

УДК 552.13

ЧАСТИЧНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ КАРБОНАТ-БИОТИТОВОГО ГНЕЙСА В УСЛОВИЯХ КОНТИНЕНТАЛЬНОЙ КОРЫ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2022 г. А. С. Митяев^{a, b, *}, О. Г. Сафонов^{a, b, c}, Д. А. Варламов^b, Д. Д. ван Ринен^c

^aМосковский Государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Москва, Россия

^bИнститут экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН,
Черноголовка, Московская область, Россия

^cDepartment of Geology, University of Johannesburg, Johannesburg, South Africa

*e-mail: classic_ten@mail.ru

Поступила в редакцию 10.11.2021 г.

После доработки 18.11.2021 г.

Принята к публикации 28.12.2021 г.

Одним из механизмов, объясняющих связь богатых CO₂ флюидов и гранитоидных магм в условиях высокотемпературного метаморфизма в коре, является плавление субстратов, изначально содержащих карбонатные минералы. С целью изучения сопряженных процессов дегидратации/декарбонатизации и плавления проведены эксперименты с карбонат-биотитовым гнейсом из архейского зеленокаменного пояса при давлениях 6, 10 и 15 кбар в температурном интервале 800–950°C и моделирование фазовых отношений в этой породе посредством метода псевдосечений. Эксперименты и моделирование выявили субвертикальный положительный dP/dT наклон солидуса породы. В сравнении с рассчитанными температурами солидуса эксперименты показали более высокие температуры начала плавления (~800°C при 6 кбар и ~850°C при 10 и 15 кбар). В продуктах опытов при давлениях 6 и 10 кбар и температурах >850°C выявлены ассоциации клинопироксена, ортопироксена и ильменита, а при давлении 15 кбар ортопироксен и ильменит отсутствуют, но стабильны кальциевый гранат и рутил. Первые порции расплава вблизи солидуса при 6 и 10 кбар представляют собой бедные SiO₂ (44–50 мас. %) расплавы, формирование которых обусловлено участием карбонатных фаз в реакциях плавления. С повышением температуры расплавы приобретают гранитный состав, который близок к составу расплавов, образующихся при плавлении ассоциации плагиоклаз + биотит + кварц без участия карбонатов. С расплавами сосуществует (водно-)углекислый флюид, содержащий Са–Mg–Fe карбонатные компоненты. Полученные в экспериментах фазовые ассоциации и составы гранитных расплавов согласуются с результатами моделирования. Сравнение результатов экспериментов с литературными данными по частичному плавлению ассоциации плагиоклаз + биотит + кварц без участия карбонатов позволяет сделать предварительный вывод о том, что Са–Mg–Fe карбонаты способствуют понижению температуры плавления. Эксперименты продемонстрировали возможность образования гранитных магм совместно с (водно-)углекислыми флюидами в карбонатсодержащем источнике в условиях высокотемпературного метаморфизма в средней и нижней коре. Присутствие клинопироксена или двупироксеновых ассоциаций в гранитоидах может рассматриваться как минералогический индикатор этого процесса.

Ключевые слова: метаморфизм, гранитоидные расплавы, водно-углекислые флюиды, карбонатсодержащие породы, флюидно-минеральные реакции, эксперимент, термодинамическое моделирование

DOI: 10.31857/S0869590322030062

ВВЕДЕНИЕ

Гранитоидный магматизм — это процесс, ведущий к образованию континентальной коры и способствующий перераспределению материала в ее пределах (Sawyer et al., 2011; Brown, 2013). Образование гранитоидных магм обычно связывают с процессами высокотемпературного метаморфизма и анатексиса в нижней и средней коре, где

минеральные ассоциации метаморфических пород могут выступать как релиты от частичного плавления разнообразных коровых субстратов. Метаморфизм в низах коры характеризуется специфическим флюидным режимом, в котором заметную роль играет CO₂ (например, Newton et al., 1980; Santosh, Omori, 2008; Touret, Huizenga, 2011; Huizenga, Touret, 2012). Первичные флюидные

включения, содержащие CO_2 и/или дочерние карбонатные фазы (Konnerup-Madsen, 1977, 1979; Frost et al., 2000; Santosh et al., 1991, 2005; Frezzotti et al., 1994; Safonov et al., 2014, 2018a, 2018b, 2020; Сафонов и др., 2018) и графит (Duke, Rumble, 1986; Safonov et al., 2018b), в гранитоидах из различных геотектонических обстановок указывают на связь между гранитообразованием и наличием углекислых флюидов в областях высокотемпературного метаморфизма. Сосуществование включений силикатных расплавов (“наногранитоидов”) и включений, содержащих CO_2 и/или карбонатные фазы и графит, в минералах мигматитов наглядно подтверждает эту связь (Cesare et al., 2015; Ferrero et al., 2016; Tacchetto et al., 2019; Bartoli, Cesare, 2020; Carvalho et al., 2020 и ссылки в этих работах). Ряд экспериментальных исследований в модельной системе $\text{KMASH}-\text{CO}_2$, т.е. $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ (Wendlandt, 1981; Grant, 1986; Peterson, Newton, 1989, 1990), действительно демонстрируют, что присутствие CO_2 , снижая температуру плавления, способствует процессу образования недосыщенных водой гранитоидных магм (например, чарнокитов). Однако другие исследователи (Clemens, 1992, 1993; Clemens et al., 1997; Stevens, Clemens, 1993) категорически отвергают этот вывод, основываясь на малой растворимости CO_2 в силикатных расплавах (Papale et al., 2006; Ni, Keppler, 2013; Duncan, Dasgupta, 2014) и хорошо известном факте, что присутствие CO_2 , понижая активность H_2O , негативно влияет на плавление пород в гранитных системах (например, Ebadi, Johannes, 1991).

Одним из перспективных направлений в решении вопроса связи углекислых флюидов и гранитоидных магм может быть модель, согласно которой источником для магм и флюидов в отдельных случаях могли служить породы, изначально содержавшие карбонатные минералы (Holloway, 1976; Lowenstern, 2001). Карбонатно-силикатные породы и мраморы широко представлены в метаморфических комплексах высоких ступеней метаморфизма, и они неоднократно рассматривались как источники CO_2 для образования чарнокитов по гнейсам (Glassley, 1983; Harley, Santosh, 1995; Satish-Kumar, Santosh, 1998; Santosh, Omori, 2008). Согласно расчетам, объем CO_2 , выделяющегося в ходе карбонатно-силикатных реакций в условиях гранулитового метаморфизма, примерно равен объему изначально содержавшихся в породах карбонатов (Glassley, 1983). Очевидно, что силикатные породы, содержащие карбонатный материал, могут также подвергаться плавлению, образуя силикатные расплавы и флюиды, обогащенные CO_2 и растворенными карбонатами. Если CO_2 изначально присутствовал в источнике магм, то он будет сопровождать эти магмы в ходе всей их эволюции, влияя на их физические свойства,

буферируя низкую активность H_2O и способствуя продвижению магм к поверхности (Holloway, 1976; Frost, Frost, 1987; Frost et al., 1989; Farquhar, Chacko, 1991; Lowenstern, 2001). Ситуация, когда карбонатсодержащие породы могут стать источниками гранитоидных магм и углекислых (водно-углекислых) флюидов в пределах континентальной коры, возможна при погружении низкометаморфизованных пород, обычно богатых карбонатами гидротермального и/или морского происхождения, под блоки горячих высокометаморфизованных пород в ходе континентальной коллизии или аккреции. Примером такого взаимодействия служат Гималаи, где коллизионный метаморфизм знаменовался не только обильным лейкогранитным магматизмом (например, Le Fort et al., 1987), но и выделением колоссального объема CO_2 (например, Kerrick, Caldeira, 1998) из погруженных под ороген низкометаморфизованных карбонатсодержащих пород. Примером подобного взаимодействия в докембрии является гранулитовый комплекс Лимпопо (ЮАР), подъем которого сопровождался метаморфизмом пород зеленокаменных комплексов сопряженного кратона Каапвааль, способствовавшим массивной флюидной проработке и образованию гранитоидных магм в гранулитовом комплексе (см. обзор и ссылки в van Reenen et al., 2011, 2019). Погружение и прогрев карбонатсодержащих низкометаморфизованных пород можно также ожидать при гравитационном перераспределении вещества в коре (сагдукции), характерном для докембрийских гранит-зеленокаменных комплексов (например, Perchuk, Gerya, 2011).

Экспериментальные данные по плавлению различных по составу метаморфических пород (см. обзоры в работах Moyen, Stevens, 2006; Weinberg, Hasalova, 2015; White et al., 2017; Gao et al., 2016) в интервалах давлений и температур, соответствующих средней и нижней континентальной коре, объясняют процессы образования различных типов гранитоидов. Однако экспериментальные данные по плавлению метаморфических субстратов, содержащих карбонаты, в этих условиях отсутствуют. Эксперименты с карбонатсодержащими субстратами проводились при давлениях более 20 кбар, моделируя их преобразования в ходе субдукции (Grassi, Schmidt, 2011; Thomsen, Schmidt, 2008; Tsuno, Dasgupta, 2011, 2012; Hammouda, Keshav, 2015; Mann, Schmidt, 2015; Skora et al., 2015). Они подтверждают возможность генерации разнообразных гранитоидных расплавов, сосуществующих с флюидом CO_2 при повышенных давлениях, и раскрывают влияние карбонатной составляющей на температуру плавления различных субстратов и на составы образующихся расплавов.

Для решения задач генерации гранитных магм в карбонатсодержащих субстратах интересны результаты экспериментов с карбонатсодержащи-

ми метapelитами (Grassi, Schmidt, 2011; Thomsen, Schmidt, 2008; Tsuno, Dasgupta, 2011, 2012; Mann, Schmidt, 2015; Skora et al., 2015). При наличии H_2O эти ассоциации богаты слюдами, что дает возможность проанализировать влияние карбонатов на процессы дегидратационного плавления (dehydration melting, fluid-absent melting), что частью исследователей рассматривается как главный механизм генерации гранитоидных расплавов в континентальной коре (Thompson, 1982; Vielzeuf, Holloway, 1988; Clemens, 1990; Brown, 2007). Эксперименты при 20–30 кбар демонстрируют, что плавление карбонатсодержащих метapelитов, содержащих H_2O только в составе слюд (т.е. без участия свободного водного флюида), начинается при температурах более 800°C (Thomsen, Schmidt, 2008; Tsuno, Dasgupta, 2012; Mann, Schmidt, 2015; Skora et al., 2015). Однако плавление таких субстратов не всегда можно охарактеризовать как дегидратационное, поскольку оно зависит от стабильности карбонатных фаз, способных генерировать водно-углекислый флюид при реакциях с водными силикатами в субсолидусе. Увеличение содержания карбонатов относительно водосодержащих минералов повышает температуру солидуса метapelитов (Thomsen, Schmidt, 2008; Tsuno, Dasgupta, 2012; Mann, Schmidt, 2015; Skora et al., 2015). Повышение температур солидусов карбонатсодержащих метapelитов относительно солидусов метapelитов, не содержащих карбонаты, объясняется (например, Tsuno, Dasgupta, 2012) пониженной активностью воды в водно-углекислом флюиде (Ebadi, Johannes, 1991) и негативным влиянием CO_2 на растворимость H_2O в расплавах кислого состава (Papale et al., 2006; Ni, Keppler, 2013; Duncan, Dasgupta, 2015). Эксперименты при давлениях более 20 кбар демонстрируют положительный dP/dT наклон солидусов карбонатсодержащих метapelитов (Grassi, Schmidt, 2011; Thomsen, Schmidt, 2008; Mann, Schmidt, 2015) и возможность сосуществования карбонатов с расплавом гранитоидного состава (Tsuno, Dasgupta, 2012; Thomsen, Schmidt, 2008; Mann, Schmidt, 2015; Skora et al., 2015).

Все эти особенности плавления карбонатсодержащих метapelитов при повышенных давлениях могут быть экстраполированы на давления до 15 кбар. Однако процессы плавления пород с участием карбонатов в условиях континентальной коры должны заметно отличаться от таковых при более высоких давлениях из-за меньшей растворимости CO_2 в водосодержащих гранитоидных расплавах (Papale et al., 2006; Ni, Keppler, 2013; Duncan, Dasgupta, 2015) и более ограниченной стабильности карбонатных минералов в присутствии кислых силикатных расплавов. Пониженная активность воды в водно-углекислых флюидах оказывает сильное влияние на плавление

метapelитов при относительно низких давлениях (Clemens, 1993; Clemens et al., 1997). Термодинамическое моделирование равновесий в карбонатсодержащих метapelитах (Gorropo et al., 2020) показывает, что присутствие кальцита существенно меняет фазовые соотношения в метapelитах, снижая роль слюд (прежде всего, мусковита) и повышая роль полевых шпатов. Продуктивность таких субстратов в отношении расплава понижается, сближая по этой характеристике карбонатсодержащие метapelиты с метаграувакками (Gorropo et al., 2021).

С целью изучения сопряженных процессов генерации водно-углекислого флюида и гранитоидных расплавов в карбонатсодержащем метаморфическом субстрате в условиях континентальной коры в настоящей работе приведены результаты экспериментов по дегидратации/декарбонатизации и частичному плавлению карбонат-биотитового гнейса при давлениях 6, 10 и 15 кбар. Они сравниваются с результатами моделирования фазовых соотношений в этой породе посредством метода минимизации энергии Гиббса (метод псевдосечений).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЧАСТИЧНОГО ПЛАВЛЕНИЯ КАРБОНАТ- БИОТИТОВОГО ГНЕЙСА

Исходный материал

В качестве объекта исследования был использован образец карбонатсодержащей породы MAS-18 из зеленокаменного пояса Гияни (Сазерлэнд) кратона Каапвааль, ЮАР (McCourt, van Reenen, 1992; Перчук и др., 1996; Perchuk et al., 2000; van Reenen et al., 2011, 2019). Эта мелко-среднезернистая порода состоит из плагиоклаза (45%), биотита (20%) и кварца (20%), содержит 2% мусковита, а также акцессорные апатит, ильменит, циркон и монацит (рис. 1, табл. 1). Содержание карбонатов в породе составляет 7–10 об. % (рис. 1). Наряду с кальцитом ($X_{Ca} > 0.9$) в породе присутствуют карбонат доломит-анкеритового ряда ($X_{Ca} = 0.5$, $X_{Mg} = 0.35$, $X_{Fe} = 0.15$), который образует как вросстки в кальците, так и отдельные зерна (рис. 1). Гнейсовидная полосчатая текстура породы выражена в чередовании лейкократовых (кварц + плагиоклаз) и меланократовых (биотит + мусковит) прослоев (рис. 1). Карбонаты присутствуют как в меланократовых, так и в лейкократовых прослоях, но в меланократовых их содержание больше (рис. 1). Следуя особенностям минерального состава и текстуры, порода образца MAS-18 может быть охарактеризована как карбонат-биотитовый гнейс. Изотопный состав углерода и кислорода карбоната из обр. MAS-18 ($\delta^{13}C = -2.2\text{‰}$, $\delta^{18}O = 17.5\text{‰}$) указывает на его осадочное происхождение (Митяев и др., 2020). Валовый химический состав породы близок к грауваккам (табл. 1). Однако по сравне-

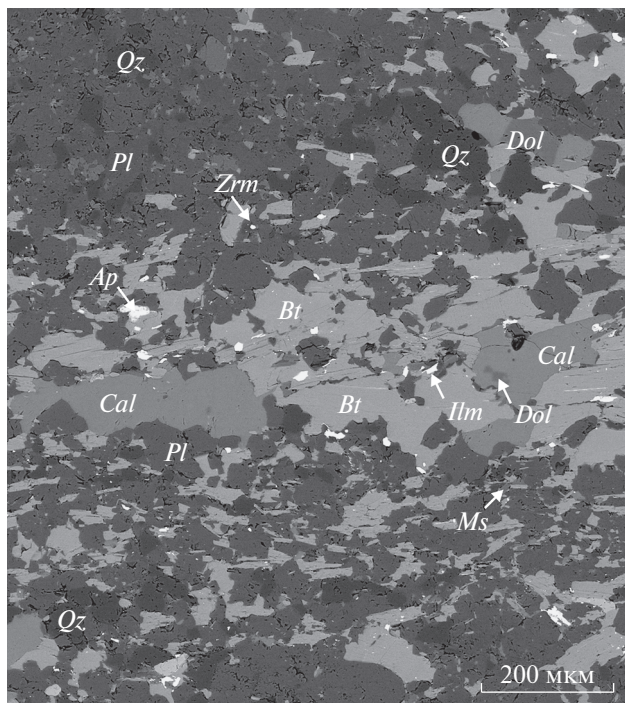


Рис. 1. Минеральный состав и структура карбонат-биотитового гнейса, обр. MAS-18, использованного в экспериментах.

нию с ними порода несколько обеднена SiO_2 , но обогащена CaO и CO_2 (табл. 1) вследствие присутствия кальцита и карбоната доломит-анкеритового ряда.

В экспериментах использовался порошок породы, обр. MAS-18, который готовился с использованием планетарной мельницы с агатовыми стаканами и шариками в качестве мелящих компонентов (рис. 1).

Процедура экспериментов

Порошок породы, обр. MAS-18, помещался в золотые капсулы длиной 4–6 мм, диаметром 3 мм и толщиной стенки 0.2 мм. Капсулы запаивались вольфрамовым электродом с использованием импульсной электродуговой сварки Lampert PUK 04 в среде аргона, не допускающей прогрева капсул и потери флюида. Перед загрузкой в ячейку высокого давления ампулы спрессовывались по вертикальной оси для уменьшения свободного объема.

Эксперименты (табл. 2) проводились на установке цилиндр–поршень (ЦП-40) в ИЭМ РАН (Черноголовка). Использовались ячейки из прессованного NaCl , оснащенные вставками из керамики MgO в качестве передающей давление среды и графитовыми нагревателями. Капсулы со стартовыми веществами размещались в центре ячейки. Давле-

ние в ячейке при повышенных температурах калибровалось по равновесиям альбит = жадеит + кварц (Holland, 1980) и брусит = периклаз + H_2O (Aranovich, Newton, 1996). Температура в экспериментах измерялась с помощью термопары $\text{WRe}(20/5)$ со спаем на верхнем конце ампулы. Продолжительность всех экспериментов составляла семь суток (табл. 2).

Аналитические методы

После экспериментов капсулы помещались в полистироловые шашки, распиливались вдоль вертикальной оси и полировались с использованием шлифовальной бумаги и алмазных паст без применения воды. Исследования составов продуктов опытов, полученных в ходе экспериментов, проводились с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA-II XMU (Tescan Orsay Holding, Brno, Czech Republic, <https://www.tescan.com>), оснащенного энергодисперсионной аналитической приставкой INCA-Energy-450 и волновой аналитической приставкой Oxford INCA Wave 700 в ИЭМ РАН. Анализы кристаллических фаз производились при ускоряющем напряжении 20 кВ, силе тока 10 нА (WDS) и 150–300 пА (EDS), диаметре электронного пучка 160 нм (зона возбуждения до 3 мкм), время анализа составляло 100 с для всех элементов. В качестве стандартов использовались кварц для Si и O, альбит для Na, микроклин для K, волластонит для Ca, корунд для Al, металлические марганец, железо и титан для Mn, Fe и Ti, соответственно, периклаз для Mg, галит для Cl, флюорит для F и LaPO_4 для P. Для того чтобы избежать потери Na, стекла анализировались сканированием по площадкам размером от 20×20 до 180×180 мкм. Для исключения диффузионных эффектов в пленках стекла на контактах с кристаллическими фазами (например, Acosta-Vigil et al., 2006) анализировались наиболее обширные участки стекла. Исключение составляют продукты опытов вблизи солидуса (6 кбар/800°C, 10 кбар/850°C, 15 кбар/850°C, табл. 2), где стекла образуют тонкие пленки вдоль контактов зерен. Эти пленки анализировались в точках.

Фазовые ассоциации в продуктах опытов

Фазовые ассоциации в продуктах экспериментов закономерно меняются в зависимости от температуры и давления (табл. 2). Главной структурной особенностью продуктов опытов при 6 кбар/800°C и 10 кбар/850°C являются тонкие каймы силикатных минералов вокруг реликтовых зерен карбоната на их контактах с биотитом и плагиоклазом (рис. 2а, 2б). Преобладающей фазой в этих каймах является клинопироксен, но в продуктах опыта при 6 кбар/800°C встречается фаза со стехио-

Таблица 1. Валовый химический состав (мас. %) и представительные составы породообразующих минералов образца MAS-18, использованного в экспериментах

Компоненты	Порода	P75	S86	<i>Pl</i>	<i>Bt</i>	<i>Ms</i>	<i>Ap</i>	<i>Ilm</i>
SiO ₂	59.11	66.7	64.72	62.10	36.71	43.73	1.23	0.68
TiO ₂	1.03	0.6	0.56	0.00	2.49	0.63	0.06	52.65
Al ₂ O ₃	15.62	13.5	15.36	23.80	16.48	31.21	0.00	0.29
FeO*	5.24	5.1	6.6	0.55	19.68	3.53	0.00	42.46
MnO	0.01	н.о.	0.09	0.03	0.09	0.03	0.08	1.45
MgO	2.22	2.1	2.76	0.10	10.58	1.23	0.20	0.26
CaO	5.73	2.5	2.77	5.47	0.00	0.00	51.58	0.14
Na ₂ O	4.37	2.9	3.49	8.13	0.00	0.51	0.08	0.00
K ₂ O	2.02	2.0	2.36	0.12	10.02	10.57	0.10	0.00
P ₂ O ₅	0.46	н.о.	0.17	0.00	0.00	0.00	43.74	0.00
F	н.о.	н.о.	н.о.	0.00	0.00	0.00	2.75	0.00
S	0.02	н.о.	н.о.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
П.п.п.	3.92	1.50 [#]	1.50 [#]	—	—	—	—	—
Сумма	99.74	96.90	100.38	100.30	96.05	91.44	99.82	97.93
Формульные количества								
O				8	11	11	13	3
Si				2.759	2.780	3.092	0.124	0.017
Ti				0.000	0.142	0.033	0.005	1.004
Al				1.246	1.470	2.600	0.000	0.009
Fe				0.010	1.246	0.209	0.000	0.900
Mn				0.007	0.006	0.000	0.007	0.031
Mg				0.017	1.194	0.130	0.030	0.010
Ca				0.260	0.000	0.000	5.584	0.004
Na				0.700	0.000	0.070	0.016	0.000
K				0.007	0.968	0.953	0.013	0.000
P				0.000	0.000	0.000	2.842	0.000
F				0.000	0.000	0.000	0.879	0.000
<i>X</i> _{Mg}					0.488			
<i>X</i> _{Al}					0.215			
<i>X</i> _{Ca}				0.269				

Примечание. Валовый анализ породы производился методом РФА (XRF) на спектрометре PW2400 (Philips Analytical) в ИГЕМ РАН; н.о. — компонент не определялся.

* Содержание оксида железа в анализе приведено в виде Fe₂O₃, в анализах минералов — в виде FeO. В породе присутствуют CO₂ и H₂O, содержания которых не измерялись. Для сравнения в таблице приведены средние составы граувакк (P75, Pettijohn, 1975) и докембрийских метаграувакк (S86, Sawyer, 1986); [#]предполагаемые концентрации H₂O.

метрией волластонита. Листочки биотита также окружены тонкими каймами, фазовый состав которых, однако, определить трудно из-за размеров (рис. 2а). Согласно полуколичественным микрозондовым анализам, эти каймы содержат клинопироксен. Описанные текстурные особенности указывают на протекание при указанных выше *P-T* параметрах реакций декарбонатизации и дегидратации с участием биотита и Са-карбоната.

Эти реакции сопровождаются образованием водно-углекислого флюида, присутствие которого проявляется в виде мелких округлых пор, трассирующих границы зерен (рис. 2а). Форма пор указывает на то, что они заключены в тонких пленках стекла (рис. 2а, 2б). В продуктах опытов при 6 кбар/800°С и 10 кбар/850°С (табл. 2) такие пленки возникают на границах между биотитом, плагиоклазом и кальцитом, но они редки вокруг

Таблица 2. Параметры и продукты экспериментов

Номер эксперимента	Давление, кбар	Температура, °C	Продукты экспериментов
MAS18-6/800	6	800	$Cpx + \text{стекло}^* + (Bt + Pl + Qz + Cb + Ilm + Ap)$
MAS18-6/900	6	900	$Cpx + Opx + \text{стекло} + (Bt + Pl + Qz + Ilm + Ap)$
MAS18-10/850	10	850	$Cpx + \text{стекло}^* + (Bt + Pl + Qz + Cb + Ilm + Ap)$
MAS18-10/900	10	900	$Cpx + Opx + \text{стекло} + (Bt + Pl + Qz + Ilm + Ap)$
MAS18-10/950	10	950	$Cpx + Opx + \text{стекло} + (Bt + Pl + Qz + Ilm + Ap)$
MAS18-15/850	15	850	$Grt + Cpx + Rt + \text{стекло}^* + (Bt + Pl + Qz + Ilm + Ap)$
MAS18-15-900	15	900	$Grt + Cpx + Rt + \text{стекло} + (Bt + Pl + Qz + Ilm + Ap)$

Примечание. Продолжительность всех экспериментов составляла 7 суток. В скобках показаны минералы, изначально присутствовавшие в образце; состав некоторых из них изменился в соответствии с условиями экспериментов (см. текст).

* Тонкие пленки расплава (эксперименты вблизи солидуса).

зерен кварца (рис. 2а, 2б). Местами в плагиоклазовой матрице вблизи реликтовых зерен карбоната присутствуют участки шириной не более 10 мкм, сложенные стеклоподобным агрегатом, к которому также приурочены отдельные поры (рис. 2а). Эти наблюдения указывают на то, что температуры 800 и 850°C близки к солидусу породы при 6 и 10 кбар соответственно. В этих условиях расплав сосуществует с флюидом.

В продуктах опытов при 6 кбар/900°C, 10 кбар/900°C и 10 кбар/950°C (табл. 2) карбонат отсутствует, и образуются хорошо различимые участки стекла (рис. 2в, 2г). Биотит разлагается с образованием мелких кристалликов ильменита и ортопироксена, а на контакте стекла с биотитом и плагиоклазом образуется клинопироксен (рис. 2в, 2г). С повышением температуры количество пироксенов и расплава увеличивается. В стеклах присутствуют поры от пузырей, свидетельствующие о наличии свободной флюидной фазы в ходе эксперимента (рис. 2в–2д). Поры содержат закалочные кальцит, доломит или магнезит (рис. 2д), что указывает на активное перераспределение Са, Mg, и отчасти Fe, в водно-углекислый флюид.

В продуктах экспериментов при 15 кбар (850 и 900°C) появляется гранат, ортопироксен отсутствует, а ильменит замещается рутилом (табл. 2). В них не обнаружены карбонатные фазы (рис. 2е). Агрегаты кристаллов клинопироксена и граната расположены в контактах зерен плагиоклаза и биотита (рис. 2е). Гранат также образует отдельные идиоморфные кристаллы размером 5–20 мкм, центральные зоны которых содержат мелкие включения (рис. 2е). Количество биотита заметно уменьшается с увеличением температуры за счет увеличения количества граната и клинопироксена, а также расплава. Однако в продуктах опыта при 15 кбар/850°C обнаружены лишь отдельные пленки стекла, а содержание стекла в продуктах опыта при 15 кбар/900°C не превосходит 2–3 об. % (рис. 2е). Пленки стекла сопровождаются пора-

ми, указывающими на сосуществование расплава и флюида (рис. 2е).

Составы кристаллических фаз в продуктах опытов

Состав **биотита** в продуктах опытов заметно отличается от состава исходного биотита (табл. 1). Его закономерные вариации указывают на перераспределение минерала в соответствии с *P-T* условиями экспериментов. При всех значениях давления магнезиальность биотита увеличивается с температурой (рис. 3а). Магнезиальность биотита в продуктах опытов при 15 кбар/850°C и 10 кбар/950°C близка и составляет 0.48–0.56 и 0.48–0.59 форм.ед. соответственно (рис. 5а). При 6 кбар и 900°C магнезиальность биотита максимальна (0.66–0.72, рис. 3а). Содержание Ti в биотите из продуктов опытов при 6 и 10 кбар сопоставимо с содержанием Ti в исходном биотите (0.14–0.16 форм. ед., табл. 1, табл. 3, рис. 3б). Содержание этого компонента в биотите в продуктах опытов при 15 кбар заметно выше и достигает 0.40–0.45 форм. ед. при 900°C (рис. 3б). Хотя исходный биотит не содержит фтор (табл. 1), в биотите в продуктах некоторых опытов фтор присутствует (табл. 3). Биотит из продуктов опытов при 10 кбар/900°C и 15 кбар/950°C содержит 0.5–1.2 мас. % F, а максимальное содержание фтора (до 2 мас. %) отмечено в биотите в продуктах опыта при 900°C и 6 кбар, что коррелируется с его максимальной магнезиальностью (табл. 3, рис. 3а).

Содержание анортитовой составляющей в **плагиоклазе**, равновесном с расплавом, мало отличается от X_{Ca} в исходном плагиоклазе ($X_{Ca} = 0.21–0.27$, табл. 1, табл. 4). Наблюдается слабая тенденция к увеличению этого параметра с увеличением степени плавления (температуры) при всех значениях давления. Максимальное значение X_{Ca} в плагиоклазе (0.29–0.30) отмечено в плагиоклазе из продуктов опытов при 10 кбар и 950°C. Содержание ортоклазовой составляющей в плагиоклазе в продуктах всех опытов выше (рис. 4), чем в исходном

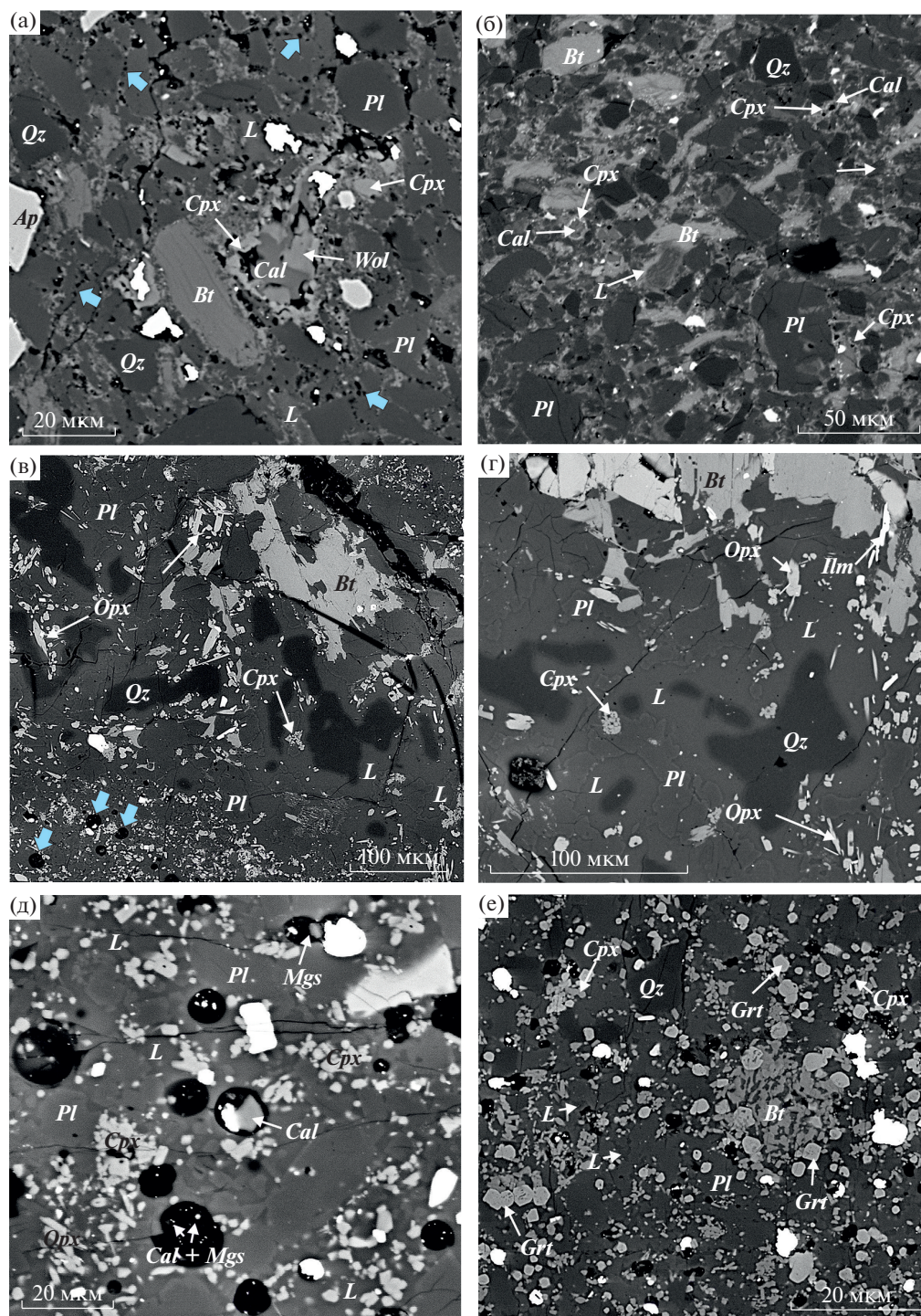


Рис. 2. Фазовые ассоциации в продуктах опытов.

(а) Тонкие каймы силикатных фаз (клинопироксен и волластонит) вокруг реликтовых зерен карбоната в продуктах опыта при 6 кбар и 800°C; листочки биотита также окружены каймами, фазовый состав которых трудно определить; участки стекла на границах зерен трассируются мелкими цепочками пор от пузырей флюида (голубые стрелки). (б) Каймы клинопироксена вокруг реликтовых зерен карбоната и биотита в продуктах опыта при 10 кбар и 850°C; закаленный расплав (L) образует тонкие каймы вдоль границ зерен. (в) Ассоциация *Cpx + Opx + Ilm + Pl*, сосуществующая с расплавом (L) в продуктах опыта при 6 кбар и 900°C; в стекле присутствуют поры от пузырей флюида (голубые стрелки). (г) Ассоциация *Cpx + Opx + Ilm + Pl* в обширных зонах плавления в продуктах опыта при 10 кбар и 900°C. (д) Закалочные карбонатные фазы в порах от пузырей флюида в стекле из продуктов опыта при 10 кбар и 900°C. (е) Ассоциация *Grt + Cpx + Pl* в продуктах опыта при 15 кбар и 900°C; пленки закаленного расплава, развитые по границам зерен, часто ассоциируются с округлыми порами от пузырей флюида. Символы минералов по (Whitney, Evans, 2010).

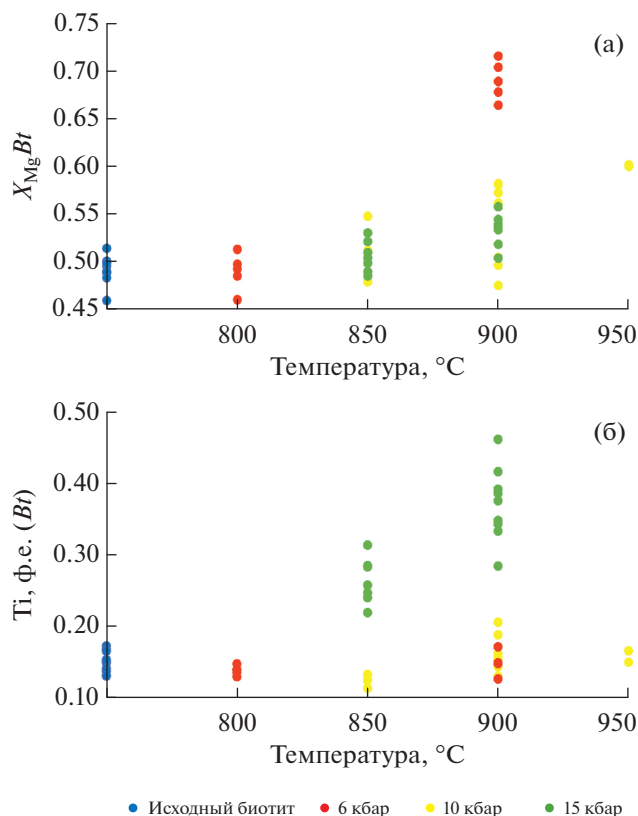


Рис. 3. Зависимость магниальности (а) и содержания Ti (форм.ед. на 11 атомов O) (б) в биотите в продуктах опытов от температуры.

(~0.009, табл. 1, табл. 4). Вне зависимости от давления оно повышается и достигает 13 мол. % при температуре 950°C (рис. 4).

Клинопироксен присутствует в продуктах всех опытов (табл. 1). Его магниальность уменьшается с давлением: самая высокая магниальность ($X_{Mg} = 0.64–0.66$) характерна для клинопироксена из опыта при 900°C/6 кбар, при 10 кбар она снижается до $X_{Mg} = 0.52–0.64$, а при 15 кбар составляет лишь $X_{Mg} = 0.49–0.61$ (табл. 5). Составы клинопироксена в продуктах опытов при 10 и 15 кбар содержат не более 10 мол. % энстатит-феросиллитовой составляющей, причем наблюдается тенденция к увеличению ее содержания с температурой (рис. 5). Составы клинопироксена из продуктов опытов при 6 кбар сильно отклоняются от коннды *Di–Hd* (рис. 5). Обогащение кальцием клинопироксена из опыта при 800°C (рис. 5), по-видимому, связано с наложением состава волластонита, который сосуществует с клинопироксеном в продуктах этого эксперимента (рис. 2а). Клинопироксен из опыта при 900°C, наоборот, обеднен Ca, что соответствует содержанию энстатит-феросиллитовой составляющей до 30 мол. % (рис. 5). Это также связано с наложением составов орто- и клинопироксена, тесно ассоциирующих в продуктах этого

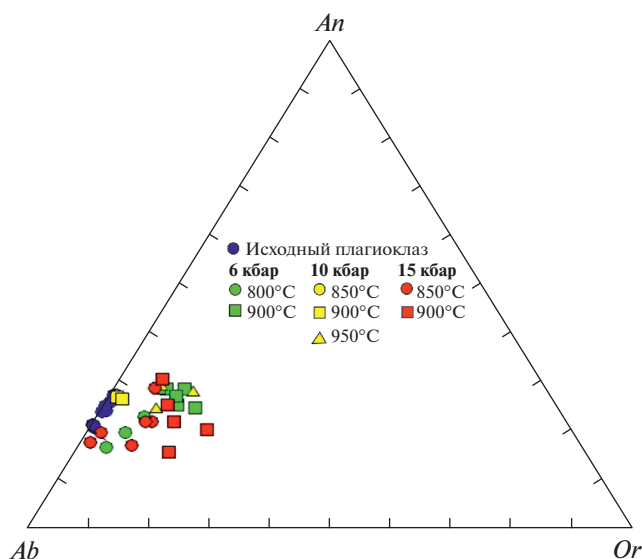


Рис. 4. Состав плагиоклаза в продуктах опытов.

эксперимента (рис. 2в). Содержание Al в клинопироксене при 6 и 10 кбар варьирует в пределах 0.09–0.22 форм.ед. на 6 атомов O (рис. 6). Однако при 15 кбар содержание Al в клинопироксене заметно выше (0.22–0.46 форм.ед.), причем в клинопироксене, образованном при 850°C, содержание Al больше, чем в клинопироксене, кристаллизовавшемся при 900°C (рис. 6). Содержание Al в клинопироксене коррелирует с содержанием Na, указывая на вариации жадеитовой составляющей (рис. 6). Тем не менее соотношение Na/Al в клинопироксенах из продуктов всех опытов заметно меньше 1, свидетельствуя о присутствии Са-молекулы Чермака ($CaAl_2SiO_6$) в твердом растворе (рис. 6).

Магниальность **ортопироксена** увеличивается с повышением температуры (рис. 5, табл. 5). Содержание Al в ортопироксене в продуктах всех опытов составляет 0.09–0.13 форм.ед.

Составы **граната** в продуктах опытов при 850 и 900°C при 15 кбар похожи (рис. 5, табл. 6). Тем не менее наблюдается увеличение $X_{Mg} = Mg/(Mg + Fe + Mn + Ca)$ (от 0.14–0.18 до 0.18–0.21) и $X_{Fe} = Fe/(Mg + Fe + Mn + Ca)$ (от 0.51–0.54 до 0.54–0.57) за счет значительного уменьшения $X_{Ca} = Ca/(Mg + Fe + Mn + Ca)$ (от 0.27–0.32 до 0.20–0.24) и незначительного уменьшения $X_{Mn} = Mn/(Mg + Fe + Mn + Ca)$ с повышением температуры (рис. 5). Таким образом, с повышением температуры уменьшается доляgrossуляровой составляющей в гранате (рис. 5). Для граната характерно высокое содержание TiO_2 , 0.9–1.3 мас. % (0.05–0.08 форм.ед.). Пониженное содержание Al (<1.9 форм. ед.) при высоком содержании Са указывает на присутствие Fe^{3+} в гранате в виде андрадитовой состав-

Таблица 3. Представительные составы биотита из продуктов опытов

Компоненты	800/6	900/6	850/10	900/10	950/10	850/15	900/15
SiO ₂	34.77	37.98	35.19	35.72	35.38	36.68	36.34
TiO ₂	2.38	2.72	2.24	2.78	2.6	4.22	6.78
Al ₂ O ₃	16.14	16.7	16.23	15.65	15.97	16.45	14.53
FeO	18.94	12.39	18.47	15.77	15.47	16.82	16.19
MnO	0.15	0.00	0.00	0.04	0.22	0.40	0.00
MgO	10.5	16.52	10.41	11.84	13.02	10.28	10.43
CaO	0.34	0.81	0.24	0.28	0.12	0.24	0.30
Na ₂ O	0.70	0.83	0.63	0.63	0.42	0.53	0.70
K ₂ O	9.59	8.74	9.43	9.54	9.99	9.48	9.17
Cr ₂ O ₃	0.28	0.03	0.17	0.13	0.27	0.14	0.63
F	0.00	1.71	0	0.59	1.17	0.00	1.13
Сумма	93.79	98.43	93.01	92.97	94.63	95.66	96.2

Формулы, нормализованные на 11 атомов О

Si	2.73	2.75	2.84	2.78	2.73	2.78	2.75
Ti	0.14	0.15	0.14	0.16	0.15	0.24	0.39
Al	1.49	1.43	1.54	1.44	1.45	1.47	1.29
Fe	1.24	0.75	1.13	1.03	1.00	1.07	1.02
Mn	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.00
Mg	1.23	1.78	1.26	1.37	1.50	1.16	1.18
Ca	0.03	0.06	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02
Na	0.11	0.12	0.11	0.09	0.06	0.08	0.10
K	0.96	0.81	0.92	0.95	0.98	0.92	0.89
Cr	0.03	0.00	0.02	0.01	0.02	0.01	0.06
F	0	0.39	0	0.15	0.29	0	0.28
X _{Mg}	0.497	0.701	0.527	0.573	0.600	0.521	0.532

Таблица 4. Представительные составы плагиоклаза из продуктов опытов

Компоненты	800/6	900/6	850/10	900/10	950/10	850/15	900/15
SiO ₂	62.86	63.08	62.62	62.04	62.26	62.11	62.46
Al ₂ O ₃	22.21	22.79	22.42	22.96	22.42	21.42	22.55
CaO	4.44	4.64	4.83	5.07	5.86	3.46	2.86
Na ₂ O	7.52	6.3	7.06	7.56	7.25	8.45	6.99
K ₂ O	1.32	2.44	0.17	0.23	1.46	1.58	2.39
Сумма	98.35	99.25	97.1	97.86	99.25	97.02	97.25

Формулы, нормализованные на 8 атомов О

Si	2.83	2.76	2.74	2.75	2.79	2.80	2.83
Al	1.18	1.25	1.25	1.25	1.21	1.19	1.18
Ca	0.19	0.26	0.27	0.26	0.26	0.22	0.21
Na	0.71	0.59	0.71	0.71	0.61	0.74	0.60
K	0.06	0.11	0.01	0.02	0.10	0.07	0.12
An	0.196	0.270	0.271	0.265	0.271	0.210	0.226
San	0.064	0.111	0.011	0.020	0.099	0.063	0.132
Ab	0.740	0.619	0.716	0.712	0.626	0.727	0.642

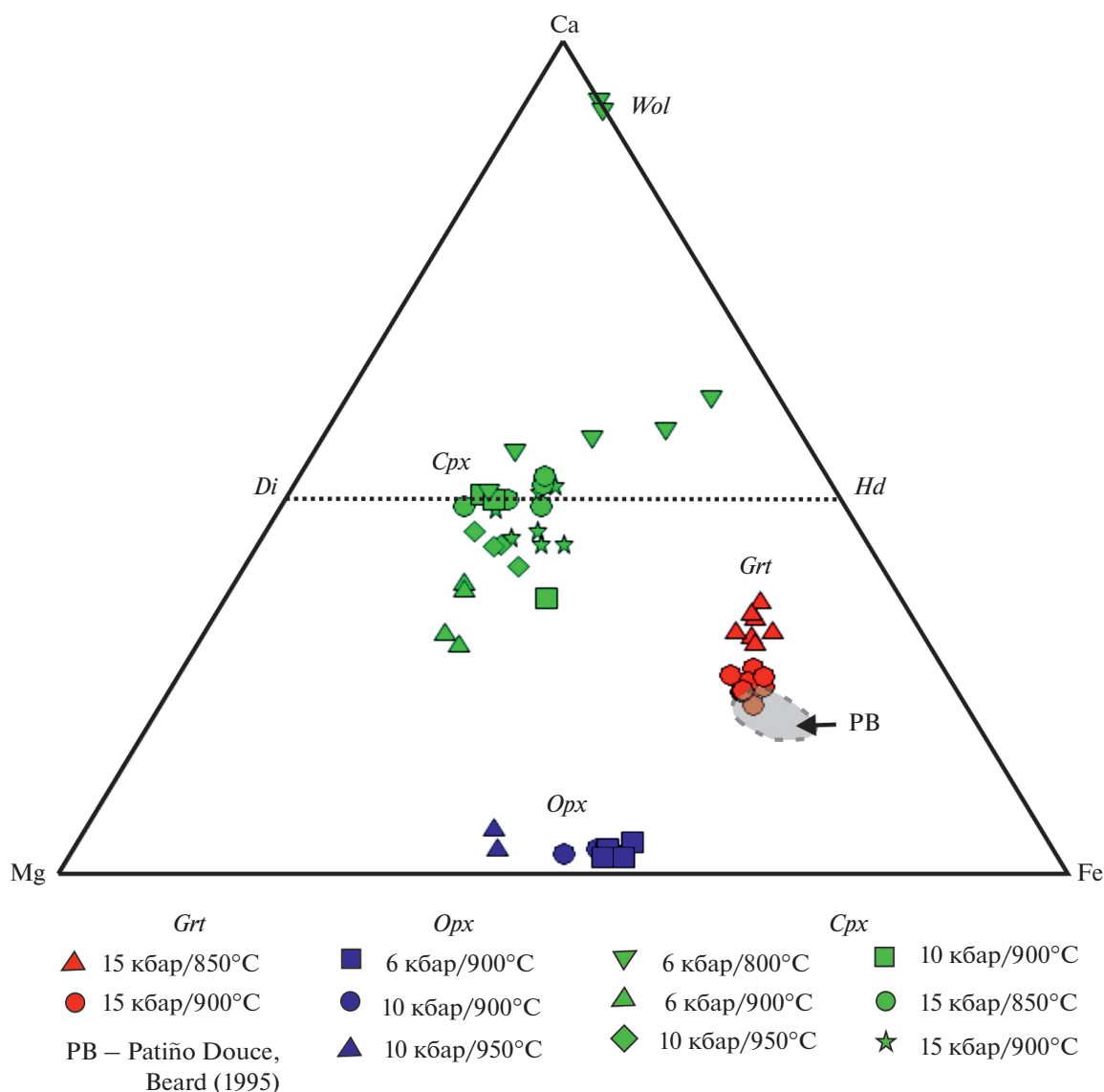


Рис. 5. Тройная диаграмма Mg–Fe–Ca, иллюстрирующая вариации составов пироксена и граната в продуктах опытов. Серое поле (PB) обозначает составы граната из продуктов экспериментов А. Патино Дуче и Дж. Берда (Patiño Douce, Beard, 1995).

ляющей, содержание которой немного возрастает с повышением температуры. Содержание Na_2O 0.08–0.46 мас. % в гранате может быть связано с включениями (рис. 2е). Зональность в новообразованных кристаллах граната отсутствует.

Составы расплавов в продуктах опытов

Тонкие пленки на границах зерен в продуктах опытов при 6 кбар/800°C, 10 кбар/850°C и 15 кбар/850°C являются первыми порциями расплава, образованными при частичном плавлении породы вблизи солидуса. Эти пленки отсутствуют вблизи зерен кварца в продуктах опытов при 6 кбар/800°C и 10 кбар/850°C. Они обеднены SiO_2

(44–50 мас. %) (рис. 7, табл. 7), но содержат высокие концентрации Al_2O_3 , CaO, MgO, FeO и показывают высокое суммарное содержание Na_2O и K_2O (рис. 7). Нормативные составы этих расплавов лежат ниже конноды *Ab–Or* на треугольнике *Nph–Kfs–Qz* (рис. 8). Расплавы, возникшие вблизи солидуса при 15 кбар содержат 61–64 мас. % SiO_2 (табл. 7) Они также обогащены (хотя и в меньшей степени) Al_2O_3 (17–20 мас. %) и щелочами (рис. 7, табл. 7), особенно K_2O . В отличие от близосолидных расплавов при 6 и 10 кбар они содержат меньше CaO, MgO, FeO (табл. 7). Эти особенности расплавов коррелируют с отсутствием реликтов карбонатных фаз в продуктах опыта при 15 кбар и 850°C, но с присутствием богатого

Таблица 5. Представительные составы пироксена из продуктов опытов

Компоненты	800/6		900/6		900/10		950/10		850/15	900/15
	<i>Cpx</i>	<i>Wol</i>	<i>Cpx</i>	<i>Opx</i>	<i>Cpx</i>	<i>Opx</i>	<i>Cpx</i>	<i>Opx</i>	<i>Cpx</i>	<i>Cpx</i>
SiO ₂	49.38	45.16	55.29	53.71	50.91	53.09	49.79	50.08	49.39	51.07
TiO ₂	0.31	0.13	0.70	0.19	0.33	0.18	0.61	0.33	0.62	0.88
Al ₂ O ₃	2.03	0.07	3.84	2.31	3.11	2.41	3.15	2.67	10.18	6.44
FeO	12.21	4.52	11.34	26.28	10.82	26.29	13.73	24.17	11.89	15.21
MnO	0.60	0.97	0.54	0.53	0.29	0.69	0.73	0.47	0	0.21
MgO	10.21	0	11.87	14.1	10.09	14.7	11.68	18.21	7.8	8.49
CaO	24.27	45.16	14.31	1.33	18.37	1.25	17.72	2.65	15.99	15.45
Na ₂ O	0.46	0.12	0.89	0.29	0.94	0.31	0.81	0.21	1.95	1.65
Сумма	99.47	96.13	98.78	98.74	94.86	98.92	98.22	98.79	97.82	99.4
Формулы, нормализованные на 6 атомов О										
Si	1.915	1.887	2.050	2.065	2.001	2.054	1.922	1.928	1.883	1.929
Ti	0.007	0.003	0.020	0.006	0.007	0.006	0.018	0.011	0.016	0.025
Al	0.093	0.003	0.168	0.116	0.147	0.118	0.143	0.111	0.457	0.287
Fe	0.396	0.158	0.351	0.911	0.364	0.912	0.443	0.805	0.379	0.481
Mn	0.020	0.034	0.017	0.022	0.101	0.024	0.024	0.023	0.000	0.006
Mg	0.590	0.000	0.655	0.897	0.606	0.909	0.672	1.057	0.443	0.478
Ca	1.008	2.024	0.528	0.049	0.793	0.046	0.733	0.063	0.653	0.625
Na	0.035	0.010	0.064	0.023	0.073	0.024	0.061	0.201	0.144	0.121
X _{Mg}	0.598	0.000	0.651	0.496	0.624	0.499	0.602	0.568	0.539	0.499

Примечание. *Wol* – фаза, стехиометрия которой близка к волластониту.

Са граната и клинопироксена. Нормативные составы близосолидусных расплавов при 15 кбар лежат чуть выше конноды *Ab–Or* и смещены в сторону *Or* на треугольнике *Nph–Kfs–Qz* (рис. 8).

Увеличение степени плавления с повышением температуры при всех значениях давления приводит к образованию расплавов, содержащих более 69 мас. % SiO₂ (рис. 7, табл. 7), нормативный состав которых соответствует гранитам (рис. 8). При 10 и 15 кбар это известково-щелочные и щелочно-известковые гранитные расплавы (MALI = 4–8 при SiO₂ = 69–75 мас. %) со значением отношения FeO/(FeO + MgO) > 0.8 и показателем A/CNK < 1 (рис. 9). Составы расплавов, образующихся при 6 кбар и 900°C, близки к составам расплавов, образованных при 10 и 15 кбар в интервале температур 900–950°C, но значение отношения FeO/(FeO + MgO) в них чуть меньше 0.8. Содержание SiO₂ в расплавах уменьшается с повышением давления (рис. 10а–10г). Самые богатые SiO₂ расплавы (74–76 мас. %) присутствуют в продуктах опытов при 900°C и 6 кбар, а в расплавах при 15 кбар содержание SiO₂ понижается до 71–72 мас. % (табл. 7). Одновременно содержания Al₂O₃ и CaO в расплавах проявляют тенденцию к росту с увеличением давления (рис. 10а, 10б).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ АССОЦИАЦИЙ КАРБОНАТ-БИОТИТОВОГО ГНЕЙСА В СРАВНЕНИИ С РЕЗУЛЬТАТАМИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

С целью получения дополнительной информации о реакциях и минеральных ассоциациях, сопровождающих частичное плавление карбонат-биотитового гнейса, обр. MAS-18, и сравнения с полученными экспериментальными данными проведено моделирование фазовых ассоциаций в этой породе для *P–T* условий экспериментов. Моделирование проводилось посредством метода минимизации энергии Гиббса (метода псевдосечений) для валового состава образца (табл. 1) с помощью программного комплекса PERPLEX_X (Connolly, 2005) в версии 6.7.7. Для моделирования использовались модели твердых растворов биотита Bi(W), диоктаэдрической слюды Mica(W), ортопироксена Opx(W) и граната Gt(W) из работы (White et al., 2014). Для описания твердого раствора полевых шпатов применялась модель feldspar (Elkins, Grove, 1990), Ca–Mg–Fe карбоната – модель Cc(AE) (Anovitz, Essene, 1987), ильменита – модель Ilm(WHP) (White et al., 2000), клинопироксена – модель Cpx(HP) (Holland, Powell, 1996). Для силикатного расплава использовалась мо-

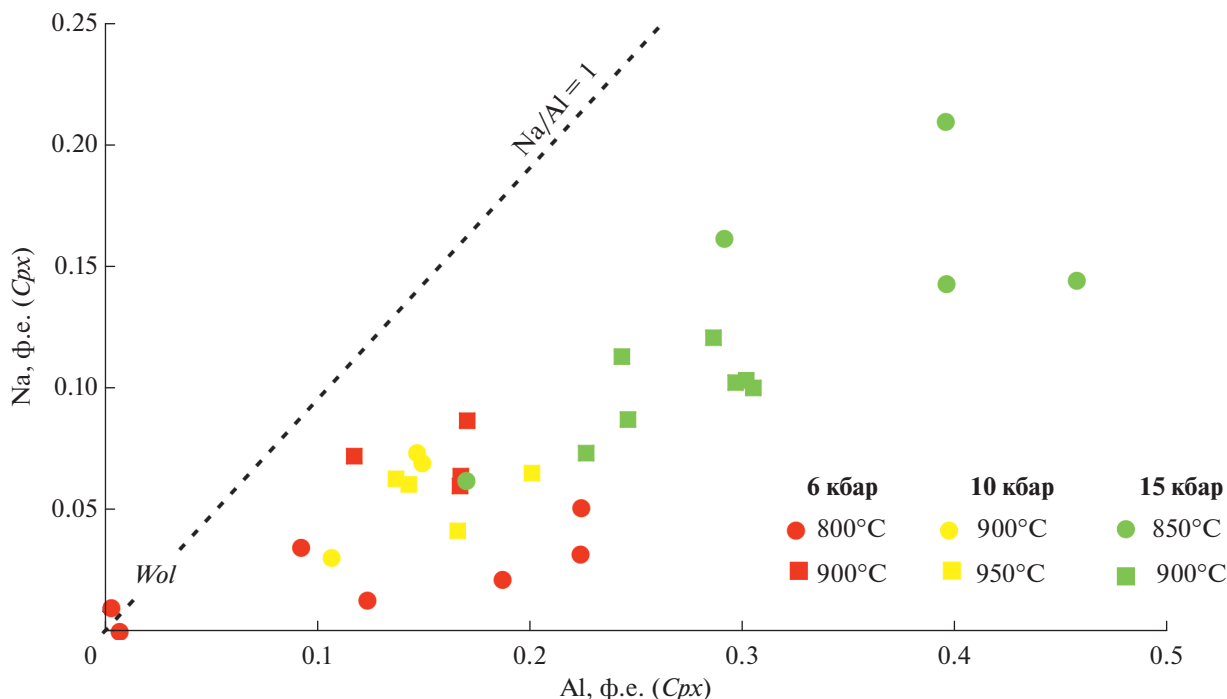


Рис. 6. Соотношения Al–Na (форм.ед. на 6 атомов O) в пироксенах из продуктов опытов. Пунктирная линия $Na/Al = 1$ отражает присутствие в твердом растворе клинопироксена жадеитовой составляющей.

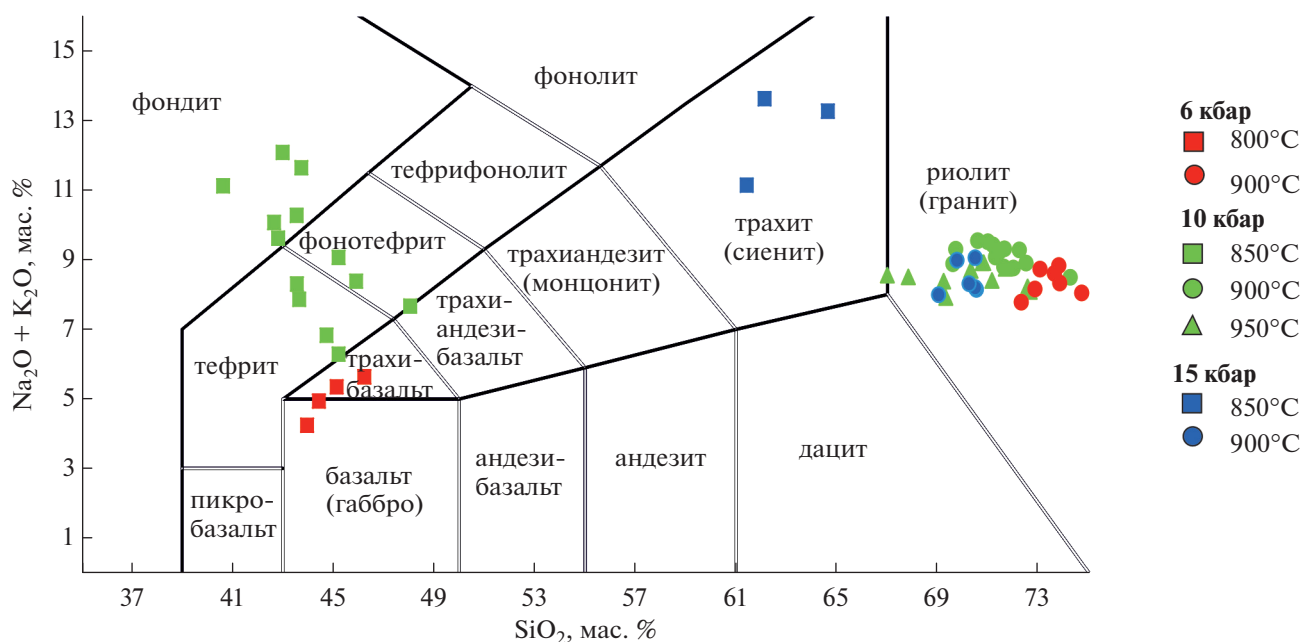


Рис. 7. Диаграмма $SiO_2-(Na_2O + K_2O)$, характеризующая составы расплавов в продуктах опытов.

дель melt(W) (White et al., 2014). В расчетах принято 0.1 мас. % свободного O_2 для учета Fe_2O_3 в минералах. Содержания H_2O и CO_2 в системе определялись путем подбора оптимальных значений, при которых воспроизводятся как минеральная ассо-

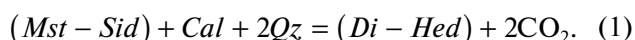
циация, так и объемные соотношения мусковита, биотита и карбонатов в исходном образце. Для окончательного расчета были выбраны 0.7 мас. % H_2O и 2.5 мас. % CO_2 . Суммарное количество $H_2O + CO_2$ (3.2 мас. %) близко к количеству лету-

Таблица 6. Представительные составы граната из продуктов опытов

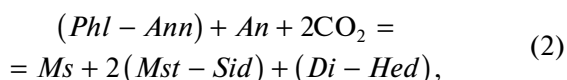
Компоненты	850/15	850/15	900/15	900/15
SiO ₂	38.76	37.84	38.03	37.12
TiO ₂	1.21	0.87	1.04	1.34
Al ₂ O ₃	20.6	19.98	19.98	19.53
FeO	24.75	23.46	26.51	27.01
MnO	1.34	1.06	0.89	0.44
MgO	3.63	3.89	5.54	5.74
CaO	10.1	10.89	8.00	8.15
Na ₂ O	0.25	0.06	0.25	0.46
Cr ₂ O ₃	0.00	0.15	0.00	0.00
Сумма	100.64	98.20	100.25	99.79
Формулы, нормализованные на 12 атомов О				
Si	3.02	3.02	2.98	2.94
Ti	0.07	0.05	0.06	0.08
Al	1.89	1.88	1.85	1.82
Fe	1.61	1.57	1.74	1.79
Mn	0.09	0.07	0.06	0.03
Mg	0.42	0.46	0.65	0.68
Ca	0.84	0.93	0.67	0.69
Na	0.04	0.01	0.04	0.07
Cr	0.00	0.03	0.00	0.00
X _{Mg}	0.15	0.16	0.21	0.21
X _{Ca}	0.29	0.31	0.22	0.22
Andr	0.20	1.00	3.10	5.00
Alm	54.2	50.90	53.70	52.90
Spss	3.00	2.40	2.00	1.00
Prp	14.30	15.50	21.70	22.80
Grs	28.30	30.20	19.50	18.30

чих, определенных методом измерения потерь при прокаливании (3.92 мас. %, табл. 1).

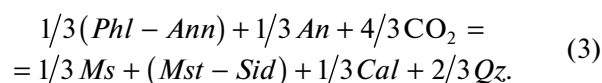
Диаграмма на рис. 11а демонстрирует минеральные ассоциации, соответствующие валовому составу породы образца MAS-18 в *P-T* интервале, включающем условия экспериментов. Клинопироксен присутствует почти во всех рассчитанных минеральных ассоциациях (рис. 11а). При давлении ниже ~8 кбар он появляется в субсолидусе согласно реакции:



Клинопироксен также образуется в субсолидусе при давлениях выше 7.5–8 кбар в ассоциации со слюдами и карбонатами, свидетельствуя о реакции:



сопряженной с реакцией:



Реакции (2) и (3) стабилизируют карбонаты относительно CO₂-содержащего флюида в субсолидусе при давлениях более 8 кбар. Ниже этого давления существует водно-углекислый флюид, в присутствии которого начинается частичное плавление породы (рис. 11а). Согласно диаграмме (рис. 11а), плавление в интервале давлений до 6.8 кбар осуществляется в присутствии только флюида без участия карбоната, а в интервале давлений 6.8–8.8 кбар на солидусе с расплавом сосуществуют как флюид, так и Mg–Fe–Ca карбонат (рис. 11а). Эксперимент при 6 кбар и 800°C (табл. 2) подтверждает, что плавление может осуществляться с участием карбоната в присутствии водно-углекислого флюида. В его продуктах каймы клино-

Таблица 7. Средние составы расплавов (нормализованные к 100%), мас. %

Компоненты	800/6*	900/6	850/10	900/10	950/10	850/15	900/15
	6**	8	13	13	12	3	8
SiO ₂	47.17	75.45	48.05	73.51	72.57	64.87	72.09
TiO ₂	0.54	0.41	0.54	0.39	0.36	0.08	0.34
Al ₂ O ₃	29.63	12.70	31.25	13.91	14.31	19.71	14.79
FeO	6.23	1.50	4.74	1.62	1.87	0.38	1.75
MnO	0.02	0.03	0.10	0.06	0.10	0.01	0.08
MgO	1.93	0.48	1.70	0.22	0.33	0.22	0.32
CaO	9.25	1.00	4.32	1.10	1.90	2.00	2.10
Na ₂ O	3.70	2.65	6.32	3.96	3.45	4.24	3.20
K ₂ O	1.33	5.71	2.85	5.16	5.06	8.44	5.25
Cr ₂ O ₃	0.20	0.07	0.13	0.07	0.05	0.05	0.08
#FeO	0.76	0.77	0.73	0.88	0.85	0.64	0.85
A/CNK	0.92	0.83	2.36	0.84	0.80	0.80	0.81
A/NK	4.12	1.00	1.24	1.02	1.12	1.04	1.16

Примечание. #FeO = FeO/(FeO + MgO).

* Условия эксперимента (например, 800/6 – 800°C и 6 кбар).

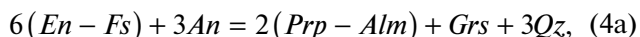
** Количество анализов.

пироксена (и волластонита) вокруг зерен карбоната, выражающие реакцию (1), сопровождаются тонкими пленками расплава с мелкими порами, трассирующими контакты зерен (рис. 2а).

Солидус в интервале давлений до 8.8 кбар имеет субвертикальный отрицательный наклон (рис. 11а), характерный для силикатных систем в присутствии водно-углекислого флюида с относительно высоким значением отношения CO₂/H₂O (Ebadi, Johannes, 1995). При давлениях более 8.8 кбар солидус приобретает положительный наклон (рис. 11а), характерный для реакций дегидратационного плавления (например, Weinberg, Nasalova, 2015). За изменение наклона солидуса ответственны реакции (2) и (3), стабилизирующие в субсолидусе Mg–Fe–Ca карбонат в ассоциации со слюдами и клинопироксеном. При давлениях более 8.8 кбар плавление начинается без участия свободного флюида. Флюид CO₂ в равновесии с расплавом появляется выше солидуса, и в узком интервале температур силикатный расплав сосуществует с CO₂ и карбонатом (рис. 11а). Этот результат моделирования подтверждается результатами эксперимента при 10 кбар и 850°C (табл. 2), в продуктах которого присутствуют карбонат и пленки расплава с порами от пузырей флюида (рис. 2б). Согласно диаграмме рис. 11а интервал сосуществования карбоната с расплавом уменьшается с увеличением давления (~50°C при давлении ~8.8 кбар и ~10°C при давлении >14.3 кбар). Действительно, в продуктах опытов при 10 и 15 кбар и температуре

900°C карбонаты не обнаружены (рис. 2в, 2г, 11а, табл. 2).

Результаты моделирования и экспериментов демонстрируют, что клинопироксен равновесен с расплавом во всем исследованном *P-T* интервале. Ортопироксен появляется лишь при температурах выше 850–900°C (рис. 11а). Он сменяется гранатом, а ильменит замещается рутилом при давлениях порядка 13–14 кбар (рис. 11а), отражая сопряженные реакции (Bohlen et al., 1983; Bohlen, Liotta, 1986):



Результаты моделирования в этом совпадают с экспериментами при 15 кбар (рис. 2е, 11а). Содержаниеgrossуляровой составляющей в гранате, согласно моделированию, достигает значений более 20 мол. % вблизи субсолидуса (при 15 кбар). Близкие концентрации grossуляровой составляющей в гранате получены в экспериментах (рис. 5, табл. 6). Появление граната выражается в увеличении угла положительного наклона солидуса при давлении ~14 кбар (рис. 11а).

Таким образом, моделирование минеральных ассоциаций карбонат-биотитового гнейса, обр. MAS-18, демонстрирует в целом положительный *dP/dT* наклон солидуса породы (рис. 11а). Это согласуется с результатами экспериментов, поскольку первые порции расплава в продуктах опытов при 10 и 15 кбар зафиксированы при большей температуре (850°C), чем при 6 кбар (800°C).

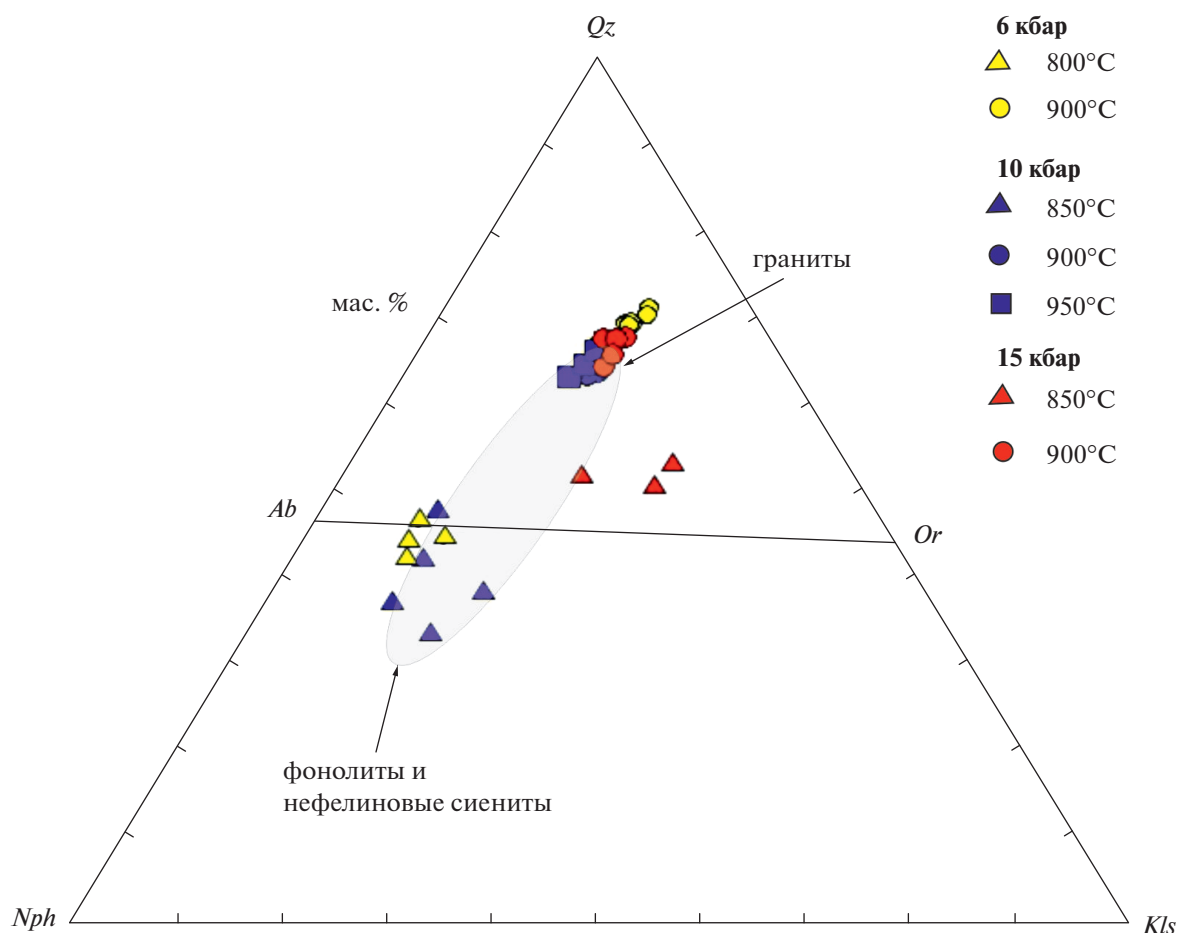


Рис. 8. Диаграмма *Nph–Kls–Qz*, характеризующая нормативный состав расплавов в продуктах опытов. Серое поле охватывает составы природных гранитных, нефелин сиенитовых и фонолитовых расплавов (Hamilton, McKenzie, 1965).

Эксперименты же демонстрируют более высокие температуры начала плавления породы, обр. MAS-18, в сравнении с рассчитанными температурами солидуса (рис. 11а). Различия в рассчитанных и экспериментальных температурах составляют ~50°C при 15 кбар и ~150°C при более низких давлениях (рис. 11а). Причиной таких различий могут быть как кинетические особенности экспериментов вблизи солидуса, так и недоучет отдельных композиционных факторов при построении псевдосечения (рис. 11а). Фотографии рис. 2а и 2б демонстрируют, что образование новых кристаллических фаз в продуктах опытов вблизи солидуса при 6 и 10 кбар локализованы вдоль границ зерен первичных минералов породы образца MAS-18 в виде тонких кайм. Моделирование для условий этих экспериментов предсказывает образование 7–10 об. % расплава, что заметно больше суммарного объема пленок стекла в продуктах опытов. Вероятно, что локализация реакций разложения биотита и карбонатов приводила к образованию лишь малых порций водно-углекислого флюида, недостаточных

для производства большего объема расплава. Однако в продуктах опыта вблизи солидуса при 15 кбар степень преобразований намного выше (рис. 2е), но объем продуктов плавления все также меньше объема расплава, предсказанного моделированием (~10 об. %). Это означает, что кинетические особенности реакций в условиях опытов не являются первостепенными для объяснения различий рассчитанного и экспериментального солидусов (рис. 11а).

Важнейшим композиционным фактором, влияющим на температуру солидуса, является растворимость CO_2 в силикатном расплаве, не учитываемая в модели melt(W) (White et al., 2014), использованной в расчетах. CO_2 негативно влияет на содержание воды в гранитоидных расплавах (Papale et al., 2006; Ni, Keppler, 2013), что выражается в повышении температуры солидуса. Еще один ведущий фактор, влияющий на температуру солидуса, — это стабильность водосодержащих фаз. Моделирование предсказывает присутствие мусковита на солидусе породы при давлениях более 8.8 кбар

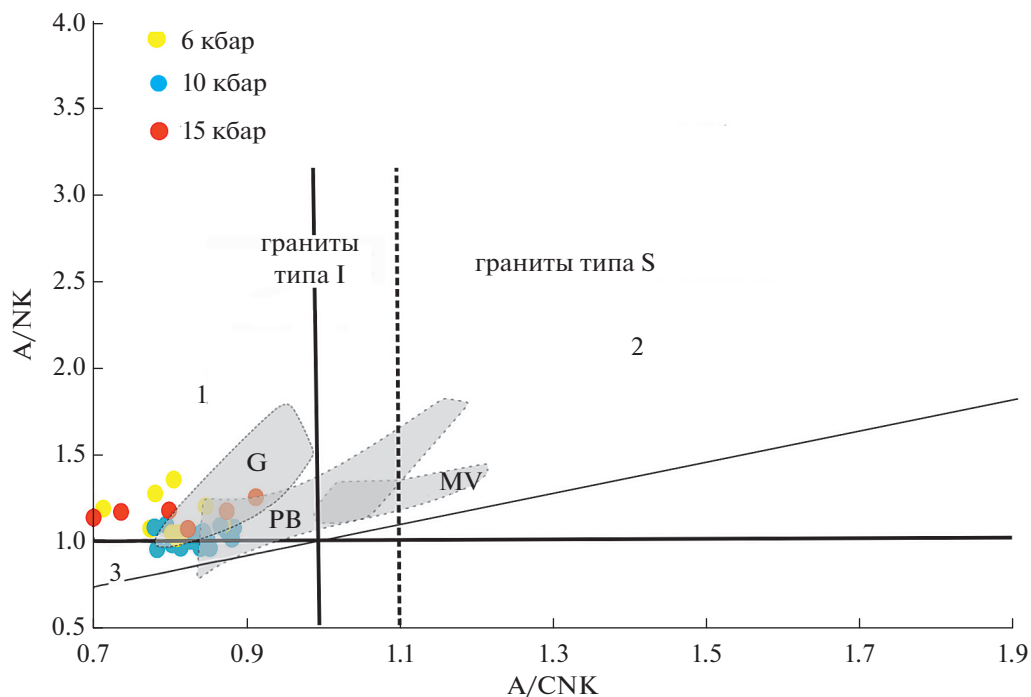


Рис. 9. Диаграмма A/CNK–A/NK для расплавов в продуктах экспериментов по плавлению карбонат-биотитового гнейса. Близосолидусные расплавы в продуктах опытов при 10 кбар/850°C и 6 кбар/800°C не показаны.

Серые поля – расплавы, образующиеся при плавлении ассоциации $Bt + Pl + Qz \pm Ms \pm Ilm$, не содержащие карбонаты, при давлениях 5–15 кбар (MV – Montel, Vielzeuf, 1997; PB – Patiño Douce, Beard, 1995; G – Gardien et al., 1995). Вертикальная сплошная линия на A/CNK = 1.0 разделяет поля низкоглиноземистых (1) и высокоглиноземистых (плюмазитовых) (2) гранитов (Frost et al., 2001; Chappell et al., 2012); вертикальная пунктирная линия на A/CNK = 1.1 разделяет поля гранитов типа I и гранитов типа S (Chappell, White, 2001; Chappell et al., 2012); горизонтальная сплошная линия на A/NK = 1.0 разделяет поля низкоглиноземистых (1) и апаитовых (3) гранитов (Frost et al., 2001); диагональная сплошная линия соответствует равным значениям A/CNK и A/NK.

(рис. 11a). Мусковит обычно обуславливает появление расплава при более низких температурах (например, Gardien et al., 1995). Однако термодинамические расчеты в карбонатсодержащих пелитах (Giorro et al., 2021) показывают, что при содержании кальцита 6–9 об. % дегидратационное плавление с участием мусковита может не достигаться, поскольку он исчезает ниже солидуса. Действительно, в продуктах опытов вблизи солидуса мусковит отсутствует, а распределение продуктов плавления (стекла) указывает на появление расплава за счет реакций с участием биотита (рис. 2a–2г). Согласно результатам моделирования, биотит исчезает в температурном интервале 830–870°C (рис. 11a), но в продуктах экспериментов биотит присутствует при температурах 900°C и более при всех значениях давления (рис. 2a–2г, 2е, 11a), а его состав закономерно зависит от P - T условий экспериментов (рис. 3а и 3б). Биотит в продуктах опытов заметно более магнезиальный, чем исходный биотит (рис. 3а, табл. 1, табл. 3), с повышенным содержанием титана (рис. 3б). Особенно это характерно для биотита из продуктов опытов при 15 кбар (рис. 3б), что, по-видимому, определяется стабилизацией вместо ортопироксена граната,

более эффективно удаляющего Al из биотита. Особое внимание обращает на себя содержание фтора в биотите из продуктов опытов. Если исходный биотит породы, обр. MAS-18, не содержит фтор (табл. 1), то биотиты в продуктах некоторых опытов содержат фтор от 0.5 до 2 мас. % (табл. 3). Согласно данным в табл. 3, фтор появляется в биотите из продуктов опытов выше солидуса, но отсутствует в биотите из продуктов опытов на солидусе (6 кбар/800°C, 10 кбар/850°C и 15 кбар/850°C), где он, очевидно, представляет реликты изначального биотита. Так что накопление фтора в биотите определяется увеличением степени плавления и определено обусловлено участием в реакциях апатита – единственной фазы, которая в исходной ассоциации содержит до 3 мас. % F (табл. 1). Фтор не учтен в модели твердого раствора биотита Bi(W) (White et al., 2014), а значит при построении диаграммы не учитывался хорошо известный эффект расширения поля стабильности биотита за счет этого компонента (см. обзор и ссылки в статье (Aranovich, Safonov, 2018)). Эффект уменьшения продуктивности пород по отношению к расплаву за счет стабилизации фторсодержащего биотита хорошо известен

из экспериментальных данных по плавлению метapelитов и биотитсодержащих гнейсов (Patiño Douce, Johnston, 1991; Skjerlie, Johnston, 1993; Patiño Douce, Beard, 1995).

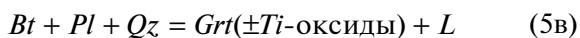
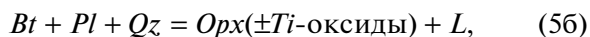
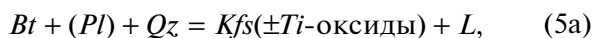
Рассчитанное содержание SiO_2 в расплавах составляет 69–75 мас. %, уменьшаясь с температурой и давлением (рис. 11б). Содержание Al_2O_3 (12–16 мас. %) увеличивается с давлением, но уменьшается с температурой (рис. 11б). Похожие закономерности наблюдаются в экспериментах (табл. 7, рис. 10а). Рассчитанное содержание CaO в расплавах (0.3–1.1 мас. %, рис. 11в) немного ниже, чем содержание этого компонента в расплавах из продуктов экспериментов (0.8–1.9 мас. %, табл. 7, рис. 10б). Эти различия объяснимы недоучетом участия апатита в плавлении. Содержание P_2O_5 в стеклах 0.1–0.5 мас. % (табл. 7) указывает на активное участие апатита в реакциях плавления, что усиливает перераспределение CaO в расплав. Рассчитанное суммарное содержание ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$) в расплавах (8.8–10.8 мас. %, рис. 11в) также сопоставимо с ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$) в расплавах из продуктов экспериментов (8–9 мас. %, табл. 7, рис. 10г).

Моделирование не воспроизводит составы близосидусных бедных SiO_2 расплавов, обнаруженных в виде пленок в продуктах опытов при 10 кбар/850°C и 6 кбар/800°C (рис. 2а, 2б, 7, 8). Этот расплав образуется в ходе реакций плавления с участием карбонатов, которые не могут быть смоделированы с использованием модели melt(W) (White et al., 2014), неучитывающей растворимость CO_2 в расплаве.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнение результатов экспериментов с опубликованными экспериментальными данными по плавлению ассоциации плагиокал + биотит + кварц в интервале давлений 5–15 кбар

Плавление ассоциации $Pl + Bt + Qz \pm Ms$ в диапазоне давлений 5–15 кбар контролируется перитектическими реакциями:



в зависимости от валового состава породы, давления и присутствия водного флюида (Vielzeuf, Holloway, 1994; Vielzeuf, Montel, 1994; Montel, Vielzeuf, 1997; Patiño Douce, Beard, 1995, 1996; Patiño Douce, 1996; Gardien et al., 1995, 2000; Nair, Chacko, 2002; Johnson et al., 2008). В. Гардиен и др. (Gardien et al., 1995) указывают, что первые порции расплава в этой ассоциации обуславливаются реакцией (5а), а ортопироксен и/или гранат появляются с увеличением температуры. Калиевый полевой шпат отсутствует в продуктах опытов в

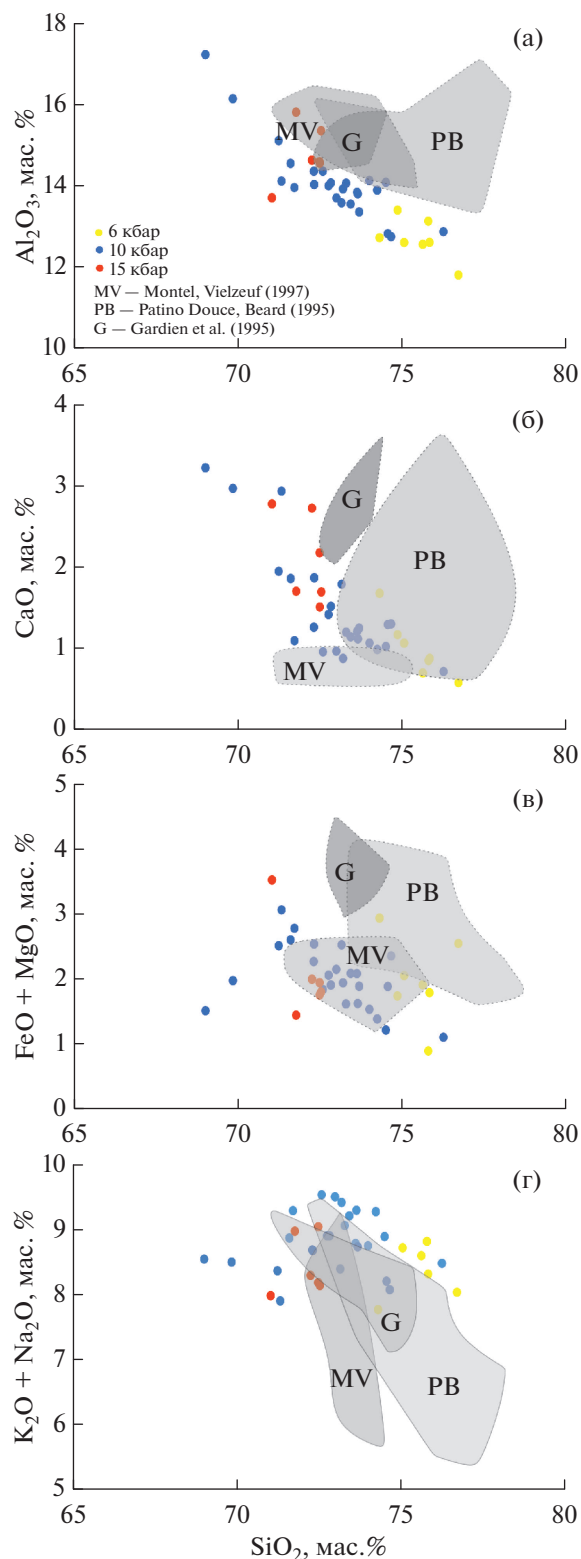
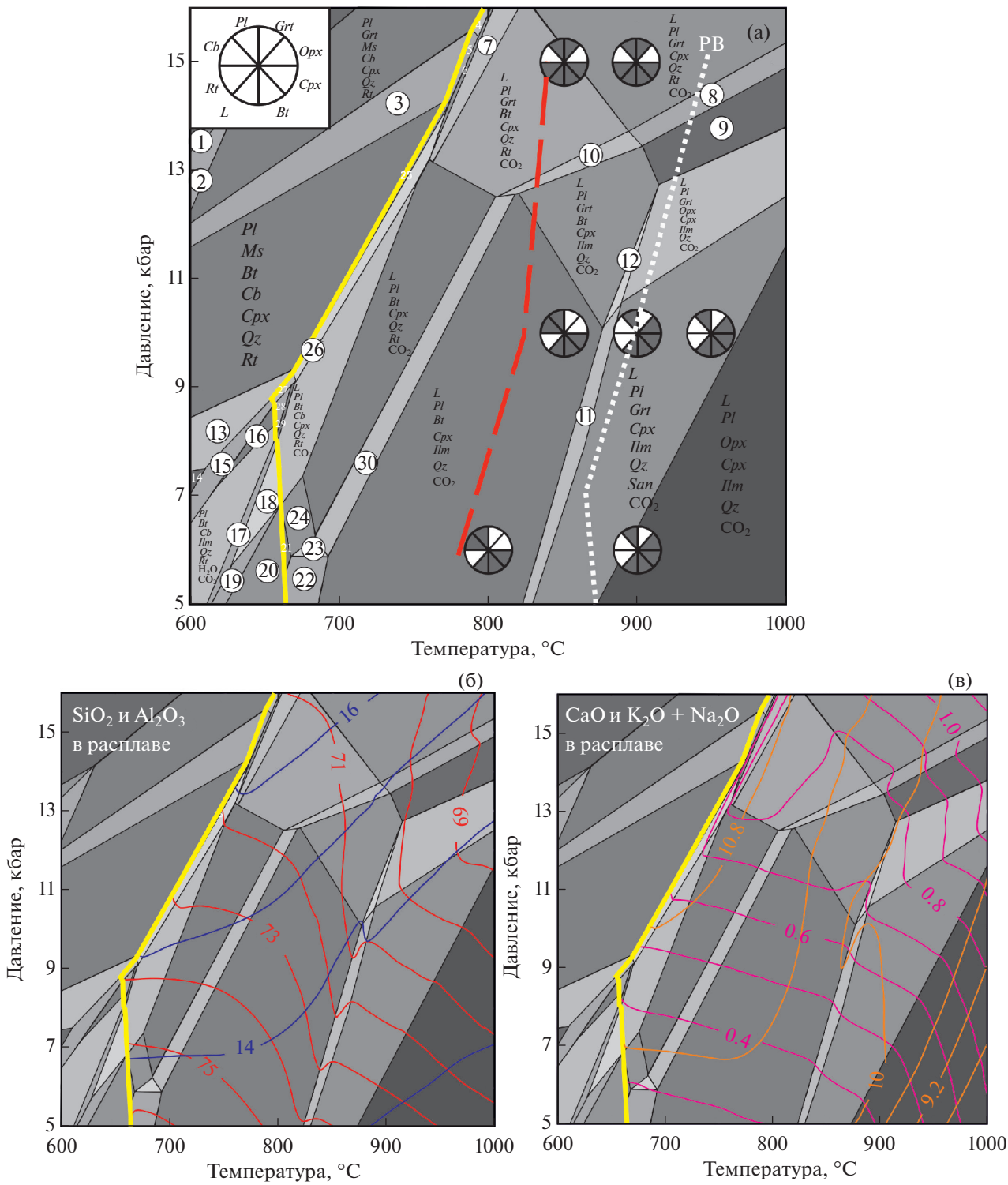
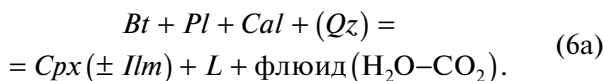


Рис. 10. Бинарные диаграммы $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ (а), $\text{SiO}_2\text{--CaO}$ (б), $\text{SiO}_2\text{--(FeO + MgO)}$ (в) и $\text{SiO}_2\text{--(K}_2\text{O + Na}_2\text{O)}$ (г) для расплавов в продуктах экспериментов по плавлению карбонат-биотитового гнейса. Близосидусные расплавы в продуктах опытов при 10 кбар/850°C и 6 кбар/800°C не показаны. Серые поля (см. рис. 9).



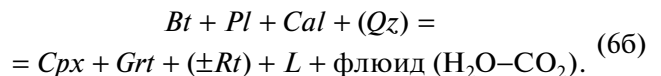
образце породы MAS-18, хотя наблюдается заметное увеличение содержания ортоклазовой составляющей в новообразованном плагиоклазе (рис. 4). Вероятно, это является свидетельством нестабильности калиевого полевого шпата по отношению к плагиоклазу в богатых CaO карбонат-содержащих породах (Groppo et al., 2021), какой является порода, обр. MAS-18. Ортопироксен присутствует в продуктах экспериментов с этой породой при 6 и 10 кбар (рис. 2в, 2г, 11а), указывая на реакцию (5б). Однако он отсутствует в продуктах опытов вблизи солидуса, а его появлению предшествует клинопироксен (рис. 11а). Несмотря на различия температур рассчитанного и экспериментального солидусов, эта последовательность появления пироксенов отражена и в результатах моделирования (рис. 11а). Клинопироксен не образуется при плавлении ассоциации $Pl + Bt + Qz$ без участия флюида при давлениях ниже 15 кбар (Vielzeuf, Montel, 1994; Montel, Vielzeuf, 1997; Patiño Douce, Beard, 1995, 1996; Patiño Douce, 1996; Gardien et al., 1995; Johnson et al., 2008). Однако клинопироксен, содержащий жадеитовую составляющую, отмечен в экспериментах при 15 кбар (Patiño Douce, Beard, 1995), где он сосуществует с ортопироксеном, богатым кальцием гранатом и рутилом. Эта ассоциация очень похожа на ту, что была получена при 15 кбар в составе породы образца MAS-18 (рис. 11а, 2е). Отсутствие ортопироксена при 15 кбар и стабилизация клинопироксена при более низких давлениях (рис. 11а) в продуктах плавления образца породы MAS-18 определяется высоким содержанием CaO в породе (табл. 1) и характеризует участие Ca-карбонатов в реакции плавления:



Образование обедненных SiO_2 расплавов вблизи солидуса (рис. 7, 8) указывает, что плавление начиналось с участием карбонатов, но, по-видимому, при малом участии кварца. Хотя этот факт

не установлен в экспериментах, моделирование предсказывает, что клинопироксен мог появиться уже в субсолидусе за счет реакций декарбонатизации и являться исходным компонентом для реакций плавления. Из сравнения результатов экспериментов по плавлению ассоциации $Pl + Bt + Qz$ без участия карбонатов (Vielzeuf, Montel, 1994; Montel, Vielzeuf, 1997; Patiño Douce, Beard, 1995, 1996; Patiño Douce, 1996; Gardien et al., 1995) с результатами экспериментов в образце породы MAS-18 следует вывод, что с увеличением содержания Ca-карбонатной составляющей в породах реститовые ассоциации, сосуществующие с гранитоидными расплавами, будут трансформироваться из Opx -содержащих ($\pm Kfs$) в двупироксеновые ($\pm Pl$).

При 15 кбар появляется кальциевый гранат, а ильменит сменяется рутилом благодаря реакциям (4а, 4б). Реакцию плавления можно представить в виде:



Опять же, термодинамическое моделирование предсказывает, что гранат может быть как продуктом, так и исходной фазой близсолидусного плавления, поскольку возможна его кристаллизация еще в субсолидусе за счет карбонатно-силикатных реакций. В отношении барического предела появления граната, результаты экспериментов в образце породы MAS-18 сопоставимы с результатами экспериментов А. Патино Дуче и Дж. Берда (Patiño Douce, Beard, 1995) с синтетическим биотитовым гнейсом $Bt + Qz + Pl + Ilm$, где богатый Са и Ti гранат появляется лишь при давлениях 12.5 и 15 кбар и в температурном интервале 950–1000°C. Эти серии экспериментов сопоставимы также в отношении появления рутила, который в экспериментах А. Патино Дуче и Дж. Берда (Patiño Douce, Beard, 1995) образуется за счет ильменита при 10–15 кбар.

Рис. 11. Результаты термодинамического моделирования минеральных ассоциаций карбонат-биотитового гнейса в сравнении с результатами экспериментов.

(а) P - T псевдосечение, демонстрирующее рассчитанные минеральные ассоциации и солидус породы (желтая линия). Фазовые ассоциации, отмеченные на диаграмме номерами:

1. $Grt\ Ms\ Cb\ Cpx\ Kfs\ Qz\ Rt$; 2. $Pl\ Grt\ Ms\ Cb\ Cpx\ Kfs\ Qz\ Rt$; 3. $Pl\ Grt\ Ms\ Bt\ Cb\ Cpx\ Qz\ Rt$; 4. $Pl\ Grt\ L\ Ms\ Cb\ Cpx\ Qz\ Rt$; 5. $Pl\ Grt\ L\ Ms\ Bt\ Cb\ Cpx\ Qz\ Rt$; 6. $Pl\ Grt\ L\ Ms\ Bt\ Cb\ Cpx\ Qz\ Rt\ CO_2$; 7. $Pl\ Grt\ L\ Ms\ Bt\ Cpx\ Qz\ Rt\ CO_2$; 8. $Pl\ Grt\ L\ Cpx\ Ilm\ Qz\ Rt\ CO_2$; 9. $Pl\ Grt\ L\ Cpx\ Ilm\ Qz\ CO_2$; 10. $Pl\ Grt\ L\ Bt\ Cpx\ Ilm\ Qz\ Rt\ CO_2$; 11. $Pl\ L\ Opx\ Bt\ Cpx\ Ilm\ Qz\ CO_2$; 12. $Pl\ Grt\ L\ Opx\ Bt\ Cpx\ Ilm\ Qz\ CO_2$; 13. $Pl\ Ms\ Bt\ Cb\ Cpx\ Ilm\ Qz\ Rt$; 14. $Pl\ Ms\ Bt\ Cb\ Ilm\ Qz\ Rt$; 15. $Pl\ Ms\ Bt\ Cb\ Ilm\ Qz\ Rt\ H_2O$; 16. $Pl\ Bt\ Cb\ Ilm\ Qz\ Rt\ H_2O$; 17. $Pl\ Bt\ Cb\ Cpx\ Tin\ Qz\ Rt\ CO_2$; 18. $Pl\ Bt\ Cb\ Cpx\ Qz\ Rt\ H_2O\ CO_2$; 19. $Pl\ Bt\ Cb\ Cpx\ Tin\ Qz\ H_2O\ CO_2$; 20. $Pl\ Bt\ Cpx\ Tin\ Qz\ H_2O\ CO_2$; 21. $Pl\ L\ Bt\ Cpx\ Tin\ Qz\ CO_2$; 22. $Pl\ L\ Bt\ Cpx\ Ilm\ Tin\ Qz\ CO_2$; 23. $Pl\ L\ Bt\ Cpx\ Ilm\ Tin\ Qz\ Rt\ CO_2$; 24. $Pl\ L\ Bt\ Cpx\ Tin\ Qz\ Rt\ CO_2$; 25. $Pl\ L\ Ms\ Bt\ Cb\ Cpx\ Qz\ Rt$; 26. $Pl\ L\ Ms\ Bt\ Cb\ Cpx\ Qz\ Rt\ CO_2$; 27. $Pl\ L\ Ms\ Bt\ Cb\ Cpx\ Ilm\ Qz\ Rt$; 28. $Pl\ L\ Bt\ Cb\ Cpx\ Ilm\ Qz\ Rt$; 29. $Pl\ L\ Bt\ Cb\ Cpx\ Ilm\ Qz\ Rt\ CO_2$; 30. $Pl\ L\ Bt\ Cpx\ Ilm\ Qz\ Rt\ CO_2$. Cb – Ca–Mg–Fe карбонат. Круги с секторами показывают фазовые ассоциации, выявленные в продуктах экспериментов. Красная штриховая линия обозначает предположительный солидус породы, согласно экспериментальным данным. Белая точечная линия (РВ) обозначает солидус синтетического биотитового гнейса $Bt + Qz + Pl + Ilm$, использованного в экспериментах А. Патино Дуче и Дж. Берда (Patiño Douce, Beard, 1995). (б) Изоплеты содержаний (мас. %, приведенные к 100% без учета H_2O) SiO_2 (красные линии) и Al_2O_3 (синие линии) в расплаве. (в) Изоплеты содержаний (мас. %, приведенные к 100% без учета H_2O) СаО (розовые линии) и K_2O+Na_2O (оранжевые линии) в расплаве.

Температуры дегидратационных солидусов пород, в которых преобладает ассоциация $Pl + Bt + Qz \pm Ms$, находятся в диапазоне 800–950°C для давлений 5–15 кбар (Vielzeuf, Montel, 1994; Patiño Douce, Beard, 1995, 1996; Patiño Douce, 1996; Gardien et al., 1995, 2000). Вариации температур солидусов обусловлены магнезиальностью ($Mg\# = MgO/(MgO + FeO)$, мас. %) в породах, количественными соотношениями водосодержащих минералов, составом плагиоклаза. Например, в указанной ассоциации с $Mg\# = 0.29–0.34$ и X_{Ca} плагиоклаза 0.22–0.27 в отсутствие мусковита первые порции расплава появляются в интервале температур 800–890°C (Vielzeuf, Montel, 1994; Gardien et al., 1995). Экспериментальный солидус карбонатсодержащей породы, обр. MAS-18, для которой ассоциация Pl ($X_{Ca} = 0.27$) + $Bt + Qz \pm Ms$ с $Mg\# \sim 0.3$ (табл. 1) является породообразующей, находится в интервале температур 800–850°C (рис. 11а). Он аналогичен температурам плавления подобных ассоциаций с близкими значениями $Mg\#$ и составом плагиоклаза (Vielzeuf, Montel, 1994; Gardien et al., 1995), несмотря даже на более высокое валовое содержание CaO (5.96 мас. %, табл. 1), обусловленных присутствием Ca -карбонатов.

Сравнение опытов по частичному плавлению ассоциации $Pl + Bt + Qz$ без участия карбонатов с результатами экспериментов в образце породы MAS-18 показывает, что фазовые отношения в образце породе MAS-18 сопоставимы с таковыми в экспериментах А. Патино Дуче и Дж. Берда (Patiño Douce, Beard, 1995) с синтетическим биотитовым гнейсом $Bt + Qz + Pl + Ilm$. Для указанной ассоциации с $Mg\# = 0.38$ были получены наиболее высокие температуры начала плавления: 875°C при 5 кбар и 950°C при 15 кбар (Patiño Douce, Beard, 1995; см. белую пунктирную линию на рис. 11а), что связано с несколькими причинами. Одна из них — более кальциевый состав плагиоклаза ($X_{Ca} = 0.38$). Однако главной причиной является расширение области стабильности биотита за счет повышенных концентраций в нем TiO_2 и F (4–8 мас. % и 0.5–2 мас. % соответственно), источниками которых были исходные биотит, ильменит и апатит. Важная роль TiO_2 в фазовых отношениях в экспериментах А. Патино Дуче и Дж. Берда (Patiño Douce, Beard, 1995) подчеркивается также высокой концентрацией этого компонента (1.2–1.7 мас. %) в богатом гроссуляровой составляющей гранате (рис. 5), образующемся при 12.5 и 15 кбар в равновесии с рутилом. Все указанные особенности фазовых соотношений и составов фаз характерны для продуктов экспериментов в образце породы MAS-18, которая также содержит ильменит (рис. 1, табл. 1). Это дает основание сравнивать температуры солидусов этих двух систем. Температура солидуса породы образца MAS-18 на 50–100°C ниже, чем температура

солидуса ассоциации $Bt + Qz + Pl + Ilm$ в экспериментах А. Патино Дуче и Дж. Берда (Patiño Douce, Beard, 1995) (рис. 11а). Эти различия могут быть связаны с различиями в составе плагиоклаза и валового значения $Mg\#$, наличием/отсутствием клинопироксена. Однако нельзя исключать, что различия определяются именно присутствием Ca -карбонатов в образце породы MAS-18, и, таким образом, предположить положительное влияние карбонатных фаз на плавление пород, содержащих ассоциацию $Pl + Bt + Qz$. Однако это вывод следует считать предварительным, требующим дальнейшего систематического экспериментального исследования.

При плавлении пород с ассоциацией $Pl + Bt + Qz \pm Ms$ образуются гранитные расплавы с широкими вариациями содержаний Al_2O_3 , CaO , $(K_2O + Na_2O)$, $(FeO + MgO)$ (рис. 10а–10г), варьирующие от высокоглиноземистых ($A/CNK > 1$) до низкоглиноземистых ($A/CNK < 1$) разностей (рис. 9). Гранитные расплавы, образовавшиеся при плавлении карбонатсодержащей породы, обр. MAS-18, близки по композиционным характеристикам к расплавам, образующимся при плавлении ассоциации $Pl + Bt + Qz$ без участия карбонатов (рис. 10а–10г, табл. 7). Суммарное содержание $(K_2O + Na_2O)$ в них находится в пределах наиболее высоких значений (8–9.5 мас. %), характерных для расплавов из экспериментов по плавлению ассоциации $Pl + Bt + Qz$ (рис. 10г), хотя значения отношения K_2O/Na_2O в них похожи (1.2–3.5). Расплавы характеризуются более низким содержанием Al_2O_3 (рис. 10а) и являются низкоглиноземистыми (метаглиноземистыми) (рис. 9, табл. 7). Несмотря на высокое содержание CaO в породе, они обеднены этим компонентом (рис. 10б) и сопоставимы с расплавами из экспериментов Д. Вильзефа и Ж.-М. Монтеля (Vielzeuf, Montel, 1994; Montel, Vielzeuf, 1997), в которых использовались стартовые составы с наиболее низким содержанием CaO . Расплавы, образовавшиеся при плавлении образца породы MAS-18, сравнимы также с расплавами из экспериментов Д. Вильзефа и Ж.-М. Монтеля (Vielzeuf, Montel, 1994; Montel, Vielzeuf, 1997) по суммарному содержанию $(MgO + FeO)$ (рис. 10в), которое заметно меньше, чем в расплавах из экспериментов других авторов (Patiño Douce, Beard, 1995; Gardien et al., 1995). Причина обеднения расплавов CaO , MgO и FeO — это их равновесие с пироксенами. Стабилизация клинопироксена часто рассматривается как фактор, способствующий смещению состава расплава в сторону более высокоглиноземистых разностей (например, Zen, 1986; Patiño Douce, Beard, 1995). В случае расплавов, образующихся при плавлении образца породы MAS-18, несмотря на широкую область стабильности клинопироксена (рис. 11а) и общее увеличение содержания Al_2O_3 с повыше-

нием давления (рис. 10а), они все же остаются метатлиноземистыми при всех исследованных значениях давления и температуры (рис. 9).

Сравнение результатов экспериментов с опубликованными экспериментальными данными по плавлению карбонатсодержащих метапелитов

Для выявления возможных эффектов от наличия карбонатных фаз результаты экспериментов в образце породы MAS-18 могут быть сопоставлены с результатами экспериментов в модельной системе KMASH–CO₂ (Wendlandt, 1981; Grant, 1986; Peterson, Newton, 1989, 1990; Clemens et al., 1997), а также экспериментов с карбонатсодержащими метапелитами при давлениях 20 и более кбар (Grassi, Schmidt, 2011; Thomsen, Schmidt, 2008; Tsuno, Dasgupta, 2011, 2012; Mann, Schmidt, 2015; Skora et al., 2015).

Эксперименты с карбонатсодержащими метапелитами при высоких давлениях демонстрируют, что увеличение содержания карбонатов относительно водосодержащих минералов повышает температуру солидусов метапелитов на 50–80°C (Tsuno, Dasgupta, 2012; Skora et al., 2015). Экспериментальные температуры солидуса карбонатсодержащей породы, обр. MAS-18 (рис. 3а) находятся в интервале температур солидусов карбонатсодержащих метапелитов при >20 кбар и 820–900°C (Thomsen, Schmidt, 2008; Tsuno, Dasgupta, 2011, 2012; Mann, Schmidt, 2015; Skora et al., 2015). Однако линейная экстраполяция этих солидусов (например, Thomsen, Schmidt, 2008) на область давлений ниже 15 кбар указывает на интервал температур 750–800°C, который сопоставим или даже ниже температур дегидратационных солидусов метапелитов и метаграувакк, несодержащих карбонаты при давлениях 5–15 кбар (Vielzeuf, Holloway, 1988; Le Breton, Thompson, 1988; Patiño Douce, Johnston, 1991; Vielzeuf, Montel, 1994; Montel, Vielzeuf, 1997; Gardien et al., 1995, 2000; Patiño Douce, Beard, 1995, 1996; Patiño Douce, 1996; Stevens et al., 1997; Nair, Chako, 2002).

В экспериментах по плавлению карбонатсодержащих метапелитов при давлениях более 20 кбар установлена возможность генерации силикатных расплавов совместно с флюидом CO₂ (Grassi, Schmidt, 2011; Thomsen, Schmidt, 2008; Tsuno, Dasgupta, 2011, 2012; Mann, Schmidt, 2015; Skora et al., 2015) и/или несмесимыми карбонатными расплавами (Thomsen, Schmidt, 2008; Skora et al., 2015). В подавляющем большинстве силикатные расплавы имеют гранитоидный состав и по главным характеристикам сопоставимы с расплавами, полученными при плавлении образца породы MAS-18 (рис. 12а–12в). В экспериментах по плавлению карбонатсодержащих пелитов (Thomsen, Schmidt, 2008; Skora et al., 2015) наиболее богатые SiO₂ рас-

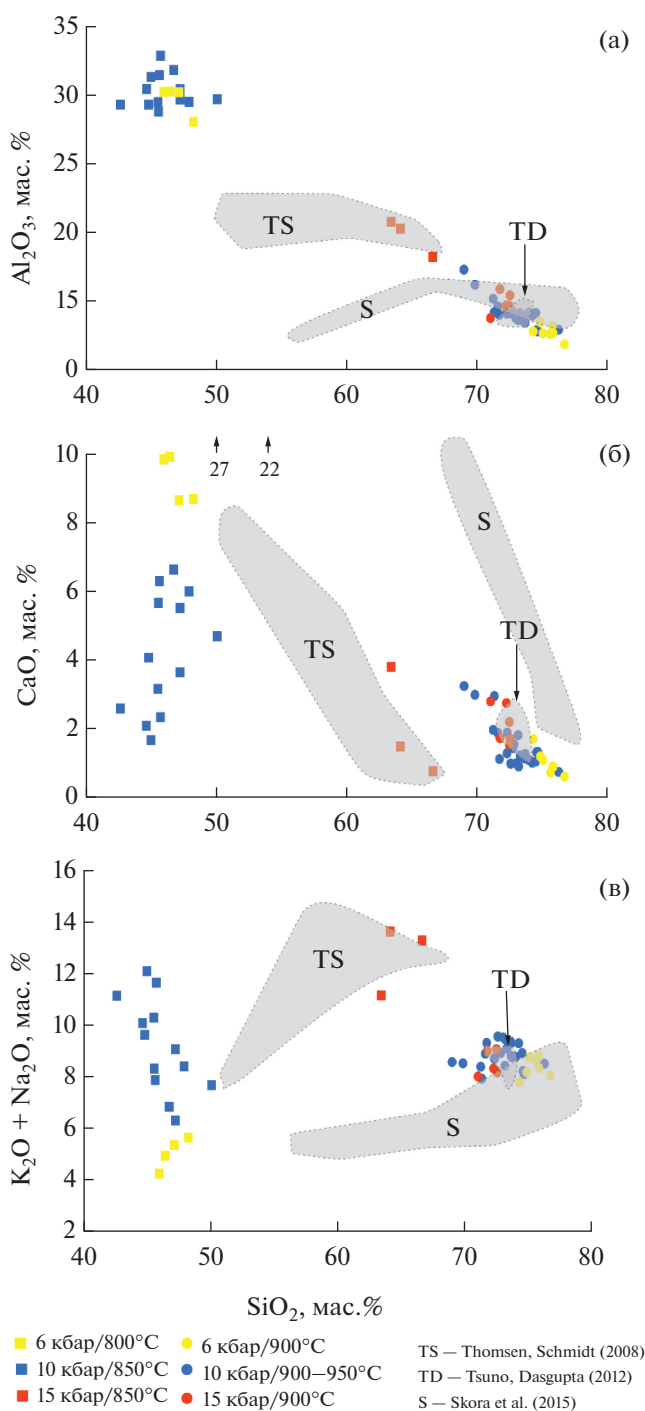
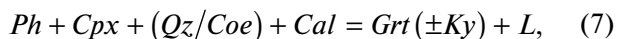


Рис. 12. Бинарные диаграммы SiO₂–Al₂O₃ (а), SiO₂–CaO (б) и SiO₂–(K₂O + Na₂O) (в), сопоставляющие составы расплавов в продуктах экспериментов по плавлению карбонатсодержащей породы, обр. MAS-18, с составами расплавов, образующихся при плавлении карбонатсодержащих пелитов при давлениях 25–30 кбар (TS — Thomsen, Schmidt, 2008; TD — Tsuno, Dasgupta, 2012; S — Skora et al., 2015). Черные стрелки на диаграмме SiO₂–CaO указывают на содержания CaO (27 и 22 мас. %, соответственно) в расплавах, содержащих 50 и 54 мас. % SiO₂, из экспериментов С. Скора с соавторами (Skora et al., 2015) при 1100 и 1200°C.

плавны образуются вблизи солидуса, а с повышением температуры содержание SiO_2 в расплавах понижается, и в ряде случаев высокотемпературные расплавы имеют содержание SiO_2 менее 65 мас. % и обогащены MgO , FeO и CaO (рис. 12а–12в). Характер эволюции расплавов не зависит от изначального содержания карбонатов в ассоциации (Skora et al., 2015). Такую эволюцию расплавов авторы (Thomsen, Schmidt, 2008; Skora et al., 2015) объясняют равновесием силикатных расплавов с карбонатами, которые стабильны выше солидуса и исчезают лишь при повышении температуры, добавляя в силикатные расплавы, указанные выше компоненты.

Расплавы, образующиеся при плавлении образца породы MAS-18 вблизи солидуса (рис. 7, 8), в целом сопоставимы с бедными SiO_2 расплавами, образующимися в карбонатсодержащих пелитах при высоких давлениях и температурах (рис. 12а–12в). Согласно экспериментам по плавлению карбонатсодержащих пелитов (Thomsen, Schmidt, 2008; Skora et al., 2015), такие расплавы формируются в условиях предельной стабильности карбонатных фаз в равновесии с силикатным расплавом. Если для пелитов, в упомянутых выше исследованиях, при 25 и 30 кбар (Thomsen, Schmidt, 2008; Skora et al., 2015) температурный интервал сосуществования карбонатов с силикатным расплавом составляет от 150°C и более, то для образца породы MAS-18 в диапазоне давлений 6–15 кбар он значительно меньше (рис. 11а). Плавление карбонатсодержащих метapelитов при 25 и 30 кбар происходит в ходе перитектической реакции:



где первостепенную роль играют фенгит и кварц (коэсит), образующие калиевый гранитный расплав, сосуществующий с карбонатами в широком интервале температур (Thomsen, Schmidt, 2008; Tsuno, Dasgupta, 2011, 2012; Skora et al., 2015). В случае же образца породы MAS-18 карбонат исчезает уже в ходе перитектических реакций (6а, 6б) вблизи солидуса, обуславливая образование первых порций бедного SiO_2 и богатого MgO , FeO , CaO расплава, дальнейшая эволюция которого с ростом температуры определяется большим участием силикатов.

Таким образом, характер начала плавления образца породы MAS-18 регулируется поведением карбонатных фаз и компонентов. Здесь может играть роль возможность образования низкотемпературных (~600°C) Ca-Mg водно-карбонатных жидкостей с невысокой концентрацией SiO_2 , подобной той, что известна из экспериментов в модельной системе $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ при давлениях 6 и 10 (и, возможно, выше) кбар (например, Boettcher et al., 1980). Нельзя исключать положительное влияние щелочно-карбонатных

компонентов (например, Na_2CO_3), образование которых возможно в ходе обмена с плагиоклазом, на плавление кварц-полевошпатовой составляющей породы (например, Шапошников, Аранович, 2015). Более низкие температуры плавления ассоциации карбонатсодержащей породы, обр. MAS-18, по отношению к похожим ассоциациям, несодержащим карбонаты (Patiño Douce, Beard, 1995), а также образование вблизи солидуса недосыщенных SiO_2 расплавов согласуются с результатами экспериментов по плавлению в системе KMASH-CO_2 при давлениях 6–10 кбар (Peterson, Newton, 1989, 1990). Эти эксперименты установили, что температуры плавления снижаются с добавлением CO_2 . Дж. Петерсон и Р.С. Ньютон (Peterson, Newton, 1990) объясняют этот эффект большей растворимостью CO_2 в виде комплексов MgCO_3 в богатых MgO “мафических” (бедных SiO_2) расплавах, образующихся в KMASH-CO_2 системе при $X_{\text{CO}_2} \sim 0.4$. Однако Дж. Клеменс с соавторами (Clemens et al., 1997) не подтвердили этот результат, показав, что в указанной системе образуются “гранитные” расплавы, а температура плавления увеличивается с ростом соотношения $\text{H}_2\text{O/CO}_2$ во флюиде.

Карбонатсодержащие метаморфические породы как источники сосуществующих водно-углекислых флюидов и гранитоидных магм

Если активность воды в гранитоидах можно оценить на основе равновесий слюд и амфиболов, то активность CO_2 в гранитоидах оценить невозможно из-за отсутствия первичных CO_2 -содержащих минеральных фаз в этих породах. Единственным свидетельством участия CO_2 в эволюции гранитоидных магм остаются находки включений этого газа в минералах гранитных пород (Konnerup-Madsen, 1977, 1979; Frost et al., 2000; Santosh et al., 1991, 2005; Frezzotti et al., 1994; Safonov et al., 2014, 2018a, 2018b, 2020; Сафонов и др., 2018), а также изредка графита (Duke, Rumble, 1986; Safonov et al., 2018b).

Включения карбонатных фаз в минералах гранитоидов уникальны (Frost et al., 2000; Safonov et al., 2020). Мы описали такие включения в гранатах из лейкократовых гранитоидов Южной Краевой Зоны (ЮКЗ) неогаргейского комплекса Лимпопо, ЮАР (Safonov et al., 2020). Следуя выводам некоторых исследований (Herms, Schenk, 1992; Tsunogae et al., 2002; Tacchetto et al., 2018; Carvalho et al., 2020), эти включения были интерпретированы как продукты взаимодействия высокоплотного флюида CO_2 с гранатом-хозяином. Однако, основываясь на расчетах реакции богатого алмадинном граната с CO_2 , был сделан вывод об избыточных содержаниях MgCO_3 и CaCO_3 во включениях

(Safonov et al., 2020). Водно-углекислый флюид с растворенными $MgCO_3$ и $CaCO_3$, по нашему мнению, мог возникнуть во внешнем источнике, изначально содержащем карбонаты, растворимость которых во флюиде довольно высока в условиях средней–нижней коры (например, Tiraboschi et al., 2018). В качестве такого источника были предложены карбонатсодержащие породы зеленокаменных поясов кратона Каапвааль, на которые были надвинуты гранулиты ЮКЗ. Близость изотопного состава углерода флюидных включений и графита в лейкократовых гранитоидах ЮКЗ (Safonov et al., 2018b) с изотопным составом углерода карбонатов из пород зеленокаменных поясов (Митяев и др., 2020) является еще одним аргументом в поддержку этой модели. Проведенные эксперименты наглядно показали, что при плавлении карбонатсодержащего субстрата образуются силикатные расплавы, равновесные с флюидами, насыщенными карбонатными компонентами. Эти компоненты высаживаются из флюида в виде дочерних фаз при остывании (рис. 2д).

В отличие от самих гранитоидов, включения карбонатных фаз в минералах мигматитов и в кварц-полевошпатовых породах гранулитовой фации метаморфизма широко известны (Lamb, 2005 и ссылки в этой работе; Herms, Schenk, 1992, 1998; Srikanthappa et al., 1992; Bolder-Schrijver et al., 2000; Tsunogae et al., 2002; Lamadrid et al., 2014; Ferrero et al., 2016; Tacchetto et al., 2018; Carvalho et al., 2020). Их интерпретация очень разнообразна. В некоторых исследованиях карбонаты рассматриваются в качестве составляющих компонентов минеральных ассоциаций пиковых условий метаморфизма, хотя термодинамические расчеты не всегда подтверждают этот вывод (Lamb, 2005). Поскольку карбонатные фазы присутствуют в виде включений в силикатных минералах и отсутствуют в матрице пород, то одной из интерпретаций может быть то, что эти карбонаты являлись реликтовыми фазами, которые исчезали в процессе прогрессивного метаморфизма и частичного плавления, образуя углекислый флюид или даже несмешиваемые карбонатные расплавы. Последний вариант рассматривался С. Ферреро с соавторами (Ferrero et al., 2016), которые выявили ассоциацию “Са-карбонатитовых” и “наногранитных” расплавных включений в гранатах из мигматитов района Оберпфальц, Богемский массив. Эту ассоциацию авторы интерпретировали как “синхронное плавление двух протолитов, тесно ассоциирующихся в пространстве” (“...the syn-chronous melting of two different protoliths closely associated in space”, Ferrero et al., 2016, p. 128), в качестве которых они рассматривают метапелиты с линзами мраморов. В продуктах экспериментов в образце породы MAS-18 несмешиваемые расплавы не были обнаружены, вероятно, из-за узкого интервала сосуществования карбонатов и силикатного расплава вблизи

солидуса. Однако такие примеры известны из экспериментов по плавлению карбонатсодержащих метапелитов при давлениях более 20 кбар (Thomson, Schmidt, 2008; Scora et al., 2015).

Возможность сосуществования гранитоидных расплавов с карбонатитовыми расплавами обсуждалась Б.Р. Фростом с соавторами (Frost et al., 2000) для неогаргейских гранитоидов батолита Луис-Лэйк, Вайоминг, США. Такой вывод авторы сделали на основе находок включений Са-карбонатов, ассоциирующих с включениями CO_2 , в кварце и полевых шпатах из этих гранитоидов. Гранитоиды батолита Луис-Лэйк являются метаглиноземистыми, а доминирующими Fe-Mg минералами в них являются орто- и клинопироксены. $P-T$ условия их образования оцениваются как 5–7 кбар и $800 \pm 50^\circ C$ (Frost et al., 2000). Эти характеристики типичны для условий и продуктов плавления карбонат-биотитового гнейса, обр. MAS-18. Как было показано выше, на основе сравнения результатов экспериментов по плавлению ассоциации $Pl + Bt + Qz$ без участия карбонатов (Vielzeuf, Montel, 1994; Montel, Vielzeuf, 1997; Patiño Douce, Beard, 1995, 1996; Patiño Douce, 1996; Gardien et al., 1995) с результатами экспериментов в образце породы MAS-18 минеральные ассоциации, сосуществующие с гранитоидными расплавами, будут трансформироваться из *Орх*-содержащих в *Срх*-пироксеновые с увеличением содержания карбонатной составляющей в источнике. При этом снижение температуры способствует формированию расплавов, равновесных только с клинопироксеном (рис. 11а). Увеличение доли карбонатной составляющей в субстрате будет способствовать не только трансформации *Орх*-содержащих ассоциаций в *Срх*-содержащие, но и снижению содержания SiO_2 и увеличению содержаний CaO , FeO , MgO (увеличению “мафичности”) в расплавах, равновесных с ними (рис. 13). Авторы исследования (Frost et al., 2000) делают вывод о двух источниках корового материала для гранитоидов батолита Луис-Лэйк – высокоглиноземистого и низкоглиноземистого, причем эволюция гранитоидных магм, по мнению авторов, проходила в условиях насыщения CO_2 флюидом. Таким образом, генезис гранитоидов батолита Луис-Лэйк может быть интерпретирован как плавление субстратов по-разному обогащенных Са-карбонатной составляющей (рис. 13).

Еще одним примером тесных взаимоотношений *Орх* и *Срх*-содержащих гранитоидов могут служить пироксенсодержащие тоналит-трондьемит-гранодиоритовые (ТТГ) гранитоиды ЮКЗ неогаргейского гранулитового комплекса Лимпопо, ЮАР (van Reenen et al., 2011, 2019). Ранее (например, Bohlender et al., 1992) эти породы рассматривались как ТТГ-гнейсы гранулитовой фации. Однако Х.М. Раджеш с соавторами (Rajesh et al., 2019) определили, что пироксены в этих породах были

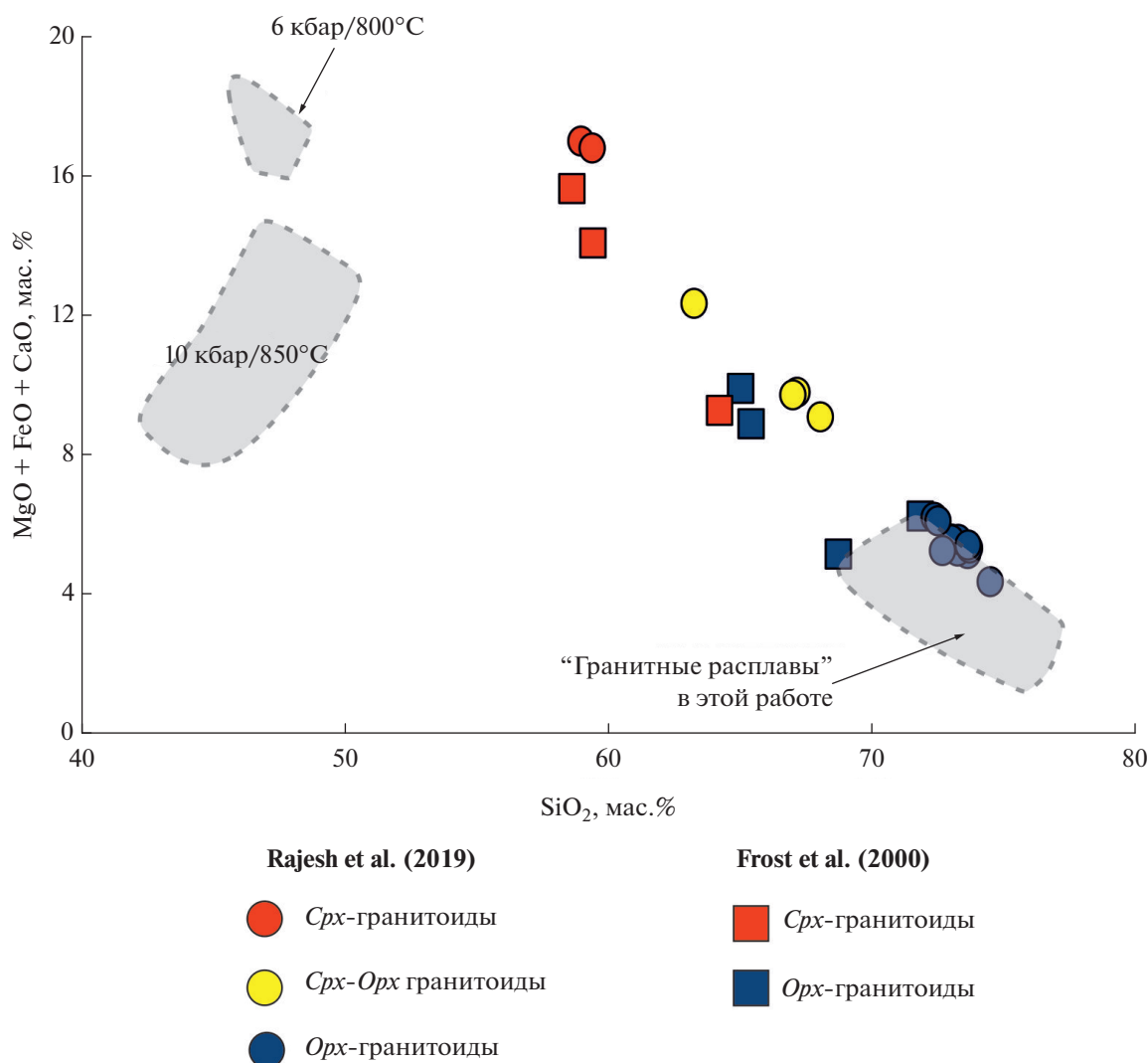


Рис. 13. Сравнение валовых составов пироксенсодержащих гранитоидов батолита Луис-Лэйк, Вайоминг, США (Frost et al., 2000) и Южной Краевой Зоны комплекса Лимпопо, ЮАР (Rajesh et al., 2019) с составами расплавов, полученных в экспериментах по плавлению карбонат-биотитового гнейса (серые поля).

равновесны с расплавами, а сами породы представляют собой продукты кристаллизации магм, сформировавшихся в ходе плавления метабазитового субстрата при 800–900°C в обстановке океанического плато. Следуя геохимическим характеристикам пород, авторы (Rajesh et al., 2019) предположили, что подобно низкобарическим и высокобарическим ТТГ-магмам (например, Moyen, Stevens, 2006; Moyen, Martin, 2012), *Crx*-содержащие гранитоидные магмы выплавлялись на меньших глубинах, чем *Orx*-содержащие магмы, а магмы с двумя пироксенами являлись продуктом их смешения. Однако результаты экспериментальных исследований по плавлению метабазальтов демонстрируют, что метабазальтовые субстраты производят заметный объем расплава при более высоких температурах, а ведущей фазой релита в таких субстратах является не ортопироксен, а клинопироксен, роль которого возрастает с давлением (напри-

мер, Rapp, Watson, 1995). Альтернативной моделью взаимоотношений пироксенсодержащих гранитоидов в ЮКЗ комплекса Лимпопо в свете проведенных экспериментов может быть плавление более фельзитических (например, метаграувакковых) субстратов, по-разному обогащенных Mg–Fe–Ca карбонатами. Следуя этой модели, увеличение доли карбонатной составляющей в субстрате способствует трансформации не только *Orx*-содержащих ассоциаций в *Crx*-содержащие, но и увеличению их “мафичности” (рис. 13). Такие взаимоотношения действительно характеризуют переходы от *Orx*-содержащих гранитоидов (72–74 мас. % SiO₂) через двупироксеновые (63–68 мас. % SiO₂) в *Crx*-содержащие (~59 мас. % SiO₂) (Rajesh et al., 2019; рис. 13). Эксперименты показали возможность образования таких обедненных SiO₂ расплавов при плавлении биотитового гнейса, содержащего карбонаты.

Безусловно, описанные выше примеры двупироксеновых гранитоидных ассоциаций могут иметь и иные интерпретации. Однако модели, учитывающие участие карбонатсодержащих субстратов, могут служить связующим звеном, которое способно объяснить не только вариации химического и минерального состава специфических типов гранитоидов, но и флюидный режим их образования и эволюции. Этот вывод побуждает к новым экспериментальным исследованиям плавления карбонатсодержащих ассоциаций различного состава при *P-T*-условиях континентальной коры.

Благодарности. Авторы благодарят А.Л. Перчука (Геологический факультет МГУ) за замечания к первому варианту статьи и предложения по ее улучшению.

Источники финансирования. Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ № 20-35-90013 для аспирантов и гранта РНФ № 18-17-00206-П в части связи гранитного магматизма с эволюцией докембрийских гранулитовых комплексов, а также в рамках темы Госзадания ИЭМ РАН (FMUF-2022-0004; 1021051302305-5-1.5.2; 1.5.4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Митяев А.С., Сафонов О.Г., Реутский В.Н. и др. Изотопные характеристики карбонатов пород зеленокаменных поясов как индикатор возможного источника флюидов в гранулитовых комплексах докембрия: пример из зеленокаменного пояса Гияни и гранулитового комплекса Лимпопо (ЮАР) // Докл. АН. 2020. Т. 492. № 1. С. 66–70.
- Перчук Л.Л., Геря Т.В., ван Ринен Д.Д. и др. Метаморфический пояс Лимпопо, Южная Африка: 2. Режим декомпрессии и остывания гранулитов и пород кратона Каапвааль // Петрология. 1996. Т. 4. № 6. С. 619–648.
- Сафонов О.Г., Ринен Д.Д., Япаскурт В.О. и др. Термальные и флюидные эффекты гранитоидных интрузий, воздействующие на гранулитовые комплексы: примеры из Южной Краевой Зоны комплекса Лимпопо (ЮАР) // Петрология. 2018. Т. 26. № 6. С. 633–658.
- Шапошников В.В., Аранович Л.Я. Экспериментальное изучение условий плавления модельного гранита в присутствии щелочно-карбонатных растворов при давлении 400 МПа // Геохимия. 2015. Т. 9. С. 855–861.
- Acosta-Vigil A., London D., Morgan G.B. Experiments on the kinetics of partial melting of a leucogranite at 200 MPa H₂O and 690–800°C: Compositional variability of melts during the onset of H₂O-saturated crustal anatexis // Contrib. Mineral. Petrol. 2006. V. 151. P. 539–551.
- Anovitz L.M., Essene E.J. Phase equilibria in the system Ca–CO₃–MgCO₃–FeCO₃ // J. Petrol. 1987. V. 28. P. 389–415.
- Aranovich L.Y., Newton R.C. H₂O 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., Safonov O.G. Halogens in high-grade metamorphism // The role of halogens in Terrestrial and Extraterrestrial Geochemical Processes. Cham: Springer, 2018. Ch. 11. P. 713–757.
- Bartoli O., Cesare B. Nanorocks: A 10-year-old story // Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali. 2020. V. 31. P. 249–257.
- Boettcher A.L., Robertson J.K., Wyllie P.J. Studies in synthetic carbonatite systems: Solidus relationships for CaO–MgO–CO₂–H₂O to 40 kbar and CaO–MgO–SiO₂–CO₂–H₂O to 10 kbar // J. Geophys. Res. Solid Earth. 1980. V. 85. B12. P. 6937–6943.
- Bohlen S.R., Liotta J.J. A barometer for garnet amphibolites and garnet granulites // J. Petrol. 1986. V. 27. P. 1025–1034.
- Bohlen S.R., Wall V.J., Boettcher A.L. Geobarometry in granulites // Kinetics and Equilibrium in Mineral Reactions. N.Y.: Springer, 1983. P. 141–171.
- Bohlender F., van Reenen D.D., Barton Jr. J.M. Evidence for metamorphic and igneous charnockites in the Southern Marginal Zone of the Limpopo Belt // Precam. Res. 1992. V. 55. P. 429–449.
- Bolder-Schrijver L.J.A., Kriegsman L.M., Touret J.L.R. Primary carbonate/CO₂ inclusions in sapphirine-bearing granulites from Central Sri-Lanka // J. Metamorph. Geol. 2000. V. 18. P. 259–269.
- Brown M. Crustal melting and melt extraction, ascent and emplacement in orogens: Mechanisms and consequences // J. Geol. Soc. 2007. V. 164. P. 709–730.
- Brown M. Granite: From genesis to emplacement // GSA Bull. 2013. V. 125. P. 1079–1113.
- Carvalho B.B., Bartoli O., Cesare B. et al. Primary CO₂-bearing fluid inclusions in granulitic garnet usually do not survive // Earth Planet. Sci. Lett. 2020. V. 536. 116170.
- Cesare B., Acosta-Vigil A., Bartoli O. et al. What can we learn from melt inclusions in migmatites and granulites? // Lithos. 2015. V. 239. P. 186–216.
- Chappell B.W., White A.J.R. Two contrasting granite types: 25 years later // Austral. J. Earth Sci. 2001. V. 48. P. 489–499.
- Chappell B.W., Bryant C.J., Wyborn D. Peraluminous I-type granites // Lithos. 2012. V. 153. P. 142–153.
- Clemens J.D. The granulite-granite connexion // Granulites and Crustal Differentiation. Eds. D. Vielzeuf, P. Vidal. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1990. P. 25–36.
- Clemens J.D. Partial melting and granulite genesis: A partisan overview // Precam. Res. 1992. V. 55. P. 297–301.
- Clemens J.D. Experimental evidence against CO₂-promoted deep crustal melting // Nature. 1993. V. 363. P. 336–338.
- Clemens J.D., Droop G.T., Stevens G. High-grade metamorphism, dehydration and crustal melting: A reinvestigation based on new experiments in the silica-saturated portion of the system KAlO₂–MgO–SiO₂–H₂O–CO₂ at *P* ≤ 1.5 GPa // Contrib. Mineral. Petrol. 1997. V. 129. P. 308–325.
- Connolly J.A.D. Computation of phase equilibria by linear programming: A tool for geodynamic modeling and its application to subduction zone decarbonation // Earth Planet. Sci. Lett. 2005. V. 236. P. 524–541.
- Duke E.F., Rumble D. Textural and isotopic variations in graphite from plutonic rocks, south-central New Hampshire // Contrib. Mineral. Petrol. 1986. V. 93. P. 409–419.
- Duncan M.S., Dasgupta R. CO₂ solubility and speciation in rhyolitic sediment partial melts at 1.5–3.0 GPa – implications for carbon flux in subduction zones // Geochim. Cosmochim. Acta. 2014. V. 124. P. 328–347.
- Ebadi A., Johannes W. Beginning of melting and composition of first melts in the system *Qz–Ab–Or–H₂O–CO₂* // Contrib. Mineral. Petrol. 1991. V. 106. P. 286–295.

- Elkins L.T., Grove T.L. Ternary feldspar experiments and thermodynamic models // *Amer. Mineral.* 1990. V. 75. P. 544–559.
- Farquhar J., Chacko T. Isotopic evidence for involvement of CO₂-bearing magmas in granulite formation // *Nature.* 1991. V. 354. P. 60–63.
- Ferrero S., Wunder B., Ziemann M.A. et al. Carbonatitic and granitic melts produced under conditions of primary immiscibility during anatexis in the lower crust // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2016. V. 454. P. 121–131.
- Frezzotti M.-L., Di Vincenzo G., Ghezzi C. et al. Evidence of magmatic CO₂-rich fluids in peraluminous graphite-bearing leucogranites from Deep Freeze Range (northern Victoria Land, Antarctica) // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1994. V. 117. P. 111–123.
- Frost B.R., Frost C.D. CO₂, melts and granulite metamorphism // *Nature.* 1987. V. 327. P. 503–506.
- Frost B.R., Frost C.D., Touret J.L. Magmas as a source of heat and fluids in granulite metamorphism // *Fluid Movements – Element transport and the composition of the Deep Crust.* Netherlands: Springer, 1989. P. 1–18.
- Frost B.R., Frost C.D., Hulsebosch T.P. et al. Origin of the charnockites of the Louis lake Batholith, Wind River Range, Wyoming // *J. Petrol.* 2000. V. 41. P. 1759–1776.
- Frost B.R., Barnes C.G., Collins W.J. et al. A geochemical classification for granitic rocks // *J. Petrol.* 2001. V. 42. P. 2033–2048.
- Gao P., Zheng Y.F., Zhao Z.F. Experimental melts from crustal rocks: A lithochemical constraint on granite petrogenesis // *Lithos.* 2016. V. 266. P. 133–157.
- Gardien V., Thompson A. B., Grujic D. et al. Experimental melting of biotite + plagioclase + quartz ± muscovite assemblages and implications for crustal melting // *J. Geophys. Res. Solid Earth.* 1995. V. 100. B8. P. 15581–15591.
- Gardien V., Thompson A. B., Ulmer P. Melting of biotite + plagioclase + quartz gneisses: The role of H₂O in the stability of amphibole // *J. Petrol.* 2000. V. 41. P. 651–666.
- Glassley W.E. Deep crustal carbonates as CO₂ fluid sources: Evidence from metasomatic reaction zones // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1983. V. 84. P. 15–24.
- Grant J.A. 1986. Quartz-phlogopite-liquid equilibria and origins of charnockites // *Amer. Mineral.* 1986. V. 71. P. 1071–1075.
- Grassi D., Schmidt M.W. The melting of carbonated pelites from 70 to 700 km depth // *J. Petrol.* 2011. V. 52. P. 765–789.
- Groppo C., Rapa G., Frezzotti M.L. et al. The fate of calcareous pelites in collisional orogens // *J. Metamorph. Geol.* 2021. V. 39. P. 181–207.
- Hamilton D.L., MacKenzie W.S. Phase equilibrium studies in the system NaAlSiO₄ (nepheline)–KAlSiO₄ (kalsilite)–SiO₂–H₂O // *Mineral. Mag.* 1965. V. 34. P. 214–231.
- Hammouda T., Keshav S. Melting in the mantle in the presence of carbon: Review of experiments and discussion on the origin of carbonatites // *Chem. Geol.* 2015. V. 418. P. 171–188.
- Harley S.L., Santosh M. Wollastonite at Nuliyam, Kerala, southern India: A reassessment of CO₂-infiltration and charnockite formation at a classic locality // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1995. V. 120. P. 83–94.
- Henry D.J., Guidotti C.V., Thomson J.A. The Ti-saturation surface for low-to-medium pressure metapelitic biotites: Implications for geothermometry and Ti-substitution mechanisms // *Amer. Mineral.* 2005. V. 90. P. 316–328.
- Herms P., Schenk V. Fluid inclusions in granulite-facies metapelites of the Hercynian ancient lower crust of the Serre, Calabria, Southern Italy // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1992. V. 112. P. 393–404.
- Herms P., Schenk V. Fluid inclusions in high-pressure granulites of the Pan-African belt in Tanzania (Uluguru Mts): A record of prograde to retrograde fluid evolution // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1998. V. 130. P. 199–212.
- Holland T.J. The reaction albite = jadeite + quartz determined experimentally in the range 600–1200°C // *Amer. Mineral.* 1980. V. 65. P. 129–134.
- Holland T., Powell R. Thermodynamics of order-disorder in minerals; I. Symmetric formalism applied to minerals of fixed composition // *Amer. Mineral.* 1996. V. 81. P. 1413–1424.
- Holloway J.R. Fluids in evolution of granitic magmas: Consequence of finite CO₂ solubility // *GSA Bull.* 1976. V. 87. P. 1513–1518.
- Huizenga J.M., Touret J.L. Granulites, CO₂ and graphite // *Gondwana Res.* 2012. V. 22. P. 799–809.
- Kerrick D.M., Caldeira K. Metamorphic CO₂ degassing from orogenic belts // *Chem. Geol.* 1998. V. 145. P. 213–232.
- Johnson T.E., White R.W., Powell R. Partial melting of metagreywacke: A calculated mineral equilibria study // *J. Metamorph. Geol.* 2008. V. 26. P. 837–853.
- Konnerup-Madsen J. Composition and microthermometry of fluid inclusions in the Kleivan granite, south Norway // *Amer. J. Sci.* 1977. V. 277. P. 673–696.
- Konnerup-Madsen J. Fluid inclusions in quartz from deep-seated granitic intrusions, south Norway // *Lithos.* 1979. V. 12. P. 13–23.
- Lamadrid H.M., Lamb W.M., Santosh M. et al. Raman spectroscopic characterization of H₂O in CO₂-rich fluid inclusions in granulite facies metamorphic rocks // *Gondwana Res.* 2014. V. 26. P. 301–310.
- Lamb W. Carbonates in feldspathic gneisses from the granulite facies: Implications for the formation of CO₂-rich fluid inclusions // *Metamorphic and Crustal Evolution: Papers in Honour of Prof. R.S. Sharma.* Ed. H. Thomas. New Delhi: Atlantic, 2005. P. 163–181.
- Le Breton N., Thompson A.B. Fluid-absent (dehydration) melting of biotite in metapelites in the early stages of crustal anatexis // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1988. V. 99. P. 226–237.
- Le Fort P., Cuney M., Deniel C. et al. Crustal generation of the Himalayan leucogranites // *Tectonophysics.* 1987. V. 134. P. 39–57.
- Lowenstern J.B. Carbon dioxide in magmas and implications for hydrothermal systems // *Mineralium Deposita.* 2001. V. 36. P. 490–502.
- Mann U., Schmidt M.W. Melting of pelitic sediments at subarc depths: 1. Flux vs. fluid-absent melting and a parameterization of melt productivity // *Chem. Geol.* 2015. V. 404. P. 150–167.
- McCourt S., van Reenen D.D. Structural geology and tectonic setting of the Sutherland greenstone belt, Kaapvaal Craton, South Africa // *Precam. Res.* 1992. V. 55. P. 93–110.
- Montel J.M., Vielzeuf D. Partial melting of metagreywackes, Part II. Compositions of minerals and melts // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1997. V. 128. P. 176–196.
- Moyen J., Martin H. Forty years of TTG research // *Lithos.* 2012. V. 148. P. 312–336.
- Moyen J., Stevens G. Experimental constraints on TTG petrogenesis: Implications for Archean geodynamics // *Geophysical Monograph Series.* Publisher: American Geophysical Union, 2006. V. 164. 149 p.

- Nair R., Chacko T. Fluid-absent melting of high-grade semi-pelites: *P-T* constraints on orthopyroxene formation and implications for granulite genesis // *J. Petrol.* 2002. V. 43. P. 2121–2142.
- Newton R.C., Smith J.V., Windley B.F. Carbonic metamorphism, granulites and crustal growth // *Nature.* 1980. V. 288. P. 45–50.
- Ni H., Keppler H. Carbon in silicate melts // *Rev. Mineral. Geochem.* 2013. V. 75. P. 251–287.
- Papale P., Moretti R., Barbato D. The compositional dependence of the saturation surface of $H_2O + CO_2$ fluids in silicate melts // *Chem. Geol.* 2006. V. 229. P. 78–95.
- Patiño Douce A.E. Effects of pressure and H_2O content on the compositions of primary crustal melts // *Trans. Royal Soc. Edinburgh: Earth Sci.* 1996. V. 87. P. 11–21.
- Patiño Douce A.E., Beard J.S. Dehydration-melting of biotite gneiss and quartz amphibolite from 3 to 15 kbar // *J. Petrol.* 1995. V. 36. P. 707–738.
- Patiño Douce A.E., Beard J.S. Effects of *P*, *fO*₂ and Mg/Fe ratio on dehydration melting of model metagreywackes // *J. Petrol.* 1996. V. 37. P. 999–1024.
- Patiño Douce A.E., Johnston A.D. Phase equilibria and melt productivity in the pelitic system: Implications for the origin of peraluminous granulites and aluminous granulites // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1991. V. 107. P. 202–218.
- Perchuk L.L., Gerya T.V. Formation and evolution of Precambrian granulite terranes: A gravitational redistribution model // *Eds. D.D. van Reenen, J.D. Kramers, S. McCourt, L.L. Perchuk. Origin and Evolution of Precambrian High-Grade Gneiss Terranes, with Special Emphasis on the Limpopo Complex of Southern Africa. Geol. Soc. Amer. Memoir.* 2011. V. 207. P. 1–22.
- Perchuk L.L., Gerya T.V., van Reenen D.D. et al. *P-T* paths and tectonic evolution of shear zones separating high-grade terrains from cratons: Examples from Kola Peninsula (Russia) and Limpopo Region (South Africa) // *Mineral. Petrol.* 2000. V. 69. P. 109–142.
- Peterson J.W., Newton R.C. CO_2 -enhanced melting of biotite-bearing rocks at deep-crustal pressure–temperature conditions // *Nature.* 1989. V. 340. P. 378–380.
- Peterson J.W., Newton R.C. Experimental biotite-quartz melting in the KFMASH– CO_2 system and the role of CO_2 in the petrogenesis of granites and related rocks // *Amer. Mineral.* 1990. V. 75. P. 1029–1042.
- Pettijohn F. J. Sedimentary rocks. New York: Harper & Row, 1975. V. 3. 628 p.
- Rajesh H.M., Belyanin G.A., Safonov O.G. et al. Pyroxene-bearing low- and high-HREE TTGs from the northeastern margin of the Kaapvaal Craton, southern Africa: Implications for Archean geodynamics // *Lithos.* 2019. V. 348. 105181.
- Rapp R.P., Watson E.B. Dehydration melting of metabasalt at 8–32 kbar: Implications for continental growth and crust-mantle recycling // *J. Petrol.* 1995. V. 36. P. 891–931.
- Safonov O.G., Tatarinova D.S., van Reenen D.D. et al. Fluid-assisted interaction of peraluminous metapelites with trondhjemitic magma within the Petronella shear-zone, Limpopo Complex, South Africa // *Precambrian Res.* 2014. V. 253. P. 114–145.
- Safonov O.G., Yapaskurt V.O., Elburg M. et al. *P-T* conditions, mechanism and timing of the localized melting of metapelites from the Petronella shear-zone and relationships with granite intrusions in the Southern Marginal Zone of the Limpopo Belt, South Africa // *J. Petrol.* 2018a. V. 59. P. 695–734.
- Safonov O.G., Reutsky V.N., Varlamov D.A. et al. Composition and source of fluids in high-temperature graphite-bearing granulites associated with granulites: Examples from the Southern Marginal Zone, Limpopo Complex, South Africa // *Gondwana Res.* 2018b. V. 60. P. 129–152.
- Safonov O.G., Mityaev A.S., Yapaskurt V.O. et al. Carbonate-silicate inclusions in garnet as evidence for a carbonate-bearing source for fluids in leucocratic granulites associated with granulites of the Southern Marginal Zone, Limpopo Complex, South Africa // *Gondwana Res.* 2020. V. 77. P. 147–167.
- Santosh M., Omori S. CO_2 flushing: A plate tectonic perspective // *Gondwana Res.* 2008. V. 13. P. 86–102.
- Santosh M., Jayananda M., Mahabaleswar B. Fluid Evolution in the Closepet Granite – a Magmatic Source for CO_2 in Charnockite Formation at Kabbaldurga // *J. Geol. Soc. India.* 1991. V. 38. P. 55–65.
- Santosh M., Tanaka K., Yoshimura Y. Carbonic fluid inclusions in ultrahigh-temperature granulites from southern India // *C.R. Geosci.* 2005. V. 337. P. 327–335.
- Satish-Kumar M., Santosh M. A petrological and fluid inclusion study of calc-silicate–charnockite associations from southern Kerala, India: Implications for CO_2 influx // *Geol. Mag.* 1998. V. 135. P. 27–45.
- Sawyer E.W. The influence of source rock type, chemical weathering and sorting on the geochemistry of clastic sediments from the Quetico metasedimentary belt, Superior Province, Canada // *Chem. Geol.* 1986. V. 55. P. 77–95.
- Sawyer E.W., Cesare B., Brown M. When the continental crust melts // *Elements.* 2011. V. 7. P. 229–234.
- Skjerlie K.P., Johnston A.D. Fluid-absent melting behavior of an F-rich tonalitic gneiss at mid-crustal pressures: Implications for the generation of anorogenic granites // *J. Petrol.* 1993. V. 34. P. 785–815.
- Skora S., Blundy J.D., Brooker R.A. et al. Hydrous phase relations and trace element partitioning behaviour in calcareous sediments at subduction-zone conditions // *J. Petrol.* 2015. V. 56. P. 953–980.
- Srikantappa C., Raith M., Touret J.L.R. Synmetamorphic high-density carbonic fluids in the lower crust: Evidence from the Nilgiri granulites, southern India // *J. Petrol.* 1992. V. 33. P. 733–760.
- Stevens G., Clemens J.D. Fluid-absent melting and the roles of fluids in the lithosphere: A slanted summary? // *Chem. Geol.* 1993. V. 108. P. 1–17.
- Stevens G., Clemens J.D., Droop G.T. Melt production during granulite-facies anatexis: Experimental data from “primitive” metasedimentary protoliths // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1997. V. 128. P. 352–370.
- Tacchetto T., Bartoli O., Cesare B. et al. Multiphase inclusions in peritectic garnet from granulites of the Athabasca granulite terrane (Canada): Evidence of carbon recycling during Neoproterozoic crustal melting // *Chem. Geol.* 2019. V. 508. P. 197–209.
- Thompson A.B. Dehydration melting of pelitic rocks and the generation of H_2O undersaturated granitic liquids // *Amer. J. Sci.* 1982. V. 282. P. 1567–1595.
- Thomsen T.B., Schmidt M.W. Melting of carbonated pelites at 2.5–5.0 GPa, silicate–carbonate liquid immiscibility, and potassium–carbon metasomatism of the mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2008. V. 267. P. 17–31.
- Tiraboschi C., Tumiati S., Sverjensky D. et al. Experimental determination of magnesia and silica solubilities in graphite-saturated and redox-buffered high-pressure COH fluids in

- equilibrium with forsterite + enstatite and magnesite + enstatite // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2018. V. 173. P. 1–17.
- Touret J.L.R., Huizenga J.-M. Fluids in granulites // *Geol. Soc. Amer. Memoirs*. 2011. V. 207. P. 25–37.
- Tsuno K., Dasgupta R. Melting phase relation of nominally anhydrous, carbonated pelitic-eclogite at 2.5–3.0 GPa and deep cycling of sedimentary carbon // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2011. V. 161. P. 743–763.
- Tsuno K., Dasgupta R. The effect of carbonates on near-solidus melting of pelite at 3 GPa: Relative efficiency of H₂O and CO₂ subduction // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2012. V. 319. P. 185–196.
- 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 CO₂ infiltration during ultra-high-temperature ($T > 1100^\circ\text{C}$) metamorphism // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2002. V. 143. P. 279–299.
- van Reenen D.D., Smit C.A., Perchuk L.L. et al. Thrust exhumation of the Neoproterozoic ultrahigh-temperature Southern Marginal Zone, Limpopo Complex: Convergence of decompression-cooling paths in the hanging wall and prograde P - T paths in the footwall // *Geol. Soc. Amer. Memoirs*. 2011. V. 207. P. 189–212.
- van Reenen D.D., Smit C.A., Perchuk A.L. et al. The Neoproterozoic Limpopo Orogeny: Exhumation and regional-scale gravitational crustal overturn driven by a granulite diapir // *The Archean Geology of the Kaapvaal Craton, Southern Africa*, Cham: Springer, 2019. P. 185–224.
- Vielzeuf D., Holloway J.R. Experimental determination of the fluid-absent melting relations in the pelitic system // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1988. V. 98. P. 257–276.
- Vielzeuf D., Montel J.M. Partial melting of metagreywackes. Part I. Fluid-absent experiments and phase relationships // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1994. V. 117. P. 375–393.
- Weinberg R.F., Hasalová P. Water-fluxed melting of the continental crust: A review // *Lithos*. 2015. V. 212. P. 158–188.
- Wendlandt R.F. Influence of CO₂ on melting of model granulite facies assemblages – A model for the genesis of charnockites // *Amer. Mineral.* 1981. V. 66. P. 1164–1174.
- White R.W., Powell R., Holland T.J.B. et al. The effect of TiO₂ and Fe₂O₃ on metapelitic assemblages at greenschist and amphibolite facies conditions: Mineral equilibria calculations in the system K₂O–FeO–MgO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O–TiO₂–Fe₂O₃ // *J. Metamorph. Geol.* 2000. V. 18. P. 497–511.
- White R.W., Powell R., Holland T.J.B. et al. New mineral activity–composition relations for thermodynamic calculations in metapelitic systems // *J. Metamorph. Geol.* 2014. V. 32. P. 261–286.
- White R.W., Palin R.M., Green E.C. High-grade metamorphism and partial melting in Archean composite grey gneiss complexes // *J. Metamorph. Geol.* 2017. V. 35. P. 181–195.
- Whitney D.L., Evans B.W. Abbreviations for names of rock-forming minerals // *Amer. Mineral.* 2010. V. 95. P. 185–187.
- Zen E.-an. Aluminum enrichment in silicate melts by fractional crystallization: Some mineralogical and petrographic constraints // *J. Petrol.* 1986. V. 27. P. 1095–1117.

Partial Melting of a Carbonate-Biotite Gneiss at the Conditions of the Continental Crust: Experimental and Thermodynamic Modeling

A. S. Mityaev^{1, 2}, O. G. Safonov^{1, 2, 3}, D. A. Varlamov², and D. D. van Reenen³

¹ Lomonosov Moscow State University, Geological Faculty, Moscow, Russia

² Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Science, Chernogolovka, Moscow district, Russia

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

One of the mechanisms explaining the relationship of CO₂-rich fluids and granitoid magmas under conditions of high-temperature metamorphism in the crust is the melting of sources that originally contained carbonate minerals. In order to study the conjugate processes of dehydration/decarbonation and melting, experiments on a carbonate-biotite gneiss from the Archean greenstone belt at pressures of 6, 10 and 15 kbar in the temperature range of 800–950°C and modeling of phase relations in this rock using the pseudo-section method were performed. Experiments and modeling revealed a subvertical positive dP/dT slope of the solidus of the rock. In comparison with the calculated solidus temperatures, the experiments showed higher melting temperatures (~800°C at 6 kbar and ~850°C at 10 and 15 kbar). In the products of experiments at pressures of 6 and 10 kbar and temperatures >850°C, assemblages of clinopyroxene, orthopyroxene and ilmenite were found, and at 15 kbar orthopyroxene and ilmenite were absent, but calcium garnet and rutile were stable. The first portions of the near-solidus melts at 6 and 10 kbar are poor SiO₂ (44–50 wt %), their formation is due to the participation of carbonate phases in melting reactions. With an increase of temperature, the melts acquire a granite composition that is close to the composition of melts formed during the melting of the carbonate-free plagioclase + biotite + quartz assemblage. An (aqueous-) carbonic fluid containing Ca–Mg–Fe carbonate components coexists with the melts. The phase assemblages and compositions of the granite melts obtained in the experiments are consistent with the results of the modeling. Comparison of the experimental results with the published data on the partial melting of the carbonate-free plagioclase + biotite + quartz assemblages allows a preliminary conclusion that Ca–Mg–Fe carbonates contribute to a decrease in the melting temperature. Experiments have demonstrated the possibility of the formation of granite magmas together with (aqueous-)carbonic fluids in a carbonate-bearing source under conditions of high-temperature metamorphism in the middle and lower crust. The presence of clinopyroxene or two-pyroxene assemblages in granitoids can be considered as a mineralogical indicator of this process.

Keywords: metamorphism, granitoid melts, aqueous-carbonic fluids, carbonate-bearing rocks, fluid-mineral reactions, experiment, thermodynamic modeling