### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ: ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ФЛЮИДА

Мы выполнили термодинамическое предсказание возможного фазового состояния гранулитовой флюидной системы на основе моделей тройной системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$  (Аранович и др., 2010б) и  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$  (Ivanov, Bushmin, 2018; Иванов, Бушмин, 2019), рассчитав положение сольвуса при установленных  $P$ - $T$  параметрах изу-

ченных  $HP$  гранулитов и сингранулитовых метасоматитов (рис. 15).

В поле двухфазного флюида возможно провести конноды, принимая во внимание состав флюидных включений, содержания солей ( $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NaCl}$ ) во флюидных включениях рассолов и величины  $a_{\text{H}_2\text{O}}$ , полученные нами и известные по литературным данным. Учитывая содержания солей во включениях рассолов (до ~30–35 мас. % соли) и значение  $a_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0.51$ , рассчитанное по минеральным равновесиям, проведены конноды (рис. 15), отражающие теоретические составы сосуществующих несмесимых флюидных фаз. В системе  $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  (рис. 15а) нижний конец конноды соответствует  $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  флюидной фазе с малым количеством соли (8 мас. %) и близкими величинами мольных долей  $\text{H}_2\text{O}$  (~0.5) и  $\text{CO}_2$  (0.4). Верхний конец конноды соответствует рассолу (30 мас. % соли) с низким содержанием  $\text{CO}_2$  ( $x \sim 0.2$ ).

Поле двухфазного флюида в системе  $\text{CaCl}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  заметно шире и конноды с  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.51$  могут быть проведены для всех трех представленных на рис. 15б линий сольвуса. Нижние концы коннод соответствует  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  флюидной фазе также с малым количеством соли (5–12 мас. %) и близкими величинами мольных долей  $\text{H}_2\text{O}$  (~0.44–0.55) и  $\text{CO}_2$  (~0.42–0.55). Верхние концы коннод соответствуют концентрированному рассолу (34–50 мас. % соли) и крайне низкому содержанию  $\text{CO}_2$  ( $x \sim 0.05$ –0.21). Возможные причины отклонения модельного состава флюидных фаз от состава наблюдавшихся чистых включений рас-



**Рис. 16.** Зоны эндербитизации (светло-серый цвет) в основных  $P_x$  гранулитях с метасоматическими явлениями окварцевания, Na–Ca фельдшпатизации (олигоклаз, кислый андезин) и парциальным плавлением более легкоплавких минеральных ассоциаций, инициированные инфильтрацией рассолов (Столбовые Луды).

сола и чистых включений  $\text{CO}_2$  будут рассмотрены ниже. По-видимому, именно углекислотно-водный флюид низкой солёности (5–12 мас. % соли) участвовал в формировании зон изученных сингранулитовых метасоматитов (см. рис. 3). Литературные данные (см. выше) позволяют также провести коннды с более низкой величиной  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.40$  (рис. 15а, 15б). Нижние коннды, в особенности для системы с  $\text{CaCl}_2$ , отвечают флюидной фазе с массовой долей  $\text{CO}_2$  до 90% и крайне низкой солёностью, что обращает на себя внимание в связи с типичной картиной преобладания чистых включений  $\text{CO}_2$  в гранулитах.

На примере системы с  $\text{CaCl}_2$  рассчитаны плотности возникающих и участвующих в  $HP$  гранулитовом петрогенезисе несмешиваемых флюидных фаз, ограниченных конндами на рис. 15а:  $\sim 1.3$ – $1.7 \text{ г/см}^3$  для рассола и  $\sim 1.1 \text{ г/см}^3$  для богатого  $\text{CO}_2$  флюида. Величины этих плотностей соответствуют жидкому состоянию флюидных фаз. Водная флюидная фаза, сосуществующая с менее плотным богатым  $\text{CO}_2$  флюидом, имеет чрезвычайно высокую концентрацию соли и, следовательно, исключительную способность к фильтрации по сравнению с  $\text{CO}_2$ -содержащей флюидной фазой (например, Watson, Brenan, 1987; Holness, 1992; Аранович, 2017) как в объёме межзернового пространства, так и в локальных зонах сдвиговых деформаций. Это позволяет предполагать (см. ниже) участие подобного концентрированного рассола в процессах интенсивной метасоматической Na–Ca фельдшпатизации в локальных зонах гра-

нитизации основных гранулитов (рис. 1, 16). Участие рассолов в процессах гранитизации многих гранулитовых комплексов ранее было убедительно доказано Л.Л. Перчуком и его коллегами (Perchuk, Gerya, 1993; Перчук и др., 1994; Perchuk et al., 2000; Кориковский, Аранович, 2015; Аранович, 2017).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Геологическая документация флюидных потоков*

Мы привели примеры жильных тел инфильтрационных сингранулитовых  $HT$ - $HP$  метасоматитов разного минерального состава и примеры детального картирования фрагментов сдвиговых зон, в которых они сосредоточены. Прежде всего, потому, что они отражают пути инфильтрации глубинных флюидных потоков и результаты их взаимодействия с вмещающими породами, но, по нашему предположению, до сих пор задокументированы недостаточно, хотя чрезвычайно важны для понимания роли флюидов в петрогенезисе нижней коры. Присутствие в гранулитах, по крайней мере, двухфазного несмешиваемого метасоматизирующего флюида подтверждается этими многочисленными геологическими наблюдениями. Свидетельством инфильтрации несмешиваемых однофазных флюидов являются локализованные в одних и тех же или в соседних зонах сдвиговых деформаций тела сингранулитовых инфильтрационных метасоматитов: кварцевых бластомилонитов, разнообразных по минеральному составу кварцевых жил и

богатых кварцем пород с *Sil*, *Grt*, *Opx*, *Crd*, жил и жилоподобных тел мафических гранат-ортопироксеновых пород с *Sil*, *Crd* и *Qz*, диопсид-скаполитовых пород, карбонат-диопсидовых и карбонатных пород мощностью от первых сантиметров до первых метров.

К настоящему времени известно больше полевых подтверждений флюидной инфильтрации в гранулитах низких и умеренных давлений как во всем объеме пород во время метаморфизма, так и в виде локальных флюидных потоков, вызывавших метасоматоз (например, Коржинский, 1947; Судовиков, 1956). Для *HP* гранулитов такие примеры единичны (например, Бушмин, 1996; Доливо-Добровольский, 2002, Ходаревская, Кориковский, 2007; Бушмин и др., 2007, 2009).

### Три главных типа включений

В этом разделе при обобщении полученных данных и обсуждении состава флюидных включений мы обращаем внимание преимущественно на результаты, полученные по первичным и первично-вторичным включениям, так как предполагаем, что их химический состав, в отличие от состава вторичных включений, соответствует или близок к составу флюида при кристаллизации минералов гранулитов и сингранулитовых метасоматитов при установленных для них пиковых и послепиковых *P-T* параметрах. Первично-вторичные включения сохраняют такую же информацию о составе минералообразующего флюида, что и первичные включения и, прежде всего, это касается включений в кварце (например, Crawford, Hollister, 1986).

В исследованных *HP* гранулитах (~8.7–11 кбар, ~800–900°C) и сингранулитовых инфильтрационных *HP* метасоматитах (жилоподобные тела кварцевых бластомилонитов и жилы ортопироксен-гранатовых пород с *P-T* параметрами 11–9 кбар, ~920–850°C, диопсид-скаполитовые жилы) ЛГП присутствуют одинаковые ассоциации сингенетических типов включений с флюидными фазами контрастного химического состава:  $\text{CO}_2$  (заметно преобладают), рассолы (главные соли  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NaCl}$ ) и  $\text{N}_2 \pm \text{H}_2\text{O}$ . Эти три типа включений сосуществуют в одних и тех же генерациях ранних включений: более редких первичных (*p*) и преобладающих первично-вторичных (*ps*). Включения  $\text{CO}_2$  — высокой и низкой плотности, включения  $\text{N}_2$  — низкой плотности. В гранулитах присутствуют *ps*-включения рассолов богатых  $\text{CaCl}_2$  (до 21–20 мас. % в экв.  $\text{NaCl}$ ) и включения концентрированных рассолов с разным соотношением солей  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NaCl}$ : соленость 25 мас. %  $\text{CaCl}_2$  + 5 мас. %  $\text{NaCl}$  и 7 мас. %  $\text{CaCl}_2$  + 18 мас. %  $\text{NaCl}$ . В метасоматитах *p*- и *ps*-включения рассолов обнаруживают широкий диапазон общего содержания солей (до 30–35 мас. %) и разное соотношение концентраций

главных солей: *p*-включения с соленостью 20 мас. %  $\text{CaCl}_2$  + 10 мас. %  $\text{NaCl}$ ; *ps*-включения с соленостью 5 мас. %  $\text{CaCl}_2$  + 20 мас. %  $\text{NaCl}$ ; *p*- и *ps*-включения с соленостью 5–23 мас. % в экв.  $\text{NaCl}$ ; *p*-включения с галитом (до 35 мас. %  $\text{NaCl}$ ). В целом  $\text{CaCl}_2$  является преобладающим компонентом среди солей в группе ранних *p*- и *ps*-включений изученных пород, что не является редкостью для гранулитов Фенноскандинавского щита (Tourret, 1985; Fonarev et al., 1998). Все эти особенности включений позволяют предполагать внешний флюидный поток и свидетельствуют о том, что на пике *P-T* параметров захват включений происходил из гетерогенного флюида, в котором одновременно сосуществовали несмешиваемые водно-солевой и богатый  $\text{CO}_2$  флюиды, изначально содержащие азот. При одинаковом химическом типе включений и в гранулитах, и в сингранулитовых метасоматитах общее количество присутствующих флюидных включений в метасоматитах значительно выше, что указывает на более высокое отношение флюид/порода в локальных флюидо-проводящих сдвиговых зонах.

Другие районы ЛГП с *HP* гранулитами, где были изучены флюидные включения, немногочисленны. Такие же типы включений присутствуют в *HP* гранулитах российской части северо-западного фрагмента ЛГП (Фонарев, Крейлен, 1995). В этом районе ранние типы включений в гранулитах представлены высокоплотными включениями, богатыми  $\text{CO}_2$ , с примесью или заметным количеством  $\text{CH}_4$  или  $\text{N}_2$  и включениями азота с примесью  $\text{CH}_4$ . Причем, азотные включения присутствуют как одиночные, так и в виде скоплений. В Финнской Лапландии (Klatt, Schoch, 1974; Barbey, Raith, 1990) отмечены богатые  $\text{CO}_2$  включения и включения рассолов (5–25 мас. % в экв.  $\text{NaCl}$ ). Другие примеры относятся к архейской Центрально-Кольской гранулитовой области Фенноскандинавского щита, где исследованы зоны *HP* гранулитового метаморфизма и метасоматоза с пиковыми параметрами 9–10 кбар, 800–900°C (Доливо-Добровольский, 2002). Эти гранулиты содержат такие же главные типы сингенетических включений (или как их называют авторы — “группы синхронных включений”): включения богатые  $\text{CO}_2$  с 5–35 мол. %  $\text{N}_2$ , включения рассолов  $\text{CaCl}_2$  (до 28 мас. % в экв.  $\text{NaCl}$ ) или  $\text{NaCl}$  (до 30 мас. %), чистые включения  $\text{N}_2$ , иногда с 8 мол. %  $\text{CH}_4$  (Fonarev et al., 1998.). Позднее в этом районе были детально исследованы подобные флюидные включения в сингранулитовых сапфириновых породах метасоматического происхождения в зонах *HP* гранулитового метаморфизма (неопубликованные данные Е.А. Вапника). Многочисленные находки ассоциации сингенетических включений, богатых  $\text{CO}_2$  (больше 50 мол. %), и концентрированных рассолов (до 50% и более мас. % в

экв. NaCl) известны давно и в других регионах, где распространены метаморфические породы с высокими  $P$ - $T$  параметрами (например, Sisson et al., 1981; Trommsdorff et al., 1985). Все три типа этих включений обычны для гранулитов, а устойчивая ассоциация  $\text{CO}_2$  включений и NaCl–CaCl<sub>2</sub> рассолов с  $\text{N}_2$  включениями типична особенно для эклогитов и  $HP$  гранулитов (например, Touret, 1985, 2001 и ссылки там).

#### *Захват включений из гетерогенного флюида*

Анализ фазового состояния гранулитовой флюидной системы на основе моделей тройных систем  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CO}_2$ –NaCl (Аранович и др., 2010б) и  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CO}_2$ –CaCl<sub>2</sub> (Ivanov, Bushmin, 2018; Иванов, Бушмин, 2019) при установленных  $P$ - $T$  параметрах изученных  $HP$  гранулитов показал, что флюид мог находиться в гетерогенном состоянии. Сопоставление результатов термодинамического предсказания с данными по флюидным включениям убедило нас в том, что захват включений происходил из гетерогенного флюида, в котором одновременно сосуществовали несмешиваемые водно-солевой и богатый  $\text{CO}_2$  флюиды, а, обращая внимание на данные по включениям азота, предполагаем, что богатая  $\text{CO}_2$  флюидная фаза изначально содержала и  $\text{N}_2$ .

При захвате из гетерогенного флюида вероятно присутствие включений разных типов в одном и том же кластере или микротрещине кристаллизующегося минерала. Это вероятно в том случае, если петрогенезис протекал сразу после фазовой сепарации гомогенного флюида и несмешиваемые флюиды не успели разделиться в геологическом пространстве в силу многих причин (деформация, стресс, смачиваемость и повышенная способность к фильтрации, гравитационная сепарация и др.). Часто включения несмешивающихся флюидов встречаются в соседних микротрещинах. В отношении  $\text{CO}_2$  включений и рассолов это нашло объяснение в экспериментальных исследованиях синтетических включений, в результате которых было показано, что возможен и преимущественный захват только одного из сосуществующих флюидов (Sterner, Vodnar, 1984). Присутствие в гранулитах среди преобладающих включений  $\text{CO}_2$  высокой плотности одновозрастных включений рассолов, в том числе с CaCl<sub>2</sub> и NaCl, известно давно (например, Newton, 1986; Touret, 1985, 1995), хотя в ряде других исследований они не обнаруживались или не принимались во внимание (например, Фонарев, Крейлен, 1995). Более того, только редкие включения рассолов и множество газовых включений отмечалось даже в зонах метасоматической переработки, где очевидно участие водных флюидов (например, Damman et al., 1996). Также известны и примеры формирования гранулитов в результате притока концентрированных

водных рассолов (Nijland et al., 1998). В связи с этим при всестороннем исследовании роли рассолов высокой концентрации в нижнекоровом гранулитовом метаморфизме была принята во внимание очевидная недооценка данных по присутствию немногочисленных, по сравнению с  $\text{CO}_2$ , включений рассолов (Newton et al., 1998).

То, что концентрированные водные рассолы с небольшим количеством  $\text{CO}_2$  могут устойчиво сосуществовать с флюидами, богатыми  $\text{CO}_2$ , при  $LP$  гранулитовом метаморфизме (до 5–7 кбар) давно показано на примере системы  $\text{H}_2\text{O}$ –NaCl– $\text{CO}_2$  (Bowers, Helgeson, 1983; Duan et al., 1995). Хотя в основу моделей и расчетов были положены фрагментарные экспериментальные данные, эти представления послужили основанием предполагать одновозрастность ассоциаций включений рассолов и  $\text{CO}_2$  и в более широком диапазоне  $P$ - $T$  параметров глубинного петрогенезиса (Crawford, Hollister, 1986; Touret, 1985), что и было позднее подтверждено также на примере системы  $\text{H}_2\text{O}$ –NaCl– $\text{CO}_2$  (Аранович и др., 2010б).

**Что же касается включений с азотом,** то здесь нам многое неясно. Петрологическая проблема, связанная с источником азота во флюидных включениях, известна давно. Существует много сообщений о присутствии в гранулитах включений азота (например, Touret, Dietvorst, 1983). При этом обращалось внимание на совместное присутствие чистых включений  $\text{N}_2$  и чистых включений  $\text{CO}_2$  в одной и той же зоне (микротрещине). На основании того, что эти летучие неполярные газы должны хорошо смешиваться между собой в широком диапазоне температур, предполагалось, что они могли поступать в гранулиты в виде отдельных струй флюидов на поздних стадиях. Отсутствие поля их несмешиваемости в системе  $\text{CO}_2$ – $\text{N}_2$  при рассматриваемых  $P$ - $T$  условиях (Kooi et al., 1998) позволяло интерпретировать сосуществование включений  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$  в соседних зонах (микротрещинах) за счет сближенной по времени инфильтрации таких разных по составу флюидов (например, Fonahev et al., 1998). Однако в наших исследованиях установлено присутствие  $\text{N}_2$  совместно с ранними включениями  $\text{CO}_2$  и рассола в одних и тех же зонах (микротрещинах), что вроде бы необъяснимо поздней инфильтрацией азота. Конечно, можно предположить, что включения азота связаны с остатками поровых флюидов осадочного протолита. Однако осадочного протолита для исследованных гранулитов и метасоматитов нет. Протолитом гранулитов являлись андезитобазальты и базальты (Козлов, 1990), протолитом сингранулитовых метасоматитов – вышеназванные  $Pl$ - $Px$  гранулиты (Бушмин и др., 2007). Несмешиваемость в системе  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{N}_2$  проявляется при температурах ниже 400°C при низких давлениях. Расслоение смеси

$\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$  возможно при более высоких температурах только в сочетании с высоким давлением, например, в мантийных условиях зон субдукции (Аранович, 2013 и ссылки там). При  $P \sim 10$  кбар расслоение можно ожидать при  $T$  не выше  $\sim 500^\circ\text{C}$ . Однако солевая нагрузка приводит к расширению этой области расслоения. Также можно принимать во внимание, что в азотсодержащих хлоридных растворах возможно присутствие соединения азота с хлором  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , для которого с уменьшением давления возможна реакция:  $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$ . При фазовой сепарации азотсодержащего флюида продукты этой реакции могут фракционировать в малоплотную газовую фазу (Петренко и др., 1989).

Если рассмотреть тройные системы  $\text{H}_2\text{O}$ -хлориды с разными неполярными газами ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ), то для них отмечалось одинаковое поведение в отношении флюидной несмешимости при высоких  $P$  и  $T$  (до 5 кбар), с расширением границы сольвуса при высокой концентрации соли, особенно в системах с  $\text{CaCl}_2$ . При отсутствии экспериментальных данных допускалось, что принципиальные фазовые соотношения этих систем можно транслировать в систему и с неполярным газом  $\text{N}_2$  (Heinrich, 2007; Liebscher, 2010 и ссылки там). Принимая во внимание, что более поздними исследованиями показано существование поля несмешимости флюидов в системах  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCl}_2-\text{CO}_2$  при значительно больших  $P$  и  $T$  в диапазоне  $HP$  гранулитов (Аранович и др., 2010б; Иванов, Бушмин, 2019), следует ожидать возможность распада гомогенного флюида при близких высоких  $P$ - $T$  условиях в тройной системе с азотом. Такие геологические примеры известны. Например, ассоциация одновозрастных включений концентрированных рассолов, включений  $\text{CO}_2$ , включений  $\text{CO}_2-\text{N}_2$  и  $\text{CO}_2-\text{CH}_4-\text{N}_2$  обнаружена в  $Px$  гранулитах на пике  $HP$  гранулитового метаморфизма в Танзании (Herms, Schenk, 1998).

Так как в нашем случае в изученных породах присутствуют не только поздние  $s$ -включения азота, но и водно-азотные  $ps$ -включения, которые в одних и тех же зонах ассоциируют с высокоплотными включениями  $\text{CO}_2$  и рассолами, мы считаем, что наблюдаемые азотные включения являются свидетельством присутствия азота в несмешимых флюидных фазах во время их захвата во включения и не связаны с поздней инфильтрацией азотсодержащего флюида в гранулиты. В связи с этим обращает на себя внимание тот факт, что  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$  флюиды обычно присутствуют и несмешимы с  $\text{CaCl}_2$ -рассолами в эклогитах (например, Xiao et al., 2000). Включения  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ , весьма вероятно, могут быть свидетельством глубинного внешнего источника флюидов, так как в алмазах

не только устанавливается примесь азота, но и присутствуют  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$  флюидные включения (Aranovich et al., 2016 и ссылки там). По нашему мнению, скорее, азот был растворен в захваченной во включения богатой  $\text{CO}_2$  флюидной фазе и после захвата флюидных включений был отделен при высоких давлениях и более низких температурах от  $\text{CO}_2$  (Tsunogae et al., 2008 и ссылки там) и от  $\text{H}_2\text{O}$  (Аранович, 2013).

#### *Происхождение и состав внешнего материнского флюида*

Наряду с полевыми геологическими свидетельствами на внешний флюидный поток указывает и одинаковый состав флюида во включениях в гранулитах (просачивание во всем объеме породы) и сингранулитовых метасоматитах (фокусированный поток). Если бы в гранулитах состав флюида отличался, можно было предполагать сценарий гранулитового метаморфизма с участием только “местного” флюида, выделившегося при реакциях дегидратации. И наряду с этими свидетельствами на внешний источник флюида указывают изотопные данные. На мантийный генезис флюидного потока указывают параметры изотопных систем в изученных метасоматитах (неопубликованные данные С.А. Бушмина):  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0 = 0.7031-0.7060$  и  $\epsilon_{\text{Nd}}(T) = +1...+4.3$ . Учитывая, что изотопные параметры деплетированного мантийного резервуара 2 млрд лет назад (возраст процессов: Бушмин и др., 2009) составляли  $\epsilon_{\text{Nd}}(T) = +5...+6$  и  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0 = 0.701-0.7015$  (Фор, 1989), можно предполагать, что в качестве источников метасоматических флюидов выступало вещество с изотопными характеристиками верхней мантии.

На существование внешнего фокусированного потока  $HT$  флюидов в исследованных сингранулитовых  $HP$  метасоматитах указывает и анализ распределения изотопов кислорода ( $\delta^{18}\text{O}$ ) в сосуществующих минералах сингранулитовых метасоматитов (Аранович и др., 2009, 2010а) тех же образцов, в которых изучены флюидные включения. Были не только подтверждены петрологические данные о больших температурах (около  $900^\circ\text{C}$ ) при  $HP$  гранулитовом петрогенезисе, но и сделан вывод, что метасоматические процессы происходили на пике метаморфизма под воздействием внешнего флюида. При неодинаковом интегральном объемном отношении флюид/порода в различных зонах весьма интенсивный поток быстро остывал, был весьма кратковременным и дискретно распределенным в сдвиговых зонах в гранулитах.

На внешний мантийный источник флюидов косвенно могут указывать и ассоциация ранних включений рассолов,  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ , так как они из-

вестны во многих породах, принадлежавших верхней мантии. В большинстве мантийных ксенолитов присутствуют почти чистые включения  $\text{CO}_2$ , в ряде случаев содержащие  $\text{H}_2\text{O}$  и азот (например, Frezzotti, Touret, 2014 и ссылки там). Возможным источником внешнего флюида мантийного происхождения могли быть карбонатитовые расплавы верхней мантии, содержащие  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , кремнезем, хлориды кальция и щелочи (например, Frezzotti, Touret, 2014 и ссылки там). Эти исследования показали, что с понижением давления карбонатные расплавы превращаются во флюиды, в которых преобладают  $\text{CO}_2$  и рассолы с растворенными хлоридами, кремнеземом, щелочами. Данные по флюидным включениям предполагают промежуточные свойства между карбонатно-силикатно-водным расплавом и флюидом. Приблизительно такого состава мог быть и “материнский” гомогенный флюид для исследованных гранулитов.

*Сравнение термодинамического предсказания и данных по включениям*

#### **Состав включений, их количество и результаты моделирования**

Для объяснения преобладающего присутствия в гранулитах богатых  $\text{CO}_2$  включений, наряду с общепризнанным механизмом обогащения флюида газами ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ), в результате преимущественного удаления  $\text{H}_2\text{O}$  в расплав, также обосновывается возможность поступления  $\text{CO}_2$  флюида из очагов карбонатных расплавов верхней мантии (например, Frezzotti, Touret, 2014 и ссылки там; Duan, 2014 и ссылки там).

Другой возможный механизм, объясняющий присутствие многочисленных  $\text{CO}_2$  включений в гранулитах, основывается на сценарии фазовой сепарации гомогенного флюида (см. выше), при которой состав возникающих несмесимых фаз ( $\text{H}_2\text{O}$ -соль и богатая  $\text{CO}_2$ ), участвующих в минералообразовании, определяется положением сольвуса. Экспериментально было показано, что эти возникающие флюидные фазы обладают свойствами, определяющими их разную транспортную способность и разную предрасположенность к захвату в минералы. Были выполнены экспериментальные исследования (Watson, Vrenan, 1987; Holness, 1992 и ссылки там) углов смачивания между флюидами разного состава и породообразующими минералами (*Qz*, *Orx*, *Срх*, *Cal* и др.). Установлено, что в зависимости от величины угла смачивания флюид образует или изолированные в межзерновом пространстве “карманы” (при углах больше  $60^\circ$ ), или взаимосвязанные каналы вдоль границ зерен (при углах меньше  $60^\circ$ ), что определяет способность флюида к фильтрации. Например, в системе кварц–флюид в условиях гранулитовой фа-

зии при 10 кбар для  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CO}_2$  флюида угол смачивания больше  $60^\circ$  и возрастает до  $\sim 100^\circ$  в чистом  $\text{CO}_2$  флюиде. Напротив, для рассола  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{NaCl}$  угол смачивания меньше  $60^\circ$  и значительно снижается при увеличении содержания соли. Таким образом, из-за чрезвычайно низкой способности к смачиванию богатый  $\text{CO}_2$  флюид, образуя изолированные “карманы”, малоподвижен и преимущественно захватывается во флюидные включения, а  $\text{H}_2\text{O}$ -соль флюид, имея высокую способность смачивания, образует сетку взаимосвязанных каналов, определяющих повышенную способность к фильтрации и удалению из породы. При этом концентрированные рассолы при более высокой способности к фильтрации будут иметь очень низкую предрасположенность к захвату в виде включений при высоких *P-T* параметрах гранулитов и это свойство может объяснять редкость включений рассолов по сравнению с богатыми  $\text{CO}_2$  включениями. А если существовал геологически значимый разрыв во времени между возникновением несмесимых флюидов и началом формирования породы, то в результате вероятного их разделения в пространстве породообразующим флюидом может оказаться одна из несмесимых флюидных фаз (богатый  $\text{CO}_2$  флюид или рассол), химический состав которой и будет преимущественно отражен во флюидных включениях.

Существуют также экспериментальные исследования, установившие возможность исчезновения уже захваченных включений  $\text{H}_2\text{O}$ -соль за счет их миграции внутри кристаллов (Зонва и др., 1996). Было показано, что миграция, движущей силой которой является градиент *T* и векторной *P*, могла не ограничиваться только отдельными кристаллами, но и приводить к выходу включений в межзерновое пространство за реальное время метаморфических процессов. В результате таких процессов *p*-включения рассола могли переходить в состояние *ps*- и *s*-включений или вообще удаляться из минеральных зерен.

#### **Чистые включения**

Включения, найденные и в гранулитах и в метасоматитах – это  $\text{CO}_2$  включения без  $\text{H}_2\text{O}$  и включения рассолов без  $\text{CO}_2$ . Получение на сольвусе относительно чистого  $\text{CO}_2$  флюида и столь же свободного от  $\text{CO}_2$  водного флюида, близких по составу к бинарным системам, теоретически возможно в поле двухфазного флюида тройной системы, но при определенных составах исходного материнского гомогенного флюида (рис. 15а, 15б). Такой же результат может быть получен и при снижении *P-T* параметров. Детально механизм образования флюида, например, с высоким содержанием  $\text{CO}_2$  и низким содержанием соли при снижении *P-T* параметров можно проиллю-

стрировать на примере тройной системы с  $\text{CaCl}_2$  (рис. 17а). Предположим, точка 1 ( $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.50$ ) на сольвусе 11 кбар  $900^\circ\text{C}$  соответствует менее плотной малосоленой фазе, образовавшейся из гомогенного флюида при пиковых условиях. Флюид в точке 1 содержит 10 мас. %  $\text{CaCl}_2$ . Дальнейшее снижение давления до 10 кбар при  $900^\circ\text{C}$  вызывает новый распад получившегося флюида. Состав новой образовавшейся фазы в точке 2 ( $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.52$ ) определится конной сольвуса с новыми параметрами – 10 кбар и  $900^\circ\text{C}$ . Флюидная фаза, отвечающая точке 2, будет содержать только 7 мас. %  $\text{CaCl}_2$ . Дальнейшее снижение  $P$  и  $T$  до 9 кбар и  $850^\circ\text{C}$  приведет к флюиду с составом, отвечающим точке 3 ( $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.54$ ) и содержащим 5 мас. %  $\text{CaCl}_2$ . Таким образом, снижение  $P$  и  $T$  от 11 кбар и  $900^\circ\text{C}$  до 9 кбар и  $850^\circ\text{C}$  вызывает двукратное сокращение содержания соли в малоплотной  $\text{CO}_2$  содержащей флюидной фазе. Содержание воды в этой фазе также сокращается. Изменение  $P$ - $T$  параметров в более широких пределах приведет к еще большему уменьшению солёности и концентрации воды в  $\text{CO}_2$  содержащей флюидной фазе. Также следует принимать во внимание, что в обычно встречающихся чистых включениях  $\text{CO}_2$  на их стенках присутствует тонкая невидимая пленка воды ( $\text{H}_2\text{O}$  до 20 мол. %), которую трудно обнаружить под микроскопом (Touret, 1985; Crawford, Hollister, 1986 и ссылки там). Недавними исследованиями методом рамановской спектроскопии  $\text{H}_2\text{O}$  была установлена в тех флюидных включениях гранулитов, которые ранее считались чистыми включениями  $\text{CO}_2$  (например, Lamadrid et al., 2014).

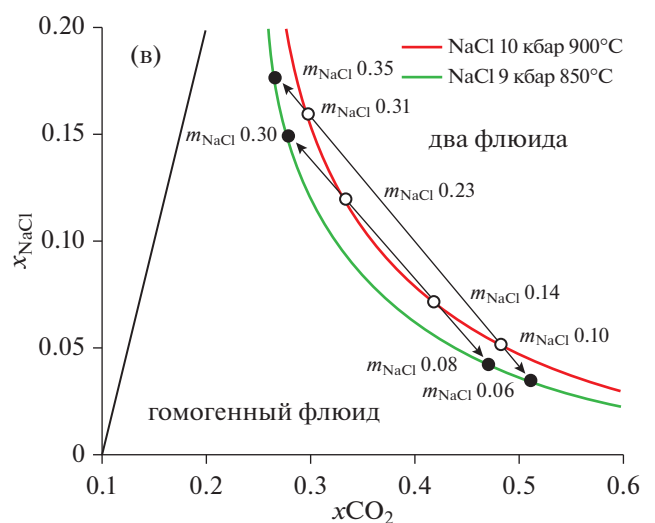
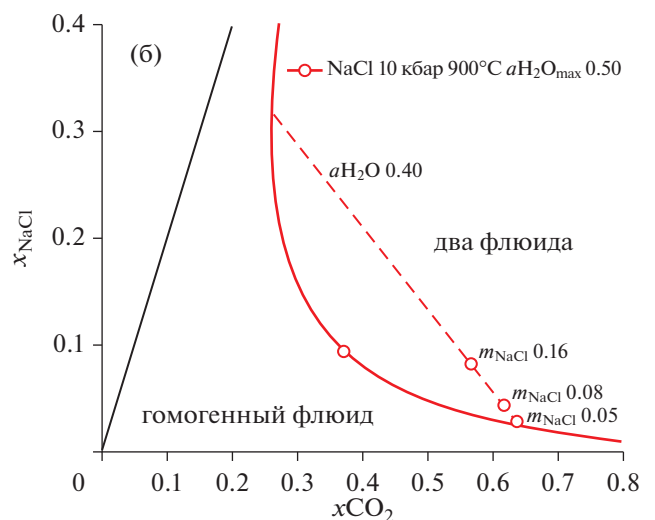
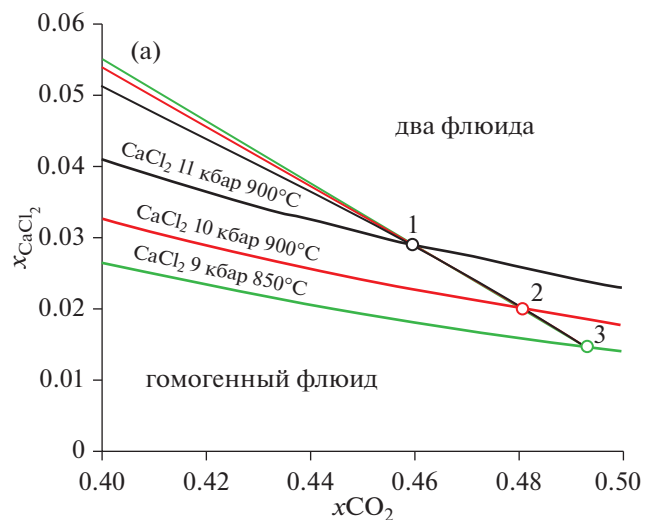
Многие годы существует представление, что  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ , имея очень низкую растворимость в гранитных расплавах, остаются во флюиде, а

**Рис. 17.** (а) Фрагмент фазовой диаграммы системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$ : сценарий выделения из исходного гомогенного флюида фазы с высоким содержанием  $\text{CO}_2$  при снижении  $P$ - $T$  параметров. Толстые линии – линии сольвуса, разделяющие области гомогенного и двухфазного флюида, тонкие линии – коннды сосуществующих флюидных фаз.

(б) Фрагмент фазовой диаграммы системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ : толстая линия – линия сольвуса, разделяющая гомогенный и двухфазный флюид, пунктир – коннда двухфазного флюида с  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.40$ , точки – произвольно выбранные составы исходного гомогенного флюида с разным содержанием соли, соответствующие разным количественным соотношениям возникающих при сепарации флюидных фаз.

(в) Сценарий расщепления тройной системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$ . Тенденция изменения псевдобинарных составов флюида на сольвусе при снижении давления и температуры: водно-солевой флюид сдвигается в более “солёную” и менее “углекислотную” область, а богатый  $\text{CO}_2$  флюид – в более “углекислотную” область.

$x$  – мольные доли,  $m$  – массовые доли.



$H_2O$ , напротив, перемещается в мигматитовый расплав и этот сценарий давно используется для объяснения богатых  $CO_2$  включений в гранулитах (например, Touret, HuiZenga, 2012 и ссылки там). Поскольку исследованные чистые включения  $CO_2$  обнаруживают меньшую плотность, соответствующую давлениям, которые на  $\sim 1-1.5$  кбар меньше пиковых значений по данным термобарометрии (рис. 13), они, скорее всего, образовались в результате “перераспределения” флюида, захваченного в более раннюю пиковую стадию. Предполагалось, что причиной изменения плотности, отсутствия  $H_2O$  и примеси  $CH_4$  в  $CO_2$  включениях может быть диффузионная потеря водорода, который расходуется согласно реакции:  $CH_4 + H_2O = CO_2 + H_2$ . В зависимости от степени диффузии  $H_2$  плотность флюида во включении может меняться, а состав приближаться к чистому  $CO_2$  флюиду (Roedder, 1984). Различные причины потери воды из включений неоднократно обсуждались (например, Cordier et al., 1994; Carlson et al., 2015). Предполагалось и подтверждено экспериментально (например, Diamond, Tarantola, 2015), что перераспределение флюида с выборочной утечкой  $H_2O$  из включения, богатого  $CO_2$ , может происходить даже при небольшом изменении  $P$  и  $T$ . Принято считать, что включения обычно могут выдерживать  $P = 1-1.5$  кбар, максимально до 2 кбар (Crawford, Hollister, 1986 и ссылки там). Это избыточное давление вызывает образование микротрещин, по которым преимущественно  $H_2O$  уходит из включений в силу большей способности к смачиванию и инфильтрации по сравнению с  $CO_2$ . Одновременно к увеличению плотности включений могло приводить и уменьшение их объема при стрессе на фоне сдвиговых деформаций, сопровождавших образование кварцевых бластомилонитов. Возможность преимущественной потери  $H_2O$  или  $CO_2$  из включений за счет селективной диффузии и дефектов кристалла экспериментально подтверждена на примере синтетических включений  $H_2O-NaCl$ ,  $H_2O-CO_2$  и природных включений  $H_2O-CO_2-NaCl$  в кварце (например, Sterner, Bodnar, 1989; Vityk et al., 2000; Baumgartner et al., 2014; Bakker, Doppler, 2016; Bakker, 2017).

При рассмотрении сценариев потери  $H_2O$  в  $CO_2$  включениях при селективной диффузии возникает вопрос – куда исчезает солевая составляющая этих включений? Ниже будет рассмотрено важное геохимическое следствие: в поле несмесиности сосуществующих флюидных фаз и в концентрированном рассоле, и в  $H_2O-CO_2$  флюидной фазе с крайне низким содержанием соли активность соли одинакова, что не зависит от ее количества. Поэтому при взаимодействии с окружающими породами  $H_2O-CO_2$  флюида низкой соле-

ности, но с такой же величиной активности, как в концентрированном рассоле, соль может быстро расходоваться в минеральных реакциях. В связи с проблемой солевой составляющей также можно обратить внимание на присутствие кальцита во включениях  $CO_2$ . Включения карбонатов в  $CO_2$  включениях разных пород не являются редкостью и известны даже в ассоциации с алмазами в  $CO_2$  включениях в мантийных ксенолитах (например, Murakami et al., 2008). Что касается гранулитов, то включения карбонатов во включениях  $CO_2$  известны, например, в гранулитах Шри Ланки (Bolder-Schrijver et al., 2000). Эти авторы предполагали образование карбоната (в данном случае магнезита) из гомогенной флюидной фазы, состоящей из  $CO_2$  и  $MgO$ . В нашем случае мог быть близкий механизм образования карбоната (кальцита). В результате гидролиза  $CaCl_2$  возникающий гидроксид кальция реагировал с  $CO_2$  с образованием кальцита, согласно реакции  $CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O$ . Растущие кристаллы карбоната не использовали вещество кристаллизующегося минерала, так как это был кварц.

В завершение вышесказанного отметим, что сложность и многовариантность в объяснении причин появления почти чистых включений  $CO_2$  и включений рассолов без  $CO_2$ , возможно, связана и с недостатком знаний физико-химических свойств природных флюидов, содержащих, кроме  $NaCl$ , такую важную соль, как  $CaCl_2$ , которая значительно влияет на положение тройного сольвуса по отношению к бинарным системам. В тройной системе с увеличением содержаний  $CaCl_2$  и  $CO_2$  линии сольвуса быстро приближаются к крайним (простым) бинарным системам (рис. 15а, 15б).

#### Состав исходного гомогенного флюида и соотношение возникающих флюидных фаз

При фазовой сепарации вариации состава исходного гомогенного флюида существенно влияют на величины массовых и объемных долей возникающих флюидных фаз. В качестве примера рассмотрим вариант, представленный на рис. 17б. Изображенная на рисунке коннода соответствует двухфазному флюиду – рассолу и  $H_2O-CO_2$  флюиду с содержанием соли 72 и 2 мас. % соответственно. Образование этих фаз является результатом распада исходного гомогенного флюида при заданных  $P-T$  параметрах. Состав этого исходного флюида, в принципе, мог отвечать любой точке составов на этой конноде. Однако соотношение количеств и, соответственно, объемов, забираемых рождающимися при распаде флюидными фазами, резко зависит от положения этих точек составов. Приведенным для примера составам с  $mNaCl = 0.05$ ,  $mNaCl = 0.08$  и  $mNaCl = 0.16$  соответствует соотношение массовых долей

более плотного (рассол) и менее плотного ( $H_2O-CO_2$ ) флюидов 1/50, 1/12 и 1/3 и, соответственно, объемных долей 1/30, 1/8 и 1/2. Эта зависимость также может учитываться при анализе преобладающего присутствия в минералах флюидных включений определенного состава, например включений  $CO_2$ .

### Причины появления первичных включений с галитом

Включения рассола с галитом повышенной солености в изученных метасоматитах встречаются редко. Обычно это одиночные включения и, поэтому мы предполагаем, что они первичные. Еще в работе (Touret, 1985) отмечены аналогичные включения с галитом в гранулитах юга Норвегии. Петрографическое изучение минералов, содержащих включения с галитом, позволяют считать некоторые первичные включения с галитом относительно более поздними, так как они встречаются в кварце крупнозернистых участков перекристаллизации матричного кварца кварцевых бластомилонитов. Или встречаются в кварце, заключенном в гранат или ортопироксен, которые являются более поздними порфиробластами, по сравнению с пластинчатыми формами этих же минералов кварцевых бластомилонитов. Также они встречены в более крупных порфиробластах граната ортопироксен-гранатовых жил. Такие включения с рассолами (до 35 мас. % NaCl), по нашему мнению, могли формироваться при продолжавшемся во время кристаллизации пород относительно быстром снижении  $P$  и  $T$  от пиковых величин. Мы объясняем их появление следующим образом. Мог продолжаться процесс распада ранее возникших при расслоении флюидных фаз. Так могут появляться все более и более концентрированные рассолы и все более богатые  $CO_2$  и бедные солью флюидные фазы, соответствующие концам коннод на рис. 17в. Если предположить, что имела место диффузия Na между  $p$ - и  $ps$ -включениями флюида в кварце и внешним флюидом поздних зон  $s$ -включений в кварцевых бластомилонитах, то более вероятна потеря Na, чем его приобретение, так как этот поздний флюид имеет очень низкие концентрации NaCl. Таким образом, в однажды расслоившемся гомогенном флюиде при снижении  $P$  и  $T$  будет продолжаться расслоение его флюидных фаз, близких по составу к бинарным системам. То есть состав флюида и несмешивающихся фаз после распада будет контролироваться положением сольвуса в системе, и это дает нам представление об основной тенденции изменения содержания солей и  $CO_2$  во флюидных фазах, как еще не захваченных, так и захваченных во включения. Если снижение быстрое и сопоставимо с процессом кристаллизации породы, то в составе первичных флюидных включений

новых генераций минералов будет фиксироваться эволюция состава этих краевых флюидных систем.

Возникает вопрос – почему в таких включениях рассолов большая концентрация NaCl? Одно из возможных объяснений – процессы гидролиза  $CaCl_2$  и NaCl. Степень гидролиза первой соли значительно больше (Bischoff et al., 1996), и после фракционирования продуктов гидролиза солевая система возможно смещается в сторону увеличения содержания NaCl. Такая тенденция наблюдается, например, в исследованных диопсид-скаполитовых жилах. Скаполитовые жилы, ассоциирующие в одних и тех же сдвиговых зонах с не содержащими кальций кварцевыми бластомилонитами и *Opx-Grt* жилами, мы считаем зонами комплементарного переотложения кальция, вынесенного из зон кварцевых бластомилонитов и *Opx-Grt* пород. Это согласуется с преобладанием  $CaCl_2$  во флюиде при образовании метасоматитов. Ранний метасоматический парагенезис с более кальциевым скаполитом (мейонита 77–81 мол. %) частично замещается более поздним парагенезисом с менее кальциевым скаполитом (содержание мейонита 71–74 мол. %). Это согласуется как с присутствием первичных  $H_2O$  включений с галитом в относительно более поздних генерациях метасоматических граната и ортопироксена, так и с возможным повышением содержания NaCl в смеси солей при снижении  $P$ - $T$  параметров, исходя из термодинамического предсказания.

### Сравнение расчетов активности воды по минеральным равновесиям с термодинамическим предсказанием

Термодинамическое предсказание фазового состояния, состава сосуществующих флюидов и активности  $H_2O$  в системе  $H_2O-CO_2$ -соль сопоставимо с выводами, основанными на данных по флюидным включениям, и с расчетами  $a_{H_2O}$  по минеральным парагенезисам. Пределы вариаций  $a_{H_2O}$ , рассчитанные по равновесиям (гранулиты 0.49 и метасоматиты 0.51) вполне соответствуют диапазону максимальных активностей (система с NaCl: 0.50–0.53, система с  $CaCl_2$ : 0.52–0.57) на сольвусах двухфазовых полей (рис. 15а, 15б). Также хорошо согласуются расчетные величины  $a_{H_2O}$  по минеральным равновесиям в конкретных образцах, полученные методом мультиравновесной термобарометрии с термодинамическим предсказанием по модельным системам. В поле двухфазного флюида расчетные величины активностей не могут быть больше модельных величин, что показано на приводимых примерах:

Обр. Б1017-9-1,  $P = 8659$  бар,  $T = 786^\circ C$  (гранулит):

Мультиравновесная термобарометрия:  $a_{H_2O} = 0.49$ .

Максимальная активность на сольвусе двухфазного флюида с  $\text{CaCl}_2$ :  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.58$ .

Обр. Б1021-13-1,  $P = 9349$  бар,  $T = 864^\circ\text{C}$  (син-гранулитовый метасоматит):

Мультиравновесная термобарометрия:  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.51$ .

Максимальная активность на сольвусе двухфазного флюида с  $\text{CaCl}_2$ :  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.56$ .

*Некоторые геохимические следствия несмесимости в гранулитовом флюиде*

#### **Постоянство активностей компонентов несмесимых флюидных фаз**

Это важное геохимическое следствие распада гомогенного флюида рассмотрим на примере сольвуса  $900^\circ\text{C}$  и 11 кбар тройной системы с  $\text{CaCl}_2$  (рис. 156). В поле несмесимости флюидных фаз активность соли (как и других компонентов) и в концентрированном рассоле (75 мас. % соли), и в  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  флюидной фазе, богатой  $\text{CO}_2$  (2 мас. % соли), одинакова, постоянна (0.31) и не зависит от количества соли. Условие постоянства активностей (химических потенциалов) компонентов флюида, независимо от изменения их количества, близко к концепции Д.С. Коржинского (Коржинский, 1949) о природных физико-химических системах с вполне подвижными компонентами, так как эти параметры определяются фазовым равновесием несмесимых флюидов, а не реакциями флюид–порода.

#### **Тенденции изменения кислотности флюидных фаз при меняющихся $P$ - $T$ параметрах**

Преобладающие компоненты глубинных водных флюидов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\pm\text{N}_2$ ,  $\pm\text{CH}_4$  (Frezzotti, Touret, 2014 и ссылки там), поступающих из верхней мантии в нижнюю кору на уровень  $HP$  гранулитов, присутствуют как в виде нейтральных молекул, так и в виде ионов, что зависит от степени диссоциации электролитов (соли, кислоты, щелочи) и определяет кислотность-щелочность флюидной фазы. При снижении  $P$  и  $T$  изменение степени диссоциации различно для разных электролитов. Диссоциация  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (главных кислот природных флюидов) возрастает с понижением температуры, также возрастает и диссоциация щелочей, солей. Следовательно, важно, какой электролит преобладает в гомогенном флюиде или несмесимых флюидных фазах. И важна относительная скорость изменения диссоциации, которая выше у кислот по сравнению с солями и щелочами, что может приводить к повышению кислотности (снижению pH) флюидов (например, Говоров, 1977; Наумов В., Наумов Г., 1980; Рафальский, 1987; Bushmin, 2000; Кигаи, Тагиров, 2010; Кольцов, 2015; Manning, 2018 и

ссылки там; Mei et al., 2018). В поле двухфазного флюида может проявляться и эффект гидролиза солей  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NaCl}$  – фракционирование продуктов гидролиза гидроксида и кислоты, соответственно, между более плотной и менее плотной флюидными фазами. Степень гидролиза усиливается с повышением температуры, но увеличение давления уменьшает его степень, поэтому заметное проявление гидролиза при высоких давлениях должно смещаться в более высокотемпературную область. Степень гидролиза у  $\text{CaCl}_2$ , относительно  $\text{NaCl}$ , значительно больше (Bischoff et al., 1996) и в системах с  $\text{CaCl}_2$  гидролиз, по-видимому, более вероятен, также из-за образования, наряду с  $\text{HCl}$ , малорастворимого гидроксида  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Это позволяет предполагать геохимический эффект гидролиза с возможностью обогащения  $\text{HCl}$  менее плотной флюидной фазы и при значительных давлениях.

При высоких температурах и давлениях  $HP$  гранулитов ( $\sim 700-900^\circ\text{C}$ , 10 кбар) диссоциация  $\text{NaOH}$  значительно больше, чем у  $\text{NaCl}$  и  $\text{HCl}$ , которая в этих условиях является слабой кислотой (Manning, 2018; Mei et al., 2018). Поэтому возникающая при распаде гомогенного флюида фаза рассола  $\text{NaCl}$ , содержащая  $\text{NaOH}$ , будет обладать щелочными свойствами, которые будут усиливаться из-за повышения диссоциации с понижением температуры (ниже  $700-800^\circ\text{C}$ ). А возникающая богатая летучими флюидная фаза ( $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2 \pm$  рассол), содержащая  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и  $\text{HCl}$ , – будет только потенциально кислотной со свойствами, близкими к нейтральным, и кислотные свойства проявятся только при снижении  $P$ - $T$  параметров.

При этом кислоты  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{CO}_3$  будут вести себя по-разному при изменении давления и температуры. Хотя диссоциация  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{CO}_3$  возрастает с понижением температуры, при  $800-600^\circ\text{C}$  (температура гранулитовой-амфиболитовой фаций) степень диссоциации  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ничтожна, кислотность и ее увеличение при снижении температуры обеспечивается диссоциацией, главным образом,  $\text{HCl}$  (Mei et al., 2018). При температурах меньше  $450-400^\circ\text{C}$  (температура зеленосланцевой фации), когда  $\text{HCl}$  практически полностью диссоциирована, снижение температуры влияет практически только на диссоциацию  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , в связи с чем будет усиливаться роль углекислоты как кислотного компонента флюида.

В завершении подчеркнем, что сказанное выше будет реализовываться в природных флюидах, придавая им кислотные или щелочные свойства, если несмесимые флюиды, раздельно обогащенные щелочами или кислотами, независимо эволюционируют при снижении  $P$ - $T$  параметров в процессе удаления от мест своего зарождения. Кислотные или щелочные свойства этих флюидов, прежде всего, определяют растворимость, а значит

транспорт и отложение рудных и породообразующих элементов. Примером может служить предполагаемая связь орогенных месторождений золота в низкотемпературных частях региональных сдвиговых зон верхней коры с гранулитовыми флюидами, поступившими из нижней коры (например, Fu, Touret, 2014).

#### *О присутствии мигматитов и плавлении*

Высокая активность  $H_2O$  (~0.5) как будто бы противоречит наблюдаемому слабому плавлению гранулитов около зон флюидной метасоматической переработки. Однако противоречие может быть снято, если принять во внимание, что в гранулитовой фации благодаря присутствию концентрированных рассолов температура плавления пород повышается на 80–100°C. В этом “температурном окне” при инфильтрации водных флюидов процессы метасоматической дегидратации и гидролиза могут протекать без плавления пород (Newton et al., 1998; Аранович, 2017). Наличие эффекта повышения температуры плавления в присутствии рассола было продемонстрировано экспериментально на примере альбита (Shmulovich, Graham, 1996) и модельного гранита (Aranovich et al., 2013).

Обращает на себя внимание, что свидетельства частичного плавления (мигматиты) присутствуют только в гранулитах, как непосредственно вмещающих зоны сингранулитовых метасоматитов, так и расположенных на удалении от метасоматических зон. Тогда как в жилородных телах кварцевых бластомилонитов и *Opx-Grt* пород, не содержащих полевых шпатов, мигматитов и других признаков плавления пород нет. Исходя из того, что в гранулитовом петрогенезисе участвовали две несмесимых флюидных фазы, мы объясняем это следующим образом. Локализованный в проницаемых зонах флюид повышенной кислотности (менее плотная  $H_2O-CO_2$  флюидная фаза) при взаимодействии с вмещающими гранулитами удалял из них Na, Ca, K, Fe и Mg и в результате формировались кварцевые бластомилониты. По мере насыщения флюида этими элементами происходило их комплементарное переотложение в сопряженных зонах “базификации” (Бушмин и др., 2007) в виде *Opx-Grt* и *Di-Scp* жил (например, рис. 3б). При рассматриваемых высоких *P-T* параметрах гранулитовой фации такой концентрированный флюид мог приобретать свойства, стирающие грань между флюидом и расплавом (например, Nigashino et al., 2013). Признаками небольшого количества расплавной фазы в кварцевых бластомилонитах могут быть присутствующие в изученных образцах редкие каемки альбита или калиевого полевого шпата вокруг граната среди матричного кварца.

Второй (более плотной) несмесимой флюидной фазой, в которой могла быть стерта грань между флюидом и расплавом, были щелочные Na–Ca концентрированные солевые Cl-флюиды (верхние концы коннод с  $a_{H_2O} = 0.40$  и в меньшей степени с  $a_{H_2O} = 0.51$  на рис. 15а, 15б). Также локализованные в проницаемых зонах эти флюиды-рассолы вызывали метасоматическую Na–Ca фельдшпатизацию основных гранулитов с образованием *Qtz-Pl* метасоматических пород. Образование этой более легкоплавкой минеральной ассоциации инициировало парциальное плавление и мигматизацию, интенсивную эндербитизацию *Px* гранулитов в протяженных сдвиговых зонах района нашего исследования (рис. 1, 16). Эффекты влияния щелочного Na–Ca метасоматоза под воздействием Cl флюидов на процессы плавления при гранулитовом метаморфизме убедительно продемонстрированы, например, в (Aranovich, Safonov, 2018). Высокая вероятность появления таких несмесимых флюидов в тектонических зонах высокой проницаемости (сдвиговые зоны) позволяет объяснить пространственную ассоциацию дискретных зон с интенсивным проявлением гранитизации и сингранулитового метасоматоза в гранулитовых комплексах.

В заключение заметим, что полученные характеристики флюидов *HP* гранулитов Лапландского пояса Фенноскандинавского щита не могут отражать условия образования всех известных *HP* гранулитов. Однако полученные результаты убеждают нас в том, что в глубинном гранулитовом петрогенезисе могли играть существенную роль дискретные потоки глубинных высокотемпературных несмесимых флюидов контрастного химического состава. После пространственной сепарации, в том числе из-за разной способности к фильтрации, поступая по региональным проницаемым зонам наверх, эти флюидные фазы глубинного происхождения могут играть важную роль в магматическом, метаморфическом, метасоматическом и рудном петрогенезисе средней и верхней коры. Прежде всего, потому, что они являются важным агентом транспорта породообразующих элементов, рудных элементов и летучих. При снижении *P* и *T* различия в физико-химических свойствах этих флюидных фаз, включая кислотно-щелочные свойства, должны усиливаться (например, Manning, 2018).

#### ВЫВОДЫ

1. В диапазоне *P-T* параметров *HP* гранулитов существует обширная область составов  $H_2O$  флюидов с разным содержанием  $CO_2$ , хлоридов натрия и кальция, в которой гомогенный флюид распадается на контрастные по химическому составу и свойствам несмесимые флюидные фазы и

эта область значительно расширяется с увеличением содержания  $\text{CaCl}_2$ .

2. Следовательно, нижняя кора уровня *НР* гранулитовой фации может являться областью зарождения высокотемпературных несмесимых флюидов. С одной стороны, это более плотная флюидная фаза относительно щелочных рассолов с высоким содержанием воды и хлоридов, гидроксидами щелочных и щелочноземельных металлов, с другой — менее плотная потенциально кислотная фаза  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  флюидов, содержащая кислоты  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Поступая по региональным проницаемым зонам наверх, эти флюиды глубинного происхождения могут играть важную роль в магматическом, метасоматическом, метасоматическом и рудном петрогенезисе средней и верхней коры.

*Благодарности.* Авторы благодарны Л.Я. Арановичу за внимательное прочтение рукописи статьи и конструктивные замечания, А.Б. Кольцову, с которым обсуждались закономерности изменения кислотно-щелочных свойств флюидов, а также Д.П. Крылову, предоставившему один из образцов гранулитов для наших исследований.

*Источники финансирования.* Исследования выполнены по теме НИР Лаборатории флюидных процессов ИГГД РАН. Геологический материал собран на территории Кандалакшского государственного природного заповедника при большой помощи его руководства и сотрудников.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аранович Л.Я.* Флюиды гранулитовой фации: физико-химический аспект // Гранулитовые комплексы в геологическом развитии докембрия и фанерозоя. СПб.: ИГГД РАН, 2007. С. 35–39.
- Аранович Л.Я.* Флюидно-минеральные равновесия и термодинамические свойства смешения флюидных систем // Петрология. 2013. Т. 21. № 6. С. 588–599.
- Аранович Л.Я.* Роль рассолов в высокотемпературном метасоматизме и гранитизации // Петрология. 2017. Т. 25. № 5. С. 491–503.
- Аранович Л.Я., Бортников Н.С., Бушмин С.А. и др.* Флюидные потоки в региональных зонах деформаций // Петрология. 2009. Т. 17. № 4. С. 415–436.
- Аранович Л.Я., Дубинина Е.О., Авдеенко А.С. и др.* Изотопный состав кислорода сосуществующих минералов силлиманит-гиперстеновых пород Порьей губы: свидетельство участия флюида в метасоматизме гранулитовой фации // Геохимия. 2010а. № 8. С. 787–800.
- 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 смещения // Геохимия. 2010б. № 5. С. 1–10.
- Беляев О.А.* Кислотное выщелачивание и сопряженный  $\text{Fe}-\text{Mg}$  метасоматоз в условиях гранулитовой фации // Метасоматоз и метасоматиты в метасоматических комплексах докембрия. Апатиты: Изд. Кол. ФАН СССР, 1981. С. 10–19.
- Борисенко А.С.* Изучение солевого состава газовой-жидких включений в минералах методом криометрии // Геология и геофизика. 1977. № 8. С. 16–27.
- Бушмин С.А.* Метасоматические образования в зонах регионального метасоматизма // Геологическая съемка метасоматических и метасоматических комплексов (ред. В.А. Глебовицкий). 1996. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 1996. С. 84–125.
- Бушмин С.А., Доливо-Добровольский Д.В., Лебедева Ю.М.* Инфильтрационный метасоматоз в условиях гранулитовой фации высоких давлений (на примере ортопироксен-силлиманитовых пород сдвиговых зон Лапландского гранулитового пояса) // Докл. АН. 2007. Т. 412. № 3. С. 383–387.
- Бушмин С.А., Глебовицкий В.А.* Схема минеральных фаций метасоматических пород // Записки Российского минералогического общества. 2008. Ч. 137. № 2. С. 1–13.
- Бушмин С.А., Глебовицкий В.А., Савва Е.В. и др.* Возраст высокobarического метасоматоза в зонах сдвиговых деформаций при коллизионном метасоматизме в Лапландском гранулитовом поясе: U-Pb-SHRIMP-II-датирование цирконов из силлиманит-гиперстеновых пород Порьегубского покрова // Докл. АН. 2009. Т. 428. № 6. С. 792–796.
- Говоров И.Н.* Термодинамика ионно-минеральных равновесий и минералогения гидротермальных месторождений. М.: Наука, 1977. 239 с.
- Доливо-Добровольский Д.В.* Происхождение и условия образования сапфиринсодержащих пород Центрально-Кольской гранулитогнейсовой области // Автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук. СПб.: ИГГД РАН, 2002. 24 с.
- Иванов М.В., Бушмин С.А.* Уравнение состояния флюидной системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$  и свойства флюидных фаз при *P-T* параметрах средней и нижней коры // Петрология. 2019. Т. 27. № 4. С. 431–445.
- Занова И.А., Синогейкин С.В., Шмулович К.И.* Подвижность флюидных включений в кварце при температурном градиенте // Докл. АН. 1996. Т. 346. № 3. С. 380–382.
- Кигаи И.Н., Тагиров Б.Р.* Эволюция кислотности рудообразующих флюидов, обусловленная гидролизом хлоридов // Петрология. 2010. Т. 18. № 3. С. 270–281.
- Козлов Н.Е.* Лапландский гранулитовый пояс — первичная природа и развитие. Апатиты: Изд-во КНЦ АН СССР, 1990. 170 с.
- Козлова Н.Е., Балаганский В.В., Богова М.Н., Реженева С.А.* Структурно-петрологическое изучение ортопироксен-силлиманитовой ассоциации лапландских гранулитов // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1991. № 4. С. 66–76.
- Кольцов А.Б.* Влияние источников и путей эволюции растворов на состав метасоматитов // Геохимия. 2015. № 2. С. 144–161.
- Кориковский С.П., Аранович Л.Я.* Чарнокитизация и эндербитизация основных гранулитов Лапландского гранулитового пояса (южная часть Кольского полуострова, район Порьей губы): I. Петрология и геотермобарометрия // Петрология. 2010. Т. 18. № 4. С. 340–368.
- Кориковский С.П., Аранович Л.Я.* Чарнокитизация ортопироксен-клинопироксен-флогопитовых бесполово-

- шпатовых метаультрамафитов в Лапландском гранулитовом поясе (юг Кольского полуострова): изменение состава пород и минералов, *P-T* параметры, флюидный режим // Петрология. 2015. Т. 23. № 3. С. 211–250.
- Коржинский Д.С.* Биметасоматические флогопитовые и лазуритовые месторождения архея Прибайкалья. М.: Изд-во АН СССР, Тр. ИГН АН СССР. 1947. Вып. 29. № 10. 164 с.
- Коржинский Д.С.* Открытые системы с вполне подвижными компонентами и правило фаз // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1949. № 2. С. 3–14.
- Коржинский Д.С.* Теория метасоматической зональности. М.: Наука, 1982. 104 с.
- Лебедева Ю.М., Бушмин С.А., Глебовицкий В.А.* Термодинамические условия метасоматоза в высокотемпературных и высокобарических зонах сдвиговых деформаций (Кандалакшско-Умбинская зона, Кольский полуостров) // Докл. АН. 2012. Т. 445. № 2. С. 191–195.
- Наумов В.Б., Наумов Г.Б.* Минералообразующие флюиды и физико-химические закономерности их эволюции // Геохимия. 1980. № 10. С. 1450–1460.
- Перчук Л.Л., Геря Т.В., Корсман К.* Модель чарнокитизации гнейсовых комплексов // Петрология. 1994. Т. 2. № 5. С. 451–479.
- Петренко Г.В., Малинин С.Д., Арутюнян Л.А.* Экспериментальное исследование растворимости сульфидов тяжелых металлов в гетерогенных системах хлоридный раствор – паровая фаза // Геохимия. 1989. № 6. С. 882–887.
- Подлесский К.К.* Гиперстен в ассоциации с силлимантом и кварцем как индикатор условий метаморфизма // Докл. АН. 2003. Т. 389. № 1. С. 84–87.
- Прияткина Л.А.* Кислотное выщелачивание в условиях гранулитовой фации метаморфизма // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234. № 5. С. 1179–1182.
- Рафальский Р.П.* К проблеме кислотности гидротермальных растворов // Геохимия. 1987. № 3. С. 402–415.
- Судовиков Н.Г.* Железо-магнезиально-кальциевый метасоматоз в архее Алданского щита и некоторые вопросы “основного фронта” // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1956. № 1. С. 29–49.
- Фонарев В.И., Крейлен Р.* Доказательство полистадийного метаморфизма на основе изучения флюидных включений в породах Лапландского гранулитового пояса // Петрология. 1995. Т. 3. № 4. С. 379–396.
- Фор Г.* Основы изотопной геологии. Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 590 с. (Gunter Faure. Principles of isotope geology. Second edition. Published by John Wiley & Sons, Inc. N.Y. 1986. 589 p.).
- Ходоревская Л.И., Кориковский С.П.* Метасоматические гранат-клинопироксен-ортопироксен-роговообманковые жилы в метаанортозитах Колвицкого массива, Кольский полуостров: минеральный состав и связь с сингранулитовой гранитизацией // Докл. АН. 2007. Т. 415. С. 539–543.
- Aranovich L.Y., Newton R.C.* H<sub>2</sub>O 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.* Reversed determination of the reaction: Phlogopite + quartz = enstatite + potassium feldspar + H<sub>2</sub>O in the ranges 750–875°C and 2–12 kbar at low H<sub>2</sub>O activity with concentrated KCl solutions // Amer. Mineral. 1998. V. 83. P. 193–204.
- Aranovich L.Y., Podlesskii K.K.* Geothermobarometry of high-Grade metapelites: simultaneously operating reactions // Geol. Soc. London. Special Publ. 1989. V. 43. № 1. P. 45–61.
- Aranovich L., Safonov O.* Halogens in High-Grade Metamorphism // The Role of Halogens in Terrestrial and Extraterrestrial Geochemical Processes. Eds. D.E. Harlov, L. Aranovich. Springer Geochemistry. Springer International Publ. 2018. P. 713–757.
- Aranovich L.Y., Newton R.C., Manning C.E.* Brine-assisted anatexis: Experimental melting in the system haplogranite-H<sub>2</sub>O-NaCl-KCl at deep-crustal conditions // Earth Planet. Sci. Lett. 2013. V. 374. P. 111–120.
- Aranovich L.Y., Makhlof A.R., Manning C.E. et al.* Fluids, Melting, Granulites and Granites: A Controversy – Reply to the Commentary of J.D. Clemens, I.S. Buick and G. Stevens // Precambrian Res. 2016. V. 278. P. 400–404.
- Bakker R.J.* Re-equilibration processes in fluid inclusion assemblages // Minerals. 2017. V. 7. № 117. P. 1–19.
- Bakker R.J., Doppler G.* Salinity and density modifications of synthetic H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O–NaCl fluid inclusions in re-equilibration experiments at constant temperature and confining pressure // Chemical Geol. 2016. V. 424. P. 73–85.
- Barbey P., Raith M.* The Granulite belt of Lapland // Eds. D. Vielzeuf, Ph. Vidal. Granulites and Crustal Evolution. Kluwer Acad. Publ. Netherlands. 1990. P. 111–132.
- Baumgartner M., Ronald J., Bakker R.J., Doppler G.* Re-equilibration of natural H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub>–salt-rich fluid inclusions in quartz. Part 1. Experiments in pure water at constant pressures and differential pressures at 600°C // Contrib. Mineral. Petrol. 2014. V. 167. P. 1017.
- Berman R.G.* Thermobarometry using multiequilibrium calculations: a new technique with petrologic applications // Canadian Mineral. 1991. V. 29. № 4. P. 833–855.
- Berman R.G., Aranovich L.Ya.* Optimized standard state and solution properties of minerals: I. Model calibration for olivine, orthopyroxene, cordierite, garnet, and ilmenite in the system FeO–MgO–CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> // Contrib. Mineral. Petrol. 1996. V. 126. № 1–2. P. 1–24.
- Berman R.G., Aranovich L.Y., Rancourt P., Mercier P.H.J.* Reversed phase equilibrium constraints on the stability of Mg–Fe–Al biotite // Amer. Mineral. 2007. V. 92. P. 139–150.
- Bischoff J.L., Rosenbauer R.J., Fournier R.O.* The generation of HCl in the system CaCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O: Vapor-liquid relations from 380–500°C // Geochim. Cosmochim. Acta. 1996. V. 60. P. 7–16.
- Bodnar R.J., Vityk O.* Interpretation of microthermometric data for H<sub>2</sub>O–NaCl inclusions // Fluid inclusions in minerals: Methods and applications. Eds. B. De Vivo, M.L. Frezzotti. Virginia: Tech, 1994. P. 117–130.
- Bolder-Schrijver L.J.A., Kriegsman L.M., Touret J.L.R.* Primary carbonate–CO<sub>2</sub> inclusions in sapphirine-bearing granulites from central Sri Lanka // J. Metam. Geol. 2000. V. 18. P. 259–269.
- Bowers T.S., Helgeson H.C.* Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub>–NaCl on phase relations in geo-

- logic systems. Equation of state for  $H_2O-CO_2-NaCl$  fluids at high pressures and temperatures // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1983. V. 47. P. 1247–1275.
- Bushmin S.A.* Evolutional model of metasomatism in metamorphic cycle // *Theophrastus contributions to advanced studies in Geology*. V. 3. Models and Modelling of geologic processes and objects. Eds. V.A. Glebovitsky, V.N. Dech. Theophrastus Publication. St.-Petersburg: Athens, 2000. P. 137–140.
- Bushmin S.A., Glebovitsky V.A.* Scheme of mineral facies of metamorphic rocks and its application to Fennoscandian shield with representative sites of orogenic gold mineralization // *Transactions of Karelian Research Centre RAS. Precambrian Geology Series*. 2016. № 2. P. 3–27.
- Carlson W.D., Hixon D., Garber M., Bodnar J.* Controls on metamorphic equilibration: the importance of intergranular solubilities mediated by fluid composition // *J. Metamorph. Geol.* 2015. V. 33. P. 123–146.
- Chu H., Chi G., Chou I-M.* Freezing and melting behaviors of  $H_2O-NaCl-CaCl_2$  solutions in fused silica capillaries and glass-sandwiched films: implications for fluid inclusion studies // *Geofluids*. 2016. V. 16. P. 518–532.
- Cordier P., Doukhan J.C., Ramboz C.* Influence of dislocations on water leakage from fluid inclusions in quartz: A quantitative reappraisal // *Eur. J. Mineral.* 1994. V. 6. P. 745–752.
- Crawford M.L., Hollister L.S.* Metamorphic fluids, the evidence from fluid inclusions // *Fluid-rock interactions during metamorphism*. Eds. J.V. Walther, B.J. Wood. N.Y.: Springer, 1986. P. 1–35.
- Damman A.H., Kars S.M., Touret J.L.R. et al.* PIXE and SEM analyses of fluid inclusions in quartz crystals from the K-alteration zone of the Rosia Poieni porphyry-Cu deposit, Apuseni Mountains, Rumania // *Eur. J. Mineral.* 1996. V. 8. P. 1081–1096.
- Diamond L.W., Tarantola A.* Interpretation of fluid inclusions in quartz deformed by weak ductile shearing: Reconstruction of differential stress magnitudes and pre-deformation fluid properties // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2015. V. 417. P. 107–119.
- Duan Z., Moller N., Weare J.H.* Equation of state for the  $NaCl-H_2O-CO_2$  system. Prediction of phase equilibria and volumetric properties // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1995. V. 59. P. 2869–2882.
- Duan X.* A general model for predicting the solubility behavior of  $H_2O-CO_2$  fluids in silicate melts over a wide range of pressure, temperature and compositions // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2014. V. 125. P. 582–609.
- Fonarev V.I., Touret J.L.R., Kotelnikova Z.A.* Fluid inclusions in rocks from the Central Kola Granulite area (Baltic Shield) // *Eur. J. Mineral.* 1998. V. 10. P. 1181–1200.
- Frezza M.-L., Touret J.L.R.*  $CO_2$ , carbonate-rich melts, and brines in the mantle // *Geoscience Frontiers*. 2014. V. 5. P. 697–710.
- Fu B., Touret J.L.R.* From granulite fluids to quartz-carbonate megashear zones: The gold rush // *Geoscience Frontiers*. 2014. V. 5. P. 747–758.
- Hammerli J., Rubenach M.* The Role of Halogens During Regional and Contact Metamorphism // *The Role of Halogens in Terrestrial and Extraterrestrial Geochemical Processes: Surface, Crust, and Mantle*. 2018. Ch. 10. P. 10.
- Herms P., Schenk V.* Fluid inclusions in high pressure granulites of the Pan-African belt in Tanzania (Uluguru Mus): A record of prograde to retrograde fluid evolution // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1998. V. 130. P. 199–212.
- Heinrich W.H.* Fluid Immiscibility in Metamorphic Rocks // *Rev. Mineral. Geochem.* 2007. V. 65. P. 389–430.
- Hisada K., Perchuk L.L., Gerya T.V. et al.* *P-T*-fluid evolution in the Mahalapye Complex. Limpopo high-grade terrane, eastern Botswana // *J. Metamorph. Geol.* 2005. V. 23. № 5. P. 313–334.
- Higashino F., Kawakami T., Satish-Kumar M. et al.* Chlorine-rich fluid or melt activity during granulite facies metamorphism in the Late Proterozoic to Cambrian continental collision zone—An example from the Sor Rondane Mountains, East Antarctica // *Precambrian Res.* 2013. V. 234. P. 229–246.
- Holness M.B.* Equilibrium dihedral angles in the system quartz- $CO_2-H_2O-NaCl$  at 800°C and 1–15 kbar: the effect of pressure and fluid composition on the permeability of quartzites // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1992. V. 114. P. 171–184.
- Ivanov M.V., Bushmin S.A.* Thermodynamic model of the system  $H_2O-CO_2-CaCl_2$  at high *P-T* parameters // *Experiment in Geosciences*. 2018. V. 24. №. 1. P. 110–113.
- Klatt E., Schoch A.E.* Comparison of fluid inclusion characteristics for high-grade metamorphic rocks from Finnish Lapland with medium-grade metamorphic rocks from northwestern Cape Province, South Africa // *27th Intern. Geol. Congr. M.*, 1974. V. 10. P. 73.
- Koizumi T., Tsunogae T., van Reenen D.D.* Fluid evolution of partially retrogressed pelitic granulite from the Southern Marginal Zone of the Neoproterozoic Limpopo Complex, South Africa: Evidence from phase equilibrium modeling // *Precambrian Res.* 2014. V. 253. P. 146–156.
- Kooi M.E., Schouten J.A., Van den Kerkhof A.V. et al.* The system  $CO_2-N_2$  at high pressure and applications to fluid inclusions // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1998. V. 62. P. 2837–2843.
- Lamadrid H.M., Lamb W.M., Santosh M., Bodnar R.J.* Raman spectroscopic characterization of  $H_2O$  in  $CO_2$ -rich fluid inclusions in granulite facies metamorphic rocks // *Gondwana Res.* V. 26. 2014. P. 301–310.
- Liebscher A.* Aqueous fluids at elevated pressure and temperature // *Geofluids*. 2010. V. 10. P. 3–19.
- Manning C.E.* Fluids of the lower Crust: Deep is different // *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 2018. V. 46. P. 67–97.
- Manning C.E., Aranovich L.Y.* Brines at high pressure and temperature: Thermodynamic, petrologic and geochemical effects // *Precambrian Res.* 2014. V. 253. P. 6–16.
- Mei Y., Liu W., Brugger J. et al.* The dissociation mechanism and thermodynamic properties of  $HCl(aq)$  in hydrothermal fluids (to 700°C, 60 kbar) by *ab initio* molecular dynamics simulations // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2018. V. 226. P. 84–106.
- Murakami T., Wallis S., Enami M., Kagi H.* Forearc diamond from Japan // *Geology*. 2008. V. 36. P. 219–222.
- Newton R.C.* Fluids of granulite facies metamorphism // *Advances in Physical Geochemistry, Fluid-rock interactions during metamorphism*. Eds. J.V. Walther, B.J. Wood. N.Y.: Springer-Verlag, 1986. V. 5. P. 36–59.

- Newton R.C., Aranovich L.Ya., Hansen E.C., Vandenheuveel B.A.* Hypersaline fluids in Precambrian deep-crustal metamorphism // *Precambrian Res.* 1998. V. 91. P. 41–63.
- Newton R.C., Smith J., Windley V.* Carbonic metamorphism, granulites and crustal growth // *Nature.* 1980. V. 288. P. 45–50.
- 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., Touret J.L., Aranovich L.Y.* Fluids and H<sub>2</sub>O activity at the onset of granulite facies metamorphism // *Precambrian Res.* 2014. V. 253. P. 17–25.
- Nijland T.G., Touret J.L.R., Visser D.* Anomalous 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.
- Oakes C.S., Bodnar R.I., Simonson J.M.* The system NaCl–CaCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O: I. The ice liquidus at 1 atm total pressure // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1990. V. 54. P. 603–610.
- 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.
- Roedder E.* Fluid inclusions // *Reviews in Mineralogy. Mineral. Soc. America.* 1984. V. 12. 644 p.
- Santosh M., Tsunogae T., Yoshikura S.* “Ultra-high density” carbonic fluids in ultrahigh-temperature crustal metamorphism // *J. Mineral. Petrol. Sci.* 2004. V. 99. P. 164–179.
- 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.
- Shmulovich K.I., Graham C.M.* Melting of albite and dehydration of brucite in H<sub>2</sub>O–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.
- Sisson V.B., Crawford M.L., Thompson P.H.* CO<sub>2</sub>-brine immiscibility at high temperatures, evidence from calcareous metasedimentary rocks // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1981. V. 78. P. 371–378.
- Sterner S.M., Bodnar R.J.* Synthetic fluid inclusions in natural quartz. I. Compositional types synthesized and applications to experimental geochemistry // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1984. V. 48. P. 2659–2668.
- Sterner S.M., Bodnar R.J.* Synthetic fluid inclusions. VII. Re-equilibration of fluid inclusions in quartz during laboratory-simulated metamorphic burial and uplift // *J. Metamorph. Geol.* 1989. № 7. P. 243–260.
- Steele-MacInnis M., Bodnar R.J., Naden J.* Numerical model to determine the composition of H<sub>2</sub>O–NaCl–CaCl<sub>2</sub> fluid inclusions based on microthermometric and microanalytical data // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2011. V. 75. P. 21–40.
- Takahashi K., Tsunogae T., Ugwuonah E.N.* Fluid-induced high-temperature metasomatism at Rundvågshetta in the Lützow-Holm Complex, East Antarctica: Implications for the role of brine during granulite formation // *Geoscience Frontiers.* 2018. V. 9. P. 1309–1323.
- Touret J.L.R.* Fluid regime in southern Norway, the record of fluid inclusions // *The deep Proterozoic crust in the North Atlantic Provinces.* Eds. A.C. Tobi, J.L.R. Touret. Dordrecht: Reidel, 1985. P. 517–549.
- Touret J.L.R.* The role and nature of fluids in the continental lower crust // *Geol. Soc. India.* 1995. V. 34. P. 143–160.
- Touret J.L.R.* Fluids in metamorphic rocks // *Lithos.* 2001. V. 55. P. 1–25.
- Touret J., Dietvorst P.* Fluid inclusions in high-grade anatectic metamorphites // *J. Geol. Soc. London.* 1983. V. 140. P. 635–649.
- 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., Ulmer P.* Halite and sylvite as solid inclusions in high-grade metamorphic rocks // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1985. V. 89. P. 24–29.
- Tsunogae T., Santosh M., Osanai Y. et al.* Very high-density carbonic fluid inclusions in sapphirine-bearing granulites from Tonagh Island in the Archean Napier Complex, East Antarctica: implications for CO<sub>2</sub> infiltration during ultrahigh-temperature ( $T > 1100^\circ\text{C}$ ) metamorphism // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2002. V. 143. P. 279–299.
- Tsunogae T., Santosh M., Dubessy J.* Fluid characteristics of high- to ultrahigh-temperature metamorphism in southern India: A quantitative Raman spectroscopic study // *Precambrian Res.* 2008. V. 162. P. 198–211.
- Van den Kerkhof A.M.* The system CO<sub>2</sub>–CH<sub>4</sub>–N<sub>2</sub> in fluid inclusions: theoretical modelling and geological applications. PhD Dissertation. Amsterdam: Free University Press, 1988. 206 p.
- Van den Kerkhof A.M., Hein U.F.* Fluid inclusion petrography // *Lithos.* 2001. V. 55. P. 27–47.
- Vityk M.O., Bodnar R.J., Doukhan J.C.* Synthetic fluid inclusions. XV. TEM investigation of plastic flow associated with re-equilibration of fluid inclusions in natural quartz // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2000. V. 139. P. 285–297.
- Watson E.D., Brenan J.M.* Fluids in the lithosphere: 1. Experimentally-determined wetting characteristics of CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O fluids and their implications for fluid transport, host-rock physical properties, and fluid inclusion formation // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1987. V. 85. P. 497–515.
- Whitney D.L., Evans B.W.* Abbreviations for names of rock-forming minerals // *Amer. Mineral.* 2010. V. 95. P. 185–187.
- Xiao Y., Hoefs J., Van den Kerkhof A.M. et al.* Fluid history of UHP metamorphism in Dabie Shan, China: a fluid inclusion and oxygen isotope study on the coesite-bearing eclogite from Bixiling // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2000. V. 139. P. 1–16.
- Zwart E.W., Touret J.L.R.* Melting behavior and composition of aqueous fluid inclusions in fluorite and calcite: applications within the system H<sub>2</sub>O–CaCl<sub>2</sub>–NaCl // *Eur. J. Mineral.* 1994. V. 6. P. 773–786.

## Fluids of High Pressure Granulites

S. A. Bushmin<sup>a,\*</sup>, E. A. Vapnik<sup>b,\*\*</sup>, M.V. Ivanov<sup>a</sup>, Yu. M. Lebedeva<sup>a</sup>, and E. V. Savva<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Institute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 199034 Russia*

<sup>b</sup>*Department of Geological and Environmental Sciences Ben-Gurion University of the Negev, Beer-Sheva, 84105 Israel*

\**e-mail: s.a.bushmin@ipgg.ru*

\*\**e-mail: vapnik@bgu.ac.il*

Properties of fluids of high pressure granulites are studied on the example of *HP* granulites (~8.7–11 kbar, ~800–900°C) and syngrenulite infiltration *HP* metasomatites (~11–9 kbar, ~920–850°C) from the Lapland granulite belt of the Fennoscandian Shield. The study included large-scale mapping, microthermometry of fluid inclusions, multi equilibrium thermobarometry, calculations of H<sub>2</sub>O activity by mineral equilibrium. In basic pyroxene granulites and syngrenulite metasomatites (quartz blastomylonites with orthopyroxene, sillimanite, garnet, veins and vein-like bodies of orthopyroxene-garnet and diopside-scapolite rocks) are discovered the similar assemblages of syngenetic types of fluid inclusions (mainly in quartz but also in garnet, orthopyroxene, and scapolite) with contrast chemical composition: nearly pure CO<sub>2</sub> (distinctly predominant), brines (the main salts are CaCl<sub>2</sub> and NaCl) and N<sub>2</sub> ± H<sub>2</sub>O. These three types of inclusions coexist in the same generations of early inclusions: rarer primary (*p*) and predominant primary-secondary (*ps*). CO<sub>2</sub> inclusions are of high and low density, N<sub>2</sub> inclusions are of low density. Brine inclusions show a wide range of total salt content (up to 30–35 wt%) and variable proportion of the main salts concentration: *p*-inclusions with salinity of 20 wt% CaCl<sub>2</sub> + 10 wt% NaCl; *ps*-inclusions with salinity of 5 wt% CaCl<sub>2</sub> + 20 wt% NaCl; *p*- and *ps*-inclusions with salinity of 5–23 wt% NaCl eq; *p*-inclusions with halite (up to 35 wt% NaCl). In general, CaCl<sub>2</sub> is the predominant component among the salts in the group of early *p*- and *ps*-inclusions of the studied rocks. Combined available data (including Sr, Nd, and oxygen isotope systems) indicate that in granulite petrogenesis the external fluid flow was evidently of mantle origin. At the peak *P-T* parameters the inclusions were entrapped from a heterogeneous fluid in which immiscible water-salt and CO<sub>2</sub>-rich fluids initially containing nitrogen coexisted simultaneously. Data on fluids chemical composition and salt concentrations,  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.40\text{--}0.51$  are compared with theoretical prediction of fluid phase state and properties of coexisting immiscible fluid phases at the estimated *P-T* parameters of granulite petrogenesis on the base of numerical models of ternary systems H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub>–NaCl and H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub>–CaCl<sub>2</sub>. Tie-lines position and solvus were calculated for the purpose of thermodynamic prediction. The similarity and the reasons for the difference between the theoretical compositions of the arising fluid phases and composition of fluid inclusions, geochemical consequences of the granulite fluid phase separation (the appearance of alkaline concentrated brines and potentially acidic CO<sub>2</sub>-rich fluid phase, values of the mass and volume fractions of these phases in dependence of the variations in the composition of the initial homogeneous fluid, etc.) are discussed. Thus, in the range of *P-T* parameters of the *HP* granulites, there is an extensive area of H<sub>2</sub>O-fluid compositions with different CO<sub>2</sub> and Na and Ca chlorides contents, in which the homogeneous fluid splits into contrasting in chemical composition and properties fluid phases and this area expands significantly with CaCl<sub>2</sub> content increasing. So, the lower crust at the level of the *HP* granulite facies may be the region of high-temperature immiscible fluids origin. On the one hand, it is a denser fluid phase relatively the alkaline brines, on the other – less dense potentially acidic phase of H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> fluids rich in CO<sub>2</sub>. Ascending along the regional permeable zones these fluid phases of deep origin can play an important role in magmatic, metamorphic, metasomatic and ore petrogenesis of the middle and upper crust.

**Keywords:** *HP* granulites, syngrenulite *HP* metasomatites, fluid inclusions, brines, nitrogen, water activity, two-phase fluid