

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА  
ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
ИНСТИТУТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ имени Д.С. КОРЖИНСКОГО  
РАН

На правах рукописи



**Митяев Александр Сергеевич**

**Флюидно-магматическое взаимодействие гранулитового  
комплекса и кратона на примере комплекса Лимпопо и  
кратона Каапвааль, ЮАР**

1.6.3 – Петрология, вулканология

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:

доктор геолого-минералогических наук, профессор РАН, **Сафонов О.Г.**

Москва – 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Введение</b> .....	3
<b>Глава 1. Роль CO<sub>2</sub> в образовании гранулитов и сопутствующих им гранитоидных магм</b> .....	11
1.1. Гранулитовые комплексы и кратоны .....	11
1.2. Роль CO <sub>2</sub> в образовании гранулитов и сопутствующих им гранитоидных магм: природные данные .....	16
1.3. Роль CO <sub>2</sub> в образовании гранулитов и сопутствующих им гранитоидных магм: экспериментальные данные .....	19
<b>Глава 2. Фактический материал и методы исследования</b> .....	24
<b>Глава 3. Геологическое положение гранулитового комплекса Лимпопо и кратона Каапвааль</b> .....	30
3.1. Геологическое положение гранулитового комплекса Лимпопо .....	30
3.2. Геологическое положение и метаморфическая эволюция зеленокаменных поясов кратона Каапвааль .....	36
3.3. Частичное плавление бесплагноклазового гранат-двуслюдяного метапелита как возможного источника гранитоидных магм в ЮКЗ комплекса Лимпопо .....	49
<b>Глава 4. Роль углекислых флюидов в формировании гранитоидов ЮКЗ комплекса Лимпопо</b> .....	57
4.1. Гранитоидный магматизм ЮКЗ и роль углекислых флюидов в его эволюции .....	57
4.2. Лейкократовые гранатсодержащие гранитоиды массива Клиппут .....	63
4.3. Карбонатсодержащие полифазные включения в гранатах из лейкократовых гранитоидов массива Клиппут .....	76
4.4. Силикатные полифазные включения в гранате из лейкократовых гранитоидов массива Клиппут .....	83
4.5. Природа карбонатсодержащих включений .....	86
<b>Глава 5. Изотопные характеристики карбонатов пород зеленокаменного пояса Гияни как индикатор возможного источника флюидов в гранулитовом комплексе Лимпопо</b> .....	91
<b>Глава 6. Экспериментальное и термодинамическое моделирование процессов дегидратации/декарбонатизации и частичного плавления карбонатсодержащих метаморфических пород из зеленокаменных поясов</b> .....	96

6.1. Экспериментальное и термодинамическое моделирование процессов дегидратации/декарбонатизации карбонат-хлорит-амфиболового сланца .....	96
6.2. Экспериментальное и термодинамическое моделирование частичного плавления карбонат-биотитового гнейса .....	104
<b>Глава 7. Карбонатсодержащие метаморфические породы как источники сосуществующих водно-углекислых флюидов и гранитоидных магм .....</b>	<b>133</b>
<b>Заключение .....</b>	<b>139</b>
<b>Литература .....</b>	<b>140</b>
<b>Приложение.....</b>	<b>156</b>

## Введение

**Актуальность исследований.** Формирование и эволюция континентальной коры в докембрии, является одной из ключевых проблем современной геологии (Rudnick, Fountain 1995; Gerya, 2014). Неотъемлемой составляющей докембрийской континентальной коры являются высокотемпературные породы гранулитовых комплексов (Rudnick, Fountain, 1995). На поверхности Земли они обнажаются в пределах древних щитов и срединных массивов в складчатых поясах. Но наиболее интересными проявлениями гранулитов на поверхности являются докембрийские протяженные пояса, расположенные между консолидированными блоками континентальной коры – кратонами, залегающими на деплетированной и аномально холодной мантии. Одним из актуальных и перспективных направлений, затронутых в исследованиях в диссертационной работе, является исследование петролого-геохимических и геодинамических процессов в гранулитовых комплексах, сформированных (эксгумированных) на границах кратонов. Такие комплексы, как правило, характеризуются активным и разнообразным по составу гранитоидным магматизмом, проявляющимся многократно в течение интервалов времени различной продолжительности (см. обзоры в работах Kerr, Hawkesworth, 2003; Condie et al., 2009; Halla et al., 2017). Образование гранитных магм часто связывают с формированием гранулитов в нижней и средней коре. Гранулиты интерпретируются как обедненные летучими и литофильными элементами реститы от частичного плавления разнообразных коровых субстратов в ходе прогрессивного метаморфизма (Clemens, 1990; Vielzeuf et al., 1990; Brown, 2006; Sawyer et al., 2011; Taylor et al., 2014). Однако многочисленные полевые, геохронологические и геохимические данные демонстрируют, что значительные объемы гранитоидных магм внедряются в докембрийские гранулитовые комплексы не только на прогрессивной стадии, но и на пике и даже регрессивной стадии метаморфизма (Jung et al., 1998; Barbosa et al., 2006; Perchuk et al., 2008b; Huizenga et al., 2011; Laurent et al., 2014; Safonov et al., 2014). Для таких комплексов предложен термин “инъекционные комплексы” (Weinberg, Searle, 1998; Morfin et al., 2013, 2014). Гранитоидные магмы обычно несут огромный объем флюидов, которые, выделяясь при кристаллизации, меняют геохимические характеристики вмещающих пород и обуславливают образование новых минеральных ассоциаций в них. Соединения системы С-О-Н являются наиболее важными компонентами этих флюидов. В отличие от H<sub>2</sub>O, наличие CO<sub>2</sub> не проявляется в минеральных ассоциациях гранитоидов. Тем не менее, присутствие CO<sub>2</sub> в гранитных магмах регистрируется по первичным включениям в минералах гранитоидов, содержащих CO<sub>2</sub> и/или

дочерние карбонатные фазы (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). Сосуществование включений силикатных расплавов (“наногранитоидов”) и включений, содержащих CO<sub>2</sub> и/или карбонатные фазы и графит, в минералах мигматитов наглядно указывают на связь между гранитообразованием и наличием углекислых флюидов в областях высокотемпературного метаморфизма и анатексиса (Cesare et al., 2015; Ferrero et al., 2016; Tacchetto et al., 2019; Bartoli, Cesare, 2020; Carvalho et al., 2020 и ссылки в этих работах). Экспериментальные данные предоставляют противоречивые результаты о роли углекислых флюидов в гранитообразовании. Тем не менее, наибольшая часть результатов экспериментов демонстрируют негативное влияние CO<sub>2</sub> на частичное плавление в условиях метаморфизма в коре (Clemens, 1992, 1993; Clemens et al., 1997; Stevens, Clemens, 1993). **Поэтому возникает резонный вопрос, какова же роль углекислых флюидов в образовании гранитоидных магм и каковы условия их совместного сосуществования.** В этом отношении важным вопросом также является выявление источников углекислых флюидов в областях гранулитового метаморфизма и гранитообразования, которые могут быть не связаны с окружающими гранулитами. Исследования петрологических процессов на границах гранулитовых комплексов и кратонов предоставляют хорошую возможность для ответа на эти вопросы.

Модельным объектом для исследований в этом направлении является неоархейский гранулитовый комплекс Лимпопо (ЮАР), расположенный между кратонами Каапвааль и Зимбабве. В ходе метаморфической эволюции Южная Краевая Зона (ЮКЗ) комплекса Лимпопо испытала обширные процессы анатексиса (Du Toit et al., 1983; van Reenen et al., 2014; Taylor et al., 2014; Safonov et al., 2018a). Однако наиболее мощные проявления гранитоидного магматизма в этой зоне комплекса Лимпопо связаны с периодом эксгумации и регрессивного метаморфизма после 2720–2710 млн. лет. CO<sub>2</sub> являлся ведущим компонентом флюидов, сопровождавших магмы лейкократовых гранитоидов, внедрившихся в ЮКЗ на регрессивной стадии развития комплекса (Safonov et al., 2014, 2018b). Несмотря на хорошую изученность P-T эволюции пород этого комплекса, ряд важных вопросов, таких как роль гранитоидного магматизма в эволюции комплекса, флюидно-магматическое взаимодействие гранулитов и пород кратона остаются недооцененными в существующих моделях. Все эти вопросы чрезвычайно важны для создания общей модели, объясняющей как масштабное образования

гранулитов в основании докембрийской коры, так и последующий их вывод на поверхность в ходе коллизии кратонных блоков.

**Цель исследований.** Построение петрологической модели флюидно-магматического взаимодействия гранулитового комплекса с кратоном и роли гранитоидных магм и углекислых флюидов в этом процессе на примере Южной Краевой Зоны комплекса Лимпопо и зеленокаменных комплексов кратона Каапвааль (ЮАР).

**Основные задачи:**

1. Петрологическое исследование лейкократовых гранатсодержащих гранитоидов из Южной Краевой Зоны (ЮКЗ) гранулитового комплекса Лимпопо и карбонатсодержащих метаморфических пород из зеленокаменного пояса Гияни (кратон Каапвааль), определение их петрохимических и геохимических характеристик и условий образования.

2. Изучение карбонатсодержащих и силикатных включений в зернах граната из лейкократовых гранитоидов ЮКЗ, выявление их природы и условий захвата.

3. Определение изотопных характеристик углерода и кислорода карбонатов из карбонатсодержащих метаморфических пород зеленокаменного пояса Гияни и сопоставление их с опубликованными изотопными данными для углерода графита и флюидных включений в лейкократовых гранатсодержащих гранитоидах ЮКЗ, а также карбонатов и графита из метаморфических пород ЮКЗ.

4. Экспериментальные и термодинамические моделирование преобразований и частичного плавления карбонатсодержащих пород, как возможных источников водно-углекислых флюидов и гранитоидных расплавов, в интервале давлений 6 - 15 кбар и температур 700 - 900°C, выявление трендов эволюции состава минеральных ассоциаций, расплавов и флюидов в ходе этих процессов.

**Материалы, использованные в работе, и методы исследования**

Исследования основаны на материалах, собранных в 2018 году в ходе полевых работ совместно с сотрудниками Геологического департамента Факультета Наук Университета

Йоханнесбурга (ЮАР). В данной работе используются следующие образцы: (1) для изучения полифазных карбонатсодержащих включений - два образца (SA17-22 и SA17-23) лейкократовых гранатсодержащих гранитоидов из Южной Краевой Зоны гранулитового комплекса Лимпопо; (2) для изучения изотопных характеристик карбонатов - пять образцов (17-6, 17-5, 17-8, MAS-18, MAS-13) карбонатсодержащих метаморфических пород различного состава, отобранных из северной части зеленокаменного пояса Гияни; (3) для экспериментальных исследований процессов дегидратации/декарбонатизации и частичного плавления карбонатсодержащих пород как источников водно-углекислых флюидов использовались образцы MAS-18 (карбонат-биотитовый гнейс), 17-6 (карбонат-хлорит-амфиболовый сланец); (4) для дополнительных исследований P-T эволюции пород зеленокаменного пояса Гияни использованы образцы метапелитов этого комплекса: K5, SL22, KLR12, KLR22, SL41.

Петрографическое и минералогическое описания природных образцов проводились с помощью микроскопа NIKON ECLIPSE LV100N POL (в ИЭМ РАН), оснащенный фотокамерой и приставкой для анализа изображений. Валовый химический состав пород на главные элементы определялся методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (XRF) на вакуумном спектрометре последовательного действия (с дисперсией по длине волны) PW 2400 производства компании PANalytical в ИГЕМ РАН. Анализы образцов на редкие и рассеянные элементы проводились посредством масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS, XSeriesI) и атомно-эмиссионного метода с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES, ICAP-61) в ИПТМ РАН. Микронзондовые исследования природных образцов и продуктов экспериментов проводились с помощью электронного сканирующего микроскопа CamScan MV2300 (VEGA TS 5130MM) с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 350 (в ИЭМ РАН) и электронного микроскопа Jeol JSM6480LV, оборудованным энергодисперсионным микроанализатором Link INCA Energy 350 (МГУ). Качественная идентификация минеральных и газовых фаз в полифазных включениях в гранате осуществлялась с помощью рамановской спектроскопии с использованием спектрометра JY Horiba XPlora Jobin, оснащенного поляризационным микроскопом Olympus BX41, на кафедре петрологии и вулканологии (МГУ). Термометрическое изучение флюидных включений в кварце из лейкократовых гранитоидов проводилось с использованием термокамеры LINKAM THMSG 600 в ИЭМ РАН. Термодинамические расчеты проводились с использованием хорошо зарекомендовавшего себя программных комплексов TWQ\_2.32 (Berman, 1990), позволяющего

рассчитывать возможные реакции в системах и оценивать их взаимосогласованность и степень равновесности фаз, а также PERPLE\_X (Connolly, 2005), основанной на методе минимизации энергии Гиббса для известного валового химического состава породы или ее равновесного участка. Анализ изотопного состава углерода и кислорода карбонатов проводился в ЦКП МИИ СО РАН на базе ИГМ СО РАН (Новосибирск) на масс-спектрометре “Finnigan” MAT-253 в режиме постоянного тока гелия. Экспериментальные исследования проводились на установке «цилиндр-поршень» ЦП-40 (ИЭМ РАН) с использованием ячеек диаметром  $\frac{1}{2}$  и  $\frac{3}{4}$  дюйма, изготовленных из NaCl или талька, с вставками из керамики MgO и пирекс-стекла (для опытов выше температуры плавления соли).

### **Научная новизна**

1. Впервые обнаружены и детально исследованы полифазные карбонатсодержащие включения в гранатах непосредственно из гранитоидов докембрийского гранулитового комплекса (Южная Краевая Зона комплекса Лимпопо).

2. Впервые измерен изотопный состав углерода и кислорода карбонатных минералов из пород зеленокаменного пояса Гияни кратона Каапвааль и выявлены его аналогии с изотопным составом углерода из различных объектов в пределах гранулитового комплекса Лимпопо, что подтвердило модель активного флюидно-магматического взаимодействия гранулитового комплекса и кратона.

3. Впервые проведены систематические экспериментальные исследования метаморфических преобразований и частичного плавления карбонатсодержащих пород при P-T условиях высокотемпературного метаморфизма в средней и нижней коре.

### **Теоретическая и практическая значимость**

Результаты исследований, представленные в диссертации, имеют приоритетное теоретическое значение для разработки моделей эволюции континентальной коры в докембрии. Выводы о взаимосвязи флюидного режима в гранулитовых комплексах и процессов деволатилизации низкометаморфизованных пород зеленокаменных поясов кратонов в ходе их погружения под гранулитовые надвиги могут использоваться в прогнозе

распределения месторождений полезных ископаемых (например, гидротермального золота, источником которого часто являются породы зеленокаменных поясов) в докембрийских метаморфических комплексах. Результаты исследований, представленные в диссертации, могут использоваться в учебных курсах петрологии и геохимии магматических и метаморфических пород, минералогии, физико-химической петрологии, экспериментальной минералогии и петрологии, региональной и исторической геологии.

#### **Защищаемые положения:**

- 1. Карбонатно-силикатные полифазные включения в гранате из лейкократовых гранитоидов Южной Краевой Зоны (ЮКЗ) гранулитового комплекса Лимпопо (ЮАР) являются продуктами взаимодействия минерала-хозяина с водно-углекислым флюидом.*
- 2. Ассоциирующиеся карбонатно-силикатные и силикатные полиминеральные включения в гранате из лейкократовых гранитоидов Южной Краевой Зоны (ЮКЗ) гранулитового комплекса Лимпопо (ЮАР) свидетельствуют о том, что водно-углекислый флюид сосуществовал с гранитной магмой с при ее внедрении в гранулитовый комплекс в период 2.69-2.64 млрд. лет.*
- 3. Источником водно-углекислых флюидов в гранитной магме служили породы зеленокаменных поясов кратон Каапвааль, погруженные под ЮКЗ, на что указывает близкий изотопный состав углерода флюидных включений и графита из лейкократовых гранитоидов ЮКЗ и карбонатных минералов пород зеленокаменного пояса Гияни (кратон Каапвааль).*
- 4. При частичном плавлении карбонат-биотитового гнейса из зеленокаменного пояса Гияни при давлениях 6–15 кбар и температурах 800-950°C образуется гранитный расплав совместно с водно-углекислым флюидом, что воспроизводит механизм сосуществования гранитной магмы и водно-углекислых флюидов в ЮКЗ комплекса Лимпопо.*

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 5 статей в изданиях из списка ВАК, Web of Science и Scopus, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных Аттестационной комиссией МГУ, а также тезисах докладов российских и международных совещаний.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались на следующих научных конференциях и совещаниях: «Всероссийская школа молодых ученых экспериментальная минералогия, петрология и геохимия» (Черноголовка, 2018, 2019, 2020, 2021); «Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии» (Москва, 2020, 2022); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2018», «Ломоносов-2019»; «Ломоносовские чтения» (Москва, 2020, 2021, 2022); Goldshmidt Conference (Барселона, 2019); «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии» (Юшкинские чтения — 2022, Сыктывкар); XXIX Всероссийская молодежная конференция «Строение литосферы и геодинамика» (Иркутск, 2021); «Международная школа по наукам о Земле имени профессора Л.Л. Перчука» (ISES – 2022, Петропавловск-Камчатский); «Metamorphic Studies Group 40th Anniversary Meeting» (2021).

**Личный вклад автора** заключается в постановке целей и задач диссертационного исследования, в анализе научной литературы по теме диссертации, участии в полевых работах и отборе образцов в гранулитовом комплексе Лимпопо и зеленокаменном комплексе Гияни (ЮАР) в 2018 году, проведении экспериментальных исследований на установке цилиндр-поршень в ИЭМ РАН, получении и обработки аналитических данных для природных образцов и продуктов экспериментов, интерпретации результатов.

**Объем и структура работы.** Диссертация объемом страницы состоит из введения, глав, заключения, списка литературы из наименований, содержит рисунок, таблиц, приложений.

**Благодарности.** Диссертационная работа подготовлена на Кафедре петрологии и вулканологии Геологического факультета МГУ и в Лаборатории магматизма, метаморфизма и геодинамики литосферы Института экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН (ИЭМ РАН). Неоценимую помощь и поддержку на всех этапах работы с диссертацией оказал научный руководитель д.г.-м.н., профессор РАН, О.Г. Сафонов. Глубокую признательность автор выражает Д.А. Варламову (ИЭМ РАН) и к.г.-м.н. В.О. Япаскурту (кафедра петрологии и вулканологии Геологического факультета МГУ) за помощь в исследованиях природных образцов и продуктов экспериментов с помощью электронного микроскопа и микронзонда, к.г.-м.н. В.Д. Щербакову (кафедра петрологии и вулканологии Геологического факультета МГУ) за помощь в КР спектров включений в гранате, д.г.-м.н. В.Н. Реутскому и к.г.-м.н. О.П. Изох (ИГМ СО РАН) за помощь в проведении анализов на

изотопный состав углерода и кислорода карбонатов, к.х.н. В.К. Карандашеву (ИПТМ РАН) за анализы пород на редкие элементы, к.г-м.н. М.А. Голуновой (ИЭМ РАН) за материалы по флюидным включениям. Автор благодарен проф. Д. Д. ван Риннену и проф. К. А. Смиту (Университет Йоханнесбурга, ЮАР) за организацию и проведение полевых работ в ЮАР в 2018 году, а также за обсуждение результатов исследований, проф. М. Элбург и к.г-м.н. Г.А. Белянину (Университет Йоханнесбурга, ЮАР) за анализы циркона из гранитоидов на возраст. Автор выражает особую благодарность технику Лаборатории магматизма, метаморфизма и геодинамики литосферы ИЭМ РАН В.М. Полукуеву за помощь в подготовке и проведении экспериментов на установке цилиндр-поршень в ИЭМ РАН. Автор также благодарен заведующему кафедрой петрологии и вулканологии Геологического факультета МГУ д.г-м.н. А.Л. Перчуку, академику Л.Я. Арановичу (ИГЕМ РАН) и заведующему лабораторией метаморфизма и метасоматизма ИГЕМ РАН д.г-м.н. В.М. Козловскому за обсуждение результатов исследований в качестве соавторов и рецензентов статей по теме диссертации.

Исследования, представленные в диссертации, были поддержаны грантом РФФИ № 18-17-00206 и грантом РФФИ № 20-35-90013 для аспирантов, а также выполнялись в рамках темы Госзадания ИЭМ РАН (FMUF-2022-0004).

## Глава 1. Роль CO<sub>2</sub> в образовании гранулитов и сопутствующих им гранитоидных магм

### 1.1. Гранулитовые комплексы и кратоны

Механизмы, время и продолжительность формирования континентальной коры является одной из ключевых проблем современной геологии (Rudnick, Fountain 1995; Gerya, 2014). Хотя только 7 % сохранившейся континентальной коры имеет возраст более 2.5 млрд. лет, современные геохимические данные указывают на то, что большая ее часть могла быть сформирована в более ранние эпохи (напр. Hawkesworth et al., 2010). В настоящее время древняя (докембрийская) континентальная кора представлена двумя главными структурными элементами: (1) кратонами – крупными консолидированными блоками древнейшей коры, под которыми находится деплетированная, аномально холодная и мощная литосферная мантия и (2) складчатыми поясами - протяженными зонами коллизии и/или аккреции, сложенных магматическими и метаморфическими породами разных ступеней метаморфизма (см. обзорные работы Gerya, 2014; van Kranendonk, 2010). Континентальную кору по совокупности геофизических, геохимических и других данных подразделяют на нижнюю, среднюю и верхнюю (Rudnick, Fountain, 1995; Rudnick, 1995). Доля мафического материала в коре увеличивается с глубиной, так же как и степень метаморфизма (напр. Rudnick, Fountain, 1995). Так в нижней коре преобладают амфиболиты и гранулиты основного состава. Этот вывод подтверждается обилием основных пород (главным образом, пироксен-гранат-плагиоклазовых) среди ксенолитов в разнообразных вулканических породах, включая кимберлиты (см. обзоры Kay, Kay, 1981; Rudnick, 1992, 1995; Rudnick, Fountain, 1995; Condie, 1999). Многочисленные геологические, геофизические, геохимические и петрологические данные указывают на активное перераспределение вещества между уровнями коры в связи с процессами сагдукции и корового диапиризма (напр., François et al., 2014). Другим проявлением этого процесса является подъем (экстумация) из нижней-средней коры высокометаморфизованных комплексов между кратонами. Классическими примерами таких комплексов являются комплекс Лимпопо (ЮАР), расположенный на границах кратонов Каапвааль и Зимбабве, и Лапландский комплекс (Финляндия-Россия), расположенный между Карельским кратоном и кратоном Инари, комплекс Енисейского кряжа (Россия) и другие. В составе этих комплексов преобладают породы гранулитовой фации метаморфизма.

В структуре древней континентальной коры можно выделить два принципиальных типа проявлений гранулитов - «интракратонные», залегающие в основании кратонов (и появляющихся на поверхности в виде ксенолитов в магмах), и гранулиты из комплексов регионального метаморфизма, расположенные по границам кратонов и занимающие площади сотни и тысячи км<sup>2</sup>. Обычно эти два типа гранулитов рассматриваются отдельно (напр. Rudnick, Fountain, 1995; Bohlen, 1987; Bohlen, Mezger, 1989). И тому есть веские основания. Во-первых, это состав пород. Ксенолиты гранулитов, выносимые из нижней и отчасти средней коры, представлены главным образом основными породами, представляющими, вероятно, продукты кристаллизации основных расплавов, произведенных в верхней мантии. Породы среднего, кислого состава и метапелиты заметно более редки в ксенолитах вулканических пород, что указывает на их ограниченный объем в нижней коре соответствующих кратонов (Rudnick, 1992, 1995; Rudnick, Fountain, 1995). И наоборот, породы среднего и кислого состава, метапелиты являются характерными составляющими региональных эксгумированных гранулитовых комплексов. Во-вторых, ранее отмечались различия в термальных и барических условиях, записанных минеральными ассоциациями разных типов гранулитов - интракратонные считались более высокотемпературными и более глубинными, чем гранулиты региональных комплексов (напр. Bohlen, Mezger, 1989; Rudnick, 1992). Однако исследования последних 10-15 лет, благодаря использованию новых термобарометрических подходов (методы псевдосечений и мультивариантной термобарометрии), установлено, что температуры пика метаморфизма многих докембрийских гранулитовых комплексов, выведенных на поверхность, заметно превосходили 900°C (ультравысокотемпературный, УНТ, метаморфизм; Harley, 2008, 2016; Kelsey, 2008; Kelsey, Hand, 2015). Нередко такие высокие температуры отвечают и давлениям, превосходящим 1 ГПа. Это указывает на то, что в древней коре создавались высокие геотермические градиенты >30°C/км, аномальные для современной коры (Brown, 2006, 2007). Необходимо отметить, что ультравысокотемпературные условия отмечаются и в ксенолитах (например, ксенолиты метапелитов в кимберлитах ЮАР; Schmitz, Bowring, 2003). Таким образом, условия пика метаморфизма интракратонных и региональных гранулитовых комплексов могут быть довольно близкими.

Если существует связь между гранулитами, образованными в основании коры, и поднятыми в виде крупных комплексов, то должна быть модель, которая бы объясняла,

как образование гранулитов внизу коры кратонов, так и их вывод на поверхность. К сожалению, не многие известные модели объединяют эти процессы. Наиболее известные модели образования гранулитов, предложенные в 1970-1990 годах, основывались на тектонике коллизионных орогенов. Примером может служить одна из наиболее известных моделей Ф.А. Энгланда и А. Б. Томпсона (England, Thompson, 1984), объясняющая образование гранулитов в ходе утолщения коры (50-80 км) при коллизии, а их эксгумацию с проявлением P-T трендов «по часовой стрелке» процессами эрозии. Но и в этом случае авторам пришлось привлечь дополнительные источники тепла – радиогенный распад и тепло мантии. Подобные модели образования гранулитов в утолщенной коре поддерживались многими исследователями (Ellis, 1987; Harley, 1989 и другие; см. обзор в Kelsey, Hand, 2015). Тем не менее, уже тогда стали появляться выводы о том, что образованию гранулитов способствует не само утолщение коры, а, наоборот, ее последующее растяжение (extensional collapse, lithospheric delamination) сопряженное с подъемом горячей астеносферной мантии (Sandiford, Powell, 1986; Ellis, 1987; Harley, 1989; Sandiford, 1989; Platt, England, 1993; Gibson, Ireland, 1995). Другой тип моделей образования гранулитов отводит важную роль основным магмам, прогревающим основание коры в течение продолжительного времени (magmatic underplating) (Wells, 1980; Bohlen, 1987, 1991; Bohlen, Mezger, 1989). Однако даже эти модели были основаны на результатах традиционной термометрии, указывавшей на то, что температуры для образования гранулитов не превосходили 800-850°C, что для них не нужны высокие геотермические градиенты. Комплексы с более высокими температурами (например, Напьер, Антарктика) рассматривались как экзотика. Однако в начале 2000-х годов, благодаря бурному развитию новых термобарометрических подходов, выяснилось, что температуры пика метаморфизма многих докембрийских гранулитовых комплексов, выведенных на поверхность, заметно превосходили 900°C (ультравысокотемпературный, УНТ, метаморфизм; Harley, 2008, 2016; Kelsey, 2008; Kelsey, Hand, 2015). И данные о таких комплексах множатся с каждым годом. Это указывают на то, что в древней коре достигались высокие геотермические градиенты >30°C/км, которые невозможно создать в коллизионных структурах (Brown, 2006, 2007). Это потребовало пересмотра воззрений на тектоническое положение гранулитов. Предположение, что наиболее подходящие условия для гранулитов реализуются в условиях не сжатия, а растяжения (Collins, 2002), привело к идее об образовании гранулитов в условиях закрытия задуговых бассейнов (Brown, 2006,

2007), в которых создаются высокие геотермические градиенты в результате поднятия горячей мантии. В поиске новых источников тепла для образования гранулитов в последние годы стало активно привлекаться численное термомеханическое моделирование (напр., Gerya, 2014; Sizova et al., 2014; Perchuk et al., 2018). Однако ни одна из этих моделей не включает процессы эксгумации гранулитов. Лишь одно стало понятно: процессы, образующие гранулиты и выводящие их на поверхность, различаются, хотя и могут быть связаны едиными тектоническими циклами. Они, вероятно, разделены значительными периодами времени (Harley, 1989).

В настоящее время большинство исследователей придерживается коллизионной модели эксгумации гранулитовых комплексов на конвергентных границах кратонов. Например, предполагается, что неоархейский комплекс Лимпопо (ЮАР), возникший в ходе коллизии кратонов Зимбабве и Каапвааль в период времени 2.72-2.62 млрд. лет, представляет собой докембрийский аналог альпийской и гималайской орогении (Light, 1982; van Reenen et al., 1987; 2011; Roering et al., 1992; Treloar et al., 1992; Kramers et al., 2011). Близкая плюмово-коллизионная модель предлагается и для палео-мезопротерозойского Лапландско-Колвицкого пояса (Россия-Финляндия), формировавшегося на границах Карельского кратона и кратона Инари в период времени 1.95-1.87 млрд. лет (Barbey, Raith, 1990; Daly, Balagansky, 2006; Mints et al., 2007). В противоположность схемам коллизии существуют веские основания предполагать, что подъем гранулитовых комплексов инициируется и сопровождается гравитационным перераспределением пород в архейской коре (напр. Talbot, 1968). Эта модель становления гранулитовых комплексов на основе зеленокаменных поясов кратонов была развита Л.Л. Перчуком с соавторами (см. обзор модели в работе Perchuk, Gerya, 2011 и ссылки в этой работе). Надо отметить, что обе модели – коллизионная и модель гравитационного перераспределения, основаны на одних и тех же данных о структурных и вещественных взаимоотношениях гранулитовых комплексов с зеленокаменными поясами и на реконструкциях P-T-t трендов их совместной эволюции.

Гранулитовые комплексы, как правило, характеризуются активным и разнообразным по составу гранитоидным магматизмом, проявляющимся многократно в течение интервалов времени различной продолжительности (см. обзоры в работах Kemp, Hawkesworth, 2003; Condie et al., 2009; Halla et al., 2017). Образование гранитных магм часто связывают с формированием гранулитов в нижней и средней коре. Гранулиты интерпретируются как

обедненные летучими и литофильными элементами реститы от частичного плавления разнообразных коровых субстратов в ходе прогрессивного метаморфизма (Clemens, 1990; Vielzeuf et al., 1990; Brown, 2006; Sawyer et al., 2011; Taylor et al., 2014). Однако многочисленные полевые, геохронологические и геохимические данные демонстрируют, что значительные объемы гранитоидных магм внедряются в докембрийские гранулитовые комплексы не только на прогрессивной стадии, но и на пике и даже регрессивной стадии метаморфизма (Jung et al., 1998; Barbosa et al., 2006; Perchuk et al., 2008b; Huizenga et al., 2011; Laurent et al., 2014; Safonov et al., 2014). Для таких комплексов предложен термин “инъекционные комплексы” (Weinberg, Searle, 1998; Morfin et al., 2013, 2014). Влияние гранитоидных интрузий (инъекций) на эволюцию пород гранулитовых комплексов имеет несколько аспектов. Геодинамическое влияние проявляется в активной циркуляции отдельных блоков гранулитов вокруг интрузий и эксгумации блоков гранулитов, захваченных магмами (Perchuk et al., 2008). При этом горячие (до 1000°C) гранитоидные магмы способны прогревать и ассимилировать блоки гранулитов (Huizenga et al., 2011; Safonov et al., 2014b). Так растворение метапелитов и метаграувак в гранитных расплавах приведет к формированию гранитов, содержащих магматический гранат, силлиманит, ортопироксен. Подобные гранатсодержащие гранитоиды занимают значительные территории в некоторых гранулитовых комплексах (напр. Лапландский комплекс; Mints et al., 2007). Высокие температуры, задаваемые магмами, могут также привести к возникновению локальных зон (ультра)высокотемпературного метаморфизма и частичного плавления во вмещающих породах. Гранитоидные магмы несут огромный объем флюидов, содержащих H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> и разнообразные солевые компоненты (напр. Huizenga et al., 2011). Контаминация гранитоидных расплавов материалом вмещающих пород влияет не только на состав расплавов, но и на характер флюидов, растворенных в них (напр. Safonov et al., 2014, 2018). Например, ассимиляция расплавами богатых сульфидами метаграувак вполне может привести к восстановлению CO<sub>2</sub> до графита с образованием графитсодержащих гранитов (Safonov et al., 2018). Отделение флюидов в ходе остывания магм приведет к метасоматическим преобразованиям вмещающих гранулитов. Таковы, например, процессы высокотемпературной регидратации в комплексе Лимпопо (ЮАР) и процессы чарнокитизации вокруг гранитов Клозепет в Южной Индии. В отличие от «дегидратационных» комплексов, потерявших гранитный материал, инъекционные комплексы будут характеризоваться повышенными содержаниями

теплогенерирующих элементов (U, Th, K), влияя на термальную структуру коры (Morfin et al., 2013).

### *1.2. Роль CO<sub>2</sub> в образовании гранулитов и сопутствующих им гранитоидных магм: природные данные*

Формирование гранулитов происходило в условиях низкой активности воды, что возможно либо без значительного влияния флюидов, либо в присутствии флюидов, состав которых отличался от водных благодаря присутствию в них, главным образом, CO<sub>2</sub> и/или солевых компонентов (Newton et al., 1980, 2014). На это указывают повсеместные находки плотных включений CO<sub>2</sub> в минералах пород гранулитовых комплексов (включая ультравысокотемпературные; Tsunogae et al., 2002; Sarkar et al., 2003; Santosh et al., 2004, 2008), которые обосновывают “углекислую модель”, отводящую внешним (в основном, связанным с верхней мантией) флюидам, богатым CO<sub>2</sub>, место ведущего фактора формирования гранулитовых ассоциаций (Newton et al., 1980; Santosh, Omori, 2008; Touret, Huizenga, 2011; Huizenga, Touret, 2012). Первичные флюидные включения, содержащие CO<sub>2</sub> 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; 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<sub>2</sub> и/или карбонатные фазы и графит, в минералах мигматитов (Cesare et al., 2007, 2015; Bartoli, Cesare, 2020; Nicoli, Ferrero, 2021) и гранитоидов, ассоциирующихся с гранулитами (Safonov et al., 2020), наглядно подтверждают эту связь. Данные включения обычно присутствуют в Fe-Mg минералах (гранат, кордиерит, сапфирин) в гранулитах и мигматитах, испытавших высокотемпературный метаморфизм и анатексис. В некоторых случаях эти включения также содержат карбонаты, состав которых может помочь выявить источник флюидов (напр. Tacchetto et al., 2018). Подобные карбонатсодержащие полифазные включения преимущественно имеют изометричную форму, а их диаметр редко превышает 20 мкм, однако, встречаются более крупные включения с диаметром 35-40 мкм. Карбонатсодержащие включения имеют характерную форму «отрицательного кристалла» и состоят из Fe-Mg-(Ca) карбонатов, одной или нескольких Si-Al

фаз ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , корунд, пирофиллит, каолинит) и флюидных включений, богатых  $\text{CO}_2$  ( $\pm \text{H}_2\text{O} \pm \text{CH}_4 \pm \text{N}_2$ ). Существует основные три точки зрения относительно происхождения карбонатов во включениях. Л. Дж. Болдер-Шрайвер с соавторами (Bolder-Schrijver et al., 2000) в своей работе сообщают об ассоциации магнезита и пирофиллита во флюидных включениях в гранатах из сапфиринсодержащих гранулитов Центральной Шри-Ланки. Из постоянного соотношения твердых фаз ко всему объему включения (равному примерно 0.15), авторы пришли к выводу, что магнезит был не случайно захваченной твердой фазой, а истинным дочерним минералом (Bolder-Schrijver et al., 2000). Из-за редкости пирофиллита его происхождение не обсуждалось авторами. На основании наблюдений о том, что объем твердой фазы во включениях существенно больше, чем сосуществующей флюидной фазы, Цуногае с соавторами (Tsunogae et al., 2002) интерпретировали включения магнезита в сапфирине из высокотемпературных гранулитов острова Тонах, Антарктида, как дискретные минеральные включения, захваченные вместе с флюидами во время роста сапфирина. Таким образом, вышеупомянутые исследователи считают, что магнезит осаждался непосредственно из гомогенного углекислого флюида с растворенным  $\text{MgCO}_3$ , а не образовывался после в ходе реакций между богатым  $\text{CO}_2$  флюидом и Fe-Mg минералом-хозяином.

Напротив, П. Гермс и В. Шенк (Herms, Schenk, 1992) интерпретировали Fe-Mg карбонат во флюидных включениях в кордиерите из метапелитов Южной Калабрии, Италия, как продукт реакции кордиерит +  $\text{CO}_2$  = магнезит + силикат алюминия + кварц, образовавшегося на стенках включения ниже температуры стабильности кордиерита. Аналогичная интерпретация была предложена Т. Таккетто с соавторами (Tacchetto et al., 2018) для карбонатсодержащих включений в перитектических гранатах из гранулитов района Атабаска, Канада. Магнезит-сидеритовый карбонат (кальцит встречается крайне редко) в этих включениях ассоциируется с кварцем, графитом, корундом, небольшим количеством пирофиллита, Zn-шпинелью и сульфидами. Включения содержат большое количество  $\text{CO}_2$  со следами  $\text{CH}_4$  и  $\text{N}_2$ . Высокое содержание  $\text{CO}_2$  и его низкая плотность (0.5-0.7 г/см<sup>3</sup>) во включениях были основными аргументами в пользу интерпретации карбонатов как дочерних кристаллов, образованных при улавливании флюидов в результате реакции



Включения, описанные в вышеупомянутых исследованиях, существенно отличаются от включений, описанных С. Ферреро с соавторами (Ferrero et al., 2016) в гранатах мигматитов

района Оберпфальц, Богемский массив. Преобладающей карбонатной фазой в данных включениях является кальцит, а в качестве водных фаз присутствуют клинохлор и белая слюда. Mg-Fe карбонат и пирофиллит были обнаружены во флюидных включениях с высоким содержанием CO<sub>2</sub>. Они ассоциируются с карбонатсодержащими включениями богатых кальцитом. Это свидетельствует о том, что кальцитсодержащие и магнезит-сидеритсодержащие включения представляют собой продукты кристаллизации различных субстанций. Кальцитсодержащие включения были интерпретированы как закристаллизованные реликты карбонатитового расплава, образовавшегося вместе с гранитным расплавом (который присутствует в виде полифазных включений в гранате в виде минеральной ассоциации  $Vt+Pl+Qtz$ ), в процессе анатексиса гетерогенных пелитовых разностей с прослоями мраморов при высокой активности CO<sub>2</sub> (Ferrero et al., 2016). Mg-Fe карбонаты и пирофиллит, по всей видимости, осаждались из водно-углекислого флюида или образовывались в результате реакций флюида во включении со стенками минерала-хозяина.

Несмотря на обилие перечисленных выше петрологических данных, указывающих на участие CO<sub>2</sub> в анатексисе, экспериментальные данные о влиянии этих компонентов на плавление неоднозначны. «Углекислая модель» подвергается критике (напр. Clemens, 1992, 1993; Stevens, Clemens, 1993) на основе наблюдений о локализованном воздействии углекислых флюидов (Lamb, Valley, 1985; Vennemann, Smith, 1992; Stevens, 1997) и ограниченной мобильности CO<sub>2</sub> в породах (Watson, Brenan, 1987). Однако главное возражение против «углекислой» модели связано с экспериментальными данными в модельных системах, демонстрирующими негативное влияние CO<sub>2</sub> на процессы плавления кварц-полевошпатовых ассоциаций (напр. Kerpler, 1989; Ebadi, Johannes, 1991). Но поскольку факт наличия CO<sub>2</sub> в гранулитах отрицать нельзя, были предложены альтернативные источники CO<sub>2</sub> в процессах высокотемпературного метаморфизма и гранитообразования. Наиболее обещающие модели связи гранитоидных магм и углекислых флюидов рассматривают наличие углеродсодержащих составляющих в метаморфическом протолите в виде графита или карбонатов (Kadik, Lukanin, 1973; Holloway, 1976; Swanson, 1979; Lowenstern, 2001). Оценки содержания CO<sub>2</sub> в метаморфических породах гранулитовой фации показывают, что они вполне достаточны для насыщения гранитных магм углекислыми флюидами в ходе анатексиса (Nicoli et al., 2022). Наиболее популярными механизмами генерации CO<sub>2</sub> в этом случае являются окисление графита H<sub>2</sub>O и/или Fe<sup>3+</sup>, появляющимся при разложении биотита (Whitney, 1992; Giorgetti et al., 1996; Hollister, 1988; Cesare et al., 2005), и реакции декарбонатизации при наличии

карбонатной составляющей в метаморфических субстратах (напр. Glassley, 1983; Harley, Santosh, 1995; Santosh, Omori, 2008).

### *1.3. Роль CO<sub>2</sub> в образовании гранулитов и сопутствующих им гранитоидных магм: экспериментальные данные*

Эксперименты по плавлению кварц-полевошпатовых систем (напр. Keppler, 1989; Ebadi, Johannes, 1991) демонстрируют принципиальный эффект - негативное влияние CO<sub>2</sub> на образование гранитных расплавов, что объяснимо не только пониженной активностью воды в водно-углекислом флюиде, но и очень низкой растворимостью CO<sub>2</sub> в расплавах кислого состава (напр. Ni, Keppler, 2013). В отличие от систем, богатых полевыми шпатами, эксперименты в модельной системе K<sub>2</sub>O-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> (KMASH-CO<sub>2</sub>) (Wendlandt, 1981; Grant, 1986; Peterson, Newton, 1989, 1990) показали, что CO<sub>2</sub> может все же способствовать образованию ортопироксенсодержащих мигматитов и чарнокитовых магм в условиях коры. Дж. Петерсон и Р. Ньютон (Peterson, Newton, 1989, 1990) обнаружили, что плавление в системах флогопит-кварц и флогопит-санидин-кварц в присутствии флюидов CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при давлениях выше 6 кбар начинается при температурах на 50°C ниже солидуса в водной системе и объяснили этот эффект растворимостью CO<sub>2</sub> в виде комплексов MgCO<sub>3</sub> в богатых MgO и бедных SiO<sub>2</sub> (“лампрофировых”) расплавах, которые были обнаружены в экспериментальных продуктах. Однако Дж. Клеменс с соавторами (Clemens, 1993; Clemens et al., 1997) не смогли воспроизвести результаты Дж. Петерсона и Р. Ньютона (Peterson, Newton, 1990). Они показали, что, подобно системам полевые шпаты-кварц-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>, реакции плавления с участием флогопита, санидина, кварца и энстатита смещаются в сторону более высокой температуры с увеличением соотношения CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O во флюиде, а при плавлении, регулируемом реакцией San + Qz + флюид = расплав, образуются “гранитные” расплавы с низким содержанием MgO и CO<sub>2</sub>. Эти данные поставили под сомнение предполагаемую позитивное участие CO<sub>2</sub> в образовании гранитных магм (напр. Stevens, 1997). Тем не менее, результаты экспериментов, демонстрирующие позитивную роль CO<sub>2</sub> в плавлении богатых слюдами ассоциаций (Wendlandt, 1981; Grant, 1986; Peterson, Newton, 1989, 1990), нельзя игнорировать полностью. Присутствие CO<sub>2</sub> способствует дегидратации слюд, так что производимая в результате вода может участвовать в плавлении. Таким образом, реакции

плавления в присутствии  $\text{CO}_2$  могут обладать характеристиками как реакций дегидратационного плавления, так реакций плавления с участием воды.

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  $\text{CO}_2$  для образования чарнокитов по гнейсам (Glassley, 1983; Harley, Santosh, 1995; Satish-Kumar, Santosh, 1998; Santosh, Omori, 2008). Согласно расчетам, объем  $\text{CO}_2$ , 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  $\text{CO}_2$  и растворенными карбонатами. Если  $\text{CO}_2$  изначально присутствовал в источнике магм, то он будет сопровождать эти магмы в ходе всей их эволюции, влияя на их физические свойства, буферлируя низкую активность  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{CO}_2$  (напр. 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 (напр. Perchuk, Gerya, 2011).

Накопленный к настоящему времени огромный экспериментальный материал по плавлению различных по составу метаморфических пород (см. обзоры в работах Moyn, Stevens, 2006; Weinberg, Hasalova, 2015; White et al., 2017; Gao et al., 2016; Li et al., 2022) в *P-T* условиях средней и нижней континентальной коры объясняет процессы образования различных типов гранитоидов, от тоналит-грандьемитовых разностей до аляскитов и калиевых гранитов. Однако подавляющее большинство опубликованных экспериментов рассматривают процессы плавления без участия каких-либо флюидов (дегидратационное плавление), либо с участием лишь водного флюида без добавок CO<sub>2</sub> или солевых компонентов. Эксперименты по плавлению пород в присутствии графита или карбонатов как источников CO<sub>2</sub> при *P-T* условиях метаморфизма в континентальной коре также эпизодичны. Известна лишь одна работа с графитом: Д. Лондон с соавторами (London et al., 2012) в экспериментах с графитосодержащим мусковит-кварцевым сланцем при 700-800°C и 2 кбар обнаружили присутствие флюида H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub>, образовавшегося при окислении графита, сосуществующего с гранитным расплавом, бедного H<sub>2</sub>O, из-за присутствия CO<sub>2</sub>. Работы по термодинамическому моделированию плавления в графитосодержащем метапелите показали, что гранитный расплав способен содержать до 0.2 мас. % CO<sub>2</sub> при давлениях средней коры в отсутствие кордиерита (напр. Chu, Ague, 2003).

В экспериментах по частичному плавлению с участием карбонатов при условиях континентальной С. Свансон (Swanson, 1979) обнаружил, что кальцит сосуществует выше солидуса системы KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-SiO<sub>2</sub> с флюидом H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> и гранитным расплавом выше 8 кбар, что подтверждается термодинамическими расчетами (Audétat et al., 2004). К.А. Савко и др. (2013) обнаружили кальцит вместе с гранитным расплавом в продуктах предварительных экспериментов по плавлению биотитового гнейса, содержащего кальцит, при 850°C и 3 кбар. Наличие в продуктах опытов диопсида, волластонита, скаполита и пузырьков CO<sub>2</sub> указывает на активные карбонатно-силикатные реакции, одновременно протекающие совместно с частичным плавлением, что прогнозировалось теоретически (напр. Holloway, 1976).

Если эксперименты с карбонатсодержащими субстратами в условиях континентальной коры единичны, то эксперименты при давлениях более 20 кбар, которые моделируют

преобразования таких пород в ходе субдукции, активно делаются (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  $\text{CO}_2$  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 карбонатсодержащими метапелитами (Grassi, Schmidt, 2011; Thomsen, Schmidt, 2008; Tsuno, Dasgupta, 2011, 2012; Mann, Schmidt, 2015; Skora et al., 2015). При наличии  $\text{H}_2\text{O}$  эти ассоциации богаты слюдами, что дает возможность проанализировать влияние карбонатов на процессы дегидратационного плавления (dehydration melting, fluid-absent melting), который 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 метапелитов, содержащих  $\text{H}_2\text{O}$  только в составе слюд (т.е. без участия свободного водного флюида), начинается при температурах более  $800^\circ\text{C}$  (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 метапелитов (Thomsen, Schmidt, 2008; Tsuno, Dasgupta, 2012; Mann, Schmidt, 2015; Skora et al., 2015). Повышение температур солидусов карбонатсодержащих метапелитов относительно солидусов метапелитов, несодержащих карбонаты, объясняется (например, Tsuno, Dasgupta, 2012) пониженной активностью воды в водно-углекислом флюиде (Ebadi, Johannes, 1991) и негативным влиянием  $\text{CO}_2$  на растворимость  $\text{H}_2\text{O}$  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 метапелитов (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 метапелитов при повышенных давлениях могут быть экстраполированы на «коровые» 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<sub>2</sub> 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 метапелитов при относительно низких давлениях (Clemens, 1993; Clemens et al., 1997). Термодинамическое моделирование равновесий в карбонатсодержащих метапелитах (Gorropo et al., 2020) показывает, что присутствие кальцита существенно меняет фазовые соотношения в метапелитах, снижая роль слюд (прежде всего, мусковита) и повышая роль полевых шпатов. Продуктивность таких субстратов в отношении расплава понижается, сближая по этой характеристике карбонатсодержащие метапелиты с метаграувакками (Gorropo et al., 2021).

## Глава 2. Фактический материал и методы исследования

*Геологические исследования и сбор каменного материала* проводились в 2018 году в ходе полевых работ совместно с сотрудниками Геологического департамента Факультета Наук Университета Йоханнесбурга (ЮАР). В данной работе используются следующие образцы: (1) для изучения полифазных карбонатсодержащих включений - два образца (SA17-22 и SA17-23) лейкократовых гранатсодержащих гранитоидов, отобранных из Южной Краевой Зоны гранулитового комплекса Лимпопо (рис. 5); (2) для реконструкции *P-T* параметров метаморфической эволюции зеленокаменных поясов кратона Каапвааль пять образцов метапелитов (K5, SL22, KLR22, KLR12, SL41) и образец карбонат-биотитового гнейса MAS-18 из различных частей зеленокаменного пояса Гияни (рис. 1); (3) для изучения изотопных характеристик карбонатов - пять образцов (17-6, 17-5, 17-8, MAS-18, MAS-13) карбонатсодержащих метаморфических пород различного состава, отобранных из северной части зеленокаменного пояса Гияни (рис. 5); (4) для экспериментальных исследований образования ультракалиевых кислых магм использовался бесплагмоклазовый гранат-двуслюдяной метапелит (образец K5); (5) для экспериментальных исследований процессов дегидратации/декарбонатизации и частичного плавления карбонатсодержащих пород как источников водно-углекислых флюидов использовались образцы MAS-18 (карбонат-биотитовый гнейс) и 17-6 (карбонат-хлорит-амфиболовый сланец).

*Петрографическое исследование.* Петрографическое и минералогическое описания проводились с помощью микроскопа NIKON ECLIPSE LV100N POL (в ИЭМ РАН), оснащенный фотокамерой и приставкой для анализа изображений.

*Геохимические исследования.* Валовые составы пород по главным элементам определялись с помощью РФА (PW 2400 Philips Analytical with SuperQ, PANalytical software XRay Fluorescent Spectrometer в ИГЕМ РАН), а содержания малых и рассеянных элементов, включая РЗЭ, определялись методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и атомно-эмиссионного метода в лаборатории Аналитического сертификационного испытательного центра ИПТМ РАН (г. Черноголовка).

*Микронзондовые исследования* природных образцов и продуктов экспериментов проводились на следующих приборах: (1) электронный сканирующий микроскоп Tescan

VEGA-II XMU, оборудованный энергодисперсионным микроанализатором Link INCA Energy 450 и спектрометром с волновой дисперсией Oxford INCA Wave 700, и электронный сканирующий микроскоп CamScan MV2300 (VEGA TS 5130MM) с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 350 (в ИЭМ РАН); (2) электронный микроскоп Jeol JSM6480LV, оборудованный энергодисперсионным микроанализатором Link INCA Energy 350 и волновым микроанализатором Oxford INCA Wave 500 (кристаллы LiF200; PET; TAP; LSM80n), дополненный интегрированной системой энергодисперсионного и волнового дифракционного анализа и приставкой HKL для анализа картин дифракции отраженных электронов (МГУ); (3) электронно-зондовый микроанализатор Jeol JXA-8230 (Япония), оснащенный энергодисперсионным и пятью волновыми дифракционными спектрометрами с набором кристалл-анализаторов, позволяющих выполнять локальный количественный химический анализ кристаллических фаз и стекол на все элементы от В до U включительно; WDS спектрометр Н-типа с кристалл-анализаторами LiF и PET обеспечивает возможность анализа концентраций элементов до первых десятков ppm (МГУ).

*Рамановская спектроскопия.* Качественная идентификация минеральных и газовых фаз в полифазных включениях в гранате осуществлялась с помощью рамановской спектроскопии с использованием спектрометра JY Horiba XPloRa Jobin, оснащенного поляризационным микроскопом Olympus BX41, на кафедре петрологии МГУ, Москва, Россия. Рамановские спектры были получены с использованием лазера с длиной волны 532 нм в диапазоне 100-4000 см<sup>-1</sup> в течение 30 с. Для лучшего разрешения диапазона летучих компонентов были собраны дополнительные спектры в диапазоне 1200-1300 см<sup>-1</sup> с более длительным временем определения. Спектры уточнялись с помощью программного обеспечения LabSpec (версия 5.78.24). Определение рамановских пиков газовых компонентов, было выполнено с использованием работы Frezzotti et al. (2012). Минеральные фазы были идентифицированы с использованием базы данных ruff.info.

*Анализ флюидных включений.* Термометрическое изучение флюидных включений проводилось с использованием термокамеры LINKAM THMSG 600 в Институте Экспериментальной Минералогии РАН. Термокамера работает в интервале температур -196°C to 600°C с автоматическим нагревом/охлаждением со скоростью 0.1-90°C/мин. Точность термометрических измерений составляет около ±0.1°C. Систематическая калибровка установки проводилась с помощью природных (CO<sub>2</sub>, Campetio, Alps) и синтетических (H<sub>2</sub>O) включений.

*Термодинамические расчеты* проводились с использованием хорошо зарекомендовавшего себя программных комплексов TWQ\_2.32 (Berman, 1990), позволяющего рассчитывать возможные реакции в системах и оценивать их взаимосогласованность и степень равновесности фаз, а также PERPLE\_X (Connolly, 2005), основанной на методе минимизации энергии Гиббса для известного валового химического состава породы или ее равновесного участка. Все указанные программные комплексы основаны на взаимосогласованных базах термодинамических данных, включающие свойства смешения в породообразующих минеральных твердых растворах (Holland, Powell, 1998, 2011; Berman, 1990; Berman, Aranovich, 2006).

*Экспериментальные исследования.* В качестве стартовых веществ для экспериментов использовались порошки, приготовленные из природных образцов карбонатсодержащих пород из зеленокаменного пояса Гияни. Порошки приготавливались вручную, посредством перетирания пород сначала в ступке из карбида вольфрама, а затем в агатовой ступке, под слоем этилового спирта для предохранения веществ от окисления. После перетирки порошки просушивались в сушильном шкафу при температуре 110°C.

Порошки помещались в золотые ампулы диаметром 3 мм. и толщиной стенки 0.2 мм. Ампулы изготавливались из трубок, концы которых сваривались с помощью электродуговой сварки с использованием сварочного аппарата PUK-04 (фирма Lampert, Германия) в среде Ag для предотвращения окисления металла при сварке. Перед окончательной сваркой ампулы со смесями просушивались при температуре 110°C. Запаянные ампулы прессовались в специальной пресс-форме для сокращения свободного объема.

Контроль температуры в экспериментах осуществлялся с помощью термопары WRe<sub>20</sub>/WRe<sub>5</sub>, рабочий диапазон температуры которой до 2600°C. Рабочие концы термопары изолировались с помощью алундовой двухканальной соломки и спаивались с помощью электродуговой сварки в атмосфере метилового спирта для предотвращения окисления спая. Оголенные участки термопарных проволок изолировались с помощью фум-ленты и пластикового кембрика.

Эксперименты проводились в ячейках диаметрами  $\frac{3}{4}$  (для давления 6 кбар) и  $\frac{1}{2}$  (для давлений 10 и 15 кбар) дюйма. Корпус ячейки изготавливался из прессованного NaCl. Использование NaCl устраняет необходимость введения поправки давления на трение между ячейкой и рабочей камерой установки цилиндр-поршень. В качестве нагревательного элемента в ячейках использовались графитовые трубки. В ячейках для экспериментов при температурах,

превосходящих температуру плавления NaCl при заданном давлении, между графитовым нагревателем и солевой оболочкой помещался изолятор из пирекс-стекла. Внутренние части ячеек, передающие давление на образцы, изготавливались из керамики MgO. Сверху ячейки помещался верхний затвор из стали с отверстием для термопары, а снизу – графитовый подпятник, передающий ток на нагреватель.

Эксперименты проводились на установке цилиндр-поршень (ЦП-40) в ИЭМ РАН (рис. 1). Установка представляет собой внешнюю массивную цельную металлическую раму (предел давления ~ 30 кбар), непосредственно цилиндр с функциями подъема и опускания и поршня диаметром 3/4 дюйма (1.905 см) или 1/2 (1.27 см) дюйма. На цилиндр установлен массивный железный диск – реактор, имеющий отверстие в центре, соответствующее диаметру поршня. В отверстие в реакторе помещается ячейка с ампулами, далее на реактор устанавливаются поджимающие диски.



Рис 1. Общий вид установки цилиндр-поршень (ЦП-40).

Перед помещением в рабочую камеру установки ячейка обертывалась свинцовой фольгой для более эффективного снижения трения между ячейкой и стенками реакционной камеры. С этой же целью отверстие в камере покрывалось молибденовой смазкой. После этого ячейка помещалась в камеру, а снизу устанавливался графитовый диск (подпятник) для обеспечения контакта системы нагрева с графитовым нагревателем. Камера-реактор

совмещалась с поршнем. Затем сверху устанавливался лист мусковита для электроизоляции ячейки. После этого на камеру помещалась верхняя крышка, связанная с системой охлаждения (проточная вода). Через отверстие в крышке внутрь ячейки вводилась термopара, которая закрывалась набором стальных дисков.

Задание параметров опыта осуществлялось сначала поджимом дисков до давления до 300-350 кг/см<sup>2</sup> посредством поднятия цилиндра. После создания давления во внешнем цилиндре в камеру вводился поршень, который сдавливал ячейку. Для предотвращения взрывного испарения воды в охлаждающих шлангах проводился предварительный нагрев системы до 100<sup>0</sup>С, и давление поднималось до требуемых значений. При использовании ячеек с изолятором из пирекс-стекла поднятие давления осуществлялось в два этапа: сначала давление поднималось до значений 2-3 кбар, после чего ячейка разогревалась до 600-650<sup>0</sup>С для размягчения стекла, а затем проводилось дальнейшее сжатие до необходимого давления. Одновременно с поднятием давления осуществлялся нагрев с помощью терморегулятора МИНИТЕРМ 300 (рис. 2) до необходимой температуры.



Рис. 2. Терморегулятор МИНИТЕРМ 300.

Длительность опытов составляла 7 - 9 суток в зависимости от температуры. Закалка экспериментов происходила посредством отключения напряжения. После закалки проводилось снятие внутреннего давления посредством опускания поршня. Снятие внешнего

давления происходило при опускании цилиндра. Ячейки выпрессовывались из реактора с помощью специального гидравлического прессы.

Для дальнейших исследований, продукты опытов помещались в полистироловые шашки, которые изготавливались из порошка полистирола с помощью специального прессы и электрической плитки. Шашки с запрессованными ампулами полировались на шлифовально-полировальном станке MoPaо 160E (Франция). Сначала с помощью шкурки P-600 ампулы вскрывались и выводились на поверхность, а затем шлифовались на шкурке P-800. В ряде случаев хрупкое содержимое ампул укреплялось эпоксидной смолой с помощью вакуумного импрегнатора BROТ (Франция). Окончательная полировка шашек производилась на алмазной пасте 1/0. Качество полировки шашек проверялось на микроскопе в отраженном свете.

## **Глава 3. Геологическое положение гранулитового комплекса Лимпопо и кратона Каапвааль**

### *3.1. Геологическое положение гранулитового комплекса Лимпопо*

Гранулитовый комплекс Лимпопо, расположенный на границе Южной Африки, Ботсваны и Зимбабве, является классическим примером неоархейской складчатой области, образовавшейся на границе двух кратонов – Зимбабве на севере и Каапвааль на юге (рис. 3-5). На основе структурных и литологических характеристик пород комплекс Лимпопо подразделяется на Северную Краевую зону (СКЗ), Центральную зону (ЦЗ) и Южную Краевую Зону (ЮКЗ), которые разделены крупными региональными зонами сдвиговых пластических деформаций, ЗСПД (рис. 3-5). Центральная зона является полиметаморфической (Perchuk et al., 2008a; Smit et al., 2011; Kramers et al., 2001; Brandt et al., 2018; Kröner et al., 2018; van Reenen et al., 2019). В отличие от нее Северная и Южная Краевые Зоны испытали лишь один этап гранулитового метаморфизма и многими исследователями рассматриваются как высокометаморфизованные эквиваленты гранит-зеленокаменных комплексов, сопряженных кратонов (Kreissig et al., 2000, 2001; Blenkinsop, 2001; van Reenen et al., 2011, 2014, 2019). Северная Краевая Зона сложена, главным образом, крупными интрузивными чарнокит-эндербитовыми комплексами и супракрустальными ассоциациями пород с возрастом 2740-2570 млн. лет (Blenkinsop, 2011).

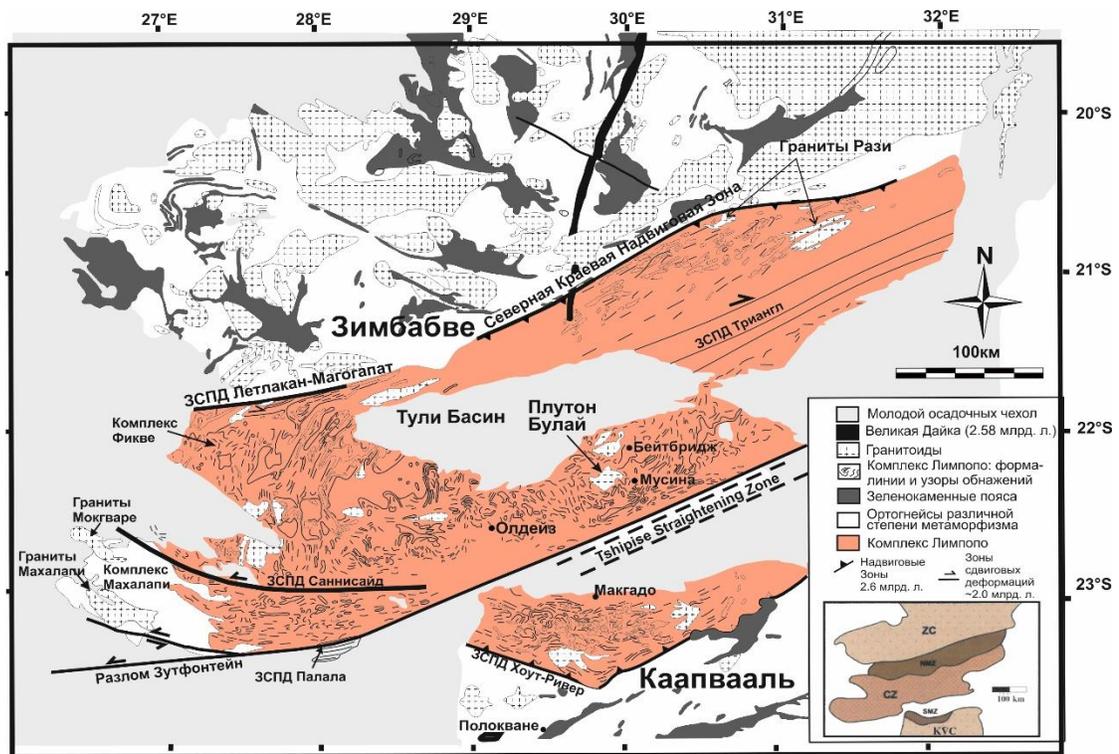


Рис. 3. Карта гранулитового комплекса Лимпопо, расположенного на границе Южной Африки, Ботсваны и Зимбабве, образовавшегося на границе двух кратонов – Зимбабве на севере и Каапвааль на юге.



Рис. 4. Схематический геологический разрез по интегрированным данным структурных, метаморфических и геофизических исследований (De Beer, Stettler, 1992).

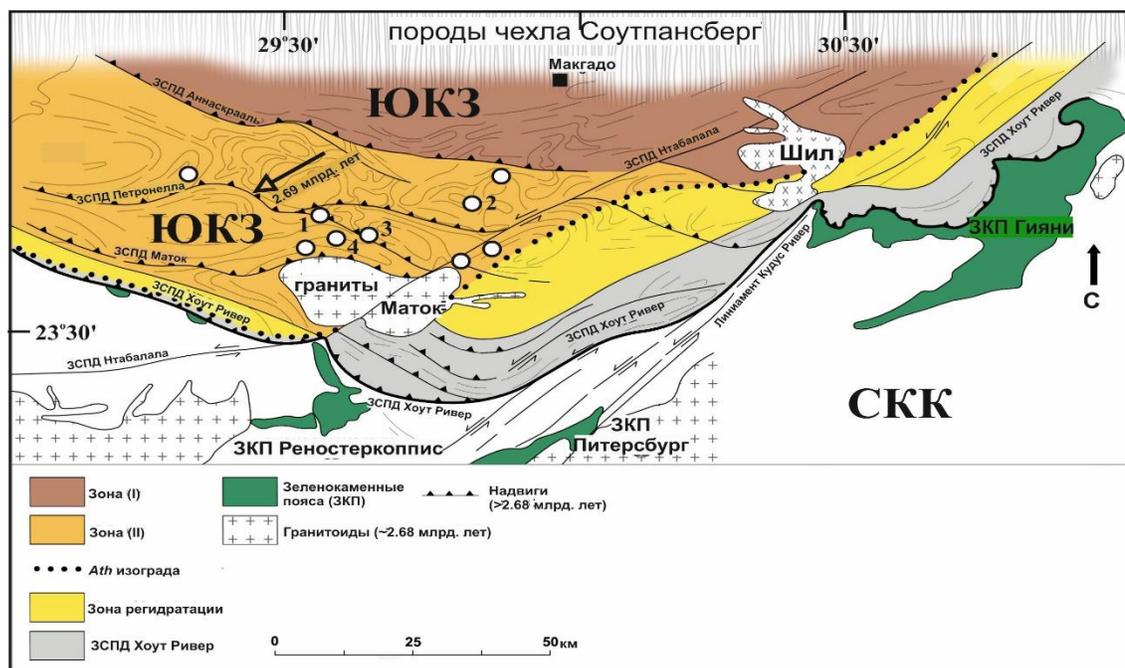


Рис. 5. Схематическая карта Южной Краевой Зоны (ЮКЗ) комплекса Лимпопо, показывающая главные структурно-литологические элементы, метаморфические зоны и интрузивные образования. Белые точки на карте обозначают местоположение наиболее крупных массивов гранатосодержащих лейкократовых гранитоидов, среди которых упомянуты в тексте: 1 – Петронелла, 2 – Бандерлиеркоп, 3 – Клиппут, 4 – Коппискрааль. Зона (I) – метаморфическая зона, в которой сохранились петрологические свидетельства *P-T* трендов декомпрессии-остывания, Зона (II) – метаморфическая зона, в которой сохранились петрологические свидетельства как *P-T* трендов декомпрессии-остывания, так и последующего субизобарического остывания. Стрелка с надписью 2.69 млрд. лет указывает направление надвига ЮКЗ на кратон Каапвааль. ЗСПД – зоны сдвиговых пластических деформаций (shear-zones), ЗКП – зеленокаменные пояса, СКК – северный блок кратона Каапвааль.

Южная Краевая Зона (ЮКЗ), объекты в пределах которой рассматриваются в данной работе, сопряжена на юге с северным блоком кратона Каапвааль (блок Питерсбург) вдоль полого падающей региональной зоне сдвиговых пластических деформаций Хоут-Ривер (рис. 5). Эта протяженная зона, образовавшаяся в период времени между 2720 и 2690 млн. лет, направляла надвиг гранулитов ЮКЗ на гранит-зеленокаменные области кратона (Kreissig et al., 2001; van Reenen et al., 2011, 2019; Kramers et al., 2014; Smit et al., 2014). Породы ЮКЗ, метаморфизованные в условиях гранулитовой фации, составляют висячее крыло зоны Хоут-

Ривер, тогда как низкометаморфизованные (зеленосланцевая и амфиболитовая фации) породы кратона Каапвааль служат ее подошвой. В пределах ЮКЗ выделяют две крупные ассоциации пород (например, van Reenen et al., 2011, 2014, 2019): (1) сильнодеформированные мигматизированные тоналит-грандьемитовые гнейсы Бавиансклуф и (2) ультрамафические и мафические гранулиты, метапелиты и породы полосчатых железистых формаций формации Банделиеркоп. Эти формации слагают крупные блоки, ограниченные региональными ЗСПД (Аннаскрааль, Петронелла, Маток) (рис. 5; Smit et al., 2014, Smit, van Reenen, 1997). Основываясь на валовом составе пород, геохимии редких элементов, изотопном составе Nd и Pb, К. Крайсих с соавторами (Kreissig et al., 2000, 2001) заключили, что гранулиты ЮКЗ представляют собой геохимические аналоги супракрустальных пород зеленокаменных поясов блока Питерсбург кратона Каапвааль. Этот вывод подтверждается возрастными датировками цирконов до 3440 млн. лет в метапелитах формации Банделиеркоп (Rajesh et al., 2014), которые находятся в интервале возрастов древних осадочных комплексов кратона Каапвааль (например, Zeh et al., 2015). Однако метапелиты формации Банделиеркоп также содержат цирконы, возраст которых менее 3000 млн. лет (Rajesh et al., 2014; Nicoli et al., 2015). Этот факт послужил основанием для вывода о том, что метаосадки этой формации не связаны с кратоном, а представляют собой отдельный блок, присоединенный к кратону Каапвааль в ходе коллизии (Nicoli et al., 2015).

Возраст пика метаморфизма пород ЮКЗ как гнейсов Бавиансклуф, так и пород формации Банделиеркоп составляет 2710–2720 млн. лет (Retief et al., 1990; Belyanin et al., 2014, Rajesh et al., 2014, Taylor et al., 2014; Nicoli et al., 2015), подчеркивая их общую метаморфическую историю. Традиционная минеральная геотермобарометрия и моделирование минеральных ассоциаций с использованием метода построения псевдосечений указывают на температуры 800–870°C и давления 7.5–11 кбар пика метаморфизма пород ЮКЗ (напр. van Reenen, 1983; Stevens, van Reenen, 1992; Перчук и др., 1996; Perchuk et al., 2000; Taylor et al., 2014; Nicoli et al., 2015) (рис. 6). Согласно выводам некоторых групп исследователей (например, Stevens, van Reenen, 1992; Taylor et al., 2014; Nicoli et al., 2015), пик метаморфизма в ЮКЗ был достигнут в ходе *P-T* эволюции «по часовой стрелке», отражающей погружение пород в основание континентальной коры и их прогрева в ходе коллизии (рис. 6). Ряд исследователей (Tsunogae et al., 2004, Belyanin et al., 2012; Rajesh et al., 2014) указывают на достижение ультравысокотемпературных (УНТ; >1000°C при 11–12 кбар) условий

метаморфизма в ЮКЗ на пике, хотя другими авторами этот вывод подвергается резкой критике (например, Taylor et al., 2014; Nicoli et al., 2015).

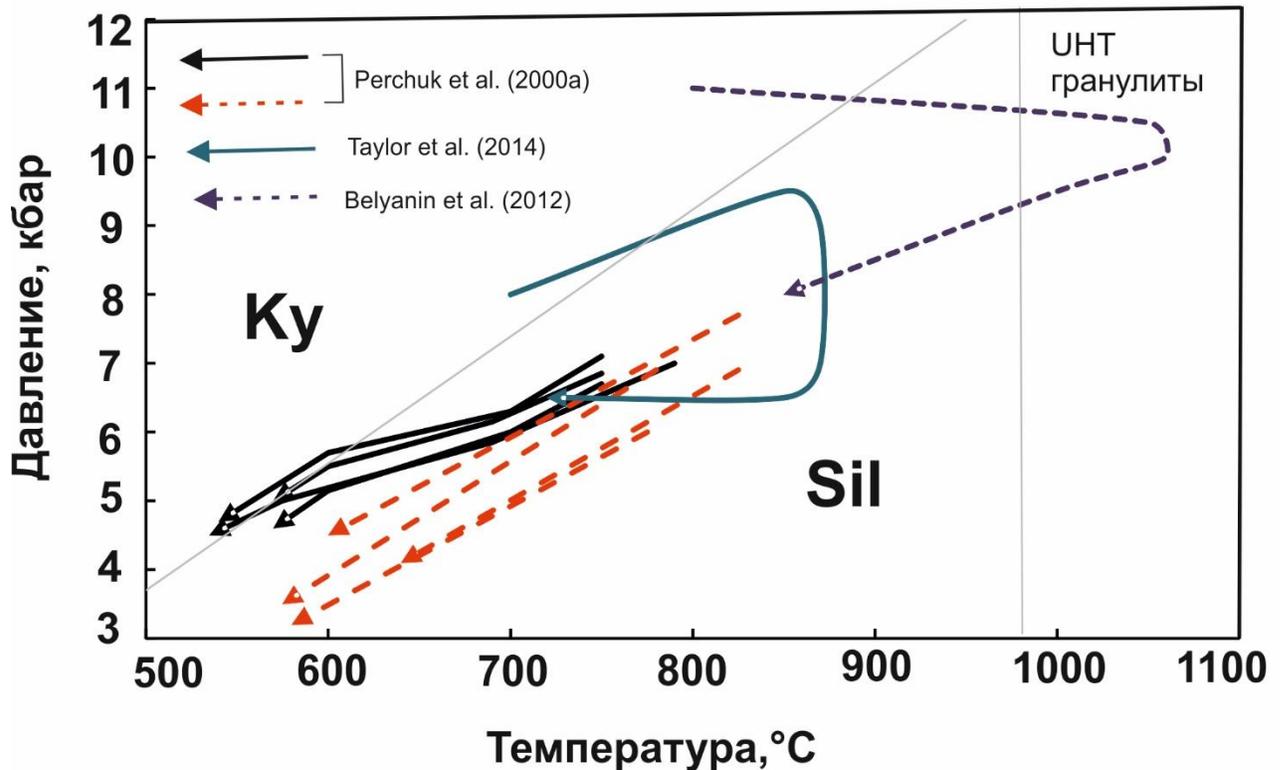


Рис. 6. Компиляция опубликованных P-T параметров метаморфизма для Южной Краевой Зоны (ЮКЗ) комплекса Лимпопо.

Метаморфическая эволюция ЮКЗ после пика метаморфизма в интервале времени 2720–2690 млн лет связана с эксгумацией гранулитов и надвигом горячего гранулитового аллохтона на кратон Каапвааль вдоль зоны Хоут-Ривер (Smit et al., 2001, 2014; van Reenen et al., 2011, 2014, 2019). Возраст стадии декомпрессии,  $2691 \pm 7$  млн лет, был определен U-Pb методом по монацитам, ассоциирующим с характерным для этого процесса реакционными коронарными структурами в метапелитах – продуктами реакции  $Grt + Qz = Opx + Crd$  (Kreissig et al., 2001). Если в породах комплекса, расположенных севернее зоны деформаций Аннаскрааль (рис. 5) преобладают петрологические свидетельства P-T трендов декомпрессии–остывания (например, van Reenen et al., 2011, 2014), то метапелиты формации Банделиеркоп к югу от этой зоны (рис. 5) сохранили также свидетельства последующей стадии субизобарического остывания при давлениях 6.0–6.5 кбар в виде реакционных структур образования граната за счет кордиерита  $Crd = Grt + Sill + Qz$  (van Reenen, 1983; Stevens, van Reenen, 1992; Перчук и

др., 1996; Perchuk et al., 2000; Smit et al., 2001, 2014; Taylor et al., 2014; Nicoli et al., 2015; van Reenen et al., 2011, 2014, 2019; Safonov et al., 2014). Субизобарическое остывание отражает субгоризонтальный надвиг гранулитов на кратон вплоть до ~2620 млн лет. Субизобарическое остывание сопровождалось региональной гидратацией гранулитов в висячем крыле зоны Хоут-Ривер и установлением так называемой «ортоамфиболовой изограды» (рис. 5) (van Reenen, 1986; Stevens, 1997; van Reenen et al., 2011, 2014, 2019; Smit et al., 2014; Koizumi et al., 2014), которая разделяет ЮКЗ комплекса Лимпопо на северную область, сложенную неизменными метапелитами, основными и ультраосновными гранулитами формации Банделиеркоп и ортопироксенсодержащими тоналитовыми гнейсами Бавиансклуф, и южную область, сложенную эквивалентами гранулитов северной области, подвергшимися гидратации в условиях амфиболитовой фации. Ретроградные преобразования в метапелитовых гранулитах вблизи ортоамфиболовой изограды проявлены в виде минеральной ассоциации  $Opx + Ath + Qz + Bt + Pl$  в железистых разностях (без кордиерита) и в виде замещения кордиерита ассоциацией  $Ged + Ky$  в магнезиальных (кордиеритсодержащих) разностях (van Reenen, 1986; van Reenen et al., 2019). Южнее ортоамфиболовой изограды минеральная ассоциация  $Opx + Crd$  полностью замещается ассоциацией  $Ged + Ky$ . Основные гранулиты формации Банделиеркоп часто содержат реликтовый ортопироксен, частично замещенный роговой обманкой (напр. van Reenen et al., 2011), в то время как в тоналитовых гнейсах формации Бавиансклуф, подвергшихся гидратации, ортопироксен полностью отсутствует. Ультраосновные гранулиты в зоне гидратации содержат свидетельства экстенсивного взаимодействия пиковой ассоциации  $Opx + Ol + Spl + Ca-Amp$  с водно-углекислыми флюидами (Van Schalkwyk, 1991; Van Schalkwyk, van Reenen 1992; van Reenen et al., 2011, 2014). Данные по петрологии, флюидным включениям и стабильным изотопам кислорода показывают, что флюид, ответственный за образование ортоамфиболовой изограды в кварцсодержащих метапелитах при давлении порядка 6 кбар и температуре 600 - 630°C содержал 70 – 90 мол. % углекислой составляющей и 30 – 10 мол. % водно-солевой составляющей (van Reenen, 1986; van Reenen, Hollister, 1988; Baker et al., 1992; Hoernes, van Reenen, 1992; Hoernes et al., 1995; Koizumi et al., 2014; van den Berg, Huizenga, 2001; van Reenen et al., 2011, 2014, 2019; Smit et al., 2014; Huizenga et al., 2014; Tsunogae, van Reenen, 2014). Свидетельства проникновения, обогащенного  $CO_2$  флюида через гранулиты, отражено в ультраосновных породах (Van Schalkwyk, van Reenen, 1992; van Reenen et al., 2014). Пиковая ассоциация  $Ol + Hbl-1 + Opx-1 + Spl$  частично замещается ретроградной ассоциацией  $Ol + Hbl-2 + Mgs + Dol + Chl + Tlc$  при температуре 600°C и давлении 6 кбар.

Возраст процесса регидратации, определенный Ar-Ar методом по амфиболам в основных гранулитах, составляет 2660–2670 млн лет (Belyanin et al., 2014). Источником флюидов, вероятно, служили подвинутые под гранулиты ЮКЗ породы зеленокаменных поясов кратона Каапвааль (van Reenen, 1986; van Reenen, Hollister, 1988; Smit et al., 2014; van Reenen et al., 2014; Koizumi et al., 2014; Kramers et al., 2014; Safonov et al., 2018b).

### *3.2. Геологическое положение и метаморфическая эволюция зеленокаменных поясов кратона Каапвааль*

Границей пояса Лимпопо в Южной Краевой Зоне является система мощных зон пластических деформаций Хоут-Ривер мощностью до 5 км и протяженностью более 200 км, по которой гранулиты надвинуты на кратон Каапвааль (de Wit et al., 1992b; McCourt, Van Reenen, 1992; Roering et al., 1992b; Smit et al., 1992; Ruysgrok, 1992; Gan, van Reenen, 1995; van Reenen et al., 2011, 2019). В зоне контакта кратон представляет собой серию зеленокаменных поясов, разделенных гранитогнейсовыми областями. Наиболее крупными гранит-зеленокаменными поясами кратона Каапвааль, контактирующими с Южной Краевой Зоной комплекса Лимпопо, являются пояса Ренностеркоппис, Питерсбург, Гияни (Сазерленд) (рис. 5). Возраст большинства пород этих поясов составляет 3640-3080 млн. лет (de Wit et al., 1992b). Породы этих поясов представлены породами зеленосланцевой, эпидот-амфиболитовой и амфиболитовой фаций метаморфизма. Наиболее метаморфизованные разности приурочены к области сочленения с зоной Хоут-Ривер и представлены широким спектром минеральных ассоциаций: гранатсодержащими и ставролитсодержащими метапелитами (Bt+Ms+Qz+Chl+Pl+Grt±St), гранатовыми амфиболитами (Hbl+Pl+Qz+Grt) и породами железистых формаций (BIF). Появление этих пород указывает на то, что в процессе взаимодействия с гранулитовым комплексом низкотемпературные породы гранит-зеленокаменных комплексов кратонов погружались под гранулиты, испытывая проградный метаморфизм "горячего утюга" ("hot iron metamorphism", van Reenen, Smit, 1996). Возраста этого метаморфизма установлены Pb/Pb методом по синкинематическим кианиту ( $2672 \pm 51$  млн. лет), гранату ( $2691 \pm 20$  млн. лет) и ставролиту ( $2712 \pm 37$  млн. лет) в интенсивно дислоцированных слюдяных сланцах породах зеленокаменного пояса Гияни, на который надвинуты гранулиты (Kreissig et al., 2001). Эти возраста совпадают с возрастами эксгумации

Южной Краевой Зоны комплекса Лимпопо, подтверждая то, что процессы эксгумации гранулитов и погружение пород зеленокаменных поясов были тесно сопряжены.

Л.Л. Перчук с соавторами (Перчук и др., 1996; Perchuk et al., 2000) на основе изучения гранулитов ЮКЗ пояса Лимпопо и гранат-биотит-мусковит-кварцевых пород и амфиболитов зеленокаменного комплекса Гияни (рис. 5) в непосредственном контакте с зоной Хоут-Ривер вывели тренды совместной *P-T* эволюции этих пород. Их вывод был основан, главным образом, на сопряженном изменении составов, сосуществующих граната, биотита и мусковита. Этими авторами был реконструирован *P-T* тренд «по часовой стрелке», направленность которого отражает погружение пород зеленокаменного пояса с уровня 9-12 км ( $P = 3-4$  кбар.) на глубину 15-16 км ( $P = 5.5$  кбар) и их разогрев до температур порядка 600°C. В статье Л.Л. Перчука с соавторами (Perchuk et al., 2000) приведены даже более высокие значения давления, в среднем до 6.5 кбар при тех же значениях температур (570-600°C). Эти давления соответствуют присутствию кианита в метапелитовых породах (McCourt, van Reenen, 1992; Kreissig et al., 2001). Еще более высокие давления, 7.6-8.4 кбар, и температуры 670-700°C были рассчитаны для уникальных сапфириносодержащих метапелитов зеленокаменного пояса Реностеркоппис, также контактирующего с Южной Краевой Зоной комплекса Лимпопо (Miyano et al., 1987). Эти данные указывают на то, что отдельные блоки зеленокаменных поясов были погружены на различные глубины в ходе надвига на них гранулитов Лимпопо. Нельзя отвергать то, что в ходе метаморфизма породы зеленокаменных поясов дегидратировались и, возможно, подвергались плавлению, выступая источниками флюидов и магм (Smit et al., 2014; Kramers et al., 2014; van Reenen et al., 2014), впоследствии проникавших в вышележащую Южную Краевую Зону гранулитового комплекса.

С целью уточнения динамических условий взаимодействия гранулитового комплекса с кратоном проведена ревизия данных по *P-T* трендам метаморфической эволюции пород зеленокаменного пояса Гияни, контактирующего с комплексом Лимпопо (рис. 5). Приложение методов моделирования минеральных ассоциаций посредством псевдосечений с помощью программного комплекса PERPLE\_X позволило восстановить тренды метаморфической эволюции ряда гранатсодержащих и безгранатовых пелитовых пород, а также карбонат-биотитового гнейса, отобранных в зеленокаменном поясе Гияни на разных расстояниях от гранулитового комплекса. Образцы метапелитов K5 и SL22 ранее использовались Л.Л. Перчуком с соавторами для вывода трендов *P-T* эволюции пород этого комплекса (Перчук и

др., 1996; Perchuk et al., 2000), тогда как образцы метapelитов KLR12, KLR22 и SL41 и карбонат-биотитового гнейса MAS-18 ранее не изучались.

Для реконструкции *P-T* трендов метаморфической эволюции гранатсодержащих метapelитов K5, SL22 и KLR22 были использованы следующие подходы: (1) Программа winTWQ, версия 2.32 (Berman, 1991), основанная на базе взаимосогласованных стандартных термодинамических данных Р. Бермана (Berman, 1988) и базе моделей твердых растворов граната, мусковита и биотита, рекомендованных Р. Берманом и Л.Я. Арановичем (Berman, Aranovich, 1996). (2) Программа GEOPATH (Gerya, Perchuk, 1992), включающая в себя набор взаимосогласованных геотермометров и геобарометров. (3) Геотермометр «Ti-в-биотите» (Henry, 2005), основанный на насыщении биотита с различной магнезиальностью титаном в метapelитовых ассоциациях, содержащих рутил и/или ильменит. (4) Программный комплекс PERPLE\_X (Connolly, 1995), основанной на принципе минимизации энергии Гиббса для известного валового химического состава породы или ее равновесного участка. В образцах KLR12, SL41 и MAS-18 не выявлены минеральные ассоциации, отражающие весь *P-T* тренд метаморфической эволюции этих пород. Поэтому для данных образцов были рассчитаны только пиковые параметры с помощью программного комплекса PERPLE\_X (Connolly, 1995).

Гранатсодержащие метapelиты представлены тремя близкими по валовому и минеральному составу образцами SL22, K5 и KLR22. Главными породообразующими минералами метapelита K5 (рис. 9а) являются мусковит (45%), кварц (30 %), биотит (12 %) и гранат (10 %). Акцессорные минералы представлены апатитом (1.5 %), ильменитом (1.4 %) и ставролитом (менее 1 %). На основе структурно-текстурных особенностей и составов минералов в образце K5 выделяются три парагенезиса, отвечающих различным стадиям метаморфической эволюции породы. Первый парагенезис включает в себя центральные синкинематические зоны порфиробластов гранатов (рис. 8а) (Grt1) со значениями  $X_{Mg} = 0.051 - 0.052$  (рис 8б) и включения в этих зонах, представленные мусковитом (Ms3) с содержаниями Si 2.95-3.03 ф.е. и значениями  $X_{Na} = 0.1 - 0.14$ , биотитом с  $X_{Mg} = 0.41 - 0.42$  и ставролитом. Этот парагенезис фиксирует начальный этап прогрессивной ступени метаморфизма. Второй парагенезис включает в себя краевые части синкинематических зон гранатов (Grt1) (рис. 8а) со значениями  $X_{Mg} = 0.065-0.066$  (рис. 8б), мусковит ориентированный по сланцеватости (Ms1) со значениями Si до 3.17 ф.е. и суммой Mg+Fe (0.16-0.19 ф.е.) и ориентированный биотит (Bt1) с низкими значениями  $X_{Mg}$  (0.31-0.34). Также, к этому парагенезису относятся включения биотита, приуроченные к краевым зонам синкинематических гранатов. Данный парагенезис

фиксирует максимальные значения  $T$  и  $P$ , близкие, вероятно, к пику метаморфизма. Третий парагенезис включает в себя посткинematические края порфириобластов (Grt2) (рис. 8а) со значениями  $X_{Mg} = 0.05-0.051$  (рис. 8б), мусковит, секущий сланцеватость (Ms2), с содержаниями Si 3-3.04 ф.е. и неориентированный биотит (Bt2) со значениями  $X_{Mg} = 0.32-0.34$ . К этому парагенезису можно отнести также редкие включения биотита, приуроченные к посткинematическим зонам порфириобластов граната. Уменьшение  $X_{Mg}$  в гранате и сопряженное увеличение  $X_{Mg}$  в биотите отражают снижение температуры на регрессивной стадии метаморфической эволюции.

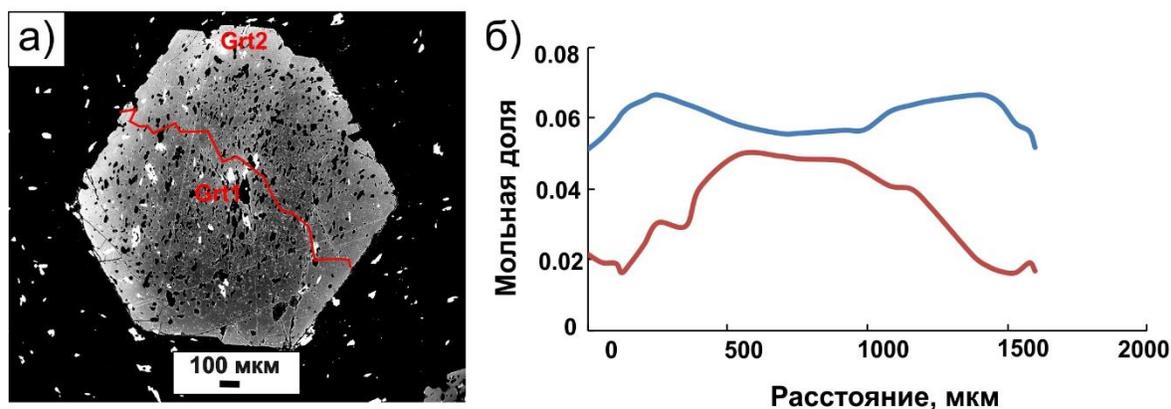


Рис. 8. (а) Положение профиля через порфириобласт граната в метапелите К5. (б) Химическая зональность порфириобласта граната метапелита К5 ( $X_{Mg}$  – синий профиль,  $X_{Ca}$  – красный профиль).

Структурно-текстурные и минералогические характеристики образца SL22 и KLR22 (рис. 9б) во многом похожи на характеристики образца К5. Главными породообразующими минералами породы SL22 являются кварц (41 %), мусковит (27 %), биотит (14 %), гранат (14 %), а второстепенными - апатит (2 %) и ильменит (1,4 %). Главными породообразующими минералами образца KLR22 являются мусковит (40%), кварц (35 %), биотит (12 %) и гранат (10 %). Второстепенные минералы - апатит (1.2 %), ильменит (1.1%) и ставролит. В отличие от образцов К5 (рис. 9а) и KLR22 (рис. 9б), в образце SL22 отсутствуют включения ставролита в гранате. В метапелитах SL22 и KLR22, так же как и в образце К5, выделяются синкинematическая и посткинematическая стадии роста минералов. К синкинematической

стадии принадлежат ассоциации ядер порфиробластов гранатов с включениями, листочки мусковита и биотита, формирующие сланцеватость, апатит и ильменит. Посткинematическая стадия проявилась в образовании краевых обедненных включениями частей гранатов, более крупных дезориентированных зерен мусковита и биотита, секущих сланцеватость.

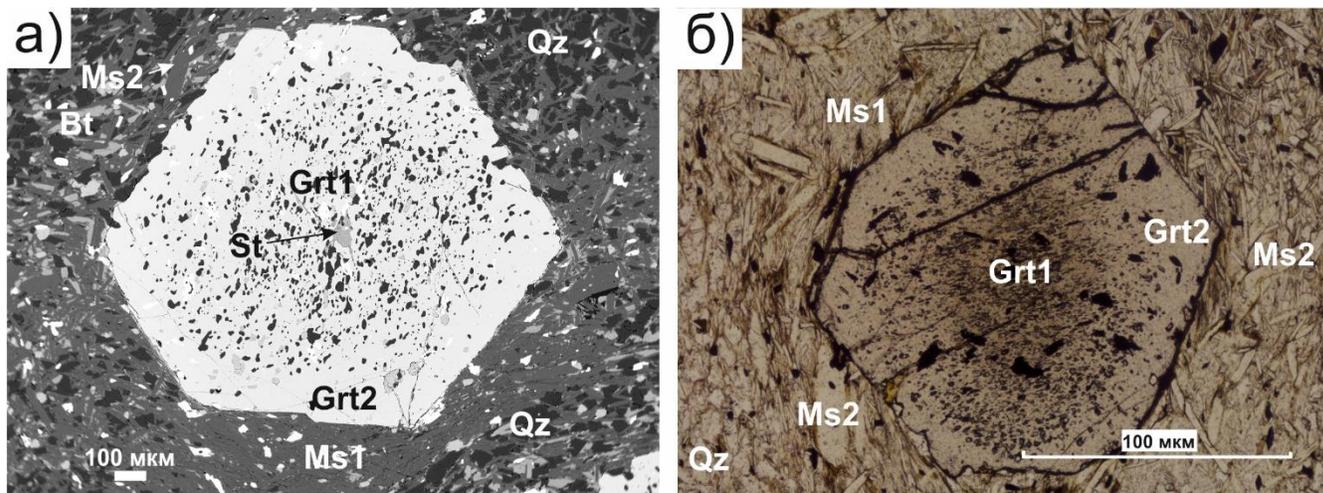


Рис. 9. Петрографические особенности гранатосодержащих метапелитов. На рисунке (а) образец К5, на рисунке (б) образец KLR12. Для обоих образцов характерны две генерации граната: (1) синкинematические ядра порфиробластов со включениями и (2) посткинematические каймы порфиробластов с идиоморфными гранями, часто свободные от включений и две генерации мусковита: (1) мелкие листочки мусковита, образующие сланцеватость и (2) крупные дезориентированные листочки мусковита, секущие сланцеватость. Главное отличие образцов К5 и KLR22 от не приведенного на картинках образца SL22 – присутствие включений ставролита в ядерных частях зерен граната.

С помощью перечисленных выше методов термобарометрии построены *P-T* тренды для метапелитов SL22, К5 и KLR22. Начальный этап прогрессивной ступени метаморфизма составляет 470-490°C и давление 3 – 3.5 кбар для образца SL22, 470-490°C и давление 4-4.5 кбар для образца К5 и 485-495°C и давление 4.1-4.6 кбар для образца KLR22. Пиковые *P-T* параметра метаморфизма составляют 540-560°C и давление 5.2-5.6 кбар для образца SL22, 540-565°C и давление 6.5-6.7 кбар для образца К5 и 550-570°C и давлений 5.9-6.3 кбар для образца KLR22. Минимальные *P-T* параметры регрессивной ступени метаморфизма составляют 490-500°C и давление 3-3.5 кбар для образца SL22, 490-500°C и давление 4-4.3 кбар для образца К5 и 470-485°C и давление 3.9-4.1 кбар для образца KLR22.

Главными породообразующими минералами образца KLR12 (рис. 10а,б) являются кварц (30%), ставролит (30%), плагиоклаз (20%) и кианит (15%), второстепенными – апатит (3%) и ильменит (2%). Величины  $X_{Mg}$  в ставролите варьируют от зерна к зерну в пределах 0.21 - 0.26. В образце выделяются две композиционные генерации плагиоклаза. Содержание анортитовой составляющей в первой генерации ( $P_1$ ) составляет 23 – 25 мол. %. Вторая генерация плагиоклаза ( $P_2$ ), представленная практически чистым альбитом (6 – 7 мол. % An), нарастает на  $P_1$ . Для определения «истинного» количества воды в породе была построена  $T$ - $Mn_{2O}$ -диаграмма (псевдосечение), в интервале содержания воды от 0 до 1 мас. % для давления 5 кбар. Рассчитанная диаграмма показала, что область парагенезиса образца KLR12 ( $St+Pl+Ky+Qz+Rt+Ilm$ ) отвечает интервалу содержания воды от 0.65 до 0.8 мас. % и температурам 520 - 570°C. При более высоком содержании воды в ассоциации появляется слюда, а при более низком – гранат. Присутствие рутила в рассчитанной ассоциации в количестве 0.2 – 0.5 объемных % можно объяснить отсутствием Ti в использованной модели твердого раствора ставролита (White et al., 2014). Для дальнейших расчетов  $P$ - $T$  псевдосечения было выбрано значение 0.75 мас. %  $H_2O$ . Рассчитанная  $P$ - $T$  диаграмма показала (рис. 11), что область парагенезиса образца KLR12 ( $St+Pl+Ky+Qz+Rt+Ilm$ ) соответствует интервалу температур 520-650°C и давлений 3.8 - 6.7 кбар. Для дальнейшего уточнения  $P$ - $T$  параметров были рассчитаны изоплеты содержания анортитовой составляющей в плагиоклазе в интервале от 14 до 26 мол. % и магнезиальности ставролита в интервале от 25 до 27 мол. %. Пересечение изоплет анортитовой составляющей в плагиоклазе (23 - 24 мол. %) с изоплетами магнезиальности ставролита (26 мол. %), характерными для образца KLR12, фиксирует  $P$ - $T$  интервал пика метаморфизма породы 500 – 525°C и 6.2 – 6.5 кбар (рис. 11).

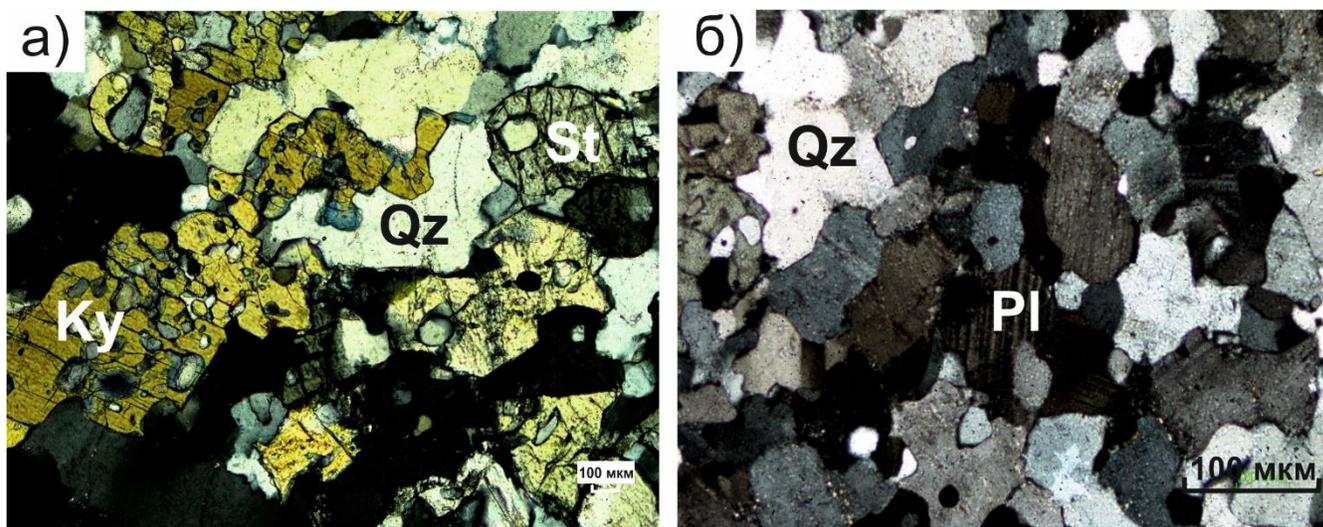


Рис. 10. Петрографические особенности образца KLR12. (а) Ксеноморфные зерна кианита и ставролита с многочисленными включениями кварца и плагиоклаза. (б) Основная мелкозернистая кварц-плагиоклазовая масса.

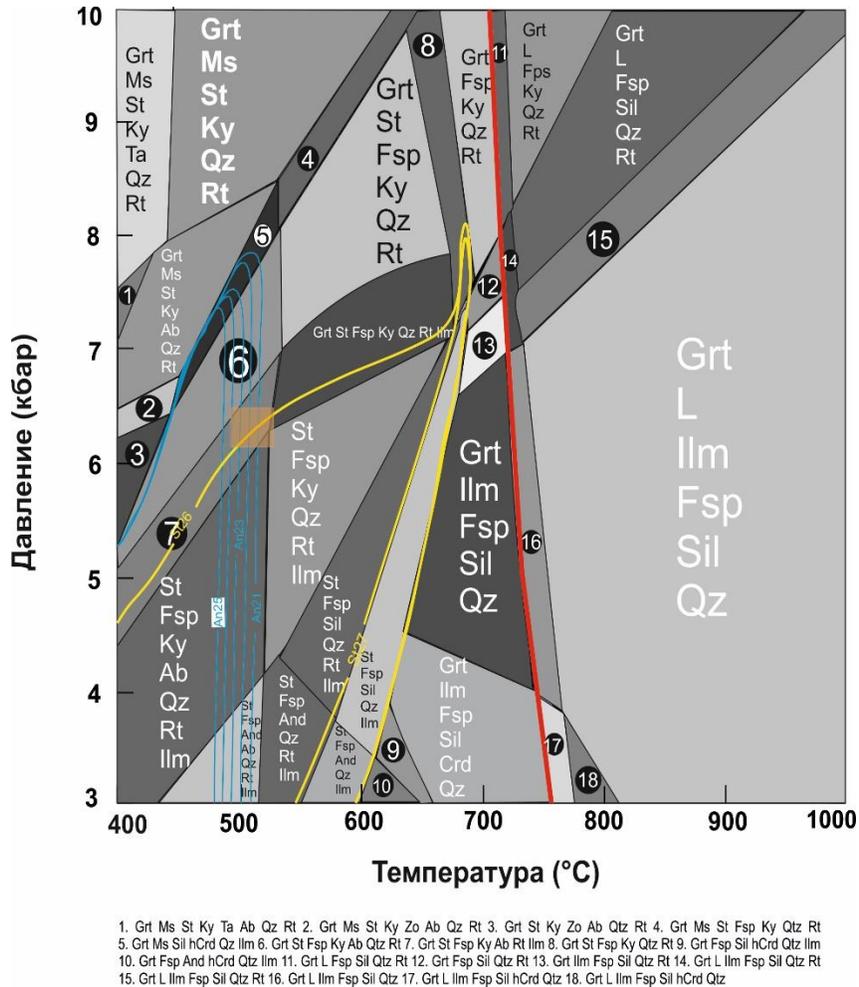


Рис. 11. *P-T* псевдосечение, иллюстрирующее поля устойчивости минеральных парагенезисов образца KLR12. Синие линии - изоплеты содержания аноритовой составляющей в плагиоклазе, желтые линии - изоплеты магнезиальности ставролита для образца KLR12

Главными породообразующими минералами образца являются SL41 (рис. 12а,б) кварц (35%), биотит (15%), мусковит (8%), плагиоклаз (15%), кианит (14%), ставролит (8%), второстепенными – апатит (4%) и ильменит (1%). В мусковитах этого образца присутствует до 3 мол. % алюмоселадонитовой,  $K(Mg,Fe)AlSi_4O_{10}(OH)_2$ , составляющей. Значения  $X_{Na}$  в слюде варьируют от 0.1 до 0.13. В образце SL41 выделены две генерации биотита: листочки биотита (Bt1) размером от 200 до 600 мкм, образующие сланцеватость, и неориентированные листочки

биотита неправильной формы размером до 100 мкм (Bt2) которые замещают листочки мусковита и биотита по краям. Выделенные генерации отличаются по содержанию  $TiO_2$ : в Bt1 оно варьирует от 1.4 до 2.3 мас. %, а в Bt2 не превышает 0.96 мас. %. Но значения магниальности двух генераций биотита близки и составляют 0.59 – 0.64. Содержание анортитовой составляющей в плагиоклазе составляет 0.48. Магниальность ставролита в образце составляет 0.17 – 0.18. Для расчета  $P$ - $T$  псевдосечения было выбрано содержание воды 1.1 мас. %. Рассчитанное псевдосечение показало, что область парагенезиса образца SL41 (рис. 13) ( $Ms+St+Bt+Fsp+Ky+Qz+Ilm$ ) лежит в интервале температур от 460 до 515°C и давлений 5.6 – 6.7 кбар. Для уточнения условий образования ассоциации для образца SL41 были рассчитаны изоплеты анортитовой составляющей в плагиоклазе,  $X_{Mg}$  в ставролите, и количество Si в мусковите. Изоплета An48, отвечающая составу плагиоклаза в образце SL41, соответствует широкому  $P$ - $T$  интервалу, поэтому данные уточнялись по пересечению изоплеты кремния в мусковите (3.035 ф.е.) и магниальности ставролита (0.17 – 0.18). Данные изоплеты попадают в поле парагенезиса ( $Ms+Bt+St+Ky+Qz+Ilm+Mic$ ), однако количество микроклина, рассчитанное в точке пересечения изоплет, составляет 1 об. % и может соответствовать содержанию калия в твердом растворе плагиоклазов. Таким образом, температура метаморфизма образца SL41 составляет 530 - 550°C, а давление 4.5 – 4.8 кбар (рис. 13).

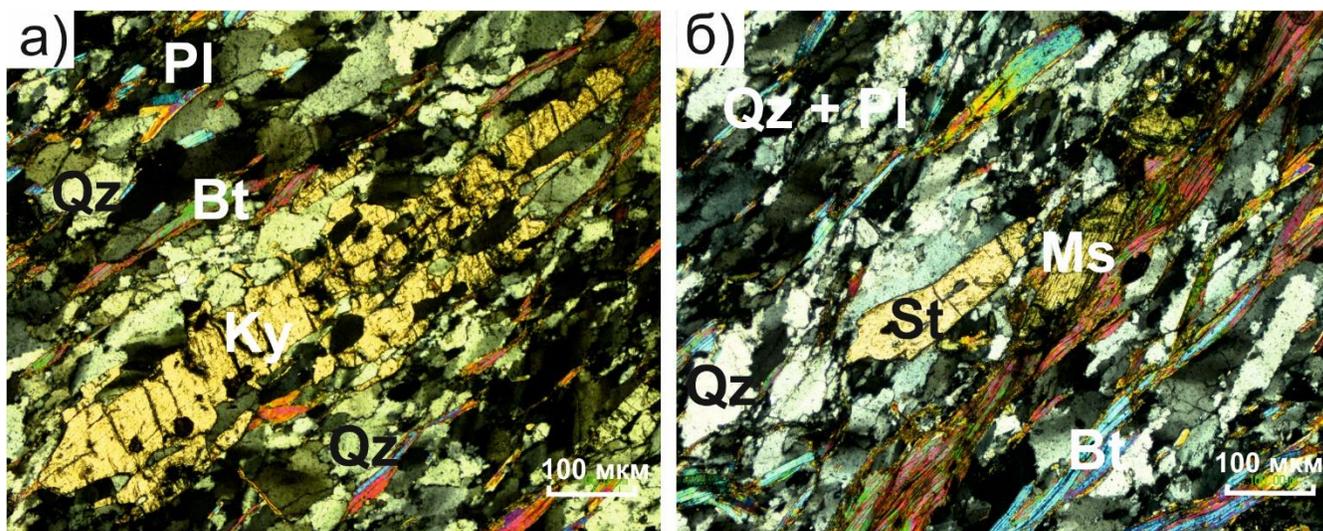


Рис. 12. Петрографические особенности образца SL41. (а) Порфиробласт кианита, вытянутый вдоль сланцеватости и содержащий многочисленные включения кварца и апатита. (б) Текстурно-структурные особенности образца SL41.

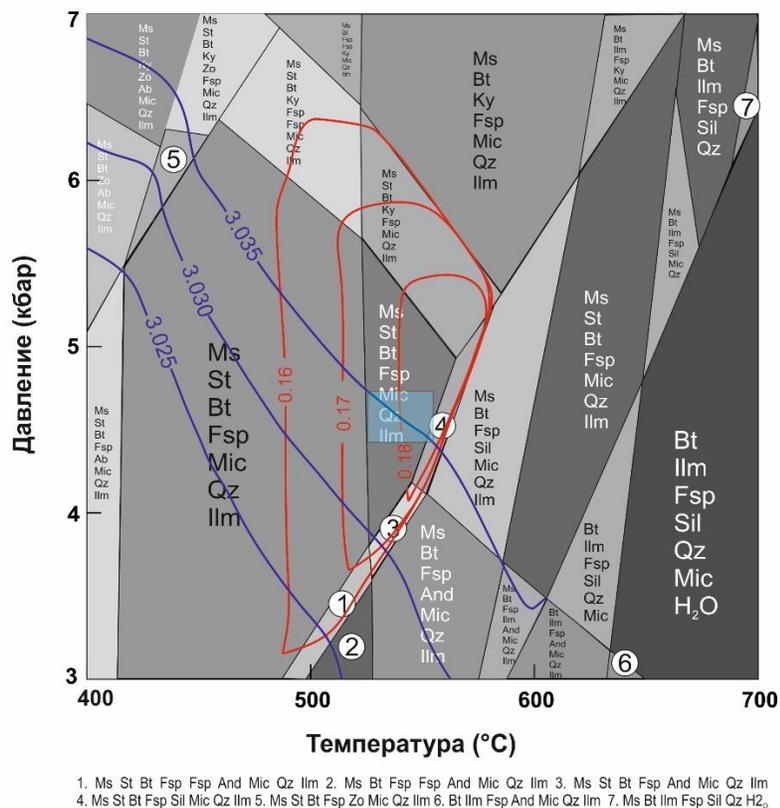


Рис. 13. *P-T* псевдосечение, иллюстрирующее поля устойчивости минеральных парагенезисов образца SL41. Красные линии – изоплеты магнезиальности ставролита, синие линии - изоплеты количества кремния (ф.е.) в мусковите в образце SL41.

Образец MAS-18 (рис. 14) – это мелко-среднезернистая порода, состоящая из плагиоклаза (45 %), биотита (20 %), кварца (20 %), мусковита (2 %) и акцессорных апатита, ильменита, циркона и монацита. В породе присутствуют как кальцит ( $X_{Ca} > 0.9$ ), так и карбонат доломит-анкеритового ряда ( $X_{Ca} = 0.5$ ,  $X_{Mg} = 0.35$ ,  $X_{Fe} = 0.15$ ), который встречается в виде зон в кальците и в виде отдельных зерен. Карбонатные минералы присутствуют как в меланократовых, так и в лейкократовых прослоях породы, но в меланократовых их содержание больше. Общее содержание карбонатных минералов в породе составляет 7-10 об. %. 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 минеральная ассоциация и объемные соотношения водосодержащих фаз (мусковита и биотита) и карбонатов в исходном образце. Для окончательного расчета были выбраны 0.7 мас. %  $H_2O$  и 2.5 мас. %  $CO_2$ . Ассоциация образца MAS-18 Qz (~20 об. %) + Bt (~20 об. %) + Pl (~40 об. %) + Cal (~ 6-9 об. %) + Ilm (~3 об. %) + Ms (~2 об. %), стабильна в диапазоне температур 430-550°C и давлений 4 – 6 кбар (рис. 15). Появление в рассчитанной ассоциации 0.1 об. % рутила можно объяснить как недостаточным учетом вхождения титана в биотит при низких температурах, так и отсутствием титана в модели твердого раствора мусковита (White et al., 2014). Для уточнения  $P$ - $T$  условий метаморфизма породы MAS-18 были рассчитаны изоплеты  $X_{Ca}^{Pl} = 0.26 - 0.27$ , характеризующие центральные зоны зерен плагиоклаза в породе,  $X_{Mg}^{Bt} = 0.49 - 0.50$  и содержания Si в мусковите 3.09 - 3.11 ф.е. Сопоставление изоплет указывает на температуры 470 - 520°C и давления 6.2 – 6.8 кбар (рис. 15). Оцененные температуры согласуются со значениями 490 - 550°C, полученными на основе содержания Ti в биотите (Henry et al., 2005).

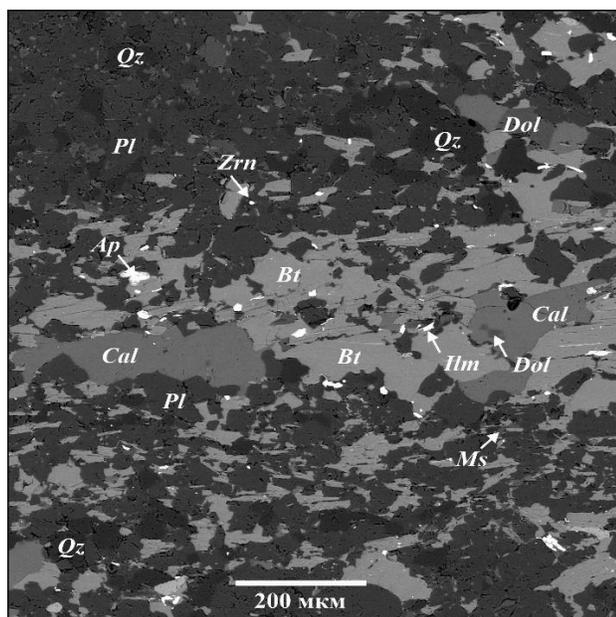
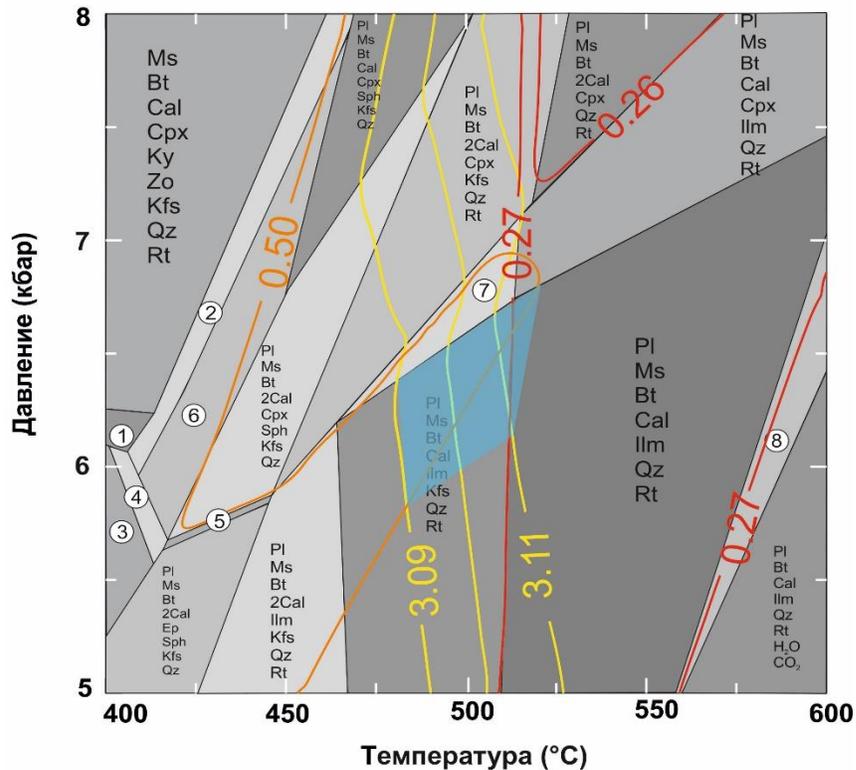


Рис. 14. Минеральный состав и структура карбонат-биотитового гнейса, обр. MAS-18. Этот же образец использовался далее для измерения изотопного состава углерода и кислорода карбоната и в экспериментальных исследованиях по дегидратации и частичному плавлению.



1. Ms Pl Cal Cpx Zo Kfs Qz Rt
2. Pl Ms Bt Cal Cpx Zo Kfs Qz Rt
3. Pl Bt Cal Cpx Zo Ep Sph Kfs Qz
4. Pl Ms Bt Cal Cpx Zo Ep Sph Kfs Qz
5. Pl Ms Bt 2Cal Cpx Ep Sph Kfs Qz
6. Pl Ms Bt Cal Cpx Zo Sph Kfs Qz
7. Pl Ms Bt Cal Cpx Ilm Kfs Qz Rt
8. Pl Ms Bt Cal Ilm Qz Rt H<sub>2</sub>O

Рис. 15. *P-T* псевдосечение, показывающее условия метаморфизма карбонат-биотитового гнейса MAS-18 (синяя область). Фазовые ассоциации, отмеченные на диаграмме номерами: 1. *Ms Pl Cal Cpx Zo Qz Rt* 2. *Pl Ms Bt Cal Cpx Zo Qz Rt* 3. *Pl Bt Cal Cpx Zo Ep Ttn Qz* 4. *Pl Ms Bt Cal Cpx Zo Ep Ttn Qz* 5. *Pl Ms Bt 2Cal Cpx Ep Ttn Qz* 6. *Pl Ms Bt Cal Cpx Zo Ttn Qz* 7. *Pl Ms Bt Cal Cpx Ilm Qz Rt* 8. *Pl Ms Bt Cal Ilm Qz Rt H<sub>2</sub>O*

Таким образом, с помощью метода минимизации энергии Гиббса (метода псевдосечений) и методов классической термобарометрии были получены следующие пиковые *P-T* параметры метаморфизма (рис. 16): 500 – 525°C и давление 6.2 – 6.5 кбар для образца KLR12, 550 - 570°C и давление 5.9 – 6.3 кбар для образца KLR22, 540-550°C и давление 5.2 – 5.6 кбар для образца SL22, 550 – 570°C и давление 6.5 – 6.7 кбар для образца K5, 530 - 550°C и давление 4.5 – 4.8 кбар для образца SL41 и 470 - 520°C и давления 6.2 – 6.8 кбар для

образца MAS-18. Различные пиковые давления для образцов, по-видимому, отражают эволюцию различных блоков метаморфических пород (рис. 16). Это означает, что изученные образцы представляли собой не единый комплекс пород с одинаковой  $P$ - $T$  историей, как предполагалось ранее (Перчук и др., 1996; Perchuk et al., 2000; рис. 16), а различные блоки пород, вовлеченные в метаморфическую эволюцию на разных уровнях в земной коре, но имеющие единый источник тепла – горячие гранулиты. Различия в глубине погружения различных блоков метапелитов можно объяснить двумя способами: (1) блоки изначально находились на разной глубине, и в ходе надвига на них гранулитов также погружались на разные глубины (2) блоки метапелитов находились на близких глубинах, однако в ходе надвига на них гранулитов, те блоки, которые находились непосредственно ближе к контакту погружались на большие глубины.

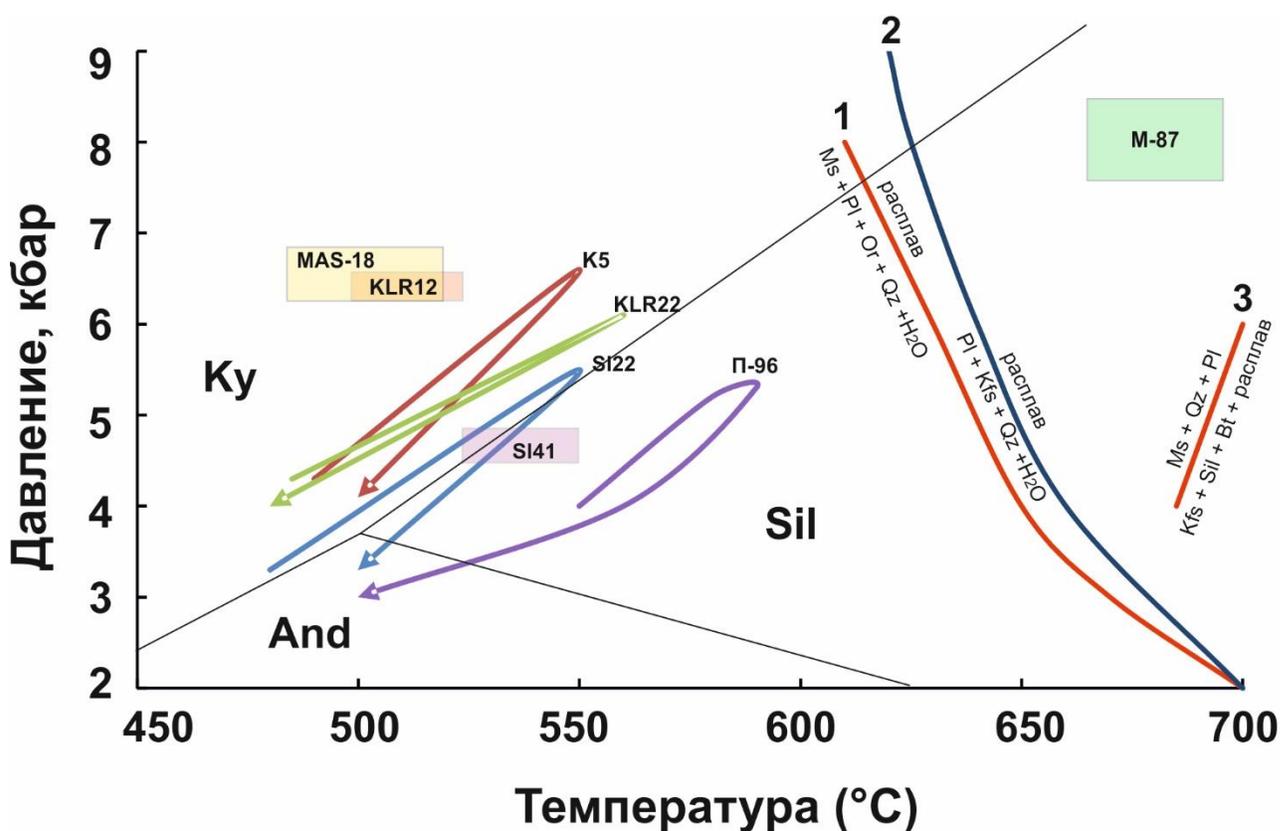


Рис. 16. Компиляция полученных  $P$ - $T$  параметров для гранатосодержащих (SL22, K5, KLR22) и безгранатовых (пиковые параметры; MAS-18, KLR12, SL41) образцов метаморфических пород из зеленокаменного пояса Гияни. П-96 –  $P$ - $T$  параметры для гранатосодержащего метапелита из зеленокаменного пояса Гияни (Перчук и др., 1996); М-87 – пиковые  $P$ - $T$  параметры для сапфириносодержащих метапелитов зеленокаменного пояса Реностеркоппис (Miyano et al.,

1987); 1 – «водный» солидус мусковитового гранита (Huang, Wyllie, 1973); 2 – «водный» солидус гранита (Qz + Pl + Kfs; Stevens, Clemens, 1993); 3 – солидус дегидратационного плавления двуслюдяного сланца (Patiño Douce, Harris, 1998).

Вышеприведенные исследования метаморфической эволюции метапелитов из зеленокаменного пояса Гияни показали, что пиковые P-T параметры этих пород ниже, чем «водный» гранитный солидус (рис. 16). Таким образом данные породы не могли служить источниками гранитных магм, проникающих в ЮКЗ гранулитового комплекса. Однако, трудно судить, являются ли эти P-T условия верхним пределом для зеленокаменных пород, погруженных под гранулиты. Не исключено, что эти P-T условия и близкие им условия, о которых сообщают Л.Л. Перчук и др. (Perchuk et al., 2000б) на основе изучения метапелитов из района Хавагари в подножии зоны Хоут Ривер, могут быть условиями метаморфизма только более мелких блоков, которые были эксгумированы вдоль границы кратон-ЮКЗ. Фактически, геофизические данные указывают на намного больший объем пород кратона, захороненных под ЮКЗ (De Beer, Stettler, 1992), степень метаморфизма которых неизвестна. Например, как уже описывалось выше, Т. Мияно и др. (Miyano et al., 1990) сообщают о гораздо более высоких условиях P-T, до 700°C при давлениях до 8 кбар (рис. 16), для уникальных сапфиринсодержащих пород зеленокаменного пояса Ренностеркопис, который также расположен в подножии зоны надвига Хоут Ривер. Этих условий вполне достаточно для генерации гранитных расплавов и сопутствующих им флюидов (рис. 16). В работе Т. В. Гери (Gerya, 2014) приводятся результаты моделирования подъема гранулитовых комплексов (в частности гранулитового комплекса Лимпопо), которое инициируется и сопровождается гравитационным перераспределением пород в архейской коре, которые указывают на то, что температуры, которые достигались породами кратона, погружавшихся под гранулиты, могли быть выше 800°C. Все эти данные указывают на то, что те породы, которые использовались для реконструкции параметров метаморфизма в зеленокаменных поясах кратона, представляют лишь самые низкотемпературные разности из выведенных на поверхность, тогда как значительный объем вещества зеленокаменных поясов кратона находится вне пределов досягаемости для изучения.

Таким образом, отдельные блоки зеленокаменных поясов погружались на различные глубины в ходе надвига на них гранулитов комплекса Лимпопо. В ходе метаморфизма породы

зеленокаменных поясов дегидратировались и, возможно, подвергались плавлению, служа источниками флюидов и магм, впоследствии проникавших в вышележащую Южную Краевую Зону гранулитового комплекса Лимпопо. Литология зеленокаменных поясов кратона Каапвааль (в частности пояс Гияни), как уже указывалось выше, очень разнообразна. Одной из широко развитых ассоциаций являются двуслюдяные сланцы, содержащие гранат, ставролит, силикаты алюминия. В данной работе приведены некоторые результаты экспериментального изучения частичного плавления двуслюдяного метапелита, как одного из возможных типов источников гранитоидных магм в ЮКЗ комплекса Лимпопо.

### *3.3. Частичное плавление бесплагмоклазового гранат-двуслюдяного метапелита как одного из возможных источников гранитоидных магм в ЮКЗ комплекса Лимпопо*

В качестве стартового материала для экспериментов был выбран образец гранат-двуслюдяного сланца (образец К5, таблица 1) из зеленокаменного пояса Гияни (Сазерленд) кратона Каапвааль, ЮАР (данный образец детально описан в предыдущем разделе).

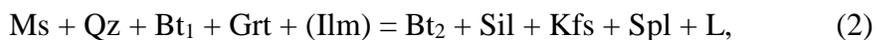
**Таблица 1.** Параметры и продукты экспериментов по частичному плавлению бесплагмоклазового двуслюдяного метапелита

Номер эксперимента	Давление, кбар	Температура, °С	Продукты экспериментов
К5-6/700	6	700	Видимых изменений нет
К5-6/750	6	750	Видимых изменений нет
К5-6/800	6	800	Kfs + Bt + Sil + Spl + стекло
К5-6/850	6	850	Kfs + Bt + Sil + Spl + стекло
К5-6/900	6	900	Kfs + Bt + Sil + Spl + стекло
К5-10/700	10	700	Видимых изменений нет
К5-10/750	10	750	Bt <sup>(*)</sup>
К5-10/800	10	800	Kfs + Bt + Sil + стекло
К5-10/850	10	850	Kfs + Bt + Sil + Grt + стекло
К5-10/900	10	900	Kfs + Bt + Sil + Grt + стекло
К5-15/850	15	850	Bt + Grt + Rt + стекло
К5-15/900	15	900	Kfs + Ky + Grt + Rt + стекло

---

Примечание: (\*) Расплав в образце отсутствует; на контактах мусковита с гранатом и ильменитом образуется более титанистый биотит

*Эксперименты при 6 кбар.* При 700 и 750°C в породе не отмечены какие-либо изменения. В продуктах опыта при 800°C отсутствует мусковит, но появляется около 15 об. % стекла в виде пленок вокруг зерен граната, ильменита, апатита и кварца (рис. 17а). На контактах стекла с зернами альмандинового граната образуются цепочки мелких зерен герцинит-магнетитовой шпинели, а в стекле присутствуют листочки новообразованного биотита, игольчатые кристаллы силлиманита и таблитчатые кристаллы калиевого полевого шпата (рис. 17а). Фазовые взаимоотношения в продуктах опыта при 800°C указывают на реакцию



где  $\text{Bt}_1$  – первичный биотит,  $\text{Bt}_2$  – новообразованный биотит, а твердый раствор белой слюды (Ms) содержит алюмоселадонитовый и параганитовый компоненты. При 850°C биотит все еще стабилен, причем его магнезиальность и содержание  $\text{TiO}_2$  возрастают. При этой температуре и далее при 900°C количество шпинели, образующейся за счет граната, возрастает, а в продуктах опытов присутствует большее количество калиевого полевого шпата, чем при 800°C. В зернах ильменита появляются структуры распада и внешние каймы, обогащенные FeO и  $\text{V}_2\text{O}_3$ .

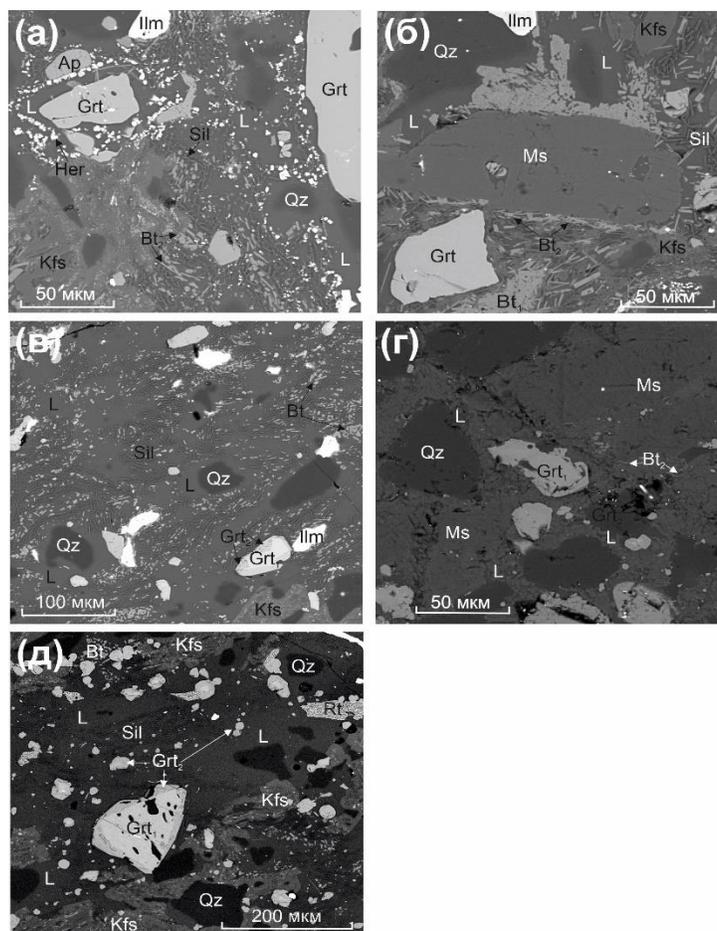


Рис. 17. Фазовые ассоциации в продуктах опытов. (а) Цепочки зерен герцинит-магнетитовой шпинели, сосуществующие с расплавом, вокруг граната в продуктах опыта при 6 кбар и 800°C. (б) Реакция  $Ms + Qz + Bt_1 + (Ilm) = Kfs + Sil + Bt_2 + L$  в продуктах опыта при 10 кбар и 800°C (в) Каймы новообразованного граната, силлиманит, калиевый полевой шпат и расплав в продуктах опыта при 10 кбар и 850°C. (г) Пленки расплава в контактах мусковита, граната, кварца и биотита, каймы и отдельные кристаллики новообразованного граната в продуктах опыта при 10 кбар и 850°C. (д) Новообразованный гранат (каймы и отдельные кристаллы), калиевый полевой шпат, силлиманит и рутил в стекле в продуктах опыта при 900°C и 15 кбар.

*Эксперименты при 10 кбар.* При 700°C в породе не выявлены какие-либо изменения. При 750°C в биотите появляются выделения богатой Fe фазы (вероятно, магнетита), а в зернах ильменита - ламели, обогащенные гематитом. На контакте мусковита с гранатом и ильменитом образуется более богатый Ti биотит. Стекло в продуктах опыта при 750°C отсутствует. Оно появляется в продуктах опыта при 800°C в виде пленок, образующих агрегаты с новообразованным биотитом вокруг листочков мусковита (рис. 17б). Также, как и при 6 кбар,

магнезиальность и содержание  $TiO_2$  в новообразованном биотите увеличиваются. Текстурных признаков участия граната в реакциях плавления в продуктах опыта нет. Так что начало частичного плавления при 10 кбар и  $800^\circ C$  можно представить в виде реакции



которая аналогична реакции в работе (Vielzeuf, Holloway, 1988)



В отличие от эксперимента при 6 кбар и  $800^\circ C$ , в продуктах которого отсутствует мусковит и присутствует примерно 15 об. % расплава (табл. 1), в продуктах опыта при 10 кбар и  $800^\circ C$  мусковит присутствует, а количество расплава не превышает 5 об. % (рис. 17б). При  $850$  и  $900^\circ C$  исчезновение мусковита и уменьшение количества биотита привело к образованию большего количества расплава (20 – 25 об. %). Активное разложение биотита и образование новых более магнезиальных ( $X_{Mg} = 0.26 - 0.30$ ;  $X_{Ca} = 0.03 - 0.04$ ) зон на зернах граната (рис. 17в) указывает на реакцию (Patiño Douce, Johnston, 1991; Vielzeuf, Holloway, 1988; Le Breton, Thompson, 1988):



Новообразованный гранат характеризуется содержанием  $TiO_2$  до 0.7 мас. % (в отличие от изначального граната, содержащего  $< 0.01$  мас. %  $TiO_2$ ), что обусловлено участием  $Ti$ -компонента биотита и ильменита в реакциях плавления.

*Эксперименты при 15 кбар.* Плавление породы при 15 кбар начинается при  $850^\circ C$ , но при этой температуре в ней все еще устойчивы мусковит и биотит (рис. 17г). Тонкие пленки расплава появляются в контактах мусковита, граната, кварца и биотита. На зернах граната образуются внешние более магнезиальные каймы, а в стекле - отдельные изометричные кристаллики новообразованного граната (рис. 17г). В сравнении с гранатом при 10 кбар, он характеризуется меньшей магнезиальностью ( $X_{Mg} = 0.18 - 0.23$ ), но большим содержанием гроссуляровой составляющей ( $X_{Ca} = 0.05 - 0.06$ ). Он также содержит  $TiO_2$ , указывая на участие  $Ti$ -содержащих фаз в реакциях плавления. На ряду с гранатом в стекле присутствуют силикат  $Al$  (вероятно, кианит) и калиевый полевой шпат. При 15 кбар вместо ильменита становится стабилен рутил, благодаря смещению реакции



вправо с ростом давления. Таким образом, частичное плавление при 15 кбар, по-видимому, начиналось при участии обеих слюд и граната согласно реакции

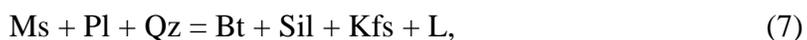


где  $Grt_1$  – изначальный гранат,  $Grt_2$  – новообразованный гранат. Реакция (6а) аналогична реакции

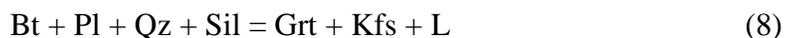


предсказанной в (Vielzeuf, Holloway, 1988) при давлении порядка 16 кбар между 850 и 900°C. В продуктах опыта при 900°C отсутствуют слюды, новый гранат образует каймы на реликтовых зернах и отдельные зерна в обширных участках стекла, содержащих также калиевый полевой шпат и силлиманит (рис. 17д).

Итак, плавление бесплагиоклазового гранат-двуслюдяного метапелита начинается при температуре между 750 и 800°C при 6 кбар, около 800°C при 10 кбар и около 850°C при 15 кбар (рис. 18), отражая положительный  $dP/dT$  наклон солидуса породы, характерного для реакций дегидратационного плавления (рис. 18, Weinberg, Hasalová, 2015). Указанные температуры находятся в интервале температур плавления плагиоклазсодержащих двуслюдяных ассоциаций (напр. Gao et al., 2015) (рис. 18). Минеральные ассоциации, появляющиеся при плавлении гранат-двуслюдяного метапелита, также близки к тем, что образуются при плавлении плагиоклазсодержащих двуслюдяных ассоциаций. Появление герцинит-магнетитовой шпинели на контактах стекла с зернами алмандинового граната при 6 кбар согласуется с результатами экспериментов (Castro et al., 2000) и P-T условиями стабильности алмандина в условиях кислородного буфера FMQ (Hsu, 1996). При давлении 10 кбар начало плавления контролируется инконгруэнтным плавлением мусковита (+кварц) согласно реакциям (3а) и (3б), в которых гранат, по-видимому, не принимает участие. По своей направленности и температуре эти реакции аналогичны реакции



характерной для плагиоклазсодержащих ассоциаций (Gao et al., 2015). При 10 кбар ведущую роль в плавлении метапелита также приобретает реакция (4) (Patiño Douce, Johnston, 1991; Vielzeuf, Holloway, 1988; Le Breton, Thompson, 1988), которая является аналогом реакции



в ассоциациях, содержащих плагиоклаз (Gao et al, 2015). Именно эта реакция продуцирует наибольшее количество расплава при плавлении метапелитов и метаграувакк (напр. Patiño Douce, Harris, 1998). Отсутствие новообразований биотита за счет мусковита при 15 кбар указывает на стабилизацию мусковита относительно биотита. Согласно (Patiño Douce, Harris, 1998) «мусковитовая» реакция (7) и «биотитовая» реакция (8) имеют разный положительный  $dP/dT$  наклон. Причем  $dP/dT$  наклон реакции (8) заметно меняется (Le Breton, Thompson, 1988)

становясь отрицательным (Castro et al., 2000), что приводит к пересечению линии этой реакции с линией реакции (7) при давлениях более 10 кбар (рис. 18). Это согласуется с работой (Vielzeuf, Holloway, 1988), где точка пересечения бесплаггиоклазовых реакций (3б) и (4) отмечена при давлении ~16 кбар. Продукты опытов при 15 кбар демонстрируют (рис. 17д), что частичное плавление, по-видимому, начиналось при участии обеих слюд с образованием граната. Таким образом, проведенные эксперименты подтверждают теоретический анализ реакций плавления в системе KFMASH (Vielzeuf, Holloway, 1988) и указывают на близость фазовых отношений при плавлении двуслюдяных ассоциаций, содержащих и не содержащих плаггиоклаз.

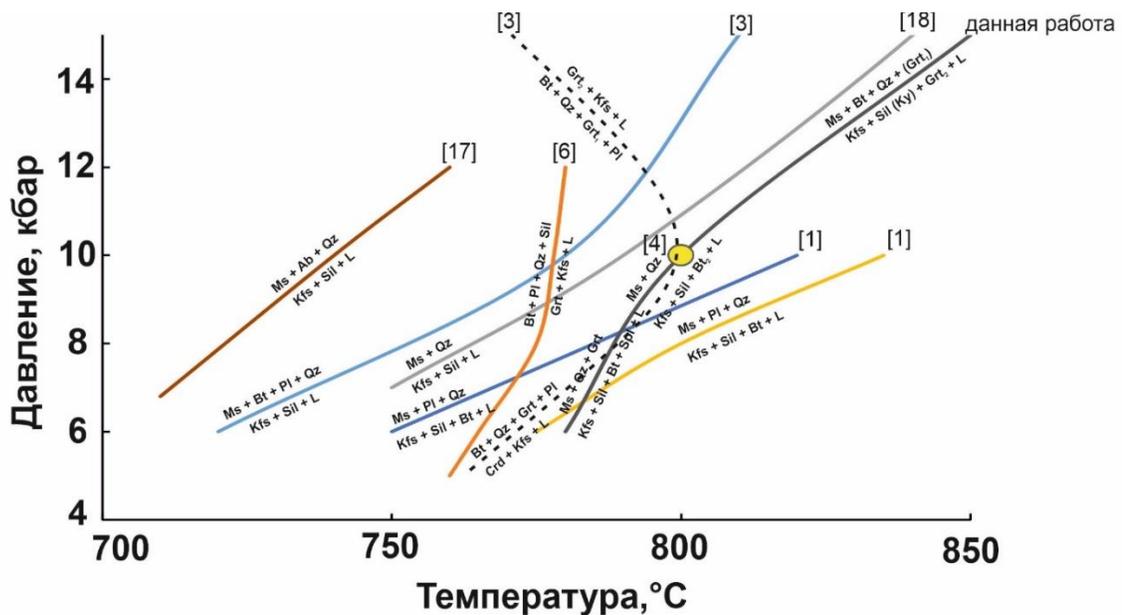


Рис. 18. Сравнение солидуса и реакций частичного плавления бесплаггиоклазового гранат-двуслюдяного метапелита К5 с реакциями частичного плавления мусковитовых, двуслюдяных и биотитовых метапелитов по результатам экспериментов [1] – (Patiño Douce, Harris, 1998); [3] – (Castro et al., 2000); [4] – (Pickering, Johnston, 1998); [6] – (Le Breton, Thompson, 1988); [17] – (Petö, 1976); [18] – (Storre, 1972).

Плавление бесплаггиоклазового гранат-двуслюдяного метапелита ведет к образованию щелочных или щелочно-известковых гранитных расплавов ( $MAL1 > 7$ ) с отношением  $FeO/(FeO+MgO) > 0.7$  и  $ASI > 1.1$ . При 6 кбар расплавы наиболее богаты  $SiO_2$  (75 – 77 мас. %),

но и наиболее бедны  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (12 – 14 мас. %) (рис. 19). При этом давлении и температурах 800-850°C образуются наименее «мафические» расплавы, содержащие < 1 мас. %  $\text{MgO}+\text{FeO}$  (рис. 19). Такие характеристики расплавов при 6 кбар обусловлены следующими факторами. Во-первых, при этом давлении с расплавами равновесна шпинель (рис. 17а), забирающая из них заметное количество  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Во-вторых, при этих условиях плавление определяется реакцией (2), при которой  $\text{FeO}$  и  $\text{MgO}$  фиксируются в новообразованном биотите. Более активное участие биотита в реакциях плавления при 10 кбар приводит к формированию наиболее «мафических» расплавов (1.5-2 мас. %  $\text{MgO}+\text{FeO}$ ) (рис. 19). По сравнению с расплавами при 6 кбар, при давлениях 10 и 15 кбар расплавы содержат 71 – 73 мас. %  $\text{SiO}_2$  и 14 – 15 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при близком содержании  $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$  (8-10 мас. %) (рис. 19). Вариации состава расплавов с давлением объяснимы сменой перитектических фаз - шпинели при 6 кбар на гранат при 10 и 15 кбар. Более активное образование граната при 15 кбар (рис. 17д) приводит к тому, что расплавы становятся чуть менее богатыми  $\text{MgO}+\text{FeO}$  (1.0-1.5 мас. %) по сравнению с расплавами при 10 кбар (рис. 19).

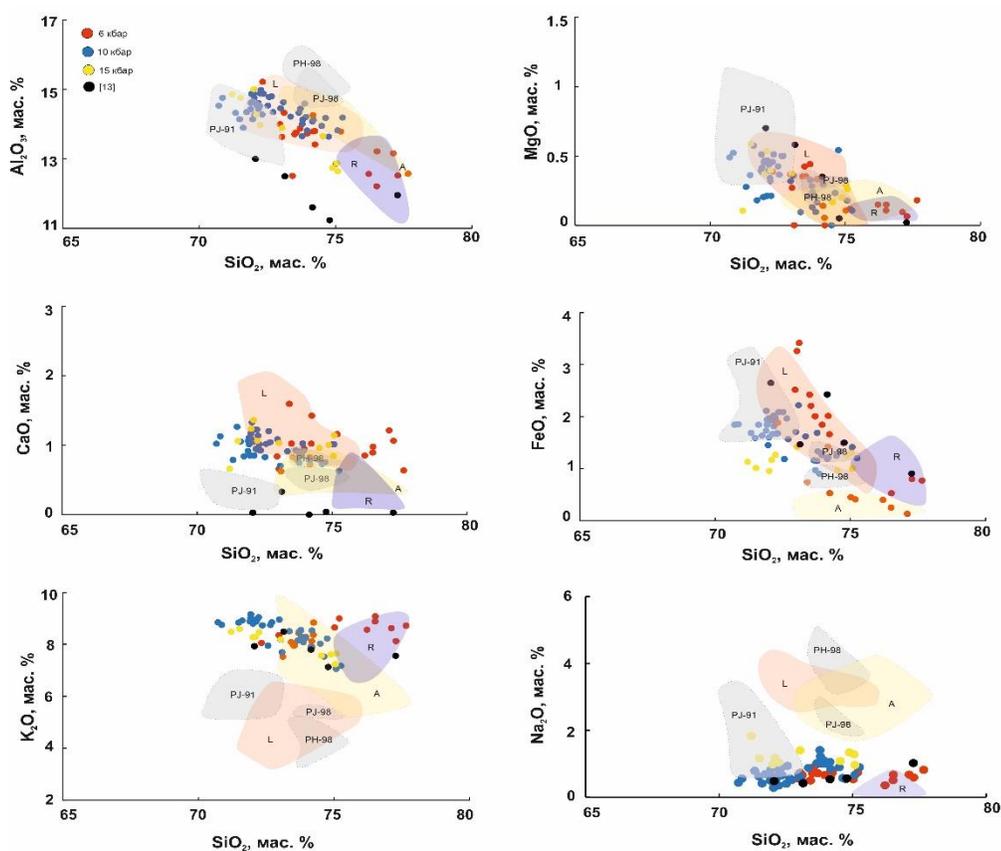


Рис. 19. Сравнение составов расплавов в экспериментах по плавлению безплагноклазового двуслюдяного метапелита с составами расплавов в экспериментах по плавлению плагноклазосодержащих ассоциаций (PH-98 – (Patiño Douce, Harris, 1998); PJ-91 – (;Patiño 55

Douce, Johnston, 1991); PJ-98 – (Pickering, Johnston, 1998); природных лейкократовых гранитов (L) и аляскитов (A) – (McDermott, 1996), а также расплавных включений в гранатах из хондалитов пояса Керала, Индия (Cesare et al., 2009).

При всех давлениях с температурой в расплавах растут содержания CaO и TiO<sub>2</sub>. Поведение CaO определяется участием в реакциях плавления апатита. Благодаря апатиту содержание CaO в расплавах выше содержания этого компонента в расплавах, образующихся при плавлении ассоциаций с плагиоклазом (рис. 19). Участие апатита в реакциях плавления подтверждается наличием P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в расплавах, которое меняется от < 0.1 мас. % при 6 кбар (900°C) до 1.2 мас. % при 10 кбар (900°C) в соответствии с закономерностями растворимости апатита в высокоглиноземистых гранитных расплавах (Pichavant et al., 1992). При 15 кбар содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в расплавах немного понижается до 0.4-0.6 мас. %, что коррелирует с количеством апатита, участвующем в процессе плавления. Так в продуктах опыта при 10 кбар и 900°C апатит практически отсутствует, тогда как в продуктах опытов при 15 кбар и 900°C его значительно больше. Рост концентрации TiO<sub>2</sub> с температурой отражает возрастающую степень участия титансодержащего биотита и ильменита в реакциях частичного плавления. Меньшее содержание TiO<sub>2</sub> в расплавах при 15 кбар, чем в расплавах при 10 кбар, связано с замещением ильменита рутилом (рис. 17д) согласно реакции (5).

Плавление бесплагиоклазового гранат-двуслюдяного метapelита приводит к образованию ультракалиевых (K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O > 8) расплавов, содержащих 7 - 9 мас. % K<sub>2</sub>O (рис. 19). Расплавы, образующиеся при 6 и 10 кбар содержат менее 1 мас. % Na<sub>2</sub>O, что, по-видимому, связано с бóльшим перераспределением этого компонента в калиевый полевой шпат. Сравнение их составов с составами расплавов, образующихся при плавлении двуслюдяных ассоциаций, содержащих плагиоклаз, демонстрирует, что даже малое присутствие плагиоклаза в породе (напр. 4 об. % в экспериментах Patiño Douce, Johnston, 1991), ведет к заметному обогащению расплавов Na<sub>2</sub>O (K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O < 5), а при содержании плагиоклаза в изначальной ассоциации в количестве 11 - 28 об. % (Patiño Douce, Harris, 1998) отношение K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O в расплавах становится менее 2.

Результаты данного раздела показывают различия и сходства частичного плавления плагиоклазсодержащих ассоциаций и ассоциации без плагиоклаза. Эксперименты показали на возможность генерации гранитоидных расплавов при плавлении двуслюдяных ассоциаций, несодержащих плагиоклаз при температурах выше 750°C.

## Глава 4. Роль углекислых флюидов в формировании гранитоидов ЮКЗ комплекса Лимпопо

### 4.1. Гранитоидный магматизм ЮКЗ и роль углекислых флюидов в его эволюции

В ходе метаморфической эволюции ЮКЗ испытала обширные процессы анатексиса (Du Toit et al., 1983; van Reenen et al., 2014; Taylor et al., 2014; Nicoli et al., 2015; Safonov et al., 2018a). Наиболее мощные проявления гранитоидного магматизма в этой зоне комплекса Лимпопо связаны с периодом эксгумации и регрессивного метаморфизма после 2720–2710 млн лет. Самым крупным телом, внедрившимся в ЮКЗ, является диорит-гранодиорит-монцогранитный плутон Маток с возрастом ~ 2680 млн лет (рис. 5; Barton et al., 1992; Laurent et al., 2013, 2014; Laurent, Zeh, 2015), состоящий из пироксеносодержащих, беспироксеновых и амфибол-биотитовых гранитоидов. Согласно геохимическим данным (Laurent et al., 2014), этот плутон был сформирован как магмами, имеющими источник в литосферной мантии, так и магмами, образовавшимися при плавлении вещества коры.

Кроме этого масштабного магматического комплекса, гранитоидный магматизм в ЮКЗ также проявлен в виде небольших интрузий и даек гранатсодержащих лейкократовых гранитов, трондьемитов и гранодиоритов, происхождение которых является предметом дискуссий (Safonov et al., 2014, 2018a-в; Belyanin et al., 2014a). Наиболее крупные массивы этих гранитоидов образуют изометричные или вытянутые тела размерами несколько сотен метров. Возраст этих гранитоидов, определенный U-Pb методом по цирконам, укладывается в интервал 2680-2640 млн лет (Kreissig et al., 2001; Belyanin et al., 2014a; Nicoli et al., 2015). Близость возрастов интрузий лейкократовых гранитоидов к возрасту плутона Маток указывает на то, что эти интрузивные образования формировались, вероятно, в ходе единого или близких магматических событий. Эти события также синхронны с надвигом ЮКЗ на кратон Каапвааль вдоль зоны сдвиговых пластических деформаций Хоут-Ривер (2690–2620 млн лет) и процессом региональной гидратации гранулитов в контакте ЮКЗ с кратоном (рис. 5; van Reenen 1986; van Reenen et al., 2011, 2014; Smit et al., 2014; Koizumi et al., 2014; Belyanin et al., 2014). Полевые наблюдения указывают на то, что лейкократовые гранитоиды внедрялись в уже деформированные гранулиты ЮКЗ, а значит не были связаны с их анатексисом. Подобно магмам плутона Маток (Laurent et al., 2014; Laurent, Zeh, 2015), магмы, формировавшие

лейкократовые гранитоиды, вероятно, происходили из источника вне ЮКЗ. Данные по  $\delta^{18}\text{O}$  (Vennemann, Smith, 1992; Dubinina et al., 2015) демонстрируют отсутствие изотопного равновесия лейкократовых гранитоидов и вмещающих их метапелитов формации Банделиеркоп, в которые они были внедрены. Величины  $\delta^{13}\text{C}$  графита (от  $-6.52$  до  $-8.65\%$ ) и флюида из флюидных включений ( $-4.10 \pm 1.2\%$ ) (Safonov et al., 2018б) из лейкократовых гранитов резко отличаются от  $\delta^{13}\text{C} = (-15.0) - (-12.5)\%$  для графита из метапелитов ЮКЗ (Vennemann, Smith, 1992), что подтверждает вывод о внешнем источнике гранитных магм и их флюидов.

$\text{CO}_2$  являлся ведущим компонентом флюидов, сопровождавших магмы лейкократовых гранитоидов, внедрявшихся в ЮКЗ на регрессивной стадии развития комплекса. Углекислые включения заметно преобладают в минералах гранитоидов (главным образом, в кварце) (Safonov et al., 2014, 2018б, 2020). Они обычно представлены псевдотрихитными разностями, расположенными вдоль залеченных трещин в кварце и гранате. Однако встречаются также плотные ( $1.0 - 1.1 \text{ г/см}^3$ ) изолированные первичные включения (Safonov et al., 2014, 2018б, 2020). Рис. 20 иллюстрируют типы включений  $\text{CO}_2$  в минералах трондjemитов и гранитов из карьера Банделиеркоп (Safonov et al., 2018б). Последовательные генерации углекислотных включений в гранитоидах указывают на то, что углекислые флюиды сопровождали весь процесс кристаллизации гранитоидных магм от самых высокотемпературных стадий до полной кристаллизации и субсолидусных преобразований. Помимо  $\text{CO}_2$  в этих включениях присутствует  $\text{CH}_4$ , который является более поздним продуктом преобразования флюида во включениях и свидетельствует о том, что флюиды изначально не были чисто углекислыми, а содержали  $\text{H}_2\text{O}$  в различных пропорциях к  $\text{CO}_2$  (Safonov et al., 2020).

Вариации  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  в водно-углекислых флюидах, сопровождавших кристаллизацию лейкократовых гранитоидов ЮКЗ, отражены в минеральных ассоциациях этих пород, прежде всего в отсутствии или наличии водосодержащих минералов (Safonov et al., 2020). Примером первого типа ассоциаций может служить гранат и силлиманитсодержащий гранит из карьера Банделиеркоп (Safonov et al., 2018б). В этом граните присутствуют различные морфологические типы полевых шпатов: (1) плагиоклаз, местами с тонкими антипертитами, (2) мезопертитовый полевой шпат, местами перекристаллизованный в (3) грубозернистые сростки калиевого полевого шпата и плагиоклаза. Однако в породе отсутствует биотит. Согласно  $T - X_{\text{CO}_2}$  псевдосечению (Safonov et al., 2020), такая ассоциация может образоваться при кристаллизации гранитного расплава в присутствии водно-углекислого флюида с  $X_{\text{CO}_2}$  не

менее 0.5. Иная ситуация записана в минеральных ассоциациях трондьемитов из района Петронелла (Safonov et al., 2020). Для этих пород характерны комплексные зерна граната с включениями, которые представляют минеральные ассоциации, кристаллизовавшиеся в ходе субизобарического остывания магмы: от шпинельсодержащих ассоциаций при температурах более 850–900°C до биотитсодержащих и затем мусковитсодержащих ассоциаций при температурах ниже 750°C. Согласно T–X<sub>CO2</sub> диаграмме, рассчитанной для образца трондьемита, такая последовательность минеральных ассоциаций может появиться лишь при X<sub>CO2</sub> < 0.3 (Safonov et al., 2020).

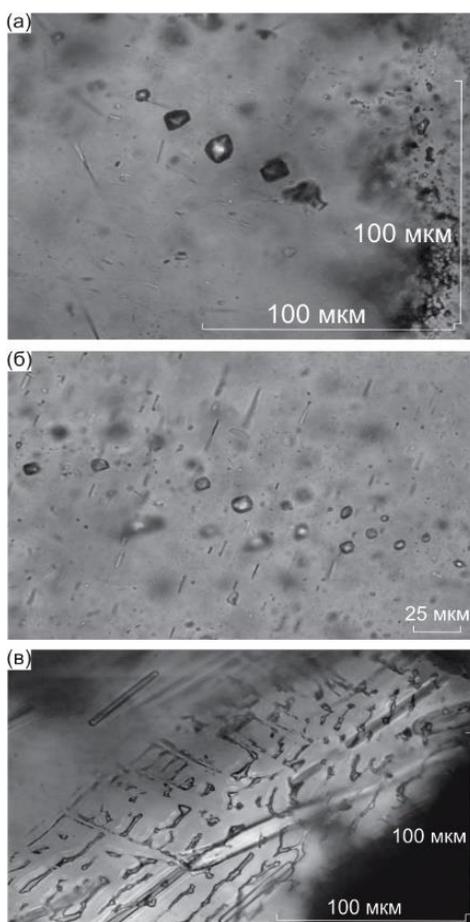


Рис. 20. Включения CO<sub>2</sub> из гранитоидов карьера Банделиеркоп (Safonov et al., 2018б). (а) – изолированная группа первичных включений в кварце. (б) – цепочка псевдотворичных включений вдоль трещины в кварце. (в) – клиновидные псевдотворичные включения в кварце.

Еще одним свидетельством ведущей роли CO<sub>2</sub> во флюидах, сопровождавших внедрение лейкократовых гранитоидов в ЮКЗ, является наличие в породах некоторых массивов графита (Safonov et al., 2018б; рис. 21). Его листочки тесно ассоциируют с гранатом, плагиоклазом,

калиевым полевым шпатом, силлиманитом и рутилом, указывая на принадлежность графита к первичной минеральной ассоциации гранитоидов. Величины  $\delta^{13}\text{C}$  графита (от  $-6.52$  до  $-8.65\%$ ) и флюида из флюидных включений ( $-4.10 \pm 1.2\%$ ) (Safonov et al., 2018b) из лейкократовых гранитов резко отличаются от  $\delta^{13}\text{C} = (-15.0) - (-12.5)\%$  для графита из метапелитов ЮКЗ (Vennemann, Smith, 1992), подтверждая внешний источник флюидов, сопровождавших гранитные магмы.

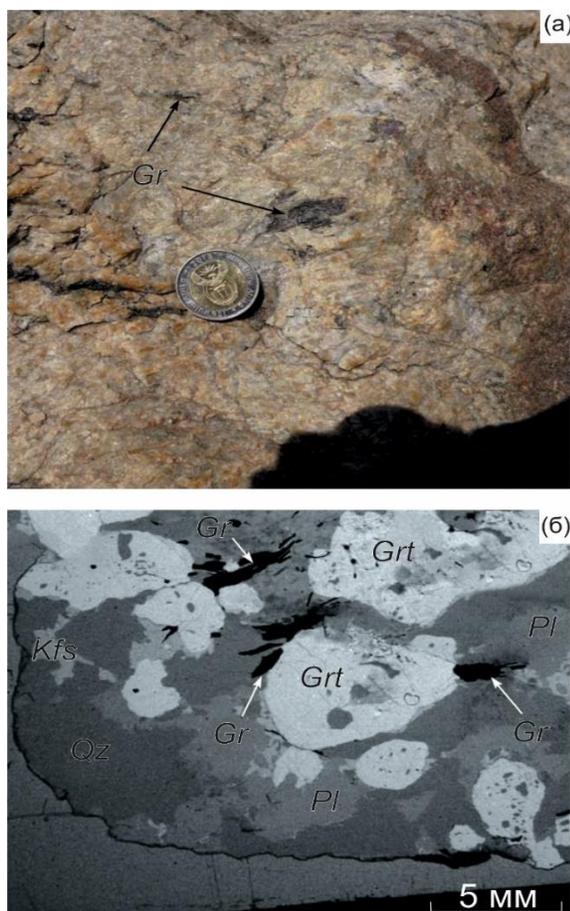


Рис. 21. Графит в лейкократовых гранитоидах. (а) – крупные выделения графита в кварц-полевошпатовой матрице гранита из карьера Банделиеркоп (Safonov et al., 2018b) вблизи ассимилированного блока метапелита. (б) – ассоциация графита с гранатом в трондjemите.

Помимо водно-углекислых флюидов с варьирующими соотношениями  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ , магмы лейкократовых гранитоидов ЮКЗ несли небольшие порции водно-солевых флюидов. Реликты этих флюидов также сохранились в виде псевдотричных включений, которые часто сопровождают псевдотричные углекислые включения. Такие взаимоотношения могут

указывать на несмесимость между водно-углекислыми и водносолевыми порциями флюида (напр. Gilbert et al., 1998). В качестве минералогического индикатора воздействия водно-солевых порций флюида, со провождавшего гранитоидные магмы на заключительных этапах их эволюции, выступают микрожилы и каймы калиевого полевого шпата, развитые вдоль границ зерен плагиоклаза (напр. Aranovich, Safonov, 2018 и ссылки в этой работе). В отдельных случаях в продуктах поздних преобразований гранитоидов встречены хлорсодержащие апатиты и биотиты (Safonov et al., 2018б).

Близкие по составу и термобарохимическим характеристикам флюидные включения были выявлены в гранодиоритах и монцогранитах батолита Маток (напр. Laurent et al., 2014). Углекислые включения представлены псевдодворичными разностями с относительно низкой плотностью (0.945–0.673 г/см<sup>3</sup>). В гранодиоритах они сопровождаются водно-солевыми включениями с температурами плавления от –55 до –53°C, указывающими на присутствие в растворах CaCl<sub>2</sub> и NaCl. Еще более сложный состав выявлен для водносолевых включений в кварце монцогранитов этого массива: температуры плавления от –79 до –78.3°C отвечают присутствию растворов LiCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, KCl.

Температуры гранитоидных магм, внедрившихся в Южную Краевую зону комплекса Лимпопо в период времени 2680–2670 млн лет после эксгумации комплекса (~2690 млн лет; Kreissig et al., 2001), превосходили 900°C. Эти значения заметно выше температур, прогнозируемых различными авторами на основе минералогической термобарометрии и геохронологических данных для этого периода времени (напр. van Reenen et al., 2011; Nicoli et al., 2014). По данным Д.Д. ван Ринена с соавторами (van Reenen et al., 2011), эти температуры находились в интервале 700–750°C. Согласно Г. Николи с соавторами (Nicoli et al., 2014), в указанный период времени породы ЮКЗ остыли до менее 650°C. Поэтому внедрение горячих магм, несущих большое количество флюидов, неминуемо должно было оказывать термальные эффекты на породы ЮКЗ, выраженные в образовании соответствующих минеральных ассоциаций или в частичном плавлении.

Одним из примеров локального плавления метапелитов, связанных с воздействием гранитоидных интрузий, является пегматоидная линзообразная жила из карьера Банделиеркоп, сложенная кристаллами кварца, плагиоклаза, биотита и ортопироксена размером до нескольких сантиметров. Выделяются две генерации биотита, различающиеся по составу (мас. %): (1)  $X_{Mg} = 0.75–0.76$ , 3.6–4.4 TiO<sub>2</sub>, 0.8– 1.1 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.28–0.36 F для Bt<sub>1</sub> и (2)  $X_{Mg} = 0.76–0.83$ ,

<TiO<sub>2</sub>, 0.02–0.45 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 0.39–0.49 F для Bt<sub>2</sub>. Со второй генерацией биотита сосуществуют апатит, содержащий 3.1–4.4 мас. % F, а также кальцит. Наряду с заметными вариациями состава ортопироксена от X<sub>Mg</sub> = 0.76–0.77 при 6.5–7.1 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в центрах кристаллов до X<sub>Mg</sub> = 0.72–0.74 при 4.4– 6.5 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на их периферии, эти соотношения указывают на закономерную кристаллизацию расплава в жиле с накоплением H<sub>2</sub>O, F и CO<sub>2</sub>. Ортопироксен-биотитовое равновесие, приложенное к составам последовательных генераций биотита и ортопироксена, и реинтегрированные составы ядер плагиоклазов с ламелями калиевого полевого шпата показали, что кристаллизация жилы началась при >900°C, а завершилась при температурах порядка 600–650°C. Таким образом, вышеприведенный пример из карьера Банделиеркоп, демонстрирует процесс локального плавления метапелитов с участием внешнего водно-углекислого флюида. Реликты этого флюида сохранились в виде как первичных, так и псевдвторичных включений в кварце.

Еще одним примером воздействия водно-углекислых флюидов, исходящих из гранитоидов, являются флюидно-минеральные реакции в окружающих гранулитах. Например, образование ассоциации Fe-содержащего доломита, биотита, графита и кварца по ортопироксену, гранату и плагиоклазу в ортопироксен-гранатовом метапелите из карьера Банделиеркоп, указывающее на взаимодействие породы с водно-углекислым флюидом. Расчеты фазовых отношений для этого метапелита (обр. SA-4-3; Dubinina et al., 2015) в координатах T–X<sub>CO2</sub> при 7 кбар показали, что образование доломит-анкеритового карбоната в ассоциации с Grt + Orx + Pl + Pm + Qz возможно при температурах ниже 640°C и > 0.5. Взаимодействие с углекислым флюидом также проявляется в реакциях с сульфидами, прежде всего с пирротинном, который является характерным минералом метапелитов формации Банделиеркоп. Замещение пирротина пиритом и Fe-Mg карбонатами отвечает реакции  $2Po + 3CO_2 + 1/2O_2 = Py + Sd$ .

Приведенные выше примеры, демонстрируют комбинированное влияние термальных и флюидных эффектов гранитоидных интрузий, переносивших водно-углекислые и водно-солевые флюиды, на гранулиты на стадии их эксгумации и регрессивного метаморфизма. Однако об исследовании карбонатсодержащих включений в минералах самих гранитоидов пока не сообщалось. В данной работе представлены результаты изучения карбонатсодержащих полифазных включений в гранатах из лейкократовых гранитоидов, внедренных в метапелиты гранулитовой фации Южной Краевой Зоны (ЮКЗ) неорархейского (2.72 млрд. лет) гранулитового комплекса Лимпопо, Южная Африка. Наличие таких включений указывает на

связь между углекислыми флюидами в гранитоидах и карбонатсодержащими породами зеленокаменных поясов кратона Каапвааль, которые погружались под гранулиты в ходе их экзумаии последних (De Beer, Stettler, 1992; van Reenen et al., 2014; 2019).

#### 4.2. Лейкократовые гранатсодержащие гранитоиды массива Клиппут

Изученный нами (Safonov et al., 2020) небольшой массив гранатсодержащих лейкократовых гранитоидов (далее массив Клиппут) расположен на территории фермы Клиппут (Google Earth 23°21'46" S; 29°42'56" E; Рис. 22а) в пределах зоны сдвиговых деформаций Петронелла, в нескольких километрах южнее от подобных массивов, описанных О.Г. Сафоновым и др. (Safonov et al., 2014, 2018б) (рис. 5). Выход гранитоидов представляет собой холм овальной формы длиной около 200-250 м и шириной 100 м (рис. 22б). Обрамлением тела гранитоидов являются метапелиты формации Банделиеркоп (рис. 23б). Метапелиты в основном относятся к богатым магнием разновидностям, для которых характерен минеральный парагенезис  $Orx+Crд+Bt+Pl+Qz$  и акцессорными силлиманитом, ильменитом, апатитом, монацитом, цирконом и сульфидами (van Reenen, 1983, 1986; Stevens, van Reenen, 1992; Perchuk et al., 1996, 2000а; van Reenen et al., 2011; Taylor et al., 2014; Safonov et al., 2014, 2018а, б; Nicoli et al., 2015, 2017; Madlakana, Stevens, 2018). Гранат в метапелитах обычно отсутствует. Однако, изометричные кластеры, состоящие из ортопироксена и кордиерита, указывают на реакцию  $Grt + Qz = Orx + Crд$ , что говорит о том, что гранат присутствовал в парагенезисе до стадии декомпрессии (van Reenen, 1983; Stevens, van Reenen, 1992; Perchuk et al., 1996; 2000а; Smit et al., 2001; van Reenen et al., 2011; Taylor et al., 2014; Nicoli et al., 2015). Крупные зерна граната появляются на контактах блоков метапелитов с лейкократовыми гранитоидами. Эта ситуация очень похожа на описанную в статье О.Г. Сафонова и др. (Safonov et al., 2014) и отображает взаимодействие метапелитов с гранитоидной магмой с образованием перитектического граната.

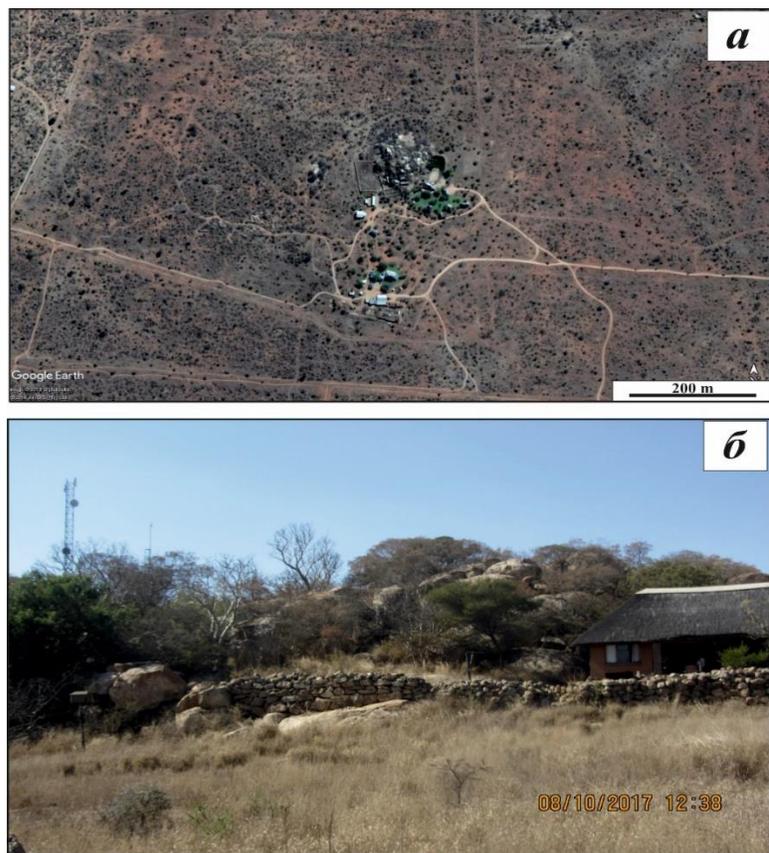


Рис. 22. Массив Клиппут. (а) Изображение в Google Earth отображающее овальное тело гранитоидов. (б) Общий вид массива гранитоидов на ферме Клиппут.

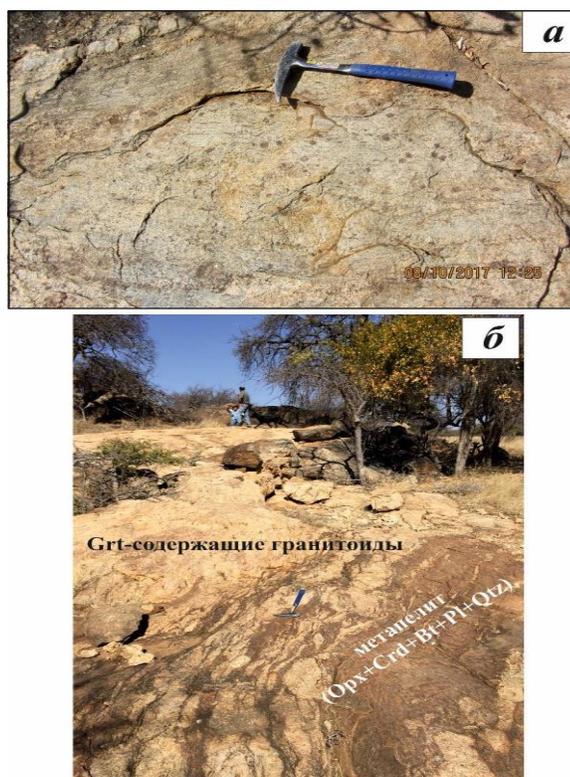


Рис. 23. Лейкократовые гранитоиды массива Клиппут. (а) Приближенный вид зерен граната в лейкократовых гранитоидах; скопления гранатовых зерен видны в левом нижнем углу изображения. (б) контакт лейкократовых гранитоидов с метапелитами без граната; гранитоиды содержат полурастворенные блоки метапелитов.

Изучение лейкократовых гранатосодержащих гранитоидов фермы Клиппут проводилось на примере двух образцов – SA17-22 и SA17-23. Образцы имеют близкую минеральную ассоциацию, незначительно отличаясь в объемных соотношениях минералов.

Гранатосодержащие гранитоиды ( $> 20$  модальных % Qz; Le Maitre et al., 2002) массива Клиппут являются лейкократовыми породами (рис. 23а), преимущественно состоящими из плагиоклаза (50-70 об. %) и кварца (25-50 об. %). Соотношение Pl/Qz варьирует и зависит от участка образца. При содержании  $\text{SiO}_2 = 71-74$  мас. % гранитоиды являются натриевыми ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} > 1$ ) со средним содержанием  $\text{K}_2\text{O} = 2-3$  мас. % и  $\text{FeO} + \text{MgO} + \text{MnO} + \text{TiO}_2 = 1.5-1.6$  мас. % (табл. 1). Параметр  $\text{ASI} = \text{Al}/(\text{Ca} - 1.67\text{P} + \text{Na} + \text{K})$  варьирует от 1.1 до 1.12. Как и следовало ожидать, самые высокие значения параметра ASI приходятся на участки образцов с наивысшими содержаниями граната. Согласно нормативному составу в системе An-Ab-Or (Le

Maitre et al., 2002), лейкократовые гранитоиды соответствуют трондьемитам, однако располагаются вблизи «гранитного» поля (рис. 24а). Исследуемые образцы находятся в диапазоне составов лейкократовых гранитоидов, связанных с метапелитами формации Бандерлиекоп (рис. 24а, Stevens, 1997; Safonov et al., 2014, 2018a, в; Taylor et al., 2014; Dubinina et al., 2015). Обогащение гранитоидов Клиппут в отношении Na сопутствует высокому содержанию Sr и низкому содержанию Ba и Rb.

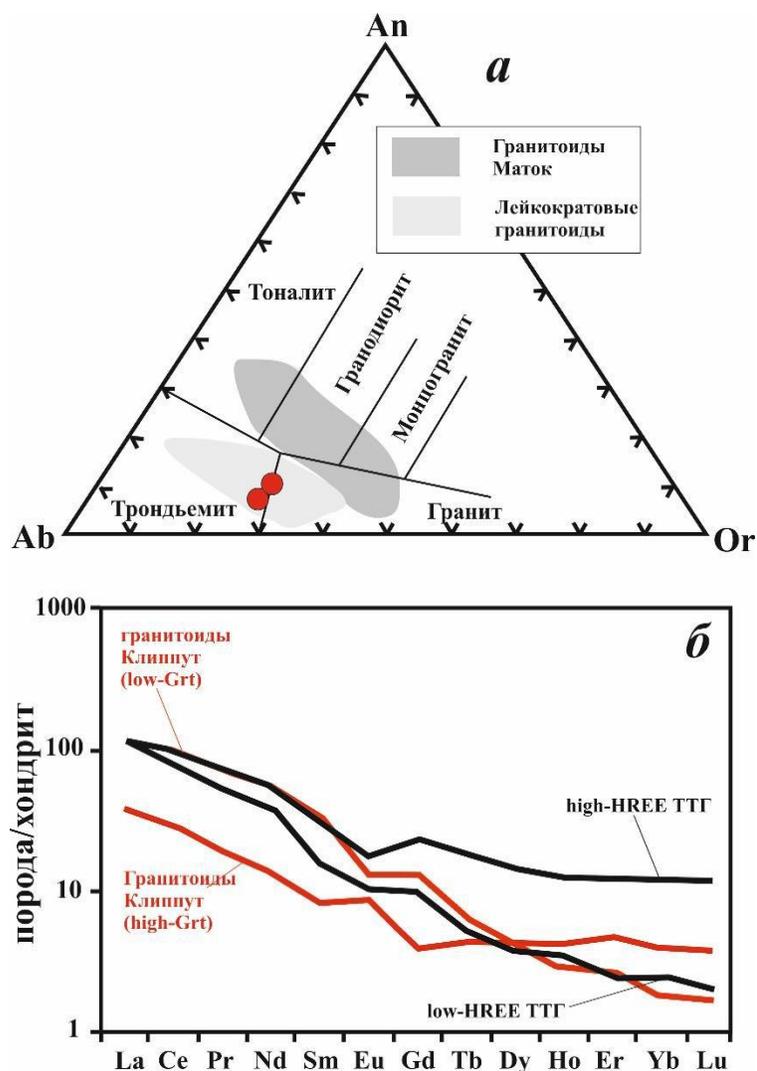


Рис. 24. Геохимические характеристики валовых составов гранитоидов массива Клиппут. (а) Нормативный треугольник в системе An-Ab-Or (Le Maitre et al., 2002), в котором сравниваются гранитоиды Клиппут (красные точки) с составами гранитоидов из других местностей в ЮКЗ (Stevens, 1997; Safonov et al., 2014, 2018a, в; Taylor et al., 2014; Dubinina et al., 2015) и с гранитоидами массива Маток (Laurent et al., 2014). (б) Нормированный на состав хондрита (Sun

and McDonough, 1989) спектр REE, сравнивающий гранитоиды Клиппут (красные линии) с двумя типами ТТГ (Halla et al., 2009).

Лейкократовые гранитоиды массива Клиппут обогащены крупноионными литофильными элементами (LILE) и обеднены высокозарядными элементами (HFSE), с отрицательными аномалиями Nb, Ta, P и Ti на микроэлементных диаграммах, нормированных на примитивную мантию (табл. 1). Нормированные на состав хондрита (Sun, McDonough, 1989) спектры REE гранитоидов показывают обогащение пород легкими редкими землями (LREE) относительно средних REE (MREE)  $[(La/Sm)_N = \sim 3-5]$ , обеднение тяжелыми редкими землями (HREE)  $[(Gd/Yb)_N = \sim 1]$  и переменных Eu аномалий  $[(Eu/Eu^*) = \sim 0.6-1.4]$  (рис. 24б). Спектр REE образца лейкократового гранитоида с более низким содержанием граната сходна со спектром REE для ТТГ гнейсов с низким содержанием HREE, выделенным в работе Халла с соавторами (Halla et al., 2009) (рис. 24б). С другой стороны, HREE спектр образца гранитоида более богатого гранатом показывает  $(Gd/Yb)_N = \sim 5$  (рис. 24б), что указывает на накопление граната в магме, либо на возможную контаминацию магмы материалом окружающих метапелитов.

Лейкократовые гранитоиды массива Клиппут - средне-крупнозернистые породы. Калишпат распределен неравномерно даже в пределах одного образца. Так, некоторые участки образца содержат менее 5 об. % калишпата, в то время как другие участки содержат до 20-30 об. % этого минерала (рис. 25а). Калишпат присутствует в виде антипертитовых вростков в центральных частях зерен плагиоклаза и образует каймы по границам зерен плагиоклаза и кварца (рис. 25а). С повышением модального содержания калишпата, он приобретает формы ксеноморфных зерен и широких кайм в плагиоклаз-кварцевой матрице. У некоторых отдельных зерен калишпата наблюдаются пертитовые вростки плагиоклаза. На контакте с гранатом, калишпат обычно замещается биотитом.

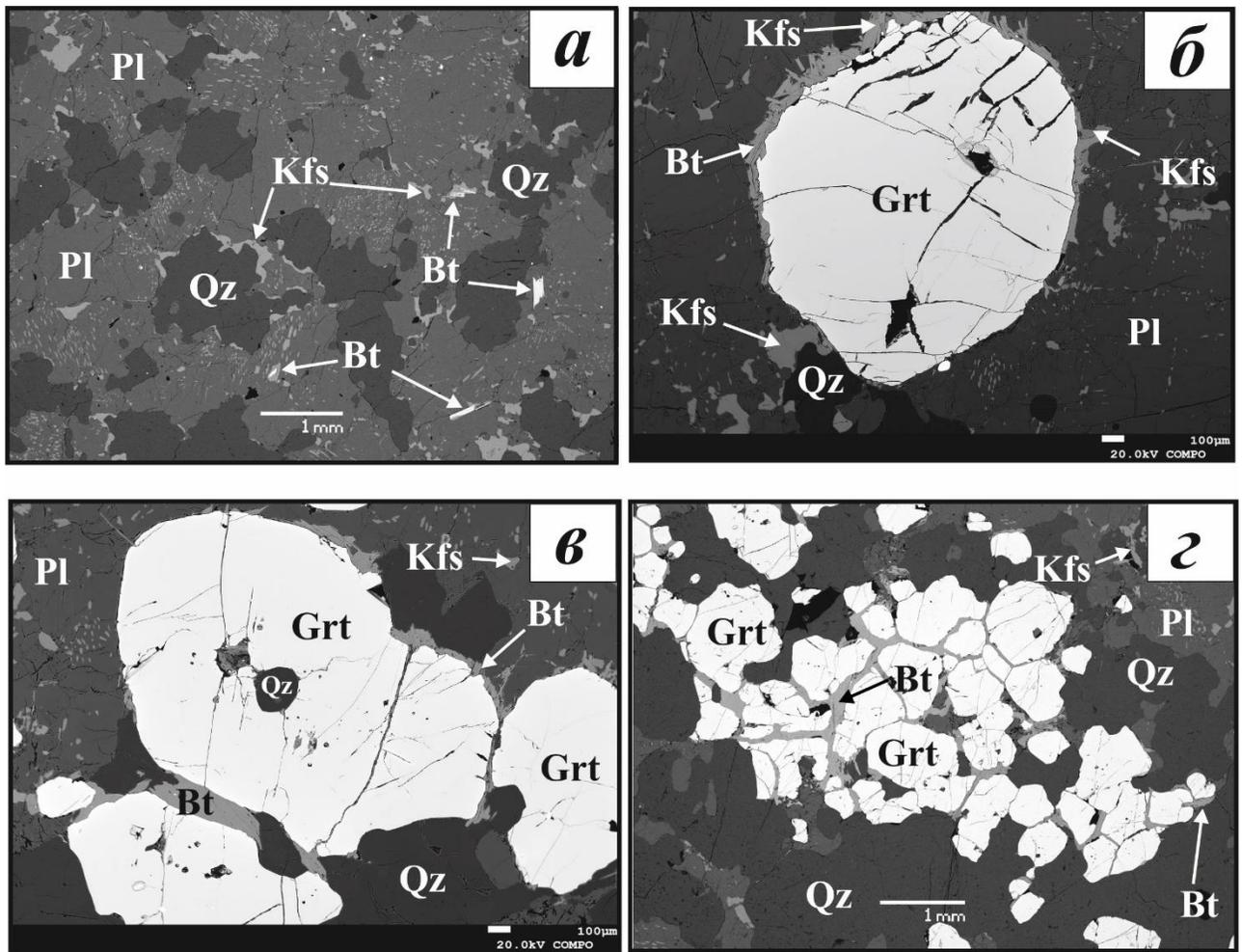


Рис. 25. Петрографические особенности гранитоидов массива Клиппут. (а) Типичная текстура гранитоидов; плагиоклазы с обильными антипертитовыми включениями; КПШ, образующий зерна неправильной формы на контактах между плагиоклазом и кварцем; редкие чешуйки биотита, связанные с КПШ. (б) крупное зерно граната без включений; вокруг зерна граната обильные каймы биотита, связанные с КПШ. (в) группа изометричных зерен граната с включениями кварца и многочисленными полифазными силикатными и карбонатсодержащими включениями; зерна граната сцементированы прослоями биотита. (г) Кластер зерен граната, сцементированный биотитом. Вероятно, исходно это было единое зерно.

Гранат является главным Fe-Mg минералом в гранитоидах, хотя его содержание не превосходит 5 об. % (рис. 25б-г). Он представлен отдельными зернами округлой или неправильной формы размером 1-1.5 мм, которые неравномерно распределены в кварц-полевошпатовой основной массе (рис. 25б-г). Некоторые крупные (до 2-3 мм.) зерна, которые

макроскопически выглядят как единые, предстают под микроскопом как скопления зерен различных форм и размеров, сцементированных поздним биотитом. Очевидно, что такие скопления представляют собой раздробленные более крупные зерна граната, а не агрегаты отдельных зерен (рис. 25г). Границы зерен граната обычно четкие на контактах с плагиоклазом и кварцем, но сильно неровные и изогнутые на контактах с биотитом и калишпатом. Зерна граната обычно содержат изометричные и субизометричные включения кварца, циркона и ильменита, тогда как плагиоклаз во включениях редок. Кроме того, ядра граната содержат как полифазные карбонатсодержание, так и «гранитные» включения (рис. 25в)

В породе присутствуют различные морфологические типы биотита (рис. 25а-г). Биотит присутствует в матриксе породы в виде отдельных листочков, тесно связанных с калишпатом (рис. 25б-г). Другой тип – это биотит, образующий каймы вокруг граната на контакте с калишпатом в матриксе, что позволяет предположить, что биотит развивался не в результате реакций граната с остаточной жидкостью богатой калием, а при взаимодействии субсолидусного калишпата с гранатом. Также, биотит присутствует в полифазных «гранитных» включениях вместе с ассоциацией Pl+Qz+Kfs. Биотит в матриксе вдоль спайности местами замещен мусковитом. Вторичные чешуйки мусковита хаотично распределены в матриксе породы, однако его содержание не превышает 1 об. %.

Гранитоиды содержат акцессорные циркон, ильменит, рутил и монацит.

Для ядерных зон гранатов в лейкократовых гранитоидах характерны значения  $X_{Mg} = 0.28 - 0.29$ ,  $X_{Ca} = 0.02 - 0.03$  и  $X_{Mn}$  около 0.02. Зональность в гранатах отсутствует. Изменений в значениях  $X_{Mg}$  на контактах с плагиоклазом матрикса не обнаружено. Однако, этот параметр уменьшается до 0.22 – 0.19 на контактах с поздним биотитом, окружающим зерна граната. Изменения  $X_{Mg}$  граната на контактах с поздним биотитом не сопровождаются изменениями значений  $X_{Ca}$  и  $X_{Mn}$ .

Отдельные мелкие листочки биотита в матриксе характеризуются значениями  $X_{Mg} = 0.43 - 0.44$  и содержат до 4.5 мас. %  $TiO_2$ . Напротив, для поздних биотитовых полос вокруг зерен граната характерны значения  $X_{Mg} = 0.66 - 0.68$  и низкие содержания  $TiO_2$  (0.05 – 0.2 мас. %). При аналогичном  $X_{Mg}$ , биотиты заполняющие трещины в зернах граната, содержат до 2.5 мас. %  $TiO_2$ . Содержание Al в обоих типах биотита составляет 1.7 – 2 ф.е., указывая на около 50 мол. % истонит-сидерофиллитового компонента. Все морфологические типы биотитов не содержат Cl и F.

Химические характеристики полевых шпатов в гранитоидах массива Клиппут очень схожи с характеристиками полевых шпатов лейкократовых гранитоидов из других подобных массивов в ЮКЗ. Реинтегрированные составы зерен плагиоклаза (рис. 26), содержащих ламели калишпата, измеренные с использованием пучка растровых электронов, показывают значения  $X_{An} = 0.14 - 0.16$  и  $X_{Or} = 0.14 - 0.19$ . Плагиоклазы без ламелей калишпата имеют  $X_{An} = 0.16-0.18$  и  $X_{Or} = 0.013-0.019$ . Ядра матричных зерен плагиоклаза обычно немного более кальциевые. Эта закономерность сохраняется и у одиночных небольших включений плагиоклаза в гранате ( $X_{An} = 0.2$ ). Реинтегрированные составы щелочных полевых шпатов, содержащих пертиты, варьируют в пределах  $X_{Or} = 0.75-0.76$ ,  $X_{Ab} = 0.22-0.23$  и  $X_{An} = 0.02-0.03$ .

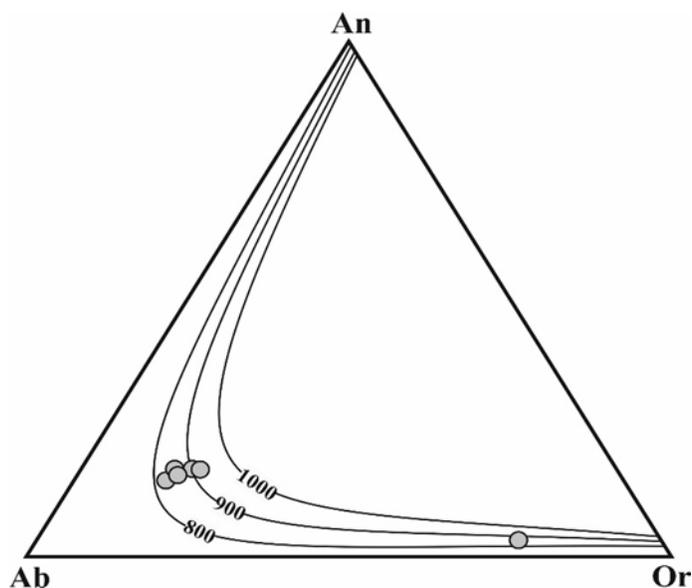


Рис. 26. Реинтегрированные составы плагиоклазов и щелочных полевых шпатов в гранитоидах, нанесенных на изотермы в системе Ab-An-Or, рассчитанной по модели твердого раствора тройного полевого шпата (Elkins, Grove, 1990).

В минералах гранитоидов Клиппут присутствуют как углекислые, так и водно-солевые включения.  $CO_2$  является преобладающим типом флюидных включений (рис. 27). Включения  $CO_2$ , которые возможно измерить, были обнаружены исключительно в зернах кварца (рис. 27). Они локализируются вдоль залеченных трещин (псевдотричные) и имеют четкую форму «отрицательного» кристалла (рис. 27). Обычно размер включений варьирует от 10 до 15 мкм (рис. 27). Более крупные включения (до 20 мкм) встречаются редко. Диапазон температур гомогенизации включений варьирует от  $-13.8$  до  $27.3^{\circ}C$ , что соответствует плотностям от 1.002

до  $0.671 \text{ г/см}^3$ . Температура плавления включений варьирует от  $-56.7^\circ\text{C}$  до  $-61.8^\circ\text{C}$ , что свидетельствует о наличии до 18 мол. %  $\text{CH}_4$  (согласно van den Kerkhof, Thiéry, 2001).

Псевдоторичные водно-солевые включения обычно имеют неправильную форму, часто плоские, размером до 20 мкм (рис. 27г). Измеряемые включения становятся бледно-желтыми при замерзании до ок.  $-120^\circ\text{C}$ , что характерно для  $\text{H}_2\text{O-NaCl-CaCl}_2$  флюидных включений. Этот вывод подтверждается начальной температурой плавления этих включений, которая колеблется от  $-55$  до  $-50^\circ\text{C}$ , что близко к температуре эвтектического таяния льда + гидрогалит + антарктицит и предполагает присутствие  $\text{NaCl}$  и  $\text{CaCl}_2$  в растворе. Конечная температура плавления льда, измеренная для нескольких включений, варьирует от  $-16.2$  до  $-11.5^\circ\text{C}$ , что соответствует солёности 19.8 – 15.6 мас. %  $\text{NaCl}$  экв. Лишь немногие водно-солевые включения содержат пузырьки, занимающие менее 5 об. %.

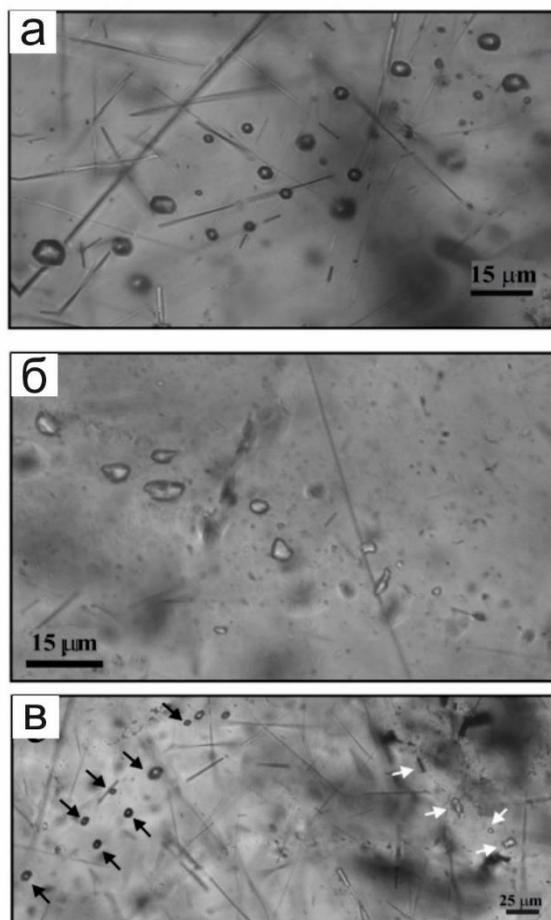


Рис. 27. Флюидные включения в кварце из гранитоидов комплекса Лимпопо, ЮАР: углекислые и водно-солевые включения. (а) Цепочки псевдоторичных  $\text{CO}_2$  включений. (б) Цепочки

псевдотворичных водно-солевых включений. (в) Связь между цепочками водно-углекислых (черные стрелочки) и водно-солевыми (белые стрелочки) включениями в одном зерне кварца.

Гранитоиды массива Клиппут не содержат ассоциаций Mg-Fe минералов, пригодных для расчета P-T условий их высокотемпературной стадии эволюции. Единственный подход к оценке температур кристаллизации гранитоидов заключается в использовании реинтегрированных составов плагиоклазов с антипертитовыми вростками и щелочных полевых шпатов с пертитовыми вростками из образцов. На рис. 26 эти составы сопоставляются с изотермами в тройной системе альбит-ортоклаз-анортит, рассчитанными по уравнениям Элкинс и Т. Гроув (Elkins, Grove, 1990) для давления 6.5 кбар (см. выше). Точки данных располагаются между изотермами 800-900 °C.

Остывание гранитоидов отображается в образовании биотита. Мелкие листочки биотита, рассеянные в основной массе породы, преимущественно связаны с калишпатом, который является поздним минералом в гранитоидах (рис. 25б). Эти отдельные листочки биотита в матриксе характеризуются более высоким содержанием FeO. Это означает, что этот биотит, вероятно, не был в равновесии с гранатом. Он также содержит до 4.5 мас. % TiO<sub>2</sub>. Геотермометр «Ti-в-биотите» (Henry et al., 2005) показывает температуры 530-630 °C для различных листочков биотита. Образование биотитовых жилок по трещинам граната и кайм вокруг зерен граната сопровождается снижением X<sub>Mg</sub> в гранате. Для оценки температур с помощью составов контактирующих граната и биотита, было применено программное обеспечение winTWQ (версия 2.32) (Berman, 2007), основанное на базе взаимосогласованных стандартных термодинамических данных Р. Бермана (Berman, 1988) и базе моделей твердых растворов граната и биотита, рекомендованных Р. Берманом и Л.Я. Арановичем (Berman, Aranovich, 1996). Для жилок биотита в трещинах граната (рис. 25б-г) эта процедура отображает температуру порядка 540 °C. Геотермометр «Ti-в-биотите» (Henry et al., 2005) показывает около 580-600 °C. Составы биотитовых каемок, обедненных Ti вокруг граната (рис. 25б) соответствуют температурам 480-500 °C. Используя реакции с участием анортитового компонента в плагиоклазе, для этих температур было рассчитано среднее давление равное 6.5 кбар. Все параметры намного ниже гранитного солидуса. Рассчитанные температуры с помощью реакции гранат-биотит и геотермометра «Ti-в-биотите» доказывают, что биотиты в

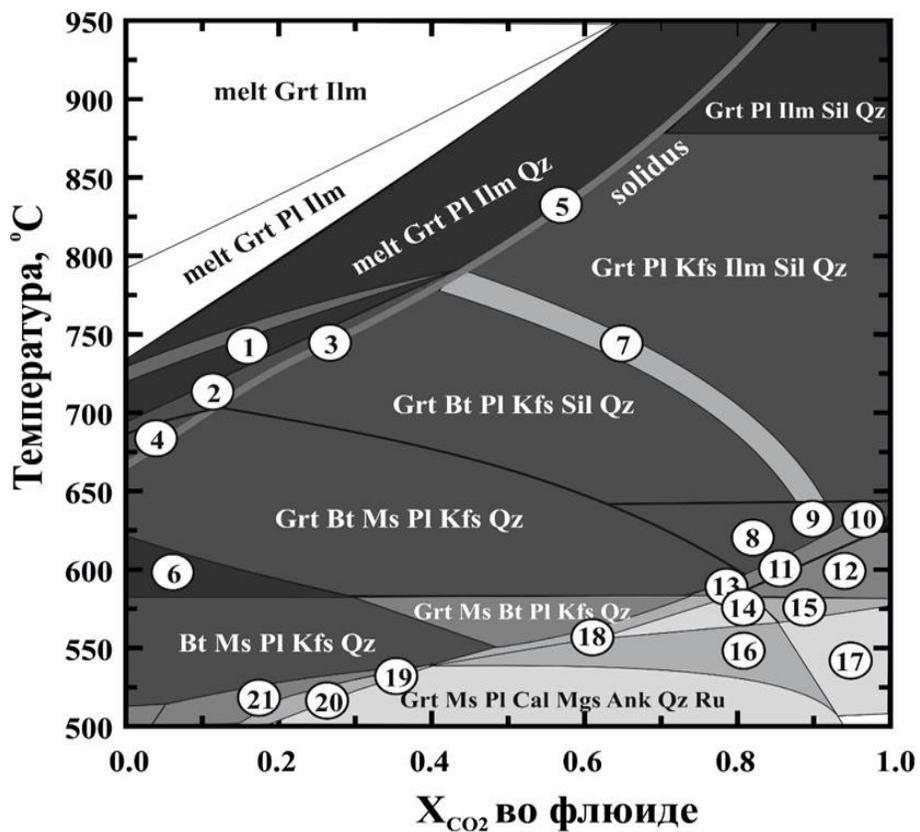
гранитоидах Клиппут были образованы в результате реакций граната и калишпата с остаточным водным флюидом после полного затвердевания.

Минералогические данные, флюидные включения и реинтегрированные составы полевых шпатов указывают на то, что кристаллизация гранитоидов Клиппут началась при температуре около 900 °С в присутствии углекислого флюида. Для моделирования ассоциаций гранитоидов Клиппут и демонстрации их зависимости от P, T и состава флюидов были построены псевдосечения в координатах P-T и T- $X_{CO_2}$ . Валовый химический состав образца, используемого для моделирования, следующий (мас. %): SiO<sub>2</sub> – 73.84, TiO<sub>2</sub> – 0.02, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 14.87, FeO – 1.044, MnO – 0.023, MgO – 0.28, CaO – 1.06, Na<sub>2</sub>O – 5.06, K<sub>2</sub>O – 2.86. Содержание «свободного» O<sub>2</sub> (отражающего содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 0.001 мас. % было взято произвольно на основании следующих предпосылок. Гранат, содержащий низкие концентрации Fe<sup>3+</sup> (табл. 2 в приложениях к работе), является единственным основным Fe<sup>3+</sup>-содержащим минералом в гранитоидах. Его малое модальное содержание обуславливает низкое содержание Fe<sup>3+</sup> в валовом составе породы. Стабильность пирита вместо пирротина в гранитоидах также указывают на низкое содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (т.е. «свободного» O<sub>2</sub>) в породах.

Фазовые равновесия моделировались с помощью метода минимизации энергии Гиббса в системе MnO–Na<sub>2</sub>O–CaO–K<sub>2</sub>O–FeO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O–TiO<sub>2</sub>–O<sub>2</sub> (MnNCKFMASHTO) с использованием программного комплекса PERPLE\_X (Connolly, 2005), версия 6.7.7 для Windows. Для моделирования были применены обновленная база данных hp11ver.dat (Holland and Powell, 2011) и база данных для твердых растворов solution\_model.dat (<http://www.perplex.ethz.ch>). В расчетах были использованы следующие модели твердых растворов, заимствованные из работы White et al. (2014): «Gt(W)» для Fe<sup>3+</sup>-содержащего Ca-Mg-Fe-Ca граната, «Bi(W)» для Ti и Fe<sup>3+</sup>-содержащего биотита, Ilm (WPH) для Mg-Mn-Fe<sup>3+</sup>-содержащего ильменита. Модель «feldspar» из работы Fuhrman and Lindsley (1988) была использована для тройного полевого шпата. Модель melt(W) из работы Р. Уайта и др. (White et al., 2014) была использована для силикатного расплава NCKFMASH. Кроме того, были использованы модель Mica(W) (White et al., 2014) для твердого раствора белой слюды и Cc(AE) (Anovitz, Essene, 1987) для твердого раствора Ca-Mg-Fe карбоната для моделирования низкотемпературных ассоциаций породы.

Псевдосечение T- $X_{CO_2}$  (рис. 14) было рассчитано для системы, насыщенной H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> флюидом с переменным значением  $X_{CO_2}$ . Гранитоидный расплав начинает кристаллизацию с

граната и ильменита, за которыми следуют кварц и плагиоклаз (рис. 28). Калишпат сосуществует с расплавом только на солидусе (рис. 28). Это наблюдение согласуется с существованием калишпата преимущественно в виде кайм на границе зерен плагиоклаза и кварца (рис. 28). Температура солидуса сильно зависит от  $X_{CO_2}$ , увеличиваясь от примерно 670°C в отсутствие  $CO_2$  до 1000°C при  $X_{CO_2} > 0.8$ . Калишпат широко образуется в субсолидусной области путем выделения от твердого раствора плагиоклаза при охлаждении в соответствии с петрографическими наблюдениями (рис. 25). Субсолидусная ассоциация при  $X_{CO_2} > 0.45$  составляет  $Grt+Pl+Kfs+Qz+Sil+Plm$  (рис. 28). Содержание силлиманита, прогнозируемое для указанного валового состава, составляет около 1 об. %. Биотит сосуществует с расплавом только при  $X_{CO_2} < 0.45$  и его стабильность уменьшается при низких температурах с увеличением содержания  $CO_2$  во флюиде (рис. 28). При  $X_{CO_2} > 0.45$ , биотит появляется только в субсолидусной области при остывании, что свидетельствует об отсутствии реакций с участием расплава, образующих биотит, в изученных гранитоидах. Согласно традиционной термометрии, биотит начал формироваться в породе при температуре около 600°C. Опираясь на результаты псевдосечения, образования биотита при этой температуре может происходить только при  $X_{CO_2} > 0.7$  во флюиде (рис. 28). Такое высокое содержание  $CO_2$  не препятствует появлению мусковита при более низких температурах. Этот минерал локально встречается в матриксе породы и замещает поздний биотит.



1. melt Grt Bt Pl Qz
2. melt Grt Bt Pl Sil Qz
3. melt Grt Bt Pl Kfs Sil Qz
4. melt Grt Ms Bt Pl Qz
5. melt Grt Pl Kfs Ilm Sil Qz
6. Ms Bt Pl Kfs Qz
7. Grt Bt Pl Kfs Ilm Sil Qz
8. Grt Bt Pl Kfs Ky Qz
9. Grt Bt Pl Kfs Ilm Ky Qz
10. Grt Pl Kfs Ilm Ky Qz
11. Grt Bt Pl Kfs Cal Ky Qz
12. Grt Pl Kfs Cal Ilm Ky Qz
13. Grt Ms Bt Pl Kfs Cal Qz
14. Grt Ms Pl Kfs Cal Ilm Qz
15. Grt Pl Kfs Cal Ilm Ky Qz
16. Grt Ms Pl Kfs Cal Ru Qz
17. Grt Pl Kfs Cal Ilm Ky Ru Qz
18. Ms Bt Pl Kfs Cal Qz
19. Grt Ms Bt Pl Cal Mgs Ank Qz
20. Grt Ms Bt Pl Cal Ank Qz
21. Grt Ms Bt Pl Cal Qz

Рис. 28. T- $X_{CO_2}$  псевдосечение при 6.5 кбар, рассчитанное для представительного валового состава гранитоида массива Клиппут (состав см. в тексте)

Чтобы определить условия кристаллизации для гранитоидов, были рассчитаны P-T псевдосечение (рис. 29). Субвертикальное положение фазовых полей на P-T псевдосечении показывает, что последовательность кристаллизации минералов мало зависит от давления. Ассоциация Grt + Pl + Ilm + Qz сосуществует с расплавом во всем диапазоне давлений. Этот интервал согласуется с термометрией по реинтегрированным составам полевых шпатов (рис. 29).

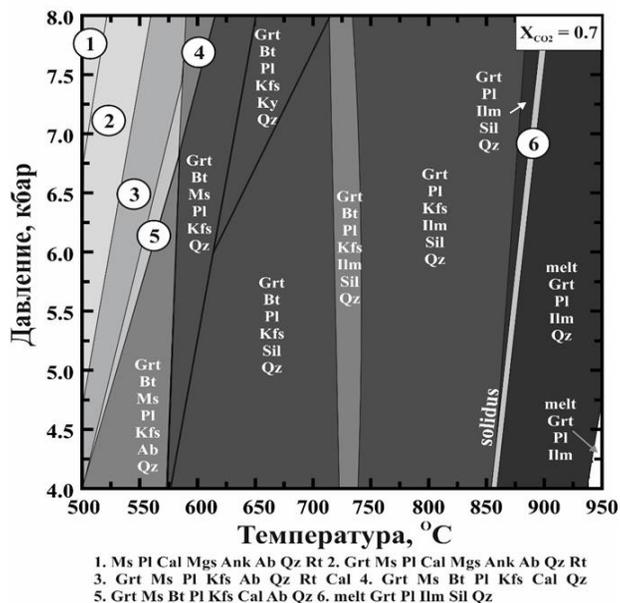


Рис. 29. P-T псевдосечение, рассчитанное для представительного валового состава гранитоида массива Клиппут (см. состав в тексте) при  $X_{CO_2} = 0.7$ .

#### 4.3. Карбонатсодержащие полифазные включения в гранатах из лейкократовых гранитоидов массива Клиппут

Карбонатсодержащие включения расположены в центральных частях зерен граната в виде многочисленных скоплений округлой формы. В некоторых зернах граната включения с карбонатами сосуществуют с мономинеральными включениями кварца и циркона, а также с полифазными силикатными включениями (см. ниже). Под оптическим микроскопом (при малом увеличении) включения выглядят темными и непрозрачными (рис. 30а). Однако при большем увеличении становится отчетливо виден их полифазный состав (рис. 30б). В основном включения изометричной формы (реже, слегка вытянутые). Диаметр включений варьирует от 5 до 20 мкм, однако, встречаются редкие включения с диаметром до 35-40 мкм (рис. 30 в-ж). Карбонатсодержащие включения имеют характерную форму «отрицательного кристалла» (рис. 30 в-ж). Как правило, вокруг включений отсутствуют трещины. Однако некоторые включения окружены тонкой системой трещин, которые незначительно изменяют их изометричную форму (рис. 30г). Все вышеперечисленные признаки указывают на

первичное происхождение данного типа включений. Состав граната на контакте с карбонатсодержащими включениями постоянен ( $X_{Mg} = 0.28 - 0.29$ ,  $X_{Ca} = 0.02 - 0.03$  и  $X_{Mn}$  около 0.02).

Большинство изученных включений полностью заполнены минеральными фазами (рис. 30в-ж). Среди них широко распространены карбонаты, которые занимают 40-80 % объема включения (в зависимости от среза). Однако, некоторые включения содержат пустоты или заполнены криптокристаллическим материалом. Карбонатсодержащие включения содержат довольно однообразную минеральную ассоциацию. Преобладающим карбонатом является магнезит-сидерит, который образует идиоморфные кристаллы (рис. 30в-д).  $X_{Mg}$  карбонатов в исследуемых включениях варьирует от 0.74 – 0.77 до 0.35 – 0.40, в редких включениях это значение снижается до 0.25. BSE изображения некоторых крупных включений показывают четкую Fe-Mg зональность в зернах карбоната (рис. 30в-д). Ядра зональных кристаллов карбоната всегда более богаты Mg, а разница между магнизиальностью центральных и краевых частей может достигать 45-46 мол. %. Содержание Ca в этих карбонатах не превышает 1 мол. %. Кальцит (~96 мол. %  $CaCO_3$ ) и Ca-Mg-Fe (~39 мол. %  $CaCO_3$ ) карбонат в ассоциации с Mg-Fe карбонатом были обнаружены лишь в нескольких включениях (рис. 30е, ж). В большинстве случаев карбонат во включениях ассоциируется с алюмосиликатной водной фазой. Однако, были обнаружены несколько включений, которые полностью состоят из карбонатных фаз (рис. 30ж). Эти включения, вероятно, представляют собой сечения более крупных карбонатсодержащих полифазных включений, в которых вскрытыми случайным образом оказались исключительно кристаллы карбонатов.

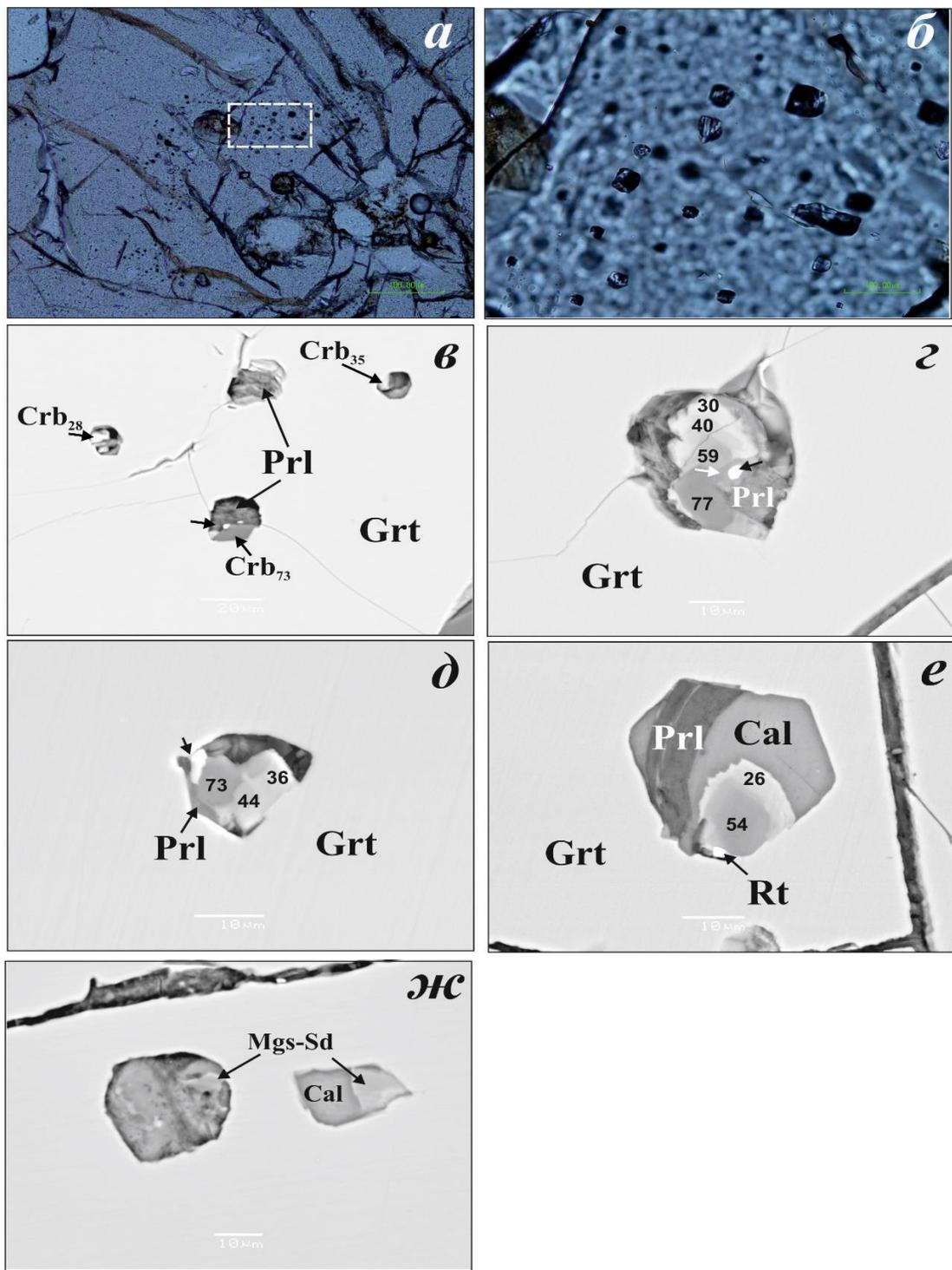


Рис. 30. Карбонатсодержащие полифазные включения в гранате. (а, б) Изображение полифазных карбонатсодержащих включений под оптическим микроскопе при разных увеличениях. (в-ж) BSE изображения полифазных карбонатсодержащих включений. (в) Группа полифазных карбонатсодержащих включений, имеющих довольно однообразный минеральный состав (карбонат и пирофиллит). Черной стрелочкой показана Zn-шпинель

внутри одного из включений. Номер рядом с обозначением карбоната указывает его магнезиальность. (г). Слегка измененное трещинами включение, состоящее из зональных зерен магнезит-сидеритового карбоната и пирофиллита. Включение содержит Zn-Cu-Fe сульфид (черная стрелочка), который окружен Ca-Mg-Fe карбонатом (белая стрелочка). (д) Маленькое включение с «отрицательной» формой кристалла, состоящее из зональных карбонатов, пирофиллита и трудноопределяемой фазы, содержащей Al, Ti, Zn, Si, Fe, Mg (вероятно, смесь рутила, Zn-шпинели и пирофиллита). (е) Включение изометричной формы, состоящее из кальцита, рутила, пирофиллита и зональных зерен магнезит-сидерита (цифры отображают их магнезиальность). (ж) Два включения: одно состоит исключительно из карбонатов (кальцит и магнезит-сидеритовый карбонат), второе состоит из магнезит-сидеритового карбоната и криптокристаллической смеси пирофиллита и карбонатного вещества.

Главной водосодержащей алюмосиликатной фазой карбонатсодержащих включений является пирофиллит (рис. 30в-ж). Присутствие пирофиллита во включениях было также подтверждено рамановскими спектрами (см. ниже). Эта фаза образует тонкие листочки и слоистые агрегаты между карбонатными минералами, что свидетельствует о кристаллизации пирофиллита после карбонатов. Крупные чешуйки пирофиллита (рис. 30в-г) не содержат MgO и FeO, тогда как мелкие пирофиллитоподобные игольчатые агрегаты содержат около 3-8 мас. % MgO + FeO, что предполагает смесь пирофиллита с мелкозернистым Mg-Fe материалом (вероятно, карбонатом). Помимо включений с кристаллическими минеральными фазами, встречаются включения, которые заполнены криптокристаллическим материалом, состоящим, вероятно, из смеси пирофиллита, Ca-содержащего и Mg-Fe карбонатов (рис. 30ж). Помимо вышеперечисленных фаз, отдельные карбонатсодержащие включения содержат рутил, циркон, Zn-содержащую шпинель и ZnS (рис. 30в-ж).

С помощью рамановской спектроскопии были проанализированы 16 нескрытых карбонатсодержащих включений. Спектры большинства проанализированных включений показывают полосы в районе 1084 и 1090  $\text{см}^{-1}$ , что соответствует магнезит-сидеритовому карбонату (рис. 31). Однако только для двух измеренных включений характерны спектры 1089 и 1090  $\text{см}^{-1}$ , которые соответствуют твердым растворам карбоната с  $X_{\text{Mg}} = 0.32$  и 0.41, соответственно калибровке Е. Булар и др. (Boulard et al., 2012), в то время как спектры большинства измеренных включений фиксируют значения 1086 – 1087  $\text{см}^{-1}$ , что отвечает практически чистому сидериту. Таким образом, спектров, относящихся к карбонатам с высоким содержанием магния ( $>1092 \text{ см}^{-1}$ ), выявлено не было. Несоответствие результатов

рамановской спектроскопии с результатами микронзондовых анализов и BSE изображений можно объяснить зональностью кристаллов карбоната во включениях: рамановские спектры отражают только внешние богатые железом зоны карбонатов, которые ограждают магнезиальные ядра от рамановских лучей. Пики в районе  $1087\text{-}1088\text{ см}^{-1}$  также могут соответствовать кальциту, однако это трудно проверить. Пирофиллит был подтвержден во включениях на основе спектров  $704, 349, 259$  и  $192\text{ см}^{-1}$ , а также гидроксильных групп  $3675\text{-}3676\text{ см}^{-1}$  (рис. 31).

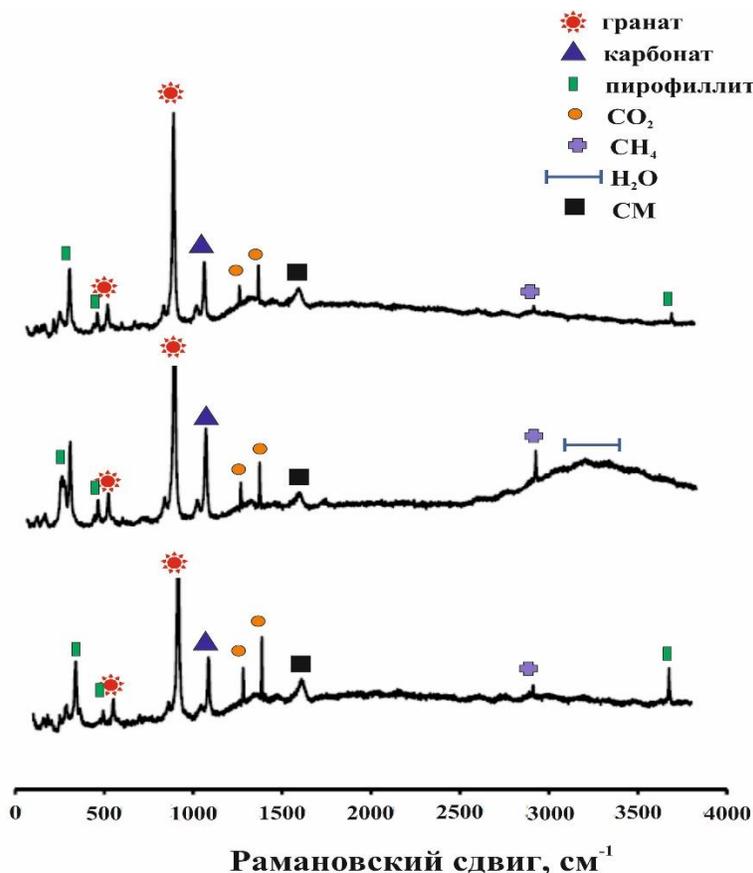


Рис. 31. Рамановские спектры трех нескрытых полифазных включений в гранате, показывающие основные кристаллические фазы (карбонат, пирофиллит), флюидные фазы ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) и неупорядоченное углеродистое вещество (СМ).

В шести проанализированных карбонатсодержащих включениях выявлены дуплеты, соответствующие  $\text{CO}_2$  ( $\sim 1285$  и  $\sim 1388\text{ см}^{-1}$ ) (Frezzotti et al., 2012; Lamadrid et al., 2014). Плотности  $\text{CO}_2$  в этих включениях оценивались по расстоянию между пиками  $\sim 1285$  и  $\sim 1388\text{ см}^{-1}$  в соответствии с уравнением в работе Х. Ванга с соавторами (Wang et al., 2011). Одно включение показало наивысшую плотность  $\text{CO}_2$ ,  $1.06\text{ г/см}^3$ , (пики  $1279.36\text{ см}^{-1}$  и  $1385.03\text{ см}^{-1}$ ).

Плотности  $0.90 \text{ г/см}^3$  (пики  $1281.07 \text{ см}^{-1}$  и  $1385.88 \text{ см}^{-1}$ ) были определены для трех включений. Эти значения находятся в пределах плотностей псевдоторичных включений  $\text{CO}_2$  в кварце (см. выше). Для двух включений рассчитанные плотности составляют  $0.54 \text{ г/см}^3$  (пики  $1281.92 \text{ см}^{-1}$  и  $1385.88 \text{ см}^{-1}$ , соответственно). Эти значения заметно ниже плотности псевдоторичных наименее плотных  $\text{CO}_2$  включений в кварце. Помимо пиков  $\text{CO}_2$ , в рамановских спектрах этих включений присутствует пик  $\sim 2917 \text{ см}^{-1}$  (напр. Frezzotti et al., 2012), соответствующий  $\text{CH}_4$  (рис. 31). Пять измеренных включений показали широкую полосу в области  $2700\text{-}3600 \text{ см}^{-1}$  (Frezzotti et al., 2012), что указывает на наличие жидкой  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 31). Широкая полоса около  $1600 \text{ см}^{-1}$  может соответствовать сильно разупорядоченному низкотемпературному углеродистому веществу во включениях (напр. Beysac et al., 2002)

Составы вскрытых участков карбонатсодержащих включений были измерены с помощью растровых микронзондовых анализов (был применен метод анализа включений по площади). Для измерения использовались хорошо открытые и наиболее крупные ( $20\text{-}40 \text{ мкм}$ ) включения изометричной формы. Для того, чтобы оценить вклад влияния состава граната на измеренные составы включений, каждое включение было проанализировано посредством серии анализов. Включения были проанализированы с захватом граната, строго по контуру включения и на некотором удалении от стенок граната. Для сравнения, эту процедуру также повторили на изометричном включении кварца в гранате, при этом размер включения был сопоставим с размером карбонатсодержащих включений ( $20\text{-}40 \text{ мкм}$ ). Этот подход показал, что вклад состава граната довольно небольшой и относительно постоянный при сканировании площадей, ограниченных контурами включения.

Анализы различных вскрытых карбонатсодержащих включений, измеренных по площади, приведены в таблице. Все составы включений были нормализованы к  $100 \%$ . Широкие вариации содержания  $\text{SiO}_2$  от около  $0 \text{ мас. } \%$  (включения только со вскрытыми карбонатными фазами; рис. 32) до примерно  $32 \text{ мас. } \%$  показывают положительную корреляцию с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которое достигает  $24 \text{ мас. } \%$  в анализе с самым высоким содержанием  $\text{SiO}_2$ . Содержание  $\text{SiO}_2$  отрицательно коррелирует с суммой  $\text{MgO} + \text{FeO} + \text{CaO} + \text{MnO}$ . Такие корреляции связаны с различными соотношениями карбонат/пирофиллит (Crb/Prl) в измеренных включениях. Измеренные составы находятся вблизи конноды, соединяющей составы карбонатов (Crb) и граната (Grt) в треугольнике  $(\text{Mg} + \text{Fe} + \text{Mn} + \text{Ca})\text{-Al-Si}$  (рис. 32). Однако коннода смещена от конноды, соединяющей составы карбонатов с составом чистого пирофиллита (Prl), что указывает на избыток Al во включениях. Только один анализ из

измеренных площадей включений лежит вблизи состава граната (рис. 32). Однако этот анализ был выполнен на наименее вскрытом включении и содержит в себе осколок граната, который, вероятно, проник во включение при полировке. Все другие измеренные области включений показывают составы, заметно смещенные от состава граната (Grt) к карбонатному углу (Crb).

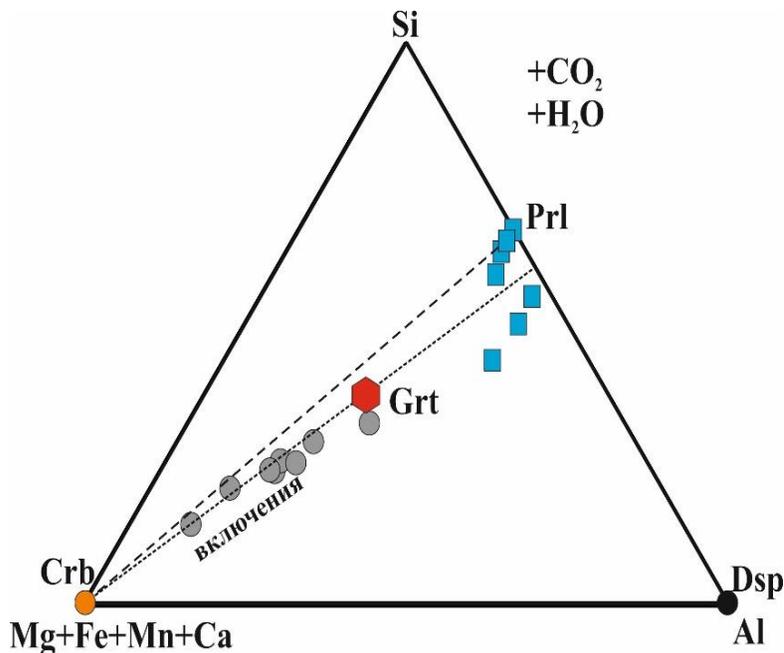


Рис. 32. Соотношение катионов при анализе по площади составов невскрытых включений (серые кружки) в сравнении с составом граната (красный многоугольник), карбонатов (оранжевый кружок) и пирофиллита (синие квадраты).

Во включениях в которых отсутствует Ca-содержащая фаза содержание CaO составляет 0.5 – 2.4 мас. %. В кальцит-содержащих включениях (рис. 32) содержание CaO достигает 34 мас. %. Анализы указывают на присутствие  $P_2O_5$  (0 - 0.7 мас. %),  $TiO_2$  (0.01 – 1.9 мас. %),  $SO_3$  (0 – 1.2 мас. %),  $ZnO$  (0.03 – 0.8 мас. %) и  $MnO$  (0.6 – 1.4 мас. %). Суммарное содержание щелочей в карбонатсодержащих включениях низкое и составляет 0.08 - 0.29 мас. %.

Для эксперимента по гомогенизации включений было выбрано изометричное зерно граната размером ~ 1x1 мм. После полировки образец анализировался с использованием электронного микроскопа в ИЭМ РАН в режиме BSE. Гранат содержит многочисленные трещины. В гранате присутствуют полифазные включения с характерной формой «отрицательного» кристалла, которые не нарушены трещинами. Для анализа были выбраны 4 включения размером 5-10 мкм. Первое включения (рис. 33а) содержит кальцит (более 90 мол. %  $CaCO_3$ ) и пленку стекла, содержащую  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $FeO$ ,  $CaO$  и  $MgO$ . Также видны флюидные

фазы в виде черных округлых пузырей. Во втором включении (рис. 33b) кристаллических фаз обнаружено не было. Все пространство занимает неопознанное перемешанное вещество. Та же ситуация и с третьим включением (рис. 33c). Данные включения были проанализированы по площади, ограниченной контуром включений. Эти измерения показали, что несмотря на то, что основными компонентами включений являются  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ , содержание  $CaO$  составляет примерно 10 мас. % (при нормализации на 100 %). Четвертое включение (рис. 33d) содержит кальцит, тонкую пленку расплава и окружено концентрическими трещинами, стенки которых содержат гранат. Состав граната не отличается от граната вне включения.

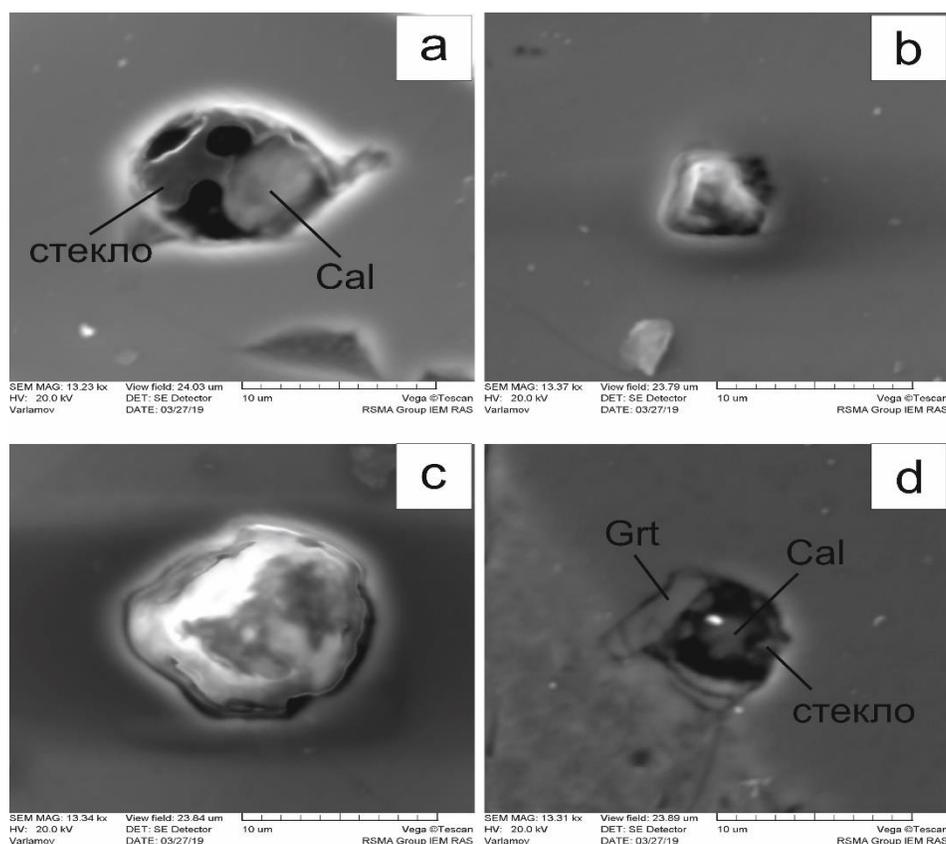


Рис. 33. BSE изображения 4-х гомогенизированных полифазных включений. (a, d) Содержат кальцит и пленку расплава. (b,c) Состоят из перемешанного материала, измерялись по площади.

#### 4.4. Силикатные полифазные включения в гранате из лейкокрытовых гранитоидов массива Клиппунт

В ядрах граната совместно с карбонатсодержащими включениями сосуществуют полифазные силикатные включения. Выделяется два морфологических типа силикатных включений без карбоната. Первый тип – это крупные (иногда до 200 мкм) включения неправильной формы, которые окружены многочисленными трещинами (рис. 34а). Вокруг такого типа включений обычно наблюдаются удлинённые червеобразные ответвления, заполненные материалом аналогичным материалу во включениях. Данный тип включений похож на описанные в литературе декрипитированные расплавные включения (напр. Cesare et al., 2015). Основными минеральными фазами этих включений являются биотит, кварц и плагиоклаз. В некоторых включениях присутствуют калишпат и силикат алюминия (рис. 34а). Второй морфологический тип силикатных включений – это более мелкие включения (размер менее 20 мкм), содержащие кварц и биотит (иногда силлиманит) и имеющие форму «отрицательного» кристалла (рис. 34б). Их можно интерпретировать как отдельный тип включений или как случайно открытые сечения более крупных полифазных силикатных включений. Таким образом, текстурные особенности и минеральный состав данных силикатных включений аналогичны характеристикам «гранитных» расплавных включений, найденных в перитектических минералах мигматитов (напр. Cesare et al., 2015).

Помимо силикатных включений, заполненных различными минеральными фазами, гранаты содержат редкие включения, заполненные криптокристаллическим материалом и одиночными чешуйками биотита (рис. 34в). Эти включения имеют форму отрицательного кристалла, характерную для расплавных включений. Концентрические трещины вокруг этих включений (рис. 34в) предполагают сжатие материала внутри включений во время их затвердевания. Для мелкокристаллического материала характерны высокие содержания  $\text{SiO}_2$ , и, таким образом, данный тип включений можно классифицировать как включения силикатного расплава.

Биотит в полифазных силикатных включениях обеднен  $\text{TiO}_2$  (<0,5 мас. %), но более магниальный ( $X_{\text{Mg}} = 0.74 - 0.76$ ) по сравнению с биотитом в матрице. Содержание Al в биотите составляет около 2.0 ф.е., т.е. в нем ~ 50 мол. % истонит-сидерофиллитового компонента. Биотит во включениях не содержит F, но содержит 0.01 – 0.02 мас. % Cl. Плагиоклаз в силикатных включениях немного более кальциевый ( $X_{\text{An}} = 0.21 - 0.22$ ), чем плагиоклаз в матрице породы и плагиоклаз в виде отдельных включений в гранате.

Силикатные полифазные включения сосуществуют с карбонатсодержащими полифазными включениями в одном зерне граната (рис. 25в), что свидетельствует их одновременный захват.

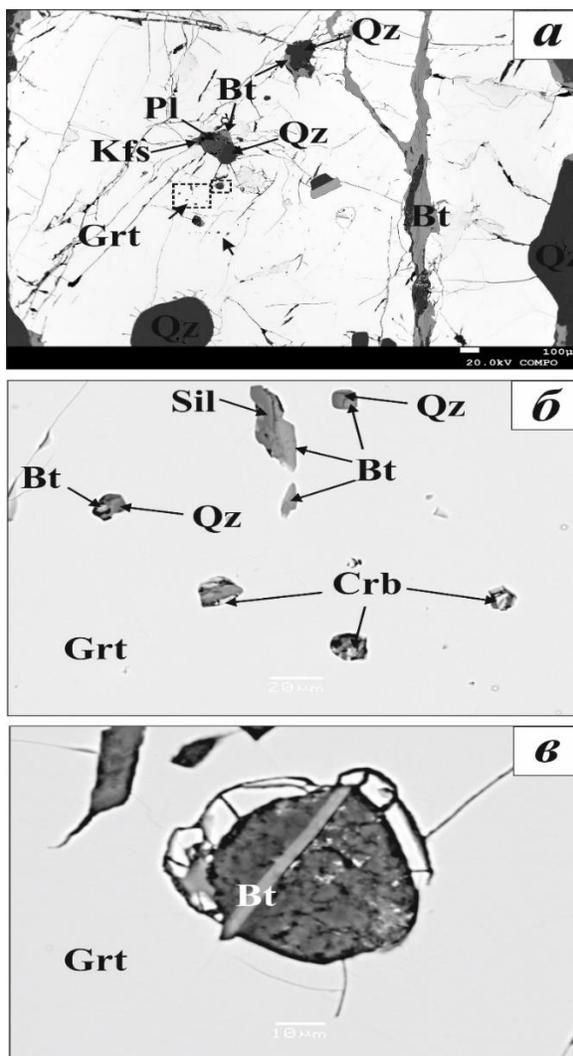


Рис. 34. Силикатные полифазные включения в гранате. (а) Крупные полифазные «гранитные» (Bt + Qz + Pl ± Kfs ± Sil) включения неправильной формы, окруженные многочисленными трещинами. (б) Мелкие полифазные силикатные включения, сосуществующие с карбонатсодержащими включениями; некоторые включения обладают формой «отрицательного» кристалла. (в) Силикатное включение, заполненное криптокристаллическим материалом и иглой биотита; включение окружено концентрическими трещинами.

#### 4.5. Природа карбонатсодержащих включений

Магнезит-сидерит и другие карбонатные фазы, ассоциирующиеся с флюидными включениями богатыми  $\text{CO}_2$ , ранее были описаны в различных Fe-Mg минералах высокометаморфизованных пород (Herms, Schenk, 1992, 1998; Srikantappa et al., 1992; Bolder-Schrijver et al., 2000; Tsunogae et al., 2002; Lamadrid et al., 2014; Ferrero et al., 2016; Tacchetto et al., 2018). Существует основные три точки зрения относительно происхождения карбонатов во включениях. Л. Дж. Болдер-Шрайвер и др. (Bolder-Schrijver et al., 2000) в своей работе сообщают об ассоциации магнезита и пирофиллита во флюидных включениях в гранатах из сапфиринсодержащих гранулитов Центральной Шри-Ланки. Из постоянного соотношения твердых фаз ко всему объему включения (равному примерно 0.15), авторы пришли к выводу, что магнезит был не случайно захваченной твердой фазой, а истинным дочерним минералом (Bolder-Schrijver et al., 2000). Из-за редкости пирофиллита его происхождение не обсуждалось авторами. На основании наблюдений о том, что объем твердой фазы во включениях существенно больше, чем сосуществующей флюидной фазы, Т. Цуногае и др. (Tsunogae et al., 2002) интерпретировали включения магнезита в сапфирине из высокотемпературных гранулитов острова Тонах, Антарктида, как дискретные минеральные включения, захваченные вместе с флюидами во время роста сапфирина. Таким образом, вышеупомянутые исследователи считают, что магнезит осаждался непосредственно из гомогенного углекислого флюида с растворенным  $\text{MgCO}_3$ , а не образовывался после в ходе реакций между богатым  $\text{CO}_2$  флюидом и Fe-Mg минералом-хозяином.

Напротив, П. Хермс и В. Шенк (Herms, Schenk, 1992) интерпретировали Fe-Mg карбонат во флюидных включениях в кордиерите из метапелитов Южной Калабрии, Италия, как продукт реакции кордиерит +  $\text{CO}_2$  = магнезит + силикат алюминия + кварц, образовавшегося на стенках включения ниже температуры стабильности кордиерита. Аналогичная интерпретация была предложена Т. Таккетто (Tacchetto et al., 2018) для карбонатсодержащих включений в перитектических гранатах из гранулитов района Атабаска, Канада. Магнезит-сидеритовый карбонат (кальцит встречается крайне редко) в этих включениях ассоциируется с кварцем, графитом, корундом, небольшим количеством пирофиллита, Zn-шпинелью и сульфидами. Включения содержат большое количество  $\text{CO}_2$  со следами  $\text{CH}_4$  и  $\text{N}_2$ . Высокое содержание  $\text{CO}_2$  и его низкая плотность (0.5-0.7 г/см<sup>3</sup>) во включениях были основными аргументами в пользу интерпретации карбонатов как дочерних кристаллов, образованных при улавливании флюидов в результате реакции



Включения, описанные в вышеупомянутых исследованиях, существенно отличаются от включений, описанных С. Ферреро и др. (Ferrero et al., 2016) в гранатах мигматитов района Оберпфальц, Богемский массив. Преобладающей карбонатной фазой в данных включениях является кальцит, а в качестве водных фаз присутствуют клинохлор и белая слюда. Mg-Fe карбонат и пирофиллит были обнаружены во флюидных включениях с высоким содержанием  $\text{CO}_2$ . Они ассоциируются с карбонатсодержащими включениями богатых кальцитом. Это свидетельствует о том, что кальцитсодержащие и магнезит-сидеритсодержащие включения представляют собой продукты кристаллизации различных субстанций. Кальцитсодержащие включения были интерпретированы как закристаллизованные реликты карбонатитового расплава, образовавшегося вместе с гранитным расплавом (который присутствует в виде полифазных включений в гранате в виде минеральной ассоциации  $\text{Vt} + \text{Pl} + \text{Qz}$ ), в процессе анатексиса гетерогенных пелитовых разностей с прослоями мраморов при высокой активности  $\text{CO}_2$  (Ferrero et al., 2016). Mg-Fe карбонаты и пирофиллит, по всей видимости, осаждались из водно-углекислого флюида или образовывались в результате реакций флюида во включении со стенками минерала-хозяина.

Карбонатсодержащие включения в гранатах из гранитоидов массива Клиппут можно подразделить на две группы: (1) преобладающий тип включений, состоящих из магнезит-сидерита и пирофиллита, и (2) включения с участием кальцитсодержащих карбонатов в дополнение к Fe-Mg карбонатам и пирофиллиту. Чтобы смоделировать эту фазовую ассоциацию, было построено T- $X_{\text{CO}_2}$  псевдосечение для системы гранат- $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CO}_2$  при 6.5 кбар в интервале температур 700 - 300°C. Предполагался следующий состав граната (слегка скорректированный после микрозондовых анализов) (вес. %):  $\text{SiO}_2$  – 37.8,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 21.39, FeO – 31.42, MgO – 6.93, CaO – 1.11, что дает значения  $X_{\text{Mg}} = 0.28$ , аналогично магнезиальности ядер граната из гранитоидов Клиппут. Также предполагалось, что система была насыщена в отношении водно-углекислых флюидов. Была использована модель Cc(AE) (Anovitz, Essene, 1987) для твердого раствора Ca-Mg-Fe карбоната, модели твердых растворов Chl(W) для хлорита и Cld(W) для хлоритоида (White et al., 2014), поскольку эти фазы появляются в обогащенной  $\text{H}_2\text{O}$  части псевдосечения (рис. 35).

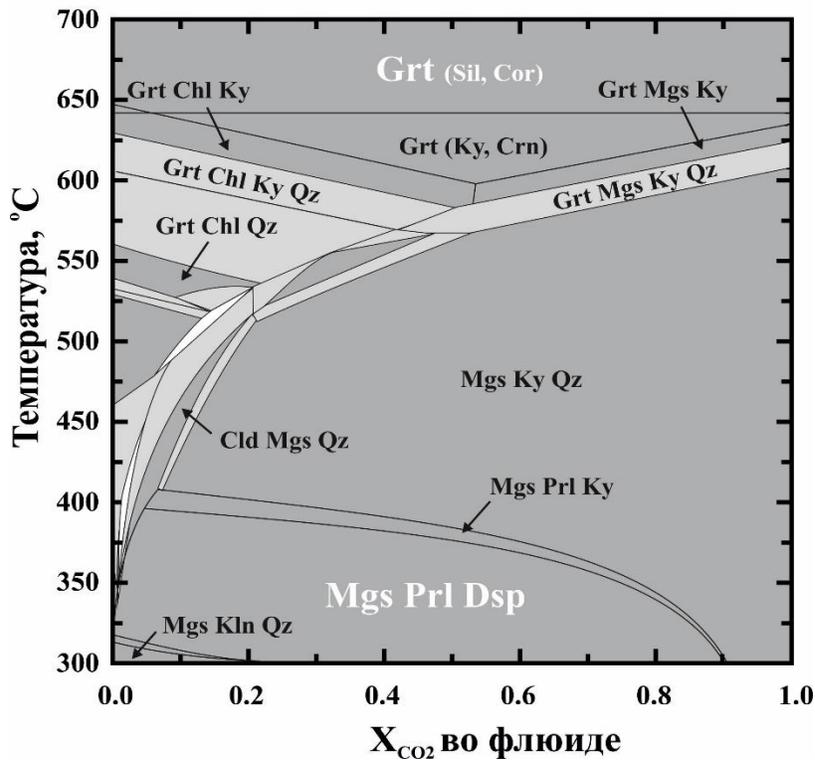
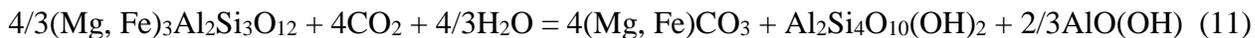


Рис. 35. T-X<sub>CO2</sub> псевдосечении при 6.5 кбар, иллюстрирующее фазовую ассоциацию, образующуюся при взаимодействии граната-хозяина (состав граната см. в тексте) с флюидом H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>, захваченным в качестве включения. Отдельно белым цветом выделена ассоциация, соответствующая исследуемым включениям (Mgs, Prl, Dsp).

T-X<sub>CO2</sub> псевдосечение (рис. 35) демонстрирует, что гранат вышеуказанного состава стабилен с флюидами H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> до температуры примерно 600°C (при X<sub>CO2</sub> ~ 0.5) (незначительные количества, около 0.01 об. % каждого, Crn и Ky появляются из-за незначительных отклонений исходного состава граната от идеального). Ниже этой температуры гранат разлагается до ассоциации Ca-содержащего Fe-Mg карбоната (49.8 об. %), кианита (24.8 об. %) и кварца (25.4 об. %):



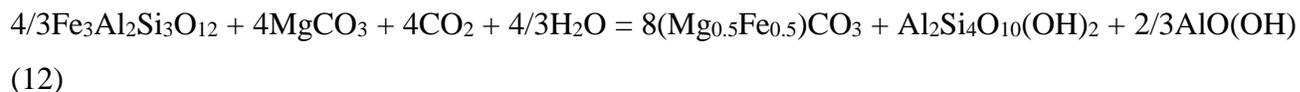
При температурах ниже 400°C образуется ассоциация карбонат (45.8 об. %) с пиррофиллитом (49.6 об. %) и диаспором (4.7 об. %) согласно реакции:



Эта ассоциация с указанным выше объемным соотношением фаз существует в широком диапазоне составов флюида. Следов диаспора во включениях обнаружено не было, как с помощью микрозонда, так и с помощью спектроскопии КР. Тем не менее, рисунок показывает, что все измеренные по площади составы включений смещены от коннойды Crb-Prl в сторону более высокого содержания Al. Это изменение состава обусловлено избытком Al в скрытокристаллических агрегатах, которые широко представлены во включениях (напр. рис. 32).

Таким образом, реакция (11) и псевдосекция (рис. 35) адекватно воспроизводят главную минеральную ассоциацию внутри включений. Кварц и высокотемпературные глиноземистые фазы, корунд и кианит и их реликты не обнаружены во включениях. Эта особенность отличает данные включения от включений, описанных Т. Таккетто (Tocchetto et al., 2018), который обнаружил корунд и кварц в карбонатсодержащих включениях в результате реакции (9). Это говорит о том, что минеральная ассоциация во включениях из гранитоидов Клиппут осаждалась при температуре ниже 400°C без как-либо более высокотемпературных реакций с гранатом-хозяином. Богатый Са карбонат не предсказывается псевдосечением при том содержании СаО, которое было измерено в гранате. Поэтому богатые Са карбонаты, наблюдаемые в некоторых включениях (напр. рис. 25ж), осаждались непосредственно из вещества, захваченного во включениях, а не в результате реакций с гранатом или выделения из твердого раствора карбоната при охлаждении. Значения  $X_{\text{Mg}} = \text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}+\text{Mn})$  карбонатов всегда выше 0.40. Это намного выше, чем 0.29, что ожидается, если ассоциация карбонат + пиррофиллит ( $\pm$  диаспор) была получена путем карбонатизации граната-хозяина. Рисунок показывает, что, несмотря на различные пропорции карбонатов и пиррофиллита в открытых включениях (рис. 25в-ж), все полученные анализы представляют составы, которые значительно сдвинуты от граната (Grt) к карбонатной вершине (Crb). Это говорит о том, что включения изначально содержали карбонатную составляющую до реакций включений с гранатом-хозяином. Следуя высокому отношению  $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}+\text{Mn})$  можно заключить, что этот компонент представляет собой  $\text{MgCO}_3$ . Это подтверждается зональностью дочерних кристаллов карбоната (рис. 25в-г), что позволяет предположить, что богатый магнием карбонат

первым выпал в осадок во включениях, тогда как богатые железом разновидности кристаллизовались позже. Такая зональность возможна при кристаллизации расплавов Ca-Mg-Fe карбонатов и известна в карбонатах карбонатитов (напр. Wooley, Buckley, 1993). Обогащение карбоната Fe и образование пирофиллита (ниже 400°C) являются результатами реакции флюид/расплав-гранат, которую можно представить, например,



где  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  являются компонентами исходного флюида/расплава.

Низкая плотность углекислых флюидов (0.5-0.7 г/см<sup>3</sup>) в карбонатсодержащих включениях была взята Т. Таккетто (Tacchetto et al., 2018) в качестве доказательства развития реакций между флюидными включениями и минералом-хозяином. Этот вывод основан на модели В. Хайнриха и М. Готтшалка (Heinrich, Gottschalk, 1995), указывающее на уменьшение плотности флюида при кристаллизации твердых фаз внутри включений. В данной работе, из шести измеренных включений, содержащих  $\text{CO}_2$ , только два имеют плотность 0.5 г/см<sup>3</sup>, тогда как остальные четыре имеют гораздо более высокую плотность (0.90 и 1.06 г/см<sup>3</sup>), что сопоставимо с плотностью флюидных включений в кварце. Таким образом,  $\text{CO}_2$  во включениях, по-видимому, сохраняет свою первоначальную плотность и не подвергается воздействию осаждения твердых фаз, и, вероятно, не зависит от него.

Приведенные выше наблюдения позволяют предположить, что богатые карбонатами включения в гранатах из гранитоидов Клиппут первоначально были захвачены в виде субстанции, которое содержало компоненты Ca-Mg-Fe карбоната,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . Ей могли быть либо водно-углекислый флюид, либо водосодержащий карбонатный расплав. Обе субстанции возможны с учетом высокой растворимости воды в карбонатных расплавах (Keppler, 2003) и повышенной растворимостью карбонатов в водном флюиде в равновесии с карбонатными расплавами (напр. Veksler, Keppler, 2000). Эксперименты в системах CaO-MgO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O и CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 4 кбар показали существование эвтектических карбонатных расплавов в равновесии с водными флюидами при температурах 560-600°C (Boettcher et al., 1980 и ссылки в этой работе). Хотя экспериментальных данных с участием FeO и щелочей нет, эти компоненты могут дополнительно уменьшать температуру образования карбонатных расплавов, что наблюдается в карбонатитовых расплавах при верхнемантийных давлениях (см. Hammouda, Keshav, 2015, для обзора экспериментальных данных).

## **Глава 5. Изотопные характеристики карбонатов пород зеленокаменного пояса Гияни как индикатор возможного источника флюидов в гранулитовом комплексе Лимпопо**

Приведенное в предыдущей главе рассуждение о природе карбонатсодержащих включений подразумевает внешний источник  $\text{CO}_2$ . Одним из потенциальных источников водно-углекислых флюидов, сопутствующих гранитоидному магматизму, могут являться карбонатсодержащие породы зеленокаменных поясов кратона Каапвааль, которые погружались под горячие гранулиты. В связи с этим было исследовано пять образцов карбонатсодержащих пород из северной части зеленокаменного пояса Гияни, кратон Каапвааль (ЮАР). Метаультрабазит (образец 17-6) состоит из зональных кристаллов амфибола и акцессорных ильменита и магнетита, погруженных в хлорит-карбонатную матрицу. Карбонат, слагающий около 8 об. % породы, представлен доломит-анкеритом с магниальностью  $X_{\text{Mg}} = \text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}) = 0.40 - 0.45$ . Два образца метабазитов, (17-8 и 17-5), содержат зональные кристаллы амфибола с варьирующей концентрацией  $\text{CaO}$ , биотит с  $X_{\text{Mg}} = 0.42 - 0.46$  и 1.6-2.3 мас. %  $\text{TiO}_2$ , кварц, плагиоклаз ( $X_{\text{An}} = 0.25$ ), акцессорные ильменит, апатит и сульфиды железа. Содержание карбонатных минералов в образцах составляет ~10 об. %. В образце 17-8 помимо преобладающего кальцита присутствуют два карбоната доломит-анкеритового состава с магниальностями 0.6 и 0.4, соответственно. В метабазите 17-5 карбонат представлен только кальцитом. Более высокое содержание биотита выражено в более высоком валовом содержании  $\text{K}_2\text{O}$  (2.28 мас. % в отличие от 0.36 мас. % в образце 17-8). Образцы карбонат-биотитовых гнейсов (MAS-13 и MAS-18), различаются количественными соотношениями кварца, плагиоклаза ( $X_{\text{An}} = 0.23$ ), биотита ( $X_{\text{Mg}} = 0.48$ ,  $\text{TiO}_2 = 2.5-3$  мас. %), акцессорных ильменита, апатита и фосфатов РЗЭ. В породах присутствуют как кальцит (~9 об. %), так и доломит-анкеритовый карбонат (< 1 %).

Измеренные значения  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  приведены в таблице 2. Значения  $\delta^{13}\text{C}$  находятся в пределах интервала  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -0.5 - -9$  ‰, характерных для карбонатов в породах архейских зеленокаменных поясов (см. обзорную таблицу в Sarangi et al., 2012). Значения  $\delta^{13}\text{C}$  для карбонатов из образцов метаультрабазита и метабазитов совпадают со значениями, типичными для глубинных источников углерода,  $-6 \pm 2$  ‰ PDB (Kyser et al., 1986) (рис. 36), что оправдано для продуктов метаморфизма ультраосновных и основных вулканических пород. Однако значения  $\delta^{18}\text{O}$  этих карбонатов заметно выше тех, что характеризуют глубинные источники (Kyser et al., 1986) (рис. 36). Полученные значения  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  для карбонатов из

метаультрабазита и метабазитов (таблица 2) близки к интервалам -4 - -6 ‰ и 8 - 14 ‰, соответственно, выделенным Д. Гроувсом с соавторами (Groves et al., 1988) для карбонатов в зонах региональной флюидной проработки ультраосновных и основных пород в архейских зеленокаменных поясах Западной Австралии (рис. 36). Более «тяжелые» значения  $\delta^{13}\text{C}$  для карбонатов карбонат-биотитовых гнейсов MAS-13 и MAS-18 (таблица 1) попадают в интервал от -1 до -2.5 ‰, выделенный теми же авторами для карбонатов - продуктов воздействия морской воды на породы морского дна (рис. 36). Однако значения  $\delta^{18}\text{O}$  для таких карбонатов (8 - 12 ‰; Groves et al., 1988) заметно ниже тех, которые получены для карбонатов из карбонат-биотитовых гнейсов MAS-13 и MAS-18 (17.1 и 17.5 ‰; таблица 2; рис. 36). Значения  $\delta^{18}\text{O}$  для карбонатов из карбонат-биотитовых гнейсов MAS-13 и MAS-18 смещены в сторону значений, характерных для карбонатов, равновесных с морской водой при низких температурах (> 20 ‰; например, Kim et al., 1997) и близки к значениям, характерным для докембрийских морских карбонатов (Shields, Veizer, 2002) (рис. 36). Пересчет валовых составов этих пород по методу А.А. Предовского с учетом ~6 об. %  $\text{CaCO}_3$  в их составе показал, что геохимические характеристики карбонат-биотитовых гнейсов MAS-13 и MAS-18 соответствуют грауваккам. Таким образом, они, скорее всего, представляют собой продукты метаморфизма кластического материала с примесью карбонатов как гидротермального, так и хемогенного осадочного происхождения.

**Таблица 2.** Значения  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  для карбонатов из пород зеленокаменного пояса Гияни, ЮАР

Образец	Порода	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
17-6	метаультрабазит	-5.1	14.3
17-8	метабазит	-7.7	12.9
17-5	метабазит	-7.1	13.0
MAS-13	карбонат-биотитовый гнейс	-2.1	17.1
MAS-18	карбонат-биотитовый гнейс	-2.2	17.5

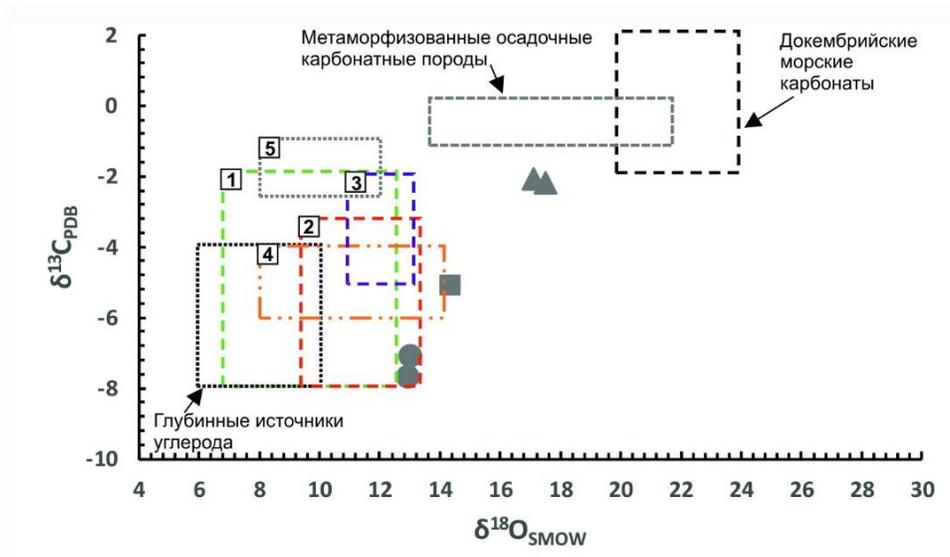
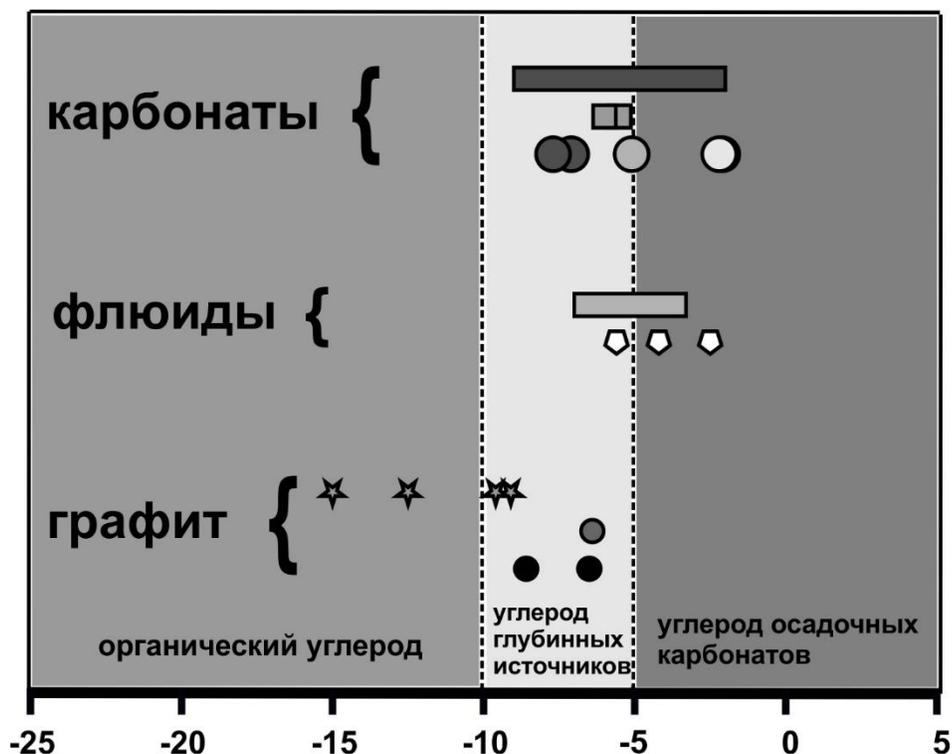


Рис. 36. Соотношения  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  от  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  для карбонатов из изученных карбонат-биотитовых гнейсов MAS-13 и MAS-18 (серые треугольники), метабазитов 17-5 и 17-8 (серые круги) и метаультрамафита 17-6 (серый квадрат) в сравнении с опубликованными данными: (1) – (3) карбонаты из пород различных архейских зеленокаменных поясов (Sarangi et al., 2012), (4) поле, выделенное Д. Гроувсом с соавторами (Groves et al., 1988) для карбонатов в зонах региональной флюидной проработки ультраосновных и основных пород в архейских зеленокаменных поясах Западной Австралии, (5) поле, выделенное теми же авторами (Groves, 1988) для карбонатов - продуктов воздействия морской воды на породы морского дна. Нанесены поля для глубинного источника углерода (Kyser, 1986), для метаморфизованных осадочных карбонатных пород (Sarangi et al., 2012) и для докембрийских морских карбонатов (Shields, Veizer, 2002).

На рисунке 17 полученные значения  $\delta^{13}\text{C}$  для карбонатов пород зеленокаменного пояса Гияни сопоставлены с данными по изотопному составу углерода в различных породах ЮКЗ гранулитового комплекса Лимпопо, контактирующей с этим зеленокаменным поясом. Значения  $\delta^{13}\text{C}$  для доломит-анкерита из метаультрабазита 17-6 (таблица 2) близко к значениям  $\delta^{13}\text{C} = -5.5 - -6.0 \text{ ‰}$  для магнезита из ультраосновных гранулитов ЮКЗ (van Schalkwyk, van Reenen, 1992) (рис. 37). Однако вряд ли такое совпадение означает наследование карбонатов в гранулитах из ультраосновных пород зеленокаменных поясов. Магнезит в гранулитах не

является минералом пика метаморфизма, а возникал лишь на регрессивной стадии при температурах порядка 620-670°C и давлениях 6 кбар в следствие воздействия водно-углекислых флюидов (van Schalkwyk, van Reepen, 1992). По нашему мнению, совпадение значений  $\delta^{13}\text{C}$  указывает, что источником этих флюидов могли быть породы зеленокаменных поясов, погруженных под гранулиты ЮКЗ.



**Рис. 37.** Изотопный состав углерода карбонатов из изученных пород зеленокаменного пояса Гияни: карбонат-биотитовые гнейсы MAS-13 и MAS-18 (большие белые круги), метаультрабазит 17-6 (большой светло-серый круг), metabазитов 17-5 и 17-8 (большие темно-серые круги). Для сравнения приведены опубликованные данные по  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  графита из метапелитов формации Бандерлиеркоп (Vennemann, Smith, 1992) (звездочки), графита из гранатсодержащей трондьемитовой жилы (Vennemann, Smith, 1992) (маленький серый круг), карбонатов из метаультрабазитовых гранулитов формации Бандерлиеркоп (van Schalkwyk, van Reepen, 1992) (серые квадраты). Темно-серый прямоугольник показывает диапазон  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  гидротермальных карбонатов из зеленокаменных поясов Sarangi et al., 2012), светло-серый прямоугольник показывает диапазон  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  флюидных включений в кварце и карбонатах гидротермальных жил в зеленокаменных поясах Sarangi et al., 2012), белые многоугольники -

$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  флюидных включений, а маленькие черные круги -  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  графита из лейкократовых гранатсодержащих гранитоидов ЮКЗ комплекса Лимпопо (Safonov et al., 2018).

О.Г. Сафонов с соавторами (Safonov et al., 2018) определили вариации  $\delta^{13}\text{C} = -5.6 - -2.5$  ‰ для углерода флюидных включений в минералах гранатсодержащих лейкократовых гранитоидов, внедренных в метапелиты ЮКЗ на регрессивной стадии метаморфизма (рис. 37). Верхнее значение этого интервала близко к  $\delta^{13}\text{C}$  для карбонатов из карбонат-биотитовых гнейсов MAS-13 и MAS-18 (таблица 2; рис. 37). Породообразующая ассоциация силикатных минералов в этих метапелитах *биотит+плагиоклаз+кварц* - это потенциальный субстрат для образования гранатсодержащих гранитоидных магм при анатексисе (Weinberg, Hasalová, 2015), тогда как карбонаты в этих породах могут служить источником  $\text{CO}_2$ , в следствие сопровождавшего эти магмы (Safonov et al., 2018). Нижнее значение  $\delta^{13}\text{C}$  выше приведенного интервала  $\delta^{13}\text{C}$  схоже с изотопным составом углерода карбонатов из метаультрабазита 17-6 (таблица 2; рис. 37). Это указывает на то, что флюиды, высвобождавшиеся при метаморфизме ультраосновных пород зеленокаменных поясов, также участвовали в образовании гранитоидных магм, вероятно, в подошве гранулитового комплекса в ходе его взаимодействия с кратоном. Таким образом, полученные изотопные данные подтверждают вывод, сделанный прежде нами на основе изучения уникальных карбонатсодержащих включений в гранатах лейкократовых гранитоидов ЮКЗ (Safonov et al., 2020).

## **Глава 6. Экспериментальное и термодинамическое моделирование процессов дегидратации/декарбонатизации и частичного плавления карбонатсодержащих метаморфических пород из зеленокаменных поясов**

Отличительной характеристикой минеральных ассоциаций пород высокотемпературных (гранулитовых) комплексов и сопровождающих их гранитоидов является то, что они формировались в условиях пониженной активности воды (Newton et al., 1980, 2014). Это связано с тем, что метаморфизм этих пород проходил либо без участия флюидов, либо составы этих флюидов в значительной мере отличались от водных. Повсеместные находки плотных включений  $\text{CO}_2$  в минералах пород гранулитовых комплексов (Cesare et al., 2015, 2022) (в том числе ультравысокотемпературных) обосновали в “углекислую модель”, отводящую внешним (в основном, связанных с верхней мантией) флюидам, богатым  $\text{CO}_2$ , место ведущего фактора формирования гранулитовых ассоциаций. Сосуществование включений, содержащих  $\text{CO}_2$  и/или карбонатные фазы и графит, и включений силикатных расплавов в минералах мигматитов наглядно демонстрируют связь между гранитообразованием и углекислыми флюидами в областях высокотемпературного метаморфизма. И хотя множество аргументов свидетельствуют против “углекислой” модели (Stevens, Clemens, 1993), а экспериментальные данные в модельных системах демонстрируют негативное влияние  $\text{CO}_2$  на плавление в условиях метаморфизма в нижней и средней коре (Ebadi, Johannes, 1991), все же есть основания полагать, что  $\text{CO}_2$  в ряде случаев способствует анатексису в коре (Wendlandt, 1981; Peterson, Newton, 1990). Для подтверждения этого необходимы эксперименты по плавлению природных метаморфических пород в присутствии богатых  $\text{CO}_2$  флюидов. Еще одна принципиальная проблема – это множественность источников  $\text{CO}_2$  при высокотемпературном метаморфизме и сопутствующим ему гранитообразованием. Эти источники могут быть как внешние (мантийные магмы в основании коры), так и внутренние (реакции с участием графита и карбонатов при метаморфизме). Решение этой проблемы обычно основывается на исследованиях изотопного состава углерода флюидных включений в минералах и графита из гранулитов и сопровождающих их гранитоидов. Однако решению этой проблемы могут помочь эксперименты по плавлению метаморфических пород, содержащих графит и карбонаты, при P-T условиях

высокотемпературного метаморфизма. Несмотря на колоссальный объем экспериментальных данных по плавлению метаморфических пород различного состава без участия каких-либо флюидов (дегидратационное плавление) или с участием  $H_2O$  (Moyen, Stevens, 2006), экспериментальные данные по влиянию карбонатов и  $CO_2$  немногочисленны и неоднозначны.

С целью изучения сопряженных процессов генерации водно-углекислого флюида и гранитоидного расплава в условиях континентальной коры в данной главе приведены результаты экспериментов по дегидратации/декарбонатизации карбонат-хлорит-амфиболового сланца и частичному плавлению карбонат-биотитового гнейса (Митяев и др., 2022).

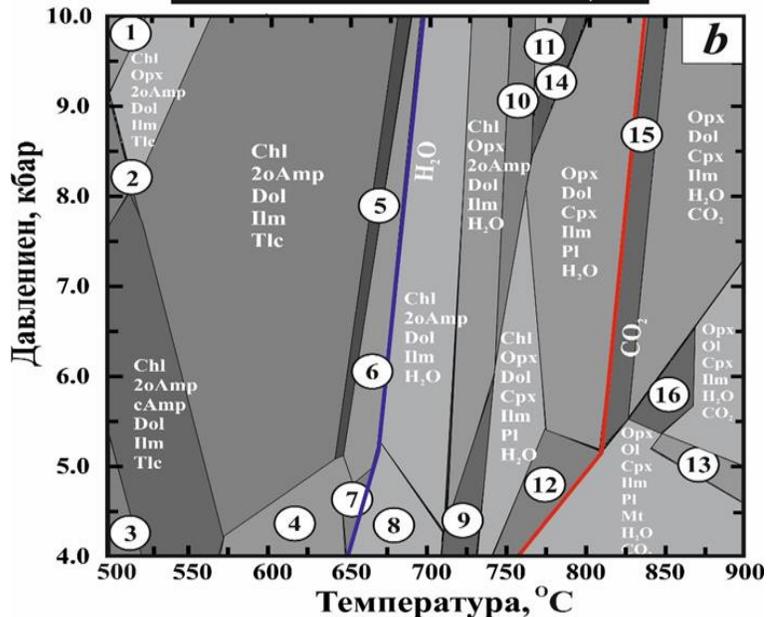
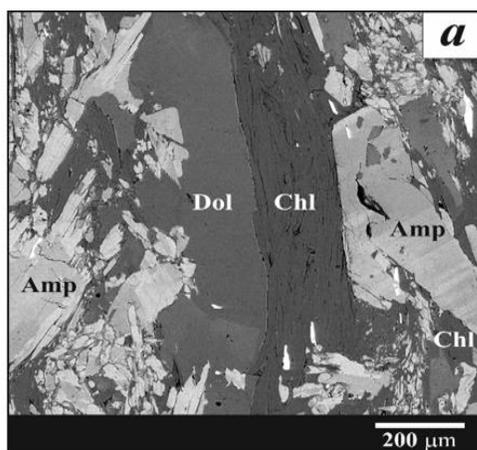
### *6.1. Экспериментальное и термодинамическое моделирование процессов дегидратации/декарбонатизации карбонат-хлорит-амфиболового сланца*

Приведенное в предыдущей главе рассуждение о природе карбонатсодержащих включений подразумевает, что флюид/расплав, насыщенный  $MgCO_3$ , который кристаллизовался в виде полифазных включений в гранате, должен происходить от источника, обогащенного  $MgO$  и  $CO_2$ . Эта композиционная особенность может быть реализована в карбонатсодержащих (магнезит и/или доломитсодержащих) ультраосновных породах. Тем не менее, ультраосновные гранулиты в ЮКЗ не содержат карбонатов в своей проградной ассоциации (ортопироксен + оливин + кальциевый амфибол + шпинель; van Schalkwyk, van Reenen, 1992). Карбонаты, присутствующие в данных породах, являются продуктами взаимодействия с обогащенным  $CO_2$  флюидом ( $X_{CO_2} > 0.67$ ) на стадии ретроградного охлаждения до температур около  $620-670^\circ C$  (van Schalkwyk, van Reenen, 1992). Таким образом, ультраосновные породы самого гранулитового комплекса Лимпопо не могут служить источником флюидов, обогащенных  $MgO$  и  $CO_2$ , а источник необходимо искать вне ЮКЗ. Значения  $\delta^{13}C_{PDB}$  графита и флюидных включений в гранате из гранитоидов ЮКЗ (Safonov et al., 2018a) находятся в диапазоне значений  $\delta^{13}C_{PDB}$  гидротермальных карбонатов из пород, метаморфизованных в условиях зеленосланцевой фации (Burrows et al., 1986; Kerrich et al., 1987; Kerrich, 1989, 1990; Sarangi et al., 2012). Исходя из этого сходства, Safonov et al. (2018a) предположили, что карбонатсодержащие породы в прилегающих зеленокаменных поясах кратона Каапвааль, погруженные под гранулиты ЮКЗ в ходе их надвига, могли служить источниками флюидов, сопровождающих гранитоидный магматизм в ЮКЗ. Изотопный состав

углерода карбонатов из ультраосновных гранулитов ЮКЗ также находится в диапазоне этих значений (van Schalkwyk, van Reenen, 1992), что указывает на общий источник флюидов, проникающих в ЮКЗ на стадии эксгумации этого комплекса и его надвига на кратон.

Метаультрабазиты являются важной частью зеленокаменных поясов, расположенных вдоль зоны сдвиговых деформаций Хоут-Ривер, по которой гранулиты ЮКЗ надвинуты на кратон Каапвааль (рис. 3-5). Например, в зеленокаменном поясе Гиани (рис. 1), ультраосновные (хлорит-тремолитовые, тальк-хлорит-тремолитовые, хлорит-антофиллитовые и др.) сланцы широко распространены в поясе Хавагари, который расположен в непосредственной близости от подножия зоны Хоут-Ривер (рис. 5; McCourt, van Reenen, 1992; Kramers et al., 2014; van Reenen et al., 2014, 2019). Эти породы часто содержат большое количество карбонатов. Для моделирования образования флюида путем дегидратации и декарбонатизации ультраосновного сланца, было построено P-T псевдосечение для породы образца 17-6 (рис. 38а), отобранного из борта плотины Хадсон-Нцанвиси (рис. 5), являющейся частью зеленокаменного пояса Гиани (Сазерлэнд) кратона Каапвааль, ЮАР (McCourt, van Reenen, 1992; Перчук и др., 1996; Perchuk et al., 2000; van Reenen et al., 2011, 2019). Порода состоит из изометричных кристаллов амфибола с низким содержанием Ca, Na и Al и хлорит-карбонатного матрикса (рис. 38а). Кристаллы амфибола содержат ламели, которые различаются по содержанию Na и Al и содержат домены Al-содержащего тремолита. Хлорит содержит около 19 мас. %  $Al_2O_3$  и 1.2-1.8 мас. %  $Cr_2O_3$ . Карбонат представляет собой доломит-анкерит с  $X_{Mg} = 0.40 - 0.45$ . Химический состав породы является типичным для таких типов пород (мас. %):  $SiO_2 - 44.46$ ,  $TiO_2 - 0.27$ ,  $Al_2O_3 - 5.26$ ,  $FeO - 9.16$ ,  $MnO - 0.154$ ,  $MgO - 26.09$ ,  $CaO - 5.05$ ,  $Na_2O - 0.11$ ,  $K_2O - 0.02$ ,  $P_2O_5 - 0.03$ ,  $Cr - 1881$  ppm,  $Ni - 1393$  ppm. Значение потери при прокаливании (LOI) составляет 7.7 мас. %, что предполагает высокое содержание  $H_2O + CO_2$ . Моделирование фазовых равновесий было выполнено с использованием программного обеспечения PERPLE\_X software (Connolly, 2005) в версии 6.7.7 for Windows. Для моделирования минеральной ассоциации породы были использованы следующие модели твердых растворов: Chl(W) для  $Fe^{3+}$  и Mn-содержащего хлорита (White et al., 2014), Amph(DHP) для актинолит-тремолитового амфибола (Dale et al., 2000), oAmph(DP) для низко-Ca Fe-Mg-амфибола (Diener et al., 2007) и Do(AE) (Anovitz and Essene, 1987) для твердого раствора Ca-Mg-Fe карбоната. Модели твердых растворов Crx(HP) для клинопироксена, Орх(W) (White et al., 2014) для ортопироксена and O(HP) для оливина были введены для моделирования ассоциаций, формирующихся при дегидратации и декарбонатизации породы.

Для простоты,  $K_2O$  были  $P_2O_5$  исключены из расчетов, тогда как 0.3 мас. % свободного  $O_2$  было введено для учета  $Fe_2O_3$  и формирования гематитсодержащего ильменита. Предварительные расчеты с 7.7 мас. %  $H_2O + CO_2$  показали, что подобное содержание летучих не обеспечивает образование ассоциации хлорит + амфибол + карбонат при температуре ниже  $600^{\circ}C$ , а появляются либо оливин, либо ортопироксен. Дальнейшие расчеты показали, что необходимо минимум 8.4 мас. %  $H_2O + CO_2$ , чтобы воспроизвести необходимую ассоциацию. Для расчета были приняты равные мас. % газовых компонентов (4.2 мас. %  $H_2O$  и 4.2 мас. %  $CO_2$ ).



1. Chl Opx 2oAmp Dol Ilm Ky Tlc
2. Chl Opx 2oAmp cAmp Dol Ilm Tlc Pl
3. Chl oAmp cAmp Dol Ilm Tlc
4. Chl 2oAmp Dol Ilm Tlc
5. Chl 2oAmp Dol Ilm Tlc Qtz
6. Chl 2oAmp Dol Ilm Qtz
7. Chl 2oAmp Dol Ilm Pl Qtz
8. Chl 2Amp Dol Ilm Pl H<sub>2</sub>O
9. Chl Opx 2oAmp Dol Ilm Pl H<sub>2</sub>O
10. Chl Opx 2oAmp Dol Ilm H<sub>2</sub>O
11. Opx oAmp Dol Cpx Ilm H<sub>2</sub>O
12. Opx Ol Dol Cpx Ilm Pl H<sub>2</sub>O
13. Opx Ol Cpx Ilm Pl H<sub>2</sub>O CO<sub>2</sub>
14. Opx oAmp Dol Cpx Ilm Pl H<sub>2</sub>O
15. Opx Dol Cpx Ilm Pl H<sub>2</sub>O CO<sub>2</sub>
16. Opx Ol Cpx Ilm Mt H<sub>2</sub>O CO<sub>2</sub>

Рис. 38. Ультраосновной хлорит-амфибол-карбонатный сланец из района плотины Гудзон-Нцанвизи как потенциальный источник карбонатсодержащих флюидов. (а) BSE изображение минеральной ассоциации сланца; отчетливо видна неоднородность кристаллов амфибола. (б) P-T псевдосечение, рассчитанное для валового состава ультраосновного сланца (состав см. в тексте). Синяя линия – появление водного флюида. Красная – появление водно-углекислого флюида.

Ассоциация ультраосновного сланца, а именно хлорит (~25 об. %) + сосуществующие Mg-Fe и Ca-амфиболы (~64 об. %) + Mg-Fe-Ca карбонат (~9 об. %) + ильменит (~1.5 об. %) и незначительное содержание талька, была воспроизведена при температурах ниже 550-570°C в диапазоне давлений 4 - 8 кбар (рис. 38б). Однако водный флюид начинает образовываться в результате разложения хлорита и амфиболов только при температуре выше 650-670°C (рис. 38б). Выделение CO<sub>2</sub> во флюид путем разложения карбоната происходит только при температуре выше 750-800°C (рис. 38б).

Чтобы продемонстрировать растворимость различных компонентов в водном флюиде, образовавшегося в результате дегидратации минералов ультраосновного сланца, была использована программа HCh и связанная с ним база термодинамических данных (Shvarov, 2008, 2015), которая основана на методе минимизации энергии Гиббса и учитывает активность компонентов в водном растворе с использованием расширенного уравнения Дебая-Хюккеля. Стандартные термодинамические свойства конечных членов силикатных, оксидных и карбонатных твердых растворов в этом программном комплексе заимствованы из базы данных Т. Холланда и Р. Пауэлла (Holland, Powell, 2011), тогда как твердые растворы описаны с использованием идеальных моделей смешения. Расчет показывает, что общее содержание Mg-содержащих частиц, включая Mg<sup>2+</sup>, MgOH<sup>+</sup>, MgCO<sub>3</sub> and MgHCO<sub>3</sub><sup>+</sup>, сильно доминирует над Fe, Ca и Al-содержащими компонентами в равновесии с ассоциациями карбонатсодержащего ультраосновного сланца при температурах 650-670°C. Их концентрация во флюиде увеличивается с давлением и достигает 8\*10<sup>-3</sup> моль/кгH<sub>2</sub>O при 10 кбар (рис. 39). Общая концентрация Mg-частиц во флюиде падает с ростом температуры (рис. 39).

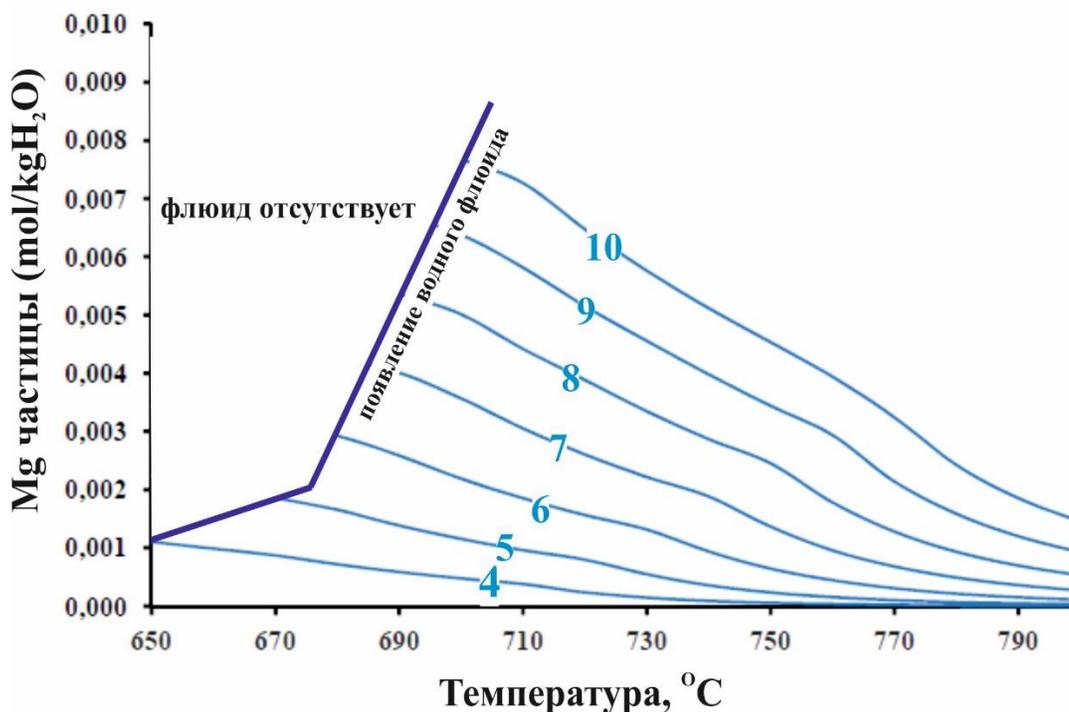


Рис. 39. Общая концентрация (моль на кг H<sub>2</sub>O) Mg-содержащих частиц (Mg<sup>2+</sup>, MgOH<sup>+</sup>, MgCO<sub>3</sub> and MgHCO<sub>3</sub><sup>+</sup>) во флюиде, сосуществующем с ассоциациями ультраосновного сланца из плотины Гудзон-Нцанвизи при соотношении H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> = 1/1. Толстая темная линия показывает появление водного флюида согласно рисунку 38б.

Рассчитанные температуры дегидратации и декарбонатизации метаультрамафита выше, чем пиковые температуры прогрессивного метаморфизма горных пород из зеленокаменного пояса Гиани, контактирующего с ЮКЗ (максимум 600-610°C; напр. Perchuk et al. (2000b)). Однако это только один из примеров разнообразной литологии пород зеленокаменных поясов кратона Каапвааль.

Эксперименты с карбонатсодержащим метаультрамафитом проводились при температурах 600, 700 и 800°C, давлении 7 кбар и длительности экспериментов 7 - 9 суток на установке цилиндр-поршень (ЦП-40) в ИЭМ РАН. При 600°C заметных изменений в образце не выявлено (рис. 40а). При 700°C в зернах доломит-анкеритового карбоната появляются многочисленные поры, свидетельствующие об его разложении и, вероятно, растворении водным флюидом, образованном при дегидратации хлорита (рис. 40б). Содержание магниальной составляющей карбоната заметно снижается с 0.43 до 0.35, но растет

отношение  $Ca/(Ca+Mg+Fe)$  до 0.57 (рис. 40г), указывая тем самым, вероятно, на активное перераспределение магнезиального карбонатного компонента во флюид. На контактах зерен карбоната с хлоритом и амфиболом появляется ортопироксен. При 800°C происходит практически полное разложение карбоната (рис. 40в), на контактах реликтов зерен карбоната с амфиболом и хлоритом образуются каймы орто- и клинопироксена. Состав карбоната становится близким к кальциту ( $X_{Ca} = 0.80-0.90$ ) (рис. 40г). Свидетельств частичного плавления сланца не установлено.

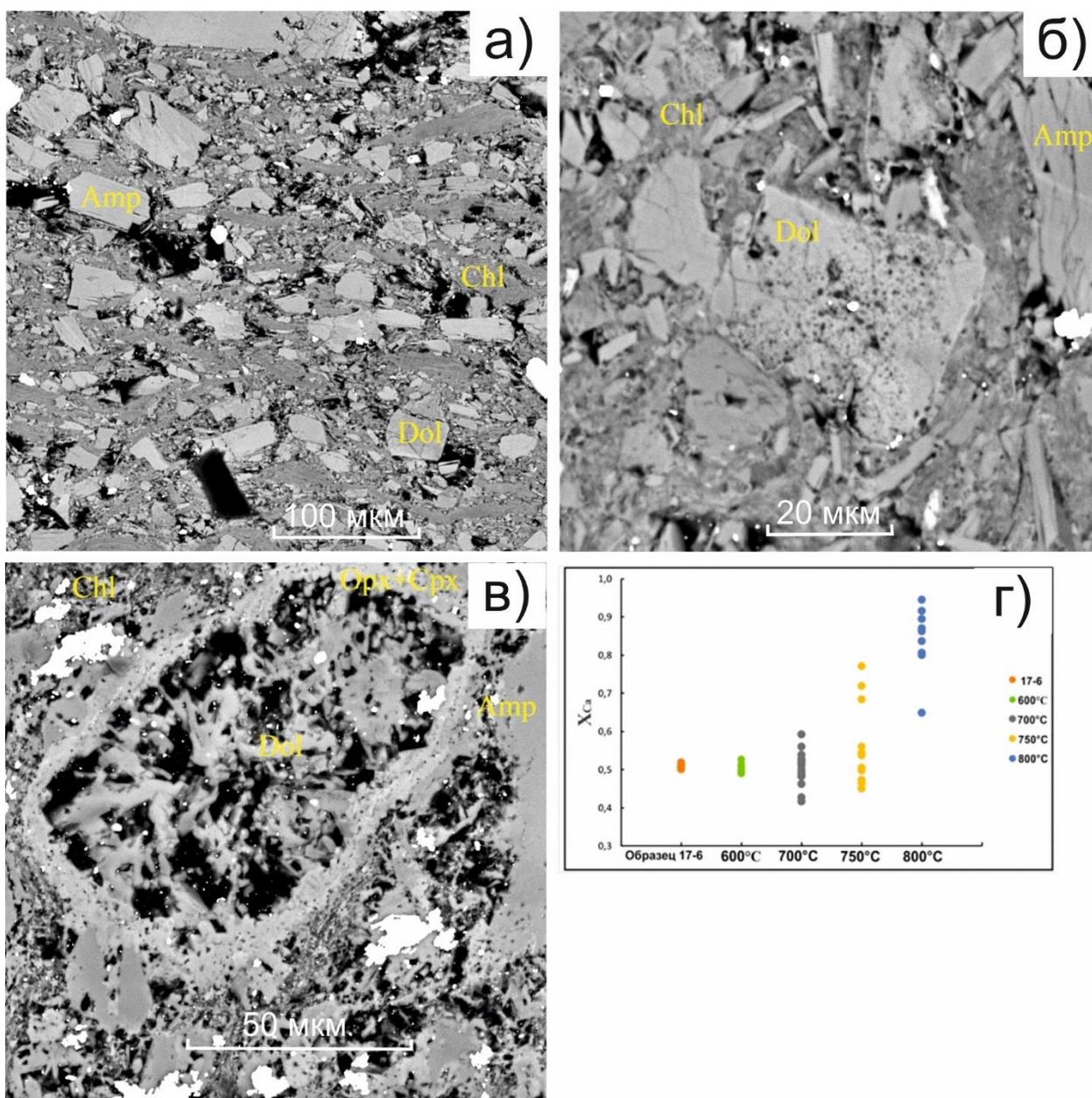


Рис. 40. Продукты экспериментов по дегидратации и декарбонатизации хлорит-амфибол-карбонатного сланца при 7 кбар. а) Продукты эксперимента при 600°C - заметных изменений в образце не выявлено. б) Продукты эксперимента при 700°C: поры в зернах карбоната свидетельствуют, вероятно, об его растворении в водном флюиде, образованном при дегидратации хлорита. в) Продукты эксперимента при 800°C: практически полное разложение карбоната и образование кайм орто- и клинопироксенов. г) Изменение состава карбоната с ростом температуры.

Экспериментальное и термодинамическое моделирование декарбонатизации/дегидратации карбонат-хлорит-амфиболового сланца подтвердило возможность образования водно-углекислого флюида в ходе прогрессивного метаморфизма. Уменьшение содержания магнезиальной составляющей карбоната с ростом температуры и термодинамический расчет общего содержания Mg-содержащих частиц указывает на активное перераспределение магнезиального карбонатного компонента во флюид. На контактах реликтов зерен карбоната с амфиболом и хлоритом образуются каймы орто- и клинопироксена. Таким образом, образование обогащенных Mg-карбонатом водно-углекислых флюидов, вероятно, было связано с процессами удаления летучих веществ из погружающихся под гранулиты ультраосновных карбонатсодержащих пород. Как показали вышеприведенные экспериментальные и термодинамические исследования, температуры, необходимые для этого процесса, выше 700°C. Эта температура намного выше, чем пиковые температуры прогрессивного метаморфизма горных пород из зеленокаменного пояса Гиани, контактирующего с ЮКЗ (максимум 600-610°C; напр. Perchuk et al. (2000б)). По мнению Л.Л. Перчука и др. (Perchuk et al., 2000б), породы зеленокаменного пояса Гиани, погруженные под гранулиты ЮКЗ, достигали давлений 5.5-7.2 кбар. Однако, трудно судить, являются ли эти P-T условия верхним пределом для зеленокаменных пород, погруженных под гранулиты. Не исключено, что P-T условия, о которых сообщают Л.Л. Перчук и др. (Perchuk et al., 2000б) из района Хавагари в подножии зоны Хоут Ривер, могут быть условиями метаморфизма только отдельных блоков, которые были эксгумированы вдоль границы кратон-ЮКЗ. Фактически, геофизические данные указывают на значительный объем высокометаморфизованных пород кратона под ЮКЗ (De Beer, Stettler, 1992). Например, Т. Мияно и др. (Miyano et al., 1990) сообщают о гораздо более высоких условиях P-T, до 700°C при давлениях до 8 кбар, для уникальных сапфиринсодержащих пород зеленокаменного пояса Ренностеркопис, который также расположен в подножии зоны надвига Хоут Ривер. Этих условий вполне достаточно для

генерации флюидов путем дегидратации и декарбонатизации ультраосновных пород. После образования, водно-углекислые флюиды проникали в более горячие вышележащие гранулиты на контакте между ЮКЗ и кратоном, участвуя в их преобразовании на стадии охлаждения.

## *6.2. Экспериментальное и термодинамическое моделирование частичного плавления карбонат-биотитового гнейса*

### *Стартовые материалы*

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

В качестве объекта исследования 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. 41). Содержание карбонатов в породе составляет 7–10 об. % (рис. 41). 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. 41). Гнейсовидная полосчатая текстура породы выражена в чередовании лейкократовых (кварц + плагиоклаз) и меланократовых (биотит + мусковит) прослоев (рис. 41). Карбонаты присутствуют как в меланократовых, так и в лейкократовых прослоях, но в меланократовых их содержание больше (рис. 41). Следуя особенностям минерального состава и текстуры, порода образца MAS-18 может быть охарактеризована как карбонат-биотитовый гнейс. Валовый химический состав породы близок к грауваккам. Однако по сравнению с ними порода несколько обеднена  $SiO_2$ , но обогащена  $CaO$  и  $CO_2$  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. 41).

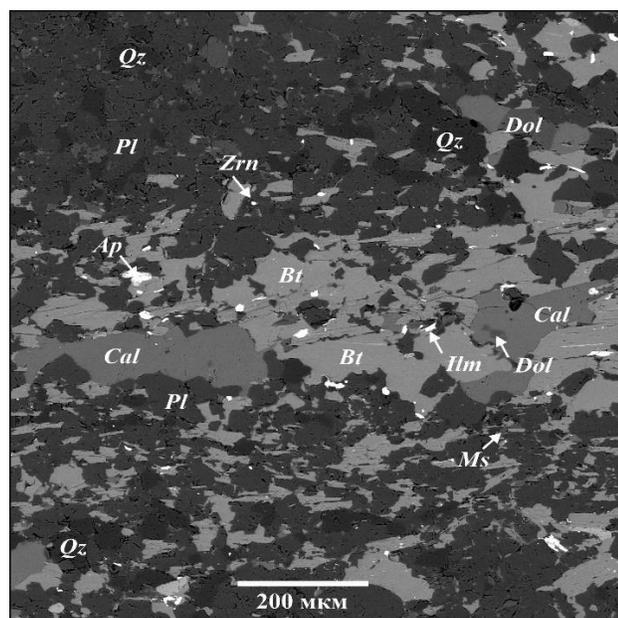


Рис. 41. Минеральный состав и структура карбонт-биотитового гнейса, обр. MAS-18, использованного в экспериментах.

**Таблица 3.** Валовый химический состав 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 <sub>2</sub>	59.11	66.7	64.72	62.10	36.71	43.73	1.23	0.68
TiO <sub>2</sub>	1.03	0.6	0.56	0.00	2.49	0.63	0.06	52.65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub> O	4.37	2.9	3.49	8.13	0.00	0.51	0.08	0.00
K <sub>2</sub> O	2.02	2.0	2.36	0.12	10.02	10.57	0.10	0.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	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	-	-	-	-	-
Сумма	99.74	95.40	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
X <sub>Mg</sub>					0.488			
X <sub>Al</sub>					0.215			
X <sub>Ca</sub>				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 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в анализах минералов – в виде FeO. \*\* в породе присутствуют CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, содержания которых не измерялись. Для сравнения в таблице

приведены средние составы граувакк (P75; Pettijohn, 1975) и докембрийских метаграувакк (S86; Sawyer, 1986)

#### *Фазовые ассоциации в продуктах опытов*

Фазовые ассоциации в продуктах экспериментов закономерно меняются в зависимости от температуры и давления (табл. 4). 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. 42а, б). Преобладающей фазой в этих каймах является клинопироксен, но в продуктах опыта при 6 кбар/800°C встречена фаза со стехиометрией волластонита. Листочки биотита также окружены тонкими каймами, фазовый состав которых, однако, определить трудно из-за размеров (рис. 42а). 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.

**Таблица 4.** Параметры и продукты экспериментов

Номер эксперимента	Давление, кбар	Температура, °С	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	$Cpx + Opx + \text{стекло} + (Bt + Pl + Qz + Cb + Ilm + Ap)$
MAS18-10/950	10	950	$Cpx + Opx + \text{стекло} + (Bt + Pl + Qz + Cb + Ilm + Ap)$
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).

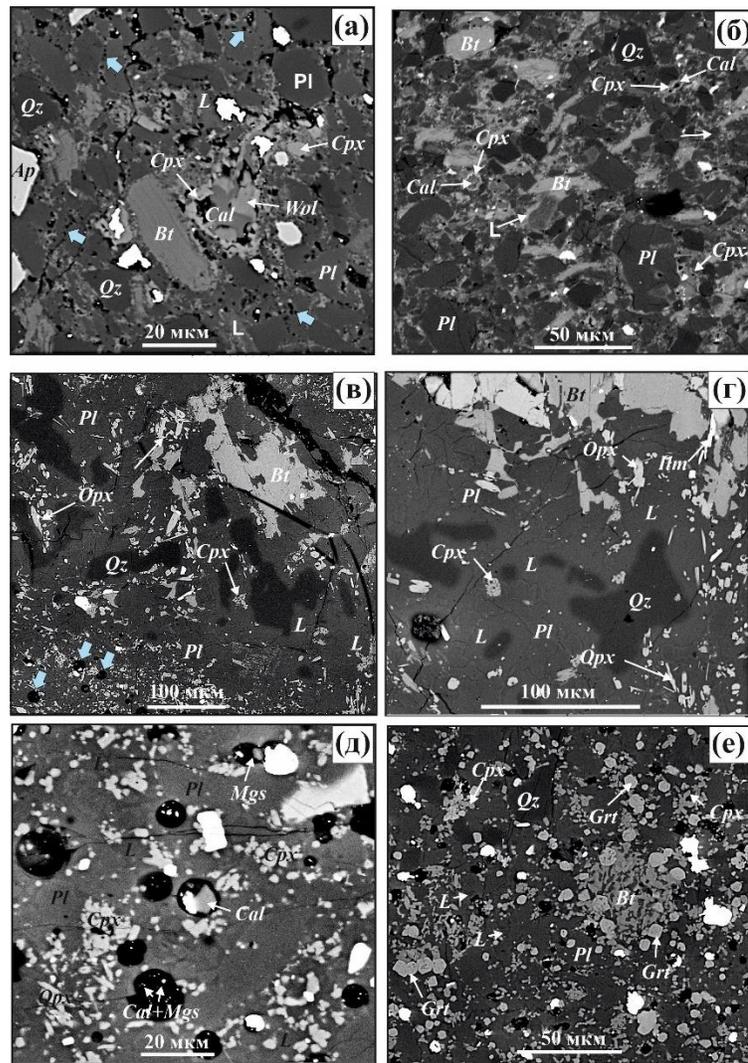


Рис. 42. Фазовые ассоциации в продуктах опытов. (а) Тонкие каймы силикатных фаз (клинопироксен и волластонит) вокруг реликтовых зерен карбоната в продуктах опыта при 6 кбар и 800°C; листочки биотита также окружены каймами, фазовый состав которых трудно определить; участки стекла на границах зерен трассируются 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 + Орх + Плм + 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 + Орх + Плм + 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.

Эти реакции сопровождаются образованием водно-углекислого флюида, присутствие которого проявляется в виде мелких округлых пор, трассирующих границы зерен (рис. 42а). Форма пор указывает на то, что они заключены в тонких пленках стекла (рис. 42а, б). В продуктах опытов при 6 кбар/800°C и 10 кбар/850°C (табл. 4) такие пленки возникают на границах между биотитом, плагиоклазом и кальцитом, но они редки вокруг зерен кварца (рис. 42а, 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. 42а). 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, 10кбар/900°C и 10 кбар/950°C (табл. 4) карбонат отсутствует, и образуются хорошо различимые участки стекла (рис. 42в, г). Биотит разлагается с образованием мелких кристалликов ильменита и ортопироксена, а на контакте стекла с биотитом и плагиоклазом образуется клинопироксен (рис. 42в, г). С повышением температуры количество пироксенов и расплава увеличивается. В стеклах присутствуют поры от пузырей, свидетельствующие о наличии свободной флюидной фазы в ходе эксперимента (рис. 42в–д). Поры содержат закалочные кальцит, доломит или магнезит (рис. 42д), что указывает на активное перераспределение Ca, 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. 4). В них не обнаружены карбонатные фазы (рис. 42е). Агрегаты кристаллов клинопироксена и граната расположены в контактах зерен плагиоклаза и биотита (рис. 42е). Гранат также образует отдельные идиоморфные кристаллы размером 5–20 мкм, центральные зоны которых содержат мелкие включения (рис. 42е). 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. 42е). Пленки стекла сопровождаются порами, указывающими на сосуществование расплава и флюида (рис. 42е).

### Составы кристаллических фаз в продуктах опытов

Состав **биотита** в продуктах опытов заметно отличается от состава исходного биотита (табл. 7 в приложении). Его закономерные вариации указывают на переуравновешивание минерала в соответствии с P-T условиями экспериментов. При всех значениях давления магниальность биотита увеличивается с температурой (рис. 43а). Магниальность 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 ф.е. соответственно (рис. 43а). При 6 кбар и 900°C магниальность биотита максимальна (0.66–0.72, рис. 43а). Содержание Ti в биотите из продуктов опытов при 6 и 10 кбар сопоставимо с содержанием Ti в исходном биотите (0.14–0.16 ф. е., рис. 43б). Содержание этого компонента в биотите в продуктах опытов при 15 кбар заметно выше и достигает 0.40–0.45 ф. е. при 900°C (рис. 43б). Хотя исходный биотит не содержит фтор, в биотите в продуктах некоторых опытов фтор присутствует. Биотит из продуктов опытов при 10 кбар/900°C и 15кбар/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 магниальностью, рис. 43а).

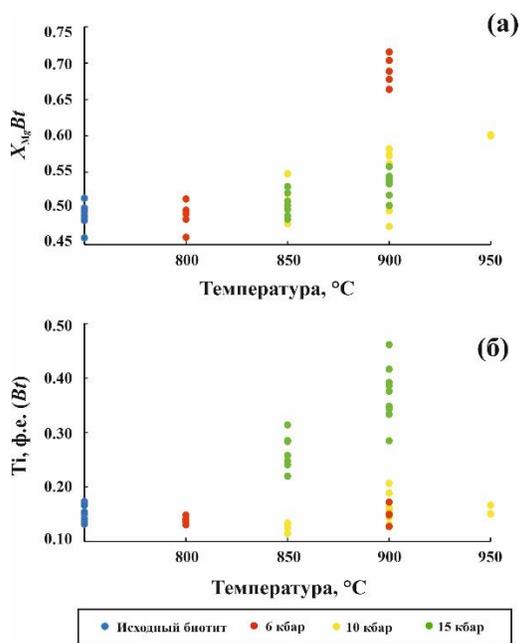


Рис. 43. Зависимость магниальности (а) и содержания Ti (форм.ед. на 11 атомов O) (б) в биотите в продуктах опытов от температуры

Содержание анортитовой составляющей в плагиоклазе, равновесном с расплавом, мало отличается от  $X_{Ca}$  в исходном плагиоклазе ( $X_{Ca} = 0.21-0.27$ , табл. 9 в приложении).

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. 44), чем в исходном (~0.009). Вне зависимости от давления оно повышается и достигает 13 мол. % при температуре 950°C (рис. 44).

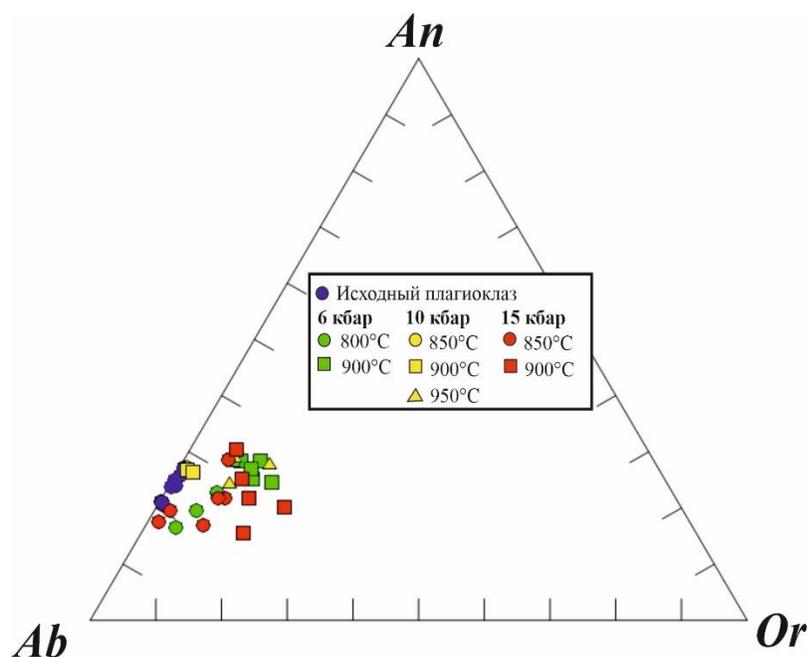


Рис. 44. Состав плагиоклаза в продуктах опытов.

Клинопироксен присутствует в продуктах всех опытов (табл. 10 в приложении). Его магнезиальность уменьшается с давлением: самая высокая магнезиальность ( $X_{Mg} = 0.64–0.66$ ) 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  $X_{Mg} = 0.49–0.61$ . 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. 45). Составы клинопироксена из продуктов опытов при 6 кбар сильно отклоняются от конноды Di–Hd (рис. 45). Обогащение кальцием клинопироксена из опыта при 800°C (рис. 45), по-видимому, связано с наложением состава волластонита, который сосуществует с клинопироксеном в продуктах этого эксперимента (рис. 42а). Клинопироксен из опыта при 900°C, наоборот, обеднен Ca, что соответствует содержанию энстатит-феросиллитовой

составляющей до 30 мол. % (рис. 45). Это также связано с наложением составов орто- и клинопироксена, тесно ассоциирующих в продуктах этого эксперимента (рис. в). Содержание Al в клинопироксене при 6 и 10 кбар варьирует в пределах 0.09–0.22 форм.ед. на 6 атомов O (рис. 45). 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. 45). Содержание Al в клинопироксене коррелирует с содержанием Na, указывая на вариации жадеитовой составляющей (рис. 45). Тем не менее соотношение Na/Al в клинопироксенах из продуктов всех опытов заметно меньше 1, свидетельствуя о присутствии Ca-молекулы Чермака ( $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ ) в твердом растворе (рис. 45).

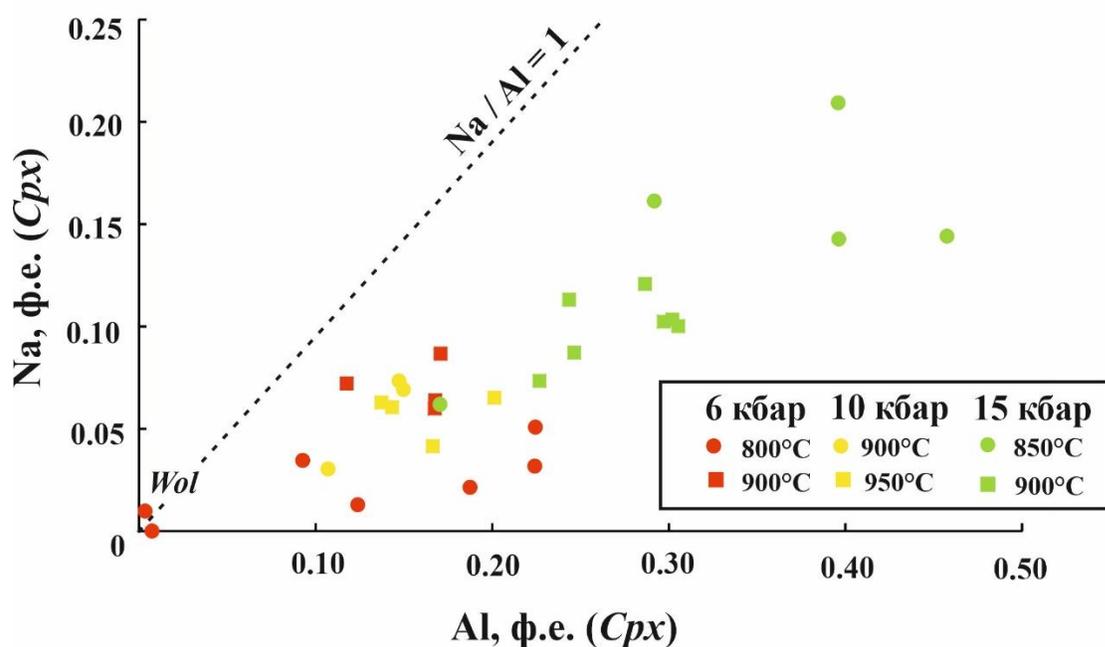


Рис. 45. Соотношения Al–Na (форм.ед. на 6 атомов O) в пироксенах из продуктов опытов. Пунктирная линия  $\text{Na}/\text{Al} = 1$  отражает присутствие в твердом растворе клинопироксена жадеитовой составляющей.

Магнезиальность ортопироксена увеличивается с повышением температуры (рис. 46). 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. 46, табл. 8 в приложении). Тем не менее наблюдается увеличение  $X_{\text{Mg}} = \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe} + \text{Mn} + \text{Ca})$  (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. 46). Таким образом, с повышением температуры уменьшается доля гроссуляровой составляющей в гранате (рис. 46). Для граната характерно высокое содержание  $TiO_2$ , 0.9–1.3 мас. % (0.05–0.08 ф.е.). Пониженное содержание Al (<1.9 ф. е.) при высоком содержании Ca указывает на присутствие  $Fe^{3+}$  в гранате в виде андрадитовой составляющей, содержание которой немного возрастает с повышением температуры. Содержание  $Na_2O$  0.08–0.46 мас. % в гранате может быть связано с включениями (рис. 42e). Зональность в новообразованных кристаллах граната отсутствует.

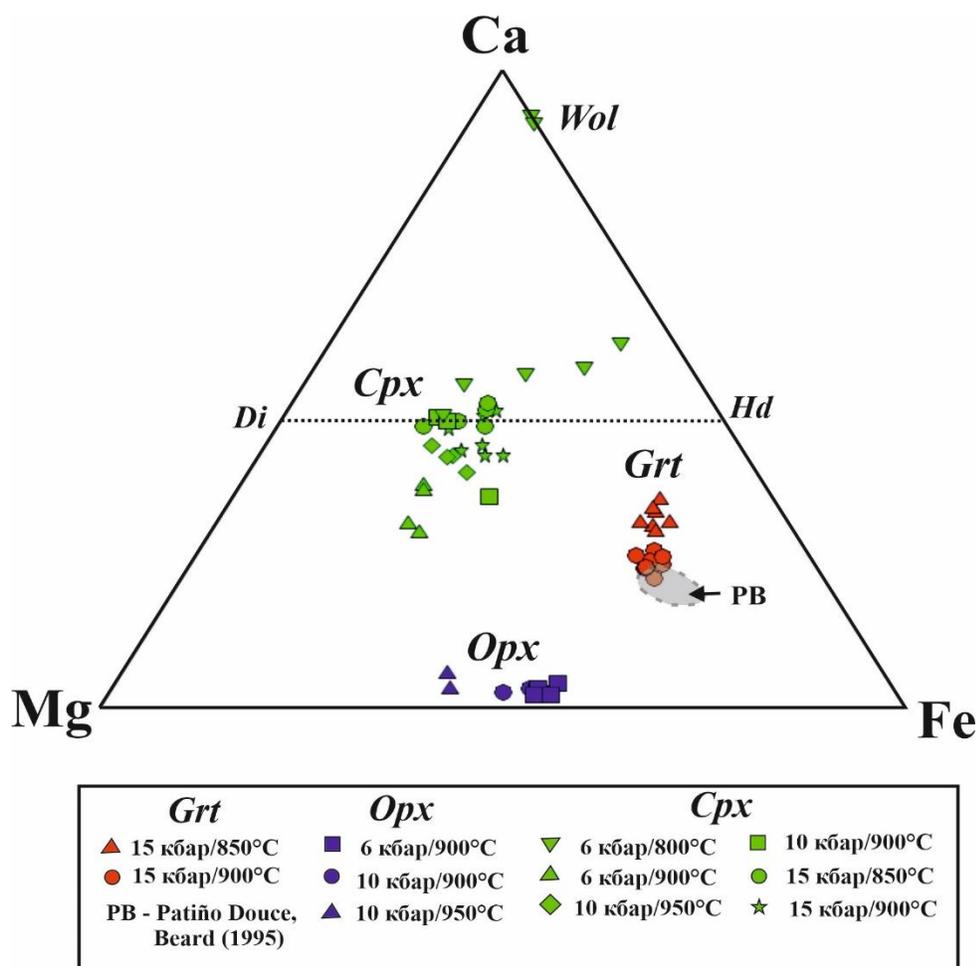


Рис. 46. Тройная диаграмма Mg–Fe–Ca, иллюстрирующая вариации составов пироксена и граната в продуктах опытов. Серое поле (PB) обозначает составы граната из продуктов экспериментов А. Патино Дуче и Дж. Берда (Patiño Douce, Beard, 1995).

*Составы расплавов в продуктах опытов.*

Тонкие пленки на границах зерен в продуктах опытов при 6 кбар/800°C, 10 кбар/850°C и 15кбар/850°C являются первыми порциями расплава, образованными при частичном плавлении породы вблизи солидуса. Эти пленки отсутствуют вблизи зерен кварца в продуктах опытов при 6кбар/800°C и 10 кбар/850°C. Они обеднены SiO<sub>2</sub> (44–50 мас. %) (рис. 47, табл. 5), но содержат высокие концентрации Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, FeO и показывают высокое суммарное содержание Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O (рис. 47). Нормативные составы этих расплавов лежат ниже конноды Ab–Or на треугольнике Nph–Kfs–Qz (рис. 48). Расплавы, возникшие вблизи солидуса при 15 кбар содержат 61–64 мас. % SiO<sub>2</sub> (табл. 5) Они также обогащены (хотя и в меньшей степени) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (17–20 мас. %) и щелочами (рис. 47, табл. 5), особенно K<sub>2</sub>O. В отличие от близсолидусных расплавов при 6 и 10 кбар они содержат меньше CaO, MgO, FeO (табл. 5). Эти особенности расплавов коррелируют с отсутствием реликтов карбонатных фаз в продуктах опыта при 15 кбар и 850°C, но с присутствием богатого Ca граната и клинопироксена. Нормативные составы близсолидусных расплавов при 15 кбар лежат чуть выше конноды Ab–Or и смещены в сторону Or на треугольнике Nph–Kfs–Qz (рис. 48).

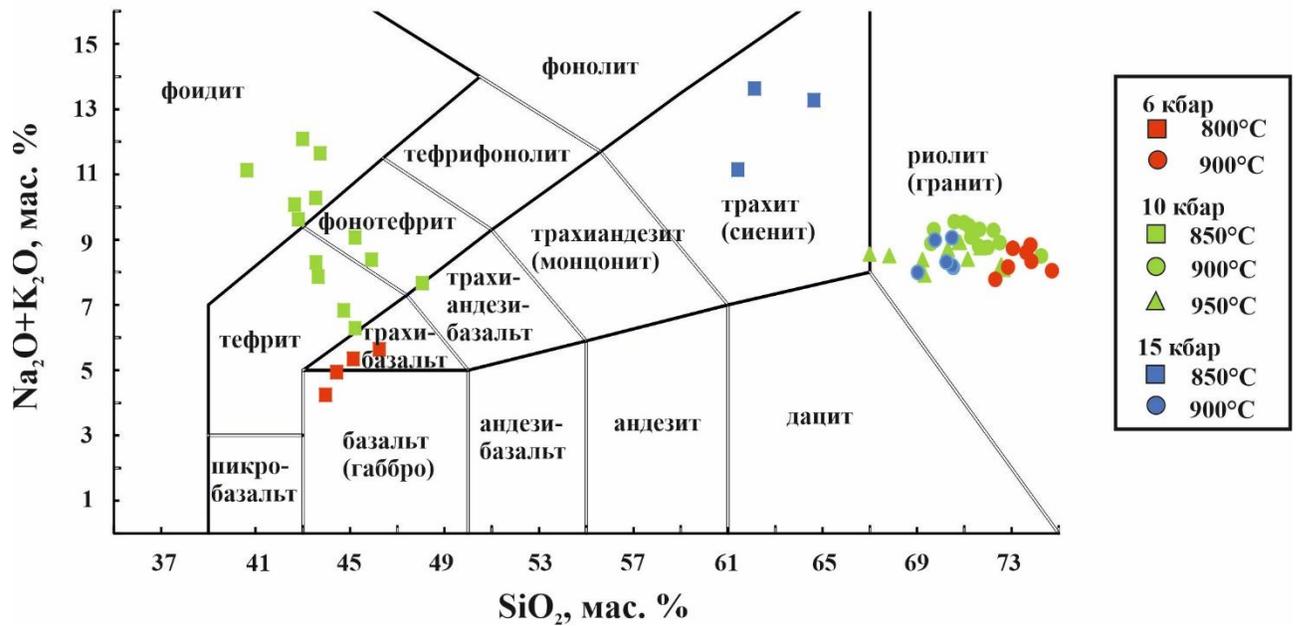


Рис. 47. Диаграмма  $\text{SiO}_2$ –( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ), характеризующая составы расплавов в продуктах опытов.

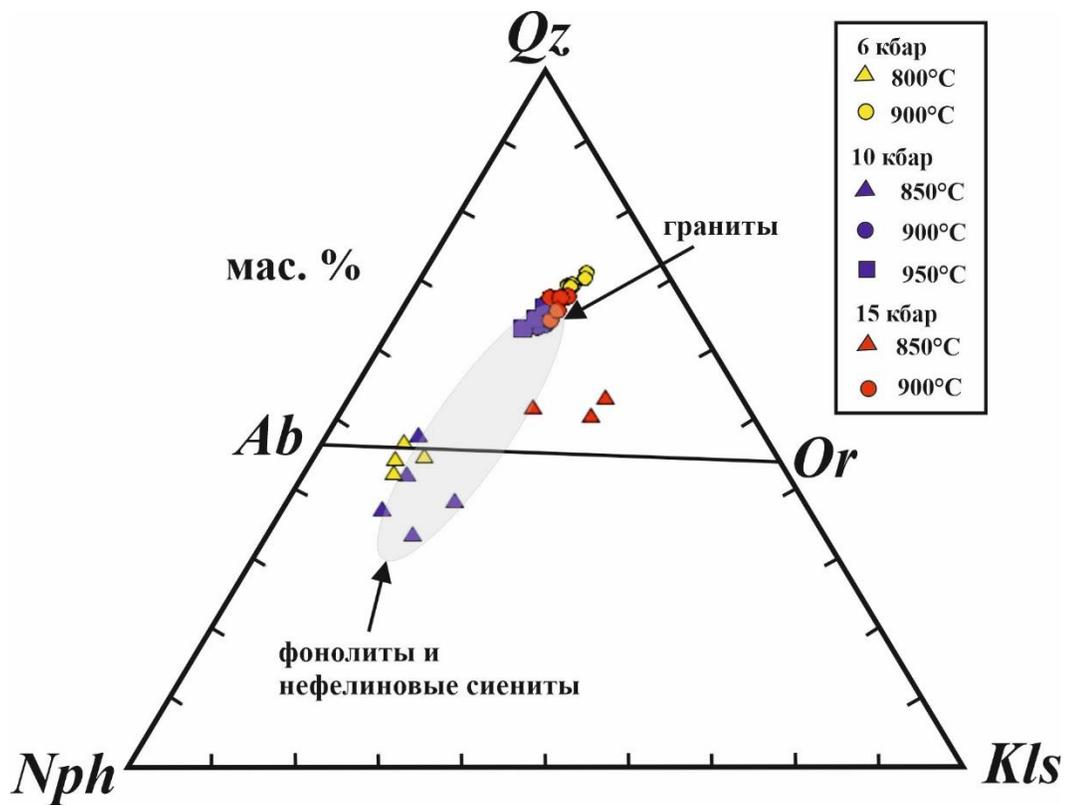


Рис. 48. Диаграмма Nph–Kfs–Qz, характеризующая нормативный состав расплавов в продуктах опытов. Серое поле охватывает составы природных гранитных, нефелин сиенитовых и фonoлитовых расплавов (Hamilton, McKenzie, 1965).

Увеличение степени плавления с повышением температуры при всех значениях давления приводит к образованию расплавов, содержащих более 69 мас. % SiO<sub>2</sub> (рис. 47, табл. 5), нормативный состав которых соответствует гранитам (рис. 47). При 10 и 15 кбар это известково-щелочные и щелочно-известковые гранитные расплавы (MALI = 4–8 при SiO<sub>2</sub> = 69–75 мас. %) со значением отношения FeO/(FeO + MgO) > 0.8 и показателем A/CNK < 1. 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 SiO<sub>2</sub> в расплавах уменьшается с повышением давления. Самые богатые SiO<sub>2</sub> расплавы (74–76 мас. %) присутствуют в продуктах опытов при 900°C и 6 кбар, а в расплавах при 15 кбар содержание SiO<sub>2</sub> понижается до 71–72 мас. % (табл. 5). Одновременно содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaO в расплавах проявляют тенденцию к росту с увеличением давления.

**Таблица 5.** Средние составы расплавов (нормализованные к 100 %)

Компоненты	800/6*	900/6	850/10	900/10	950/10	850/15	900/15
	6**	8	13	13	12	3	8
SiO <sub>2</sub>	47.17	75.45	48.05	73.51	72.57	64.87	72.09
TiO <sub>2</sub>	0.54	0.41	0.54	0.39	0.36	0.08	0.34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub> O	3.70	2.65	6.32	3.96	3.45	4.24	3.20
K <sub>2</sub> O	1.33	5.71	2.85	5.16	5.06	8.44	5.25
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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. \*Условия эксперимента (напр. 800/6 - 800°C и 6 кбар).

\*\* Количество анализов. #FeO = FeO/(FeO + MgO).

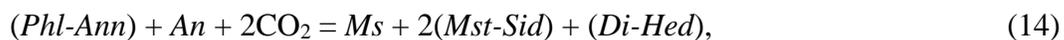
*Термодинамическое моделирование фазовых ассоциаций карбонат-биотитового гнейса в сравнении с результатами экспериментов*

С целью получения дополнительной информации о реакциях и минеральных ассоциациях, сопровождающих частичное плавление карбонатбиотитового 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. 3) 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 модель melt(W) (White et al., 2014). В расчетах принято 0.1 мас. % свободного O<sub>2</sub> для учета Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в минералах. Содержания H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub> в системе определялись путем подбора оптимальных значений, при которых воспроизводятся как минеральная ассоциация, так и объемные соотношения мусковита, биотита и карбонатов в исходном образце. Для окончательного расчета были выбраны 0.7 мас. % H<sub>2</sub>O и 2.5 мас. % CO<sub>2</sub>. Суммарное количество H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> (3.2 мас. %) близко к количеству летучих, определенных методом измерения потерь при прокаливании (3.92 мас. %, табл. 3).

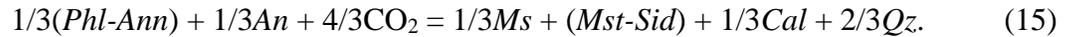
Диаграмма на рис. 49а демонстрирует минеральные ассоциации, соответствующие валовому составу породы MAS-18 в P-T интервале, включающем условия экспериментов. Клинопироксен присутствует почти во всех рассчитанных минеральных ассоциациях (рис. 49а). При давлении ниже ~8 кбар он появляется в субсолидусе согласно реакции



Клинопироксен также образуется в субсолидусе при давлениях выше 7.5-8 кбар в ассоциации со слюдами и карбонатами, знаменуя реакцию



сопряженную с реакцией



Реакции (14) и (15) стабилизируют карбонаты относительно CO<sub>2</sub>-содержащего флюида в субсолидусе при давлениях более ~8 кбар. Ниже этого давления существует водно-углекислый флюид, в присутствии которого начинается частичное плавление породы (рис. 49а). Согласно диаграмме (рис. 49а), 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. 49а). Эксперимент при 6 кбар и 800°C (табл. 4) подтверждает, что плавление может осуществляться с участием карбоната в присутствии водно-углекислого флюида. В его продуктах каймы клинопироксена (и волластонита) вокруг зерен карбоната, выражающие реакцию (13), сопровождаются тонкими пленками расплава с мелкими порами, трассирующими контакты зерен (рис. 49а).

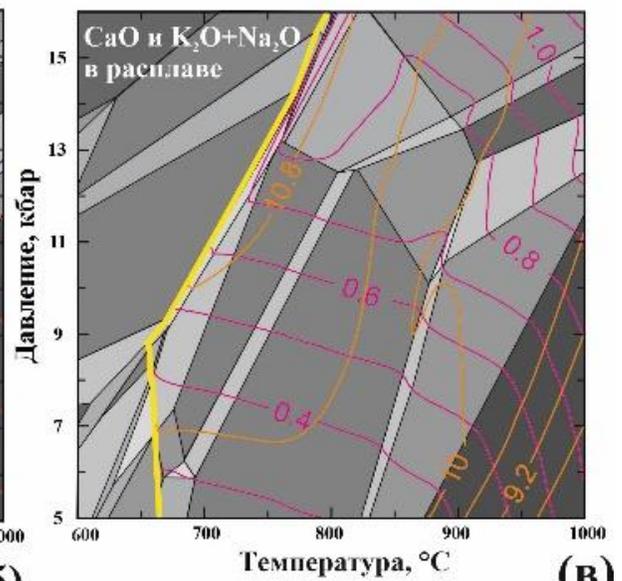
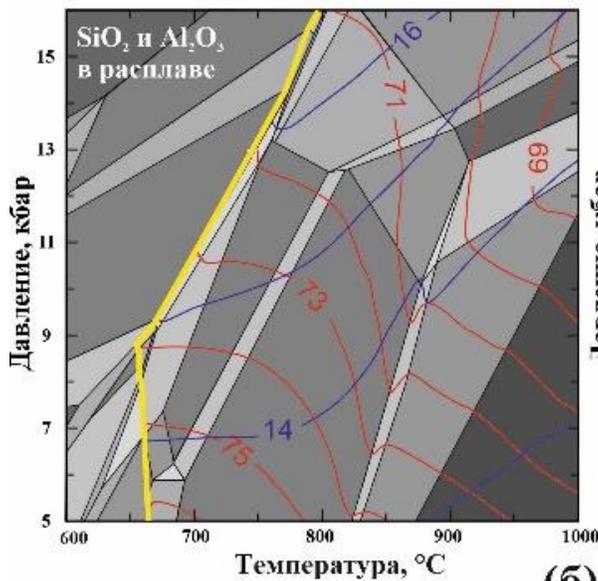
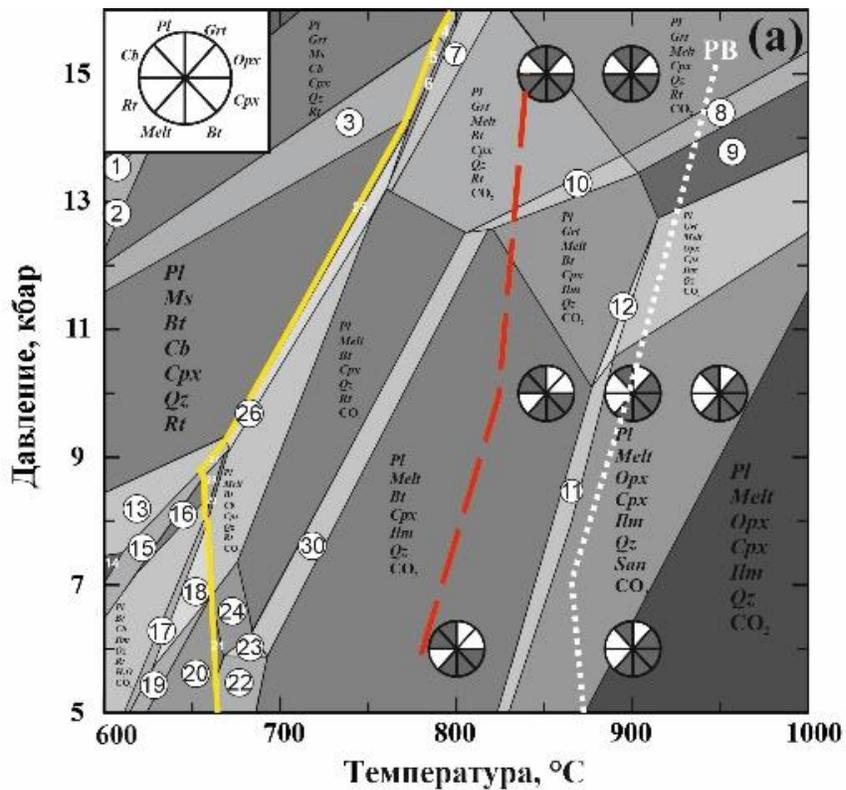
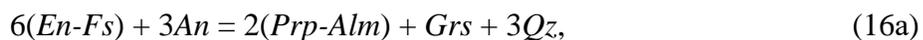


Рис. 49. Результаты термодинамического моделирования минеральных ассоциаций карбонат-биотитового гнейса в сравнении с результатами экспериментов. (а)  $P$ - $T$  псевдосечение, демонстрирующее рассчитанные минеральные ассоциации и солидус породы (желтая линия). Фазовые ассоциации, отмеченные на диаграмме номерами: 1. *Grt Ms Cb Cpx Kfs Qtz Rt* 2. *Pl Grt Ms Cb Cpx Kfs Qtz Rt* 3. *Pl Grt Ms Bt Cb Cpx Qtz Rt* 4. *Pl Grt Melt Ms Cb Cpx Qtz Rt* 5. *Pl Grt Melt Ms Bt Cb Cpx Qtz Rt* 6. *Pl Grt Melt Ms Bt Cb Cpx Qtz Rt CO<sub>2</sub>* 7. *Pl Grt Melt Ms Bt Cpx Qtz Rt CO<sub>2</sub>* 8.

*Pl Grt Melt Cpx Ilm Qz Rt CO<sub>2</sub>* 9. *Pl Grt Melt Cpx Ilm Qz CO<sub>2</sub>* 10. *Pl Grt Melt Bt Cpx Ilm Qz Rt CO<sub>2</sub>*  
 11. *Pl Melt Opx Bt Cpx Ilm Qz CO<sub>2</sub>* 12. *Pl Grt Melt Opx Bt Cpx Ilm Qz CO<sub>2</sub>* 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<sub>2</sub>O* 16. *Pl Bt Cb Ilm Qz Rt H<sub>2</sub>O* 17. *Pl*  
*Bt Cb Cpx Ttn Qz Rt CO<sub>2</sub>* 18. *Pl Bt Cb Cpx Qz Rt H<sub>2</sub>O CO<sub>2</sub>* 19. *Pl Bt Cb Cpx Ttn Qz H<sub>2</sub>O CO<sub>2</sub>* 20. *Pl*  
*Bt Cpx Ttn Qz H<sub>2</sub>O CO<sub>2</sub>* 21. *Pl Melt Bt Cpx Ttn Qz CO<sub>2</sub>* 22. *Pl Melt Bt Cpx Ilm Ttn Qz CO<sub>2</sub>* 23. *Pl*  
*Melt Bt Cpx Ilm Ttn Qz Rt CO<sub>2</sub>* 24. *Pl Melt Bt Cpx Ttn Qz Rt CO<sub>2</sub>* 25. *Pl Melt Ms Bt Cb Cpx Qz Rt*  
 26. *Pl Melt Ms Bt Cb Cpx Qz Rt CO<sub>2</sub>* 27. *Pl Melt Ms Bt Cb Cpx Ilm Qz Rt* 28. *Pl Melt Bt Cb Cpx Ilm*  
*Qz Rt* 29. *Pl Melt Bt Cb Cpx Ilm Qz Rt CO<sub>2</sub>* 30. *Pl Melt Bt Cpx Ilm Qz Rt CO<sub>2</sub>*. *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 (PB) обозначает солидус  
 синтетического биотитового гнейса *Bt + Qz + Pl + Ilm*, использованного в экспериментах А.  
 Патино Дуче и Дж. Берда (Patiño Douce, Beard, 1995). (б) Изоплеты содержания (мас. %,   
 приведенные к 100 % без учета H<sub>2</sub>O) SiO<sub>2</sub> (красные линии) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (синие линии) в расплаве.  
 (в) Изоплеты содержания (мас. %, приведенные к 100 % без учета H<sub>2</sub>O) CaO (фиолетовые  
 линии) и K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O (оранжевые линии) в расплаве.

Солидус в интервале давлений до ~8.8 кбар имеет субвертикальный отрицательный  
 наклон (рис. 49а), характерный для силикатных систем в присутствии водно-углекислого  
 флюида с относительно высоким отношением CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (Ebadi, Johannes, 1995). При давлениях  
 более ~8.8 кбар солидус приобретает положительный наклон (рис. 49а), характерный для  
 реакций дегидратационного плавления (напр. Weinberg, Hasalova, 2015). За изменение наклона  
 солидуса ответственны реакции (14) и (15), 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 CO<sub>2</sub> в равновесии с расплавом  
 появляется выше солидуса, и в узком интервале температур силикатный расплав  
 сосуществуют с CO<sub>2</sub> и карбонатом (рис. 49а). Этот результат моделирования подтверждается  
 результатами эксперимента при 10 кбар и 850°C (табл. 4), в продуктах которого присутствуют  
 карбонат и пленки расплава с порами от пузырей флюида (рис. 42б). Согласно диаграмме (рис.  
 49а) интервал сосуществования карбоната с расплавом уменьшается с ростом 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. 42в, г, а; табл. 4).

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. 49а). Он сменяется гранатом, а ильменит замещается рутилом при давлениях порядка 13–14 кбар (рис. 49а), отражая сопряженные реакции (Bohlen et al., 1983; Bohlen, Liotta, 1986):



Результаты моделирования в этом совпадают с экспериментами при 15 кбар (рис. 42е, а). Содержание гроссуляровой составляющей в гранате, согласно моделированию, достигает значений более 20 мол. % вблизи субсолидуса (при 15 кбар). Близкие концентрации гроссуляровой составляющей в гранате получены в экспериментах (рис. 45). Появление граната выражается в увеличении угла положительного наклона солидуса при давлении ~14 кбар (рис. 49а).

Таким образом, моделирование минеральных ассоциаций карбонат-биотитового гнейса MAS-18 демонстрирует в целом положительный  $dP/dT$  наклон солидуса породы (рис. 49а). 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). Эксперименты же демонстрируют более высокие температуры начала плавления породы MAS-18 в сравнении с рассчитанными температурами солидуса (рис. 49а). Различия в рассчитанных и экспериментальных температурах составляют ~50°C при 15 кбар и ~150°C при более низких давлениях (рис. 49а). Причиной таких различий могут быть как кинетические особенности экспериментов вблизи солидуса, так недоучет отдельных композиционных факторов при построении псевдосечения (рис. 49а). Фотографии рис. 42а и б демонстрируют, что образование новых кристаллических фаз в продуктах опытов вблизи солидуса при 6 и 10 кбар локализованы вдоль границ зерен первичных минералов породы 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 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. 42е), 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. 49а).

Важнейшим композиционным фактором, влияющим на температуру солидуса, является растворимость  $\text{CO}_2$  в силикатном расплаве, неучитываемая в модели melt(W) (White et al., 2014), использованной в расчетах.  $\text{CO}_2$  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. 49а). Мусковит обычно обуславливает появление расплава при более низких температурах (напр. Gardien et al., 1995). Однако термодинамические расчеты в карбонатсодержащих пелитах (Groppe 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. 42а–г). Согласно результатам моделирования, биотит исчезает в температурном интервале 830–870°C (рис. 49а), но в продуктах экспериментов биотит присутствует при температурах 900°C и более при всех значениях давления (рис. 49а, 42а–г, е), а его состав закономерно зависит от  $P$ - $T$  условий экспериментов (рис. 49а и б). Биотит в продуктах опытов заметно более магниальный, чем исходный биотит (рис. 49а), с повышенным содержанием титана (рис. 49б). Особенно это характерно для биотита из продуктов опытов при 15 кбар (рис. 49б), 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 MAS-18 не содержит фтор, то биотиты в продуктах некоторых опытов содержат фтор от 0.5 до 2 мас. % F. Согласно данным в табл., 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 F в биотите определяется увеличением степени плавления и определено обусловлено участием в реакциях апатита – единственной фазы, которая в исходной ассоциации содержит до 3 мас. % F. 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 метапелитов и биотитсодержащих гнейсов (Patiño Douce, Johnston, 1991; Skjerlie, Johnston, 1993; Patiño Douce, Beard, 1995).

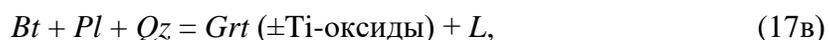
Рассчитанное содержание  $\text{SiO}_2$  в расплавах составляет 69 - 75 мас. %, уменьшаясь с температурой и давлением (рис. 49б). Содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (12–16 мас. %) увеличивается с давлением, но уменьшается с температурой (рис. 49б). Похожие закономерности наблюдаются в экспериментах (табл. 5 ; рис. 50а). Рассчитанное содержание  $\text{CaO}$  в расплавах (0.3–1.1 мас. %, рис. 49в) немного ниже, чем содержание этого компонента в расплавах из продуктов экспериментов (0.8–1.9 мас. %; табл. 5; рис. 50б). Эти различия объяснимы недоучетом участия апатита в плавлении. Содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  в стеклах 0.1–0.5 мас. % (табл. 5) указывает на активное участие апатита в реакциях плавления, что усиливает перераспределение  $\text{CaO}$  в расплав. Рассчитанное суммарное содержание ( $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ ) в расплавах (8.8–10.8 мас. %, рис. 49в) также сопоставимо с ( $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ ) в расплавах из продуктов экспериментов (8–9 мас. %; табл. 5; рис. 50г).

Моделирование не воспроизводит составы близосолидусных бедных  $\text{SiO}_2$  расплавов, обнаруженных в виде пленок в продуктах опытов при 10 кбар/850°C и 6 кбар/800°C (рис. 42а,б). 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  $\text{CO}_2$  в расплаве.

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

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





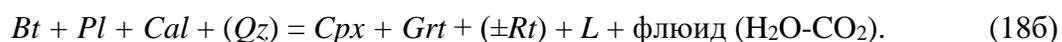
в зависимости от валового состава породы, давления и присутствия водного флюида (Vielzeuf, Holloway, 1994; Vielzeuf, Montel, 1994; Montel, Vielzeuf, 1997; Patiño Douce, Beard, 1995, 1996; Patiño Douce, 1996; Gardien et al., 1995, 2000; Nair, Chacko, 2002; Johnson et al., 2008). В. Гардиен и др. (Gardien et al., 1995) указывают, что первые порции расплава в этой ассоциации обуславливаются реакцией (17а), а ортопироксен и/или гранат появляются с увеличением температуры. Калиевый полевой шпат отсутствует в продуктах опытов с породой MAS-18, хотя наблюдается заметное увеличение содержания ортоклазовой составляющей в новообразованном плагиоклазе (рис. 44). Вероятно, это является свидетельством нестабильности калиевого полевого шпата по отношению к плагиоклазу в богатых СаО карбонатсодержащих породах (Groppo et al., 2021), каковой является порода MAS-18. Ортопироксен присутствует в продуктах экспериментов с этой породой при 6 и 10 кбар (рис. 49а, 42в, 42г), указывая на реакцию (17б). Однако он отсутствует в продуктах опытов вблизи солидуса, а его появлению предшествует клинопироксен (рис. 49а). Несмотря на различия температур рассчитанного и экспериментального солидусов, эта последовательность появления пироксенов отражена и в результатах моделирования (рис. 49а). 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 MAS-18 (рис. 49а, 42е). Отсутствие ортопироксена при 15 кбар и стабилизация клинопироксена при более низких давлениях (рис. 49а) в продуктах плавления породы MAS-18 определяется высоким содержанием СаО в породе (табл. 1) и характеризует участие Са-карбонатов в реакции плавления:



Образование обедненных SiO<sub>2</sub> расплавов вблизи солидуса (рис. 47, 48), 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 с породой MAS-18 следует вывод, что с увеличением содержания Са-карбонатной составляющей в породах реститовые ассоциации, сосуществующие с гранитоидными расплавами, будут трансформироваться из *Оpx*-содержащих ( $\pm Kfs$ ) в двупироксеновые ( $\pm Pl$ ).

При 15 кбар появляется кальциевый гранат, а ильменит сменяется рутилом благодаря реакциям (16а) и (16б). Реакцию плавления можно представить в виде:



Опять же, термодинамическое моделирование предсказывает, что гранат может быть как продуктом, так и исходной фазой близосolidусного плавления, поскольку возможна его кристаллизация еще в субsolidусе за счет карбонатно-силикатных реакций. В отношении барического предела появления граната, результаты экспериментов с породой 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 Тi 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.

Температуры дегидратационных solidусов 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 solidусов обусловлены магниальностью ( $Mg\# = MgO/(MgO+FeO)$ , 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 solidус карбонатсодержащей породы MAS-18, для которой ассоциация  $Pl (X_{Ca} = 0.27) + Bt + Qz \pm Ms$  с  $Mg\# \sim 0.3$  является породообразующей, находится в интервале температур 800–850°C (рис. 49а). 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. %), обусловленных присутствием Са-карбонатов.

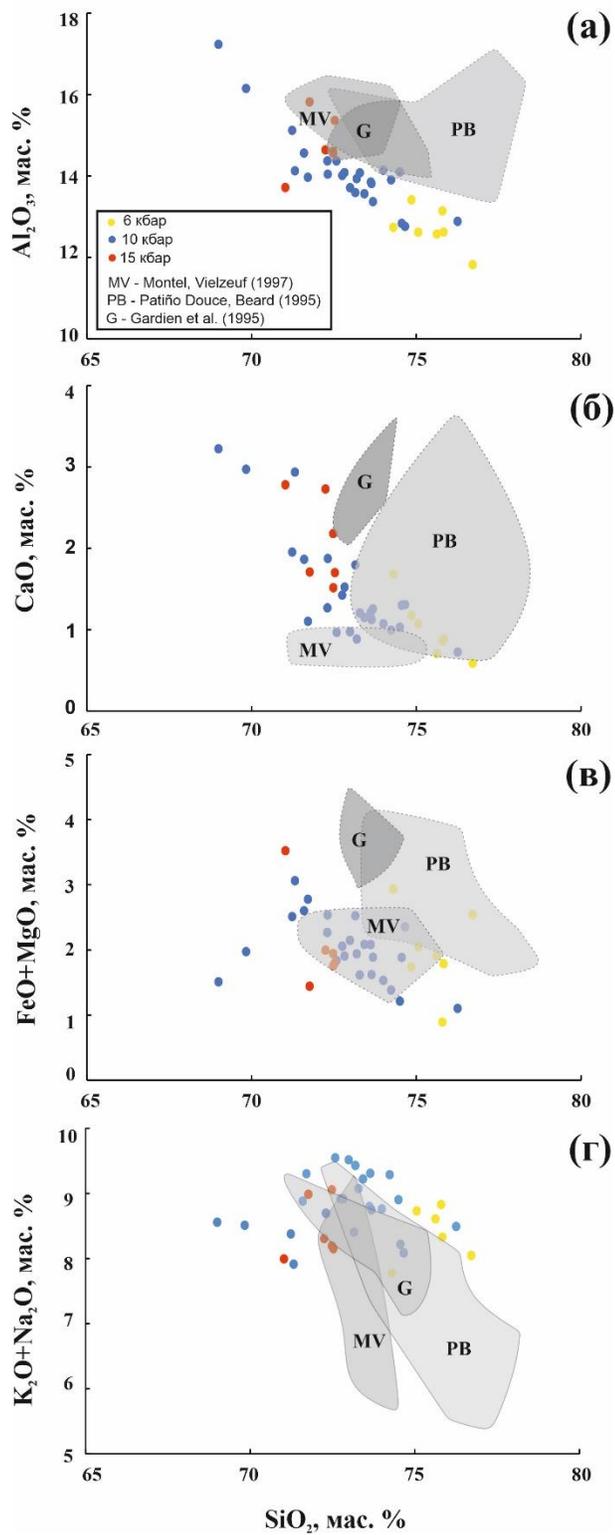


Рис 50. Бинарные диаграммы  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (а),  $\text{SiO}_2\text{-CaO}$  (б),  $\text{SiO}_2\text{-(FeO+MgO)}$  (в) и  $\text{SiO}_2\text{-(K}_2\text{O+Na}_2\text{O)}$  (г) для расплавов в продуктах экспериментов по плавлению карбонат-биотитового гнейса. Близосолидусные расплавы в продуктах опытов при 10 кбар/850°C и 6 кбар/800°C не показаны. Серые поля (см. рис. 9).

Сравнение опытов по частичному плавлению ассоциации  $Pl + Bt + Qz$  без участия карбонатов с результатами экспериментов с породой MAS-18 показывает, что фазовые отношения в 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  $\text{TiO}_2$  и F (4–8 мас. % и 0.5–2 мас. %, соответственно), источниками которых были исходные биотит и ильменит. Важная роль  $\text{TiO}_2$  в фазовых отношениях в экспериментах А. Патино Дуче и Дж. Берда (Patiño Douce, Beard, 1995) подчеркивается также высокими концентрациями этого компонента (1.2–1.7 мас. %) в богатом гроссуляровой составляющей гранате (рис. 45), образующемся при 12.5 и 15 кбар в равновесии с рутилом. Все указанные особенности фазовых соотношений и составов фаз характерны для продуктов экспериментов с породой MAS-18, которая также содержит ильменит (рис. 41; табл. 3). Это дает основание сравнивать температуры солидусов этих двух систем. Температура солидуса породы MAS-18 на 50–100°C ниже, чем температуры солидуса ассоциации  $Bt + Qz + Pl + Ilm$  в экспериментах А. Патино Дуче и Дж. Берда (Patiño Douce, Beard, 1995) (рис. 49а). 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 Са-карбонатов в породе 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. 50а–г), варьирующие от высокоглиноземистых ( $A/CNK > 1$ ) до низкоглиноземистых ( $A/CNK < 1$ ) разностей. Гранитные расплавы, образовавшиеся при плавлении карбонатсодержащей породы MAS-18, близки по композиционным характеристикам к расплавам, образующимся при плавлении ассоциации  $Pl+Bt+Qz$  без участия карбонатов (рис. 50а–г; табл. 5). 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. 50г), хотя значения отношения  $K_2O/Na_2O$  в них похожи (1.2–3.5). Расплавы характеризуются более низким содержанием  $Al_2O_3$  (рис. 50а) и являются низкоглиноземистыми (метаглиноземистыми). 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 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. 50в), 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 породы MAS-18, несмотря на широкую область стабильности клинопироксена (рис. 49а) и общее увеличение содержания  $Al_2O_3$  с повышением давления (рис. 50а), они все же остаются метаглиноземистыми при всех исследованных значениях давления и температуры.

*Сравнение результатов экспериментов с опубликованными экспериментальными данными по плавлению карбонатсодержащих метапелитов*

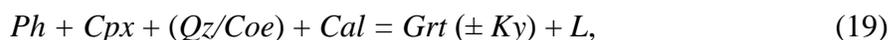
Для выявления возможных эффектов от наличия карбонатных фаз результаты экспериментов с породой MAS-18 могут быть сопоставлены с результатами экспериментов в модельной системе  $KMASH-CO_2$  (Wendlandt, 1981; Grant, 1986; Peterson, Newton, 1989, 1990;

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 MAS-18 (рис. 43а) находятся в интервале температур солидусов карбонатсодержащих метапелитов при давлениях >20 кбар, лежащими между 820 и 900°C (Thomsen, Schmidt, 2008; Tsuno, Dasgupta, 2011, 2012; Mann, Schmidt, 2015; Skora et al., 2015). Однако линейная экстраполяция этих солидусов (напр. из работы 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 флюидом CO<sub>2</sub> (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 породы MAS-18 (рис. 51а–в). В экспериментах по плавлению карбонатсодержащих пелитов (Thomsen, Schmidt, 2008; Skora et al., 2015) наиболее богатые SiO<sub>2</sub> расплавы образуются вблизи солидуса, а с повышением температуры содержание SiO<sub>2</sub> в расплавах понижается, и в ряде случаев высокотемпературные расплавы характеризуются содержаниями SiO<sub>2</sub> менее 65 мас. % и обогащены MgO, FeO и CaO (Рис. 51а–в). 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 породы MAS-18 вблизи солидуса (рис. 47, 48), в целом сопоставимы с бедными SiO<sub>2</sub> расплавами, образующимися в карбонатсодержащих пелитах при высоких давлениях и температурах (рис. 51а–в). 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 породы MAS-18 в диапазоне давлений 6–15 кбар он значительно меньше (рис. 49а). Плавление карбонатсодержащих метапелитов 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 породы MAS-18 карбонат исчезает уже в ходе перитектических реакций (18а, 18б) вблизи солидуса, обуславливая образование первых порций бедного SiO<sub>2</sub> и богатого MgO, FeO, CaO расплава, дальнейшая эволюция которого с ростом температуры обуславливается большим участием силикатов.

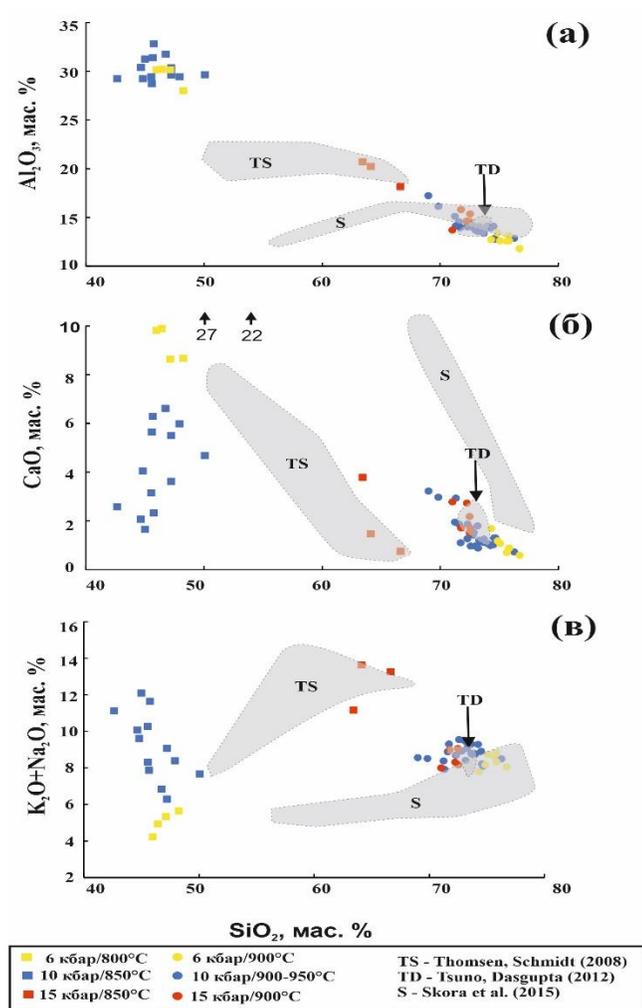


Рис. 51. Бинарные диаграммы  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (а),  $\text{SiO}_2\text{-CaO}$  (б) и  $\text{SiO}_2\text{-(K}_2\text{O+Na}_2\text{O)}$  (в), сопоставляющие составы расплавов в продуктах экспериментов по плавлению карбонатсодержащей породы MAS-18 с составами расплавов, образующихся 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  $\text{SiO}_2\text{-CaO}$  указывают на содержания CaO (27 и 22 мас. %, соответственно) в расплавах, содержащих 50 и 54 мас. %  $\text{SiO}_2$ , из экспериментов С. Скора с соавторами (Skora et al., 2015) при 1100 и 1200°C.

Таким образом, характер начала плавления породы MAS-18 регулируется поведением карбонатных фаз и компонентов. Здесь может играть роль возможность образования низкотемпературных (~600°C) Ca-Mg водно-карбонатных жидкостей с невысокими концентрациями  $\text{SiO}_2$ , подобных тем, что известны 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, Voettcher et al., 1980). Нельзя исключать положительное влияние щелочно-карбонатных компонентов

(например,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), 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 MAS-18 по отношению к похожим ассоциациям, несодержащим карбонаты (Patiño Douce, Beard, 1995), а также образование вблизи солидуса недосыщенных  $\text{SiO}_2$  расплавов согласуются с результатами экспериментов по плавлению в системе KMASH- $\text{CO}_2$  при давлениях 6–10 кбар (Peterson, Newton, 1989, 1990). Эти эксперименты установили, что температуры плавления снижаются с добавлением  $\text{CO}_2$ . Дж. Петерсон и Р.С. Ньютон (Peterson, Newton, 1990) объясняют этот эффект большей растворимостью  $\text{CO}_2$  в виде комплексов  $\text{MgCO}_3$  в богатых MgO «мафических» (бедных  $\text{SiO}_2$ ) расплавах, образующихся в системе KMASH- $\text{CO}_2$  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  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  во флюиде.

## Глава 7. Карбонатсодержащие метаморфические породы как источники сосуществующих водно-углекислых флюидов и гранитоидных магм

Если активность воды в гранитоидах можно оценить на основе равновесий с участием слюд и амфиболов, то активность  $\text{CO}_2$  в гранитоидах оценить невозможно из-за отсутствия первичных  $\text{CO}_2$ -содержащих минеральных фаз в этих породах. Единственным свидетельством участия  $\text{CO}_2$  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). Примером могут служить описанные в данной работе включения в гранатах из лейкократовых гранитоидов Южной Краевой Зоны (ЮКЗ) неоархейского 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  $\text{CO}_2$  с гранатом-хозяином. Однако, основываясь на расчетах реакции богатого алмандином граната с  $\text{CO}_2$ , был сделан вывод об избыточном содержании  $\text{MgCO}_3$  и  $\text{CaCO}_3$  во включениях (Safonov et al., 2020). Водно-углекислый флюид с растворенными  $\text{MgCO}_3$  и  $\text{CaCO}_3$ , по нашему мнению, мог возникнуть во внешнем источнике, изначально содержащем карбонаты, растворимость которых во флюиде довольно высока в условиях средней–нижней коры (напр. 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. 42д).

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; Srikantappa 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 несмесимые 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 synchronous 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 с породой MAS-18 несмесимые 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 (Thomsen, Schmidt, 2008; Scora et al., 2015).

Возможность сосуществования гранитоидных расплавов с карбонатитовыми расплавами обсуждалось Б.Р. Фростом с соавторами (Frost et al., 2000) для неархейских гранитоидов батолита Луис-Лэйк, Вайоминг, США. Такой вывод авторы сделали на основе находок включений Са-карбонатов, ассоциирующих с включениями  $\text{CO}_2$ , в кварце и полевых шпатах из этих гранитоидов. Гранитоиды батолита Луис-Лэйк является метаглиноземистыми, а доминирующими Fe-Mg минералами в них являются орто- и клинопироксены. *P-T* условия их образования оцениваются как 5–7 кбар и  $800 \pm 50^\circ\text{C}$  (Frost et al., 2000). Эти характеристики типичны для условий и продуктов плавления карбонат-биотитового гнейса 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 с породой MAS-18 минеральные ассоциации, сосуществующие с гранитоидными расплавами,

будут трансформироваться из *Orx*-содержащих в *двупироксеновые* с увеличением содержания карбонатной составляющей в источнике. При этом снижение температуры способствует формированию расплавов, равновесных только с клинопироксеном (Рис. 49а). Увеличение доли карбонатной составляющей в субстрате будет способствовать не только трансформации *Orx*-содержащих ассоциаций в *Срх*-содержащие, но и снижению содержания  $\text{SiO}_2$  и увеличению содержаний  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$  (увеличению «мафичности») в расплавах, равновесных с ними (Рис. 52). 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  $\text{CO}_2$  флюидом. Таким образом, генезис гранитоидов батолита Луис-Лэйк может быть интерпретирован как плавление субстратов по-разному обогащенных Са-карбонатной составляющей (Рис. 52).

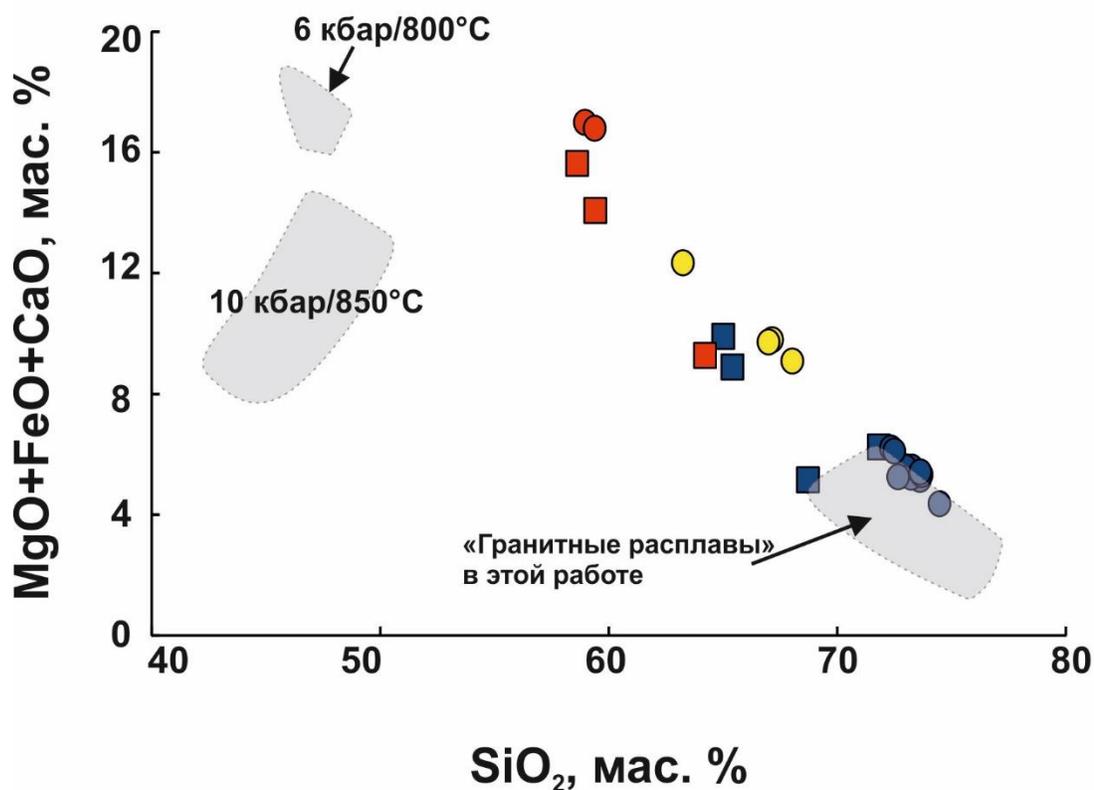


Рис. 52. Сравнение валовых составов пироксенсодержащих гранитоидов батолита Луис-Лэйк, Вайоминг, США (Frost et al., 2000) и Южной Краевой Зоны комплекса Лимпопо, ЮАР (Rajesh et al., 2019) с составами расплавов, полученных в экспериментах по плавлению карбонат-биотитового гнейса (серые поля).

Еще одним примером тесных взаимоотношений *Orx* и *Srx*-содержащих гранитоидов могут служить пироксенсодержащие тоналит-трондjemит-гранодиоритовые (ТТГ) гранитоиды Южной Краевой Зоны (ЮКЗ) неоархейского 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 равновесны с расплавами, а сами породы представляют собой продукты кристаллизации магм, сформировавшихся при плавлении матабазитового 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, Moyn, Stevens, 2006; Moyn, Martin, 2012), *Srx*-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 матабазальтов демонстрируют, что матабазальтовые 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 (например, Rapp, Watson, 1995). Альтернативной моделью взаимоотношений пироксенсодержащих гранитоидов в ЮКЗ комплекса Лимпопо в свете проведенных экспериментов может быть плавление более фельзических (например, метаграувакковых) субстратов, по-разному обогащенных Са-Мg-Fe-карбонатами. Следуя этой модели, увеличение доли карбонатной составляющей в субстрате способствует трансформации *Orx*-содержащих ассоциаций в *Srx*-содержащие, но и увеличению их «мафичности» (Рис. 52). Такие взаимоотношения действительно характеризуют переходы от *Orx*-содержащих гранитоидов (72–74 мас. % SiO<sub>2</sub>) через двупироксеновые (63–68 мас. % SiO<sub>2</sub>) в *Srx*-содержащие (~59 мас. % SiO<sub>2</sub>) (Rajesh et al., 2019; Рис. 52). Эксперименты показали возможность образования таких обедненных SiO<sub>2</sub> 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.

## Заключение

Проведенные исследования показали, что:

- 1) Карбонатсодержащие полифазные включения в гранатах из высокотемпературных (800-900°C) лейкократовых гранитоидов массива Клиппут в Южной Краевой Зоне гранулитового комплекса Лимпопо (ЮАР) представляют собой реликты водно-углекислых флюидов, которые сосуществовали с гранитными расплавами в процессе их образования и внедрения в гранулиты ЮКЗ. Нынешний минеральный и химический состав полифазных включений является продуктом взаимодействия флюидов с минералом-хозяином гранатом. Несмотря на сильные преобразования во время охлаждения, включения свидетельствуют о изначальном насыщении флюидов Mg-и Ca-карбонатными компонентами.
- 2) Этот факт служит доказательством образования флюидов из богатого MgO и CaO карбонатсодержащего источника. Потенциальным кандидатом являются карбонатсодержащие ультраосновные сланцы из зеленокаменных поясов кратона Каапвааль, который контактирует с ЮКЗ гранулитового комплекса Лимпопо. Термодинамические и экспериментальные исследования (на примере карбонат-хлорит-амфиболового сланца) показали, что флюиды могли генерироваться при температурах выше 650°C путем дегидратации и декарбонатизации ультраосновных сланцев во время их погружения под гранулиты ЮКЗ, а затем проникать в зоны корового анатексиса, связанного с подъемом гранулитов.
- 3) На основе сравнения изотопных характеристик углерода карбонатов из карбонатсодержащих метаморфических пород зеленокаменного пояса Гияни с изотопными характеристиками углерода магнезита, возникшего в ультраосновных гранулитах в ходе взаимодействия комплекса Лимпопо с кратоном, углерода графита и флюидных включений в лейкократовых гранатсодержащих гранитоидах, переносивших флюиды, а также изотопного состава углерода графита из метапелитов ЮКЗ, сделан вывод о том, что источник углерода находился за пределами ЮКЗ и представлял собой гетерогенный карбонатсодержащий субстрат. Им могли служить карбонатсодержащие вулканогенно-осадочные толщи

зеленокаменных поясов кратона Каапвааль, испытавшие проградный метаморфизм при взаимодействии с гранулитами ЮКЗ.

- 4) Дополнительными источниками флюидов и, возможно, гранитоидных магм, могли служить карбонат-биотитовые гнейсы, содержащие примерно 10-15 об. % карбонатов. 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 ассоциации в гранитоидах может рассматриваться как минералогический индикатор этого процесса.
- 5) Данные, представленные в этой работе, иллюстрируют флюидно-магматическое взаимодействие докембрийского гранулитового комплекса с кратоном вдоль их контакта.

## Литература

1. 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.
2. 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.
3. Сафонов О.Г., Ринен Д.Д., Япаскерт 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.
4. Anovitz L. M., Essene E. J. Phase equilibria in the system  $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-FeCO}_3$  // Journal of Petrology. 1987. V. 28 P. 389-415.
5. 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.
6. Baker, J., van Reenen, D. D., Van Schalkwyk, J. F., Newton, R. C. Constraints on the composition of fluids involved in retrograde anthophyllite formation in the Limpopo Belt, South Africa. // Precambrian Research. 1992. V. 55. P. 327-336.
7. Bartoli O., Cesare B., Remusat L., Acosta-Vigil A., Poli S. The  $\text{H}_2\text{O}$  content of granite embryos // Earth and Planetary Science Letters. 2014. V. 395. P. 281-290.
8. Barton J. M., van Reenen, D. D. When was the Limpopo orogeny? // Precambrian Research. 1992. V. 55. P. 7-16.
9. Barton J.M., Doig R., Smith C.B., Bohlender F., van Reenen D.D. Isotopic and REE characteristics of the intrusive charnoenderbite and enderbite geographically associated with the Matok Pluton, Limpopo belt, Southern Africa // Precambrian Research. 1992. V. 55. P. 451–567.
10. Belyanin G.A., Rajesh H.M., Sajeev K., van Reenen D.D. Ultrahigh-temperature metamorphism from an unusual corundum+orthopyroxene intergrowth bearing Al–Mg granulite from

the Southern Marginal Zone, Limpopo Complex, South Africa // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2012. V. 164. P. 457-475.

11. Belyanin G.A., Kramers J.D., Vorster C., Knoper M. W. The timing of successive fluid events in the Southern Marginal Zone of the Limpopo Complex, South Africa: Constraints from  $^{40}\text{Ar}$ – $^{39}\text{Ar}$  geochronology // *Precambrian Research*. 2014a. V. 254. P. 169-193.

12. Belyanin G., van Reenen D.D., Safonov O.G., 2014b. Response to comments by Nicoli et al. on the paper by Belyanin et al. (2012) // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2014b. V. 167. P. 1-5.

13. Berman R.G. Internally-consistent thermodynamic data for stoichiometric minerals in the system  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{K}_2\text{O}$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ - $\text{FeO}$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CO}_2$  // *Journal of Petrology*. 1988. V. 29. P. 445-522.

14. Berman R.G. WinTWQ (version 2.3): A software package for performing internally-consistent thermobarometric calculations // *Geological Survey of Canada Open File 5462*. 2007.

15. Berman R.G., Aranovich L.Ya. Optimized standard state and solution properties of minerals I model calibration for olivine, orthopyroxene, cordierite, garnet, and ilmenite in the system  $\text{FeO}$ - $\text{MgO}$ - $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  // *Contribution to Mineralogy and Petrology*. 1996. V. 126 P. 1-24.

16. Beyssac O., Goffé B., Chopin C., Rouzaud J. N. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer // *Journal of Metamorphic Geology*. 2002. V. 20. P. 859-871.

17. Boettcher A. L., Robertson J. K., Wyllie P. J. Studies in synthetic carbonatite systems: Solidus relationships for  $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ - $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  to 40 kbar and  $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  to 10 kbar // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. 1980. V. 85(B12). P. 6937-6943.

18. Bolder-Schrijver L. J. A., Kriegsman L. M., Touret J. L. R. Primary carbonate/ $\text{CO}_2$  inclusions in sapphirine-bearing granulites from Central Sri-Lanka // *Journal of Metamorphic Geology*. 2000. V. 18. P. 259-269.

19. Boulard E., Guyot F., Fiquet G. The influence on Fe content on Raman spectra and unit cell parameters of magnesite–siderite solid solutions // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2012. V. 39. P. 239-246.

20. Brown M. Granite: From genesis to emplacement // *GSA Bull.* 2013. V. 125. V. 1079–1113.

21. Burrows D. R., Wood P. C., Spooner E. T. C. Carbon isotope evidence for a magmatic origin for Archaean gold-quartz vein ore deposits // *Nature*. 1986. V. 321. P. 851-854.
22. Carvalho B.B., Bartoli O., Cesare B. et al. Primary CO<sub>2</sub>-bearing fluid inclusions in granulitic garnet usually do not survive // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2020. V. 536. 116170.
23. Cesare, B., Maineri, C., Baron Toaldo, A., Pedron, D., Acosta Vigil, A. Immiscibility between carbonic fluids and granitic melts during crustal anatexis: a fluid and melt inclusion study in the enclaves of the Neogene Volcanic Province of SE Spain. // *Chemical Geology*. 2007. V. 237. P. 433–449.
24. Cesare B., Acosta-Vigil A., Bartoli O., Ferrero S. What can we learn from melt inclusions in migmatites and granulites? // *Lithos*. 2015. V. 239. P. 186-216.
25. Clemens J. D. Partial melting and granulite genesis: a partisan overview // *Precambrian Research*. 1992. V. 55. P. 297-301.
26. Clemens J. D. Experimental evidence against CO<sub>2</sub>-promoted deep crustal melting // *Nature*. 1993. V. 363. P. 336-338.
27. 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 KAlO<sub>2</sub>–MgO–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> at  $P \leq 1.5$  GPa // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1997. V. 129. P. 308-325.
28. Connolly J.A.D. Computation of phase equilibria by linear programming: A tool for geodynamic modeling and its application to subduction zone decarbonation // *Earth and Planetary Science Letters*. 2005. V. 236. P. 524-541.
29. Dale J., Holland T., Powell R. Hornblende–garnet–plagioclase thermobarometry: a natural assemblage calibration of the thermodynamics of hornblende // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2000. V. 140. P.353-362.
30. De Beer, J. H., Stettler, E. H. The deep structure of the Limpopo Belt from geophysical studies. // *Precambrian Research*. 1992. V. 55. P. 173-186.

31. Diener J. F. A., Powell R., White R. W., Holland T. J. B. A new thermodynamic model for clino- and orthoamphiboles in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{FeO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{O}$  // *Journal of Metamorphic Geology*. 2007. V. 25. P. 631-656.
32. Duncan M.S., Dasgupta R.  $\text{CO}_2$  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.
33. Dubinina E.O., Aranovich L.Y., van Reenen D.D., Avdeenko A.S., Varlamov D.A., Shaposhnikov V.V., Kurdyukov E.B. Involvement of fluids in the metamorphic processes within different zones of the Southern Marginal Zone of the Limpopo complex, South Africa: An oxygen isotope perspective // *Precambrian Research*. 2015. V. 256. P. 48-61.
34. 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.
35. Du Toit, M. C., Van Reenen, D. D., Roering, C. Some aspects of the geology, structure and metamorphism of the Southern Marginal Zone of the Limpopo Metamorphic Complex. // *Special Publication of the Geological Society of South Africa*. 1983. V. 8. P. 121-142.
36. Ebadi A., Johannes W. Beginning of melting and composition of first melts in the system  $\text{Qz}-\text{Ab}-\text{Or}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1991. V. 106(3). P. 286-295.
37. Elkins L. T., Grove T. L. Ternary feldspar experiments and thermodynamic models // *American Mineralogist*. 1990. V. 75. P. 544-559.
38. Ferrero, S., Bodnar, R.J., Cesare, B., Viti, C. Re-equilibration of primary fluid inclusions in peritectic garnet from metapelitic enclaves, El Hoyazo, Spain. // *Lithos*. 2011. V. 124. P. 117–131.
39. Ferrero, S., Braga, R., Berkesi, M., Cesare, B., Laridhi Ouazaa, N. Production of metaluminous melt during fluid-present anatexis: an example from the Maghrebian basement, La Galite Archipelago, central Mediterranean. // *Journal of Metamorphic Geology*. 2014. V. 32. P. 209-225.
40. Ferrero S., Wunder B., Ziemann M. A., Wälle M., O'Brien P. J. Carbonatitic and granitic melts produced under conditions of primary immiscibility during anatexis in the lower crust // *Earth and Planetary Science Letters*. 2016. V. 454. P. 121-131.

41. Frezzotti M. L., Di Vincenzo G., Ghezzi C., Burke E. A. Evidence of magmatic CO<sub>2</sub>-rich fluids in peraluminous graphite-bearing leucogranites from Deep Freeze Range (northern Victoria Land, Antarctica) // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1994. V. 117. P. 111-123.
42. Frezzotti M. L., Tecce F., Casagli A. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis // *Journal of Geochemical Exploration*. 2012. V. 112. P. 1-20.
43. 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.
44. Frost, B. R., Frost, C. D. CO<sub>2</sub>, melts and granulite metamorphism. // *Nature*. 1987. V. 327. P. 503-506.
45. Frost, B. R., Frost, C. D., Touret, J. L. Magmas as a source of heat and fluids in granulite metamorphism. In *Fluid Movements—Element transport and the composition of the Deep Crust* // Springer Netherlands. 1987. P. 1-18.
46. Fuhrman M. L., Lindsley D. H. Ternary-feldspar modeling and thermometry // *American Mineralogist*. 1988. V. 73. P. 201-215.
47. 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.
48. Gardien V., Thompson A. B., Ulmer P. Melting of biotite + plagioclase + quartz gneisses: The role of H<sub>2</sub>O in the stability of amphibole // *J. Petrol.* 2000. V. 41. P. 651–666.
49. 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.
50. Grant J. A. Quartz-phlogopite-liquid equilibria and origins of charnockites // *American Mineralogist*. 1986. V. 71. P. 1071-1075.
51. Grassi D., Schmidt M.W. The melting of carbonated pelites from 70 to 700 km depth // *J. Petrol.* 2011. V. 52. P. 765–789.
52. 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.

53. Halla J., van Hunen J., Heilimo E., Holttä P. Geochemical and numerical constraints on Neoproterozoic plate tectonics // *Precambrian Research*. 2009. V. 174. P. 155-162.
54. Hamilton D.L., MacKenzie W.S. Phase equilibrium studies in the system NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (nepheline)–KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (kalsilite)–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O // *Mineral. Mag.* 1965. V. 34. P. 214–231.
55. Hammouda T., Keshav S. Melting in the mantle in the presence of carbon: Review of experiments and discussion on the origin of carbonatites // *Chemical Geology*. 2015. V. 418. P. 171-188.
56. Harlov, D. E., van den Kerkhof, A., Johansson, L. Localized, solid-state dehydration associated with the Varberg charnockite intrusion, SW Sweden // *Precambrian Research*. 2014. V. 253. P. 50-65.
57. Heinrich W., Gottschalk M. Metamorphic reactions between fluid inclusions and mineral hosts. I. Progress of the reaction calcite + quartz = wollastonite + CO<sub>2</sub> in natural wollastonite-hosted fluid inclusions // *Contribution to Mineralogy and Petrology*. 1995. V. 122. P. 51–61.
58. 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 // *American Mineralogist*. 2005. V. 90. P. 316-328.
59. Herms P., Schenk V. Fluid inclusions in granulite-facies metapelites of the Hercynian ancient lower crust of the Serre, Calabria, Southern Italy // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1992. V. 112. P. 393-404.
60. 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 // *Contributions to mineralogy and petrology*. 1998. V. 130. P. 199-212.
61. Holland T.J.B., Powell R. An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids // *Journal of Metamorphic Geology*. 2011. V. 29. P. 333-383.
62. Huizenga J.M., Touret J.L. Granulites, CO<sub>2</sub> and graphite // *Gondwana Research*. 2012. V. 22. P. 799-809.

63. 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.
64. Kamenetsky, V.S. Melt inclusion record of magmatic immiscibility in crustal and mantle magmas. In J.D. Webster (ed.), *Melt Inclusions in Plutonic Rocks* // Mineralogical Association of Canada Short Course Series. 2006. P. 81-98.
65. Keppler H. Water solubility in carbonatite melts // *American Mineralogist.* 2003. V. 88. P. 1822-1824.
66. Kerrich R. Archean gold: Relation to granulite formation or felsic intrusions? // *Geology.* 1989. V. 17. P. 1011-1015.
67. Kerrich R. Carbon-isotope systematics of Archean Au–Ag vein deposits in the Superior Province // *Canadian Journal of Earth Sciences.* 1990. V. 27. P. 40-56.
68. Kerrich R., Fryer B. J., King R. W., Willmore L. M., Hees E. V. Crustal outgassing and LILE enrichment in major lithosphere structures, Archean Abitibi greenstone belt: evidence on the source reservoir from strontium and carbon isotope tracers // *Contributions to Mineralogy and Petrology.* 1987. V. 97. P. 156-168.
69. Konnerup-Madsen, J. Fluid inclusions in quartz from deep-seated granitic intrusions, south Norway. // *Lithos.* 1979. V. 12. P. 13-23.
70. Konnerup-Madsen J. Composition and microthermometry of fluid inclusions in the Kleivan granite, south Norway // *American Journal of Science.* 1977. V. 277. P. 673-696.
71. Kramers, J. D., Zeh, A. A review of Sm-Nd and Lu-Hf isotope studies in the Limpopo Complex and adjoining cratonic areas, and their bearing on models of crustal evolution and tectonism. // *Geological Society of America Memoirs.* 2011. V. 207. P. 163-188.
72. Kramers, J. D., McCourt, S., Roering, C., Smit, C. A., van Reenen, D. D. Tectonic models proposed for the Limpopo Complex: Mutual compatibilities and constraints. // *Geological Society of America Memoirs.* 2011. V. 207. P. 311-324.
73. Kramers J.D., Henzen M., Steidle L. Greenstone belts at the northernmost edge of the Kaapvaal Craton: Timing of tectonic events and a possible crustal fluid source // *Precambrian Research.* 2014. V. 253. P. 96-113.

74. Kreissig K., Nagler T.F., Kramers J.D., van Reenen, D.D. Smit C.A. An isotopic and geochemical study of the northern Kaapvaal Craton and the Southern Marginal Zone of the Limpopo Belt: are they juxtaposed terranes? // *Lithos*. 2000. V. 50. P. 1–25.
75. Kreissig K., Holzer L., Frei R. Geochronology of the Hout River Shear Zone and the metamorphism in the Southern Marginal Zone of the Limpopo Belt, Southern Africa // *Precambrian Research*. 2011. V. 109. P. 145–173.
76. Kröner, A., Jaeckel, P., Brandl, G. Single zircon ages for felsic to intermediate rocks from the Pietersburg and Giyani greenstone belts and bordering granitoid orthogneisses, northern Kaapvaal Craton, South Africa. // *Journal of African Earth Sciences*. 2000. V. 30. P. 773-793.
77. Lamadrid H. M., Lamb W. M., Santosh M., Bodnar R. J. Raman spectroscopic characterization of H<sub>2</sub>O in CO<sub>2</sub>-rich fluid inclusions in granulite facies metamorphic rocks // *Gondwana Research*. 2014. V. 26. P. 301–310.
78. Laurent O., Zeh, A. A linear Hf isotope-age array despite different granitoid sources and complex Archean geodynamics: Example from the Pietersburg block (South Africa) // *Earth and Planetary Science Letters*. 2015. V. 430. P. 326-338.
79. Laurent O., Rapopo M., Stevens G., Moyon J.F., Martin H., Doucelance R., Bosq C. Contrasting petrogenesis of Mg-K and Fe-K granitoids and implications for post-collisional magmatism: Case study from the Late-Archean Matok pluton (Pietersburg block, South Africa) // *Lithos*. 2014. V. 196-197. P. 131-149.
80. Le Maitre R. W., Streckeisen A., Zanettin B., Le Bas M. J., Bonin B., Bateman P., Bellieni G., Dudek A., Efremova S., Keller J., Lameyre J., Sabine P.A., Schmid R., Sörensen H., Wooley A.R. *Igneous rocks – a classification and glossary of terms. Recommendations of the IUGS subcommission on the Systematics of Igneous Rocks* // Cambridge: Cambridge University Press. 2nd edition. 2002.
81. Lowenstern, J.B. Carbon dioxide in magmas and implications for hydrothermal systems. // *Mineralium Deposita*. 2001. P. 36. V. 490-502.
82. Ludwig, K. User's Manual for Isoplot 3.6, a geochronological toolkit for Microsoft Excel. // Special Publication N<sup>o</sup>. 4, Berkeley Geochronology Center. 2008.

83. 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.
84. Madlakana N., Stevens G. Plagioclase disequilibrium induced during fluid-absent biotite-breakdown melting in metapelites // *Journal of Metamorphic Geology.* 2018. V. 36. P. 1097-1116.
85. McCourt S., van Reenen D. Structural geology and tectonic setting of the Sutherland greenstone belt, Kaapvaal Craton, South Africa // *Precambrian Research* 1992. V. 55. P. 93-110.
86. Miyano, T., Ogata, H., Van Reenen, D. D., Van Schalkwyk, J. F., Arakawa, Y. Peak metamorphic conditions of sapphirine-bearing rocks in the Rhenosterkoppies Greenstone Belt, northern Kaapvaal Craton, South Africa. // *The Archaean: terraines, processes and metallogeny.* 1990. V. 22. P. 73-87.
87. 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.
88. Moyen J., Stevens G. Experimental constraints on TTG petrogenesis: Implications for Archean geodynamics // *Geophysical Monograph Series.* Publisher: American Geophysical Union. 2006. V. 164. P. 149.
89. 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.
90. Newton R. C., Smith J. V., Windley B. F. Carbonic metamorphism, granulites and crustal growth // *Nature.* 1980. V. 288. P. 45-50.
91. Ni H., Keppler H. Carbon in silicate melts // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry.* 2013. V. 75. P. 251 – 287.
92. Nicoli G., Stevens G., Moyen J.-F., Frei D. Rapid evolution from sediment to anatectic granulite in an Archean continental collision zone: the example of the Bandelierkop Formation metapelites, South Marginal Zone, Limpopo Belt, South Africa // *Journal of Metamorphic Geology.* 2015. V. 33. P. 177-202.

93. Nicoli G., Stevens G., Moyen J.-F., Vezinet A., Mayne M. Insights into the complexity of crustal differentiation: K<sub>2</sub>O-poor leucosomes within metasedimentary migmatites from the Southern Marginal Zone of the Limpopo Belt, South Africa // *Journal of Metamorphic Geology*. 2017. V. 35. P. 999-1022.
94. Papale P., Moretti R., Barbato D. The compositional dependence of the saturation surface of H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> fluids in silicate melts // *Chem. Geol.* 2006. V. 229. P. 78–95.
95. Patiño Douce A.E., Johnston A.D. Phase equilibria and melt productivity in the pelitic system: Implications for the origin of peraluminous granitoids and aluminous granulites // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1991. V. 107. P. 202–218.
96. 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.
97. Patiño Douce A.E., Beard J.S. Effects of P, f(O<sub>2</sub>) and Mg/Fe ratio on dehydration melting of model metagreywackes // *J. Petrol.* 1996. V. 37. P. 999–1024.
98. Perchuk L.L., Gerya T.V., van Reenen D.D., Safonov O.G., Smit C.A. The Limpopo Metamorphic Belt, South Africa: 2. Decompression and cooling regimes of granulites and adjacent rocks of the Kaapvaal Craton // *Petrology* 1996. V. 4. P. 571–599.
99. Perchuk L.L., Gerya T.V., van Reenen D.D., Smit C.A., Krotov A.V., Safonov O.G. Comparative petrology and metamorphic evolution of the Limpopo (South Africa) and Lapland (Fennoscandia) high grade terrains // *Mineralogy and Petrology*. 2000a. V. 69. P. 69-107.
100. Perchuk L. L., Gerya T. V., van Reenen D. D., Smit C. A., Krotov A. V. 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) // *Mineralogy and Petrology*. 2000b. V. 69. P. 109-142.
101. Peterson J. W., Newton R. C. CO<sub>2</sub>-enhanced melting of biotite-bearing rocks at deep-crustal pressure–temperature conditions // *Nature*. 1989. V. 340. P. 378-380.
102. Peterson J. W., Newton R. C. Experimental biotite-quartz melting in the KMASH-CO<sub>2</sub> system and the role of CO<sub>2</sub> in the petrogenesis of granites and related rocks // *American Mineralogist*. 1990. V. 75. P. 1029-1042.

103. Rajesh H.M., Santosh M., Wan D., Liu S., Liu S.J., Belyanin G.A. Ultrahigh temperature granulites and magnesian charnockites: evidence for Neoproterozoic accretion along the northern margin of the Kaapvaal craton // *Precambrian Research*. 2014. V. 246. P. 150-159.
104. 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.
105. Safonov O.G., Tatarinova D.S., van Reenen D.D., Golunova M.A., Yapaskurt V.O. Fluid-assisted interaction of peraluminous metapelites with trondhjemitic magma within the Petronella shear-zone, Limpopo Complex, South Africa // *Precambrian Research*. 2014. V. 253. P. 114-145.
106. Safonov O. G., Reutsky V. N., Varlamov D. A., Yapaskurt V. O., Golunova M. A., Shcherbakov V. D., Smit C.A., Butvina V. G. Composition and source of fluids in high-temperature graphite-bearing granitoids associated with granulites: Examples from the Southern Marginal Zone, Limpopo Complex, South Africa // *Gondwana Research*. 2018a. V. 60. P. 129-152.
107. Safonov O. G., Yapaskurt V. O., Elburg M., van Reenen D. D., Tatarinova D. S., Varlamov D. A., Golunova M.A., Smit C. A. PT 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 // *Journal of Petrology*. 2018b. V. 59. P. 695-734.
108. Safonov O. G., van Reenen D. D., Yapaskurt V. O., Varlamov D. A., Mityaev A. S., Butvina V. G., Golunova M.A., Smit C. A. Thermal and fluid effects of granitoid intrusions on granulite complexes: examples from the Southern Marginal Zone of the Limpopo Complex, South Africa // *Petrology*. 2018c. V. 26. P. 617-639.
109. Santosh M., Jayananda M., Mahabaleswar B. Fluid Evolution in the Closepet Granite - a Magmatic Source for CO<sub>2</sub> in Charnockite Formation at Kabbaldurga // *Journal of the Geological Society of India*. 1991. V. 38(1). P. 55-65.
110. Santosh M., Tanaka K., Yoshimura Y. Carbonic fluid inclusions in ultrahigh-temperature granitoids from southern India // *C.R. Geoscience*. 2005. V. 337. P. 327-335.
111. Sarangi S., Sarkar A., Srinivasan R., Patel S. C. Carbon isotope studies of auriferous quartz carbonate veins from two orogenic gold deposits from the Neoproterozoic Chitradurga schist belt,

Dharwar craton, India: evidence for mantle/magmatic source of auriferous fluid // *Journal of Asian Earth Sciences*. 2012. V. 52. P. 1-11.

112. Shvarov Y.V. HCh: new potentialities for the thermodynamic simulation of geochemical systems offered by Windows // *Geochemistry International*. 2008. V. 46. P. 834–839.

113. Shvarov Y.V. A suite of programs, OptimA, OptimB, OptimC, and OptimS compatible with the Unitherm database, for deriving the thermodynamic properties of aqueous species from solubility, potentiometry and spectroscopy measurements. *Applied Geochemistry*. 2015. V. 55. P. 17–27.

114. 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.

115. 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.

116. Smit C.A., van Reenen D.D. Deep crustal shear zone, high-grade tectonites, and associated metasomatic alteration in the Limpopo Belt, South Africa: implications for deep crustal processes // *Journal of Geology*. 1997. V. 106. P. 37–57.

117. Smit C.A., Roering C., van Reenen D.D. The structural framework of the Southern Marginal Zone of the Limpopo Belt, South Africa // *Precambrian Research*. 1992. V. 55. P. 51– 67.

118. Smit C.A., van Reenen, D.D., Gerya T.V., Perchuk L.L. P-T conditions of decompression of the Limpopo high-grade terrain: record from shear zones // *Journal of Metamorphic Geology*. 2001. V. 19. P. 249-268.

119. Smit C. A., van Reenen D. D., Roering C., Boshoff R., Perchuk L. L. Neoproterozoic to Paleoproterozoic evolution of the polymetamorphic Central Zone of the Limpopo Complex // *Geological Society of America Memoirs*. 2011. V. 207. P. 213-244.

120. Smit C.A., van Reenen D.D., Roering C. Role of fluids in the exhumation of the Southern Marginal Zone of the Limpopo Complex, South Africa // *Precambrian Research*. 2014. V. 253. P. 81-95.

121. Srikantappa C., Raith M., Touret J. L. R. Synmetamorphic high-density carbonic fluids in the lower crust: evidence from the Nilgiri granulites, southern India // *Journal of Petrology*. 1992. V. 33. P. 733-760.
122. Stevens, G. Melting, carbonic fluids and water recycling in the deep crust: an example from the Limpopo Belt, South Africa // *Journal of Metamorphic Geology*. 1997. V. 15. P. 141-154.
123. 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.
124. Stevens G., van Reenen D.D. Partial melting and the origin of metapelitic granulites in the Southern Marginal Zone of the Limpopo Belt, South Africa // *Precambrian Research*. 1992. V. 55. P. 303-319.
125. Sun S.S., McDonough W.E. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes // Saunders, A. D., Norry, M.J. (Eds.), *magmatism in the ocean basins: Geological Society of London, Special Publication*. 1989. V. 42. P. 13–345.
126. Tacchetto T., Bartoli O., Cesare B., Berkesi M., Aradi L. E., Dumond G., Szabó C. Multiphase inclusions in peritectic garnet from granulites of the Athabasca granulite terrane (Canada): Evidence of carbon recycling during Neoproterozoic crustal melting // *Chemical Geology*. 2018. V. 508. P. 197-209.
127. Taylor J., Nicoli G., Stevens G., Frei D., Moyen J.-F. The process that control leucosome composition in metasedimentary granulites: perspectives from the Southern Marginal Zone, Limpopo Belt, South Africa // *Journal of Metamorphic Geology*. 2014. V. 32. P. 713-742.
128. Thomsen T.B., Schmidt M.W. Melting of carbonated pelites at 2.5–5.0 GPa, silicate–carbonatite liquid immiscibility, and potassium–carbon metasomatism of the mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2008. V. 267. P. 17–31.
129. 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.
130. Tsuno K., Dasgupta R. The effect of carbonates on near-solidus melting of pelite at 3 GPa: Relative efficiency of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> subduction // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2012. V. 319. P. 185–196.

131. Tsunogae, T., Santosh, M., Osanai, Y., Owada, M., Toyoshima, T., Hokada, T. Very high-density carbonic fluid inclusions in sapphirine-bearing granulites from Tonagh Island in the Archean Napier Complex, East Antarctica: implications for CO<sub>2</sub> infiltration during ultrahigh-temperature (T > 1100° C) metamorphism. // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2002. V. 143. P. 279-299.
132. Tsunogae T., Santosh M., Osanai Y., Owada M., Toyoshima T., Hokada T. Very high-density carbonic fluid inclusions in sapphirine-bearing granulites from Tonagh Island in the Archean Napier Complex, East Antarctica: implications for CO<sub>2</sub> infiltration during ultrahigh-temperature (T > 1100° C) metamorphism // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2002. V. 143. P. 279-299.
133. van den Kerkhof A.M., Thiéry R. Carbonic inclusions // *Lithos*. 2001. V. 55. P. 49-68.
134. van Reenen D.D. Cordierite + garnet + hypersthene + biotite-bearing assemblages as a function of changing metamorphic conditions in the Southern Marginal Zone of the Limpopo metamorphic complex, South Africa // *Geological Society of South Africa, Special Publication*. 1983. V. 8. P. 143–167.
135. van Reenen D.D. Hydration of cordierite and hypersthene and a description of the retrograde orthoamphibole isograd in the Limpopo Belt, South Africa // *American Mineralogist*. 1986. V. 71. P. 900-915.
136. van Reenen D. D., Hollister L. S. Fluid inclusions in hydrated granulite facies rocks, southern marginal zone of the Limpopo Belt, South Africa // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1988. V. 52. P. 1057-1064.
137. van Reenen D.D., Barton J.M., Roering C., Smit C.A., van Schalkwyk J.F. Deep crustal response to continental collision: the Limpopo belt of southern Africa // *Geology*. 1987. V. 15. P. 11–14.
138. van Reenen D. D., Pretorius A. I., Roering C. Characterization of fluids associated with gold mineralization and with regional high-temperature retrogression of granulites in the Limpopo belt, South Africa // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1994. V. 58. P. 1147-1159.
139. van Reenen D.D., Smit C.A., Perchuk L.L., Roering C., Boshoff R. 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 // *Geological Society of America Memoirs*. 2011. V. 207. P. 189-212.

140. van Reenen D.D., Huizenga J.-M., Smit C.A., Roering C. Fluid-rock interaction during high-grade metamorphism: instructive examples from the Southern Marginal Zone of the Limpopo Complex, South Africa // *Precambrian Research*. 2014. V. 253. P. 63-80.
141. van Reenen D. D., Smit C. A., Perchuk A. L., Huizenga J.-M., Safonov O. G., Gerya T. V. The Neoproterozoic Limpopo Orogeny: Exhumation and regional-scale gravitational crustal overturn driven by a granulite diapir // *The Proterozoic Geology of the Kaapvaal Craton, Southern Africa*, Springer, Cham. 2019. P. 185-224.
142. van Schalkwyk J. F., van Reenen D. D. High-temperature hydration of ultramafic granulites from the Southern Marginal Zone of the Limpopo Belt by infiltration of CO<sub>2</sub>-rich fluid // *Precambrian Research*. 1992. V. 55. P. 337-352.
143. Veksler I. V., Keppler H. Partitioning of Mg, Ca, and Na between carbonatite melt and hydrous fluid at 0.1–0.2 GPa. // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2000. V. 138. P. 27-34.
144. Vennemann T.W., Smith H.S. Stable isotope profile across the orthoamphibole isograd in the Southern Marginal Zone of the Limpopo Belt, South Africa // *Precambrian Research*. 1992. V. 55. P. 365-397.
145. 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.
146. 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.
147. Wang X., Chou I. M., Hu W., Burruss R. C., Sun Q., Song Y. Raman spectroscopic measurements of CO<sub>2</sub> density: Experimental calibration with high-pressure optical cell (HPOC) and fused silica capillary capsule (FSCC) with application to fluid inclusion observations // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2011. V. 75. P. 4080-4093.
148. Weinberg R. F., Hasalová P. Water-fluxed melting of the continental crust: A review // *Lithos*. 2015. V. 212. P. 158-188.
149. Wendlandt R. F. Influence of CO<sub>2</sub> on melting of model granulite facies assemblages - A model for the genesis of charnockites // *American Mineralogist*. 1981. V. 66. P. 1164-1174.

150. White R. W., Powell R., Holland T. J. B., Johnson T. E., Green E. C. R. New mineral activity–composition relations for thermodynamic calculations in metapelitic systems // *Journal of Metamorphic Geology*. 2014. V. 32. P. 261-286.
151. 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.
152. Whitney D. L., Evans B. W. (2010). Abbreviations for names of rock-forming minerals // *Am. Mineral.* 2010. V. 95. P. 185-187.
153. Woolley A.R., Buckley H. A. Magnesite-siderite series carbonates in the Nkombwa and Newania carbonatite complexes // *South African Journal of Geology*. 1993. V. 96(3). P. 126-130.
154. Zeh A., Jaguin J., Poujol M., Boulvais P., Block S., Paquette J.-L. Juvenile crust formation in the northeastern Kaapvaal Craton at 2.97 Ga – implication for Archean terrane accretion, and source of the Pietersburg gold // *Precambrian Research*. 2015. V. 233. P. 20–43

**Приложения к работе**

<b>Таблица 1. Представительные валовые составы гранитоидов Клиппут</b>		
<b>Образец</b>	<b>SA-17-24</b>	<b>SA-17-25</b>
	<b>Мас. %</b>	
<b>SiO<sub>2</sub></b>	71,46	73,84
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,02	0,01
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	16,21	14,87
<b>FeO</b>	1,26	0,99
<b>MnO</b>	0,02	0,02
<b>MgO</b>	0,21	0,28
<b>CaO</b>	3,40	3,00
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	5,16	5,06
<b>K<sub>2</sub>O</b>	3,18	2,86
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,07	0,07
<b>Микроэлементы, ppm</b>		
<b>Li</b>	22,55	10,50
	0,70	0,66
<b>Sc</b>	2,95	5,32
<b>V</b>	9,51	5,35
<b>Cr</b>	10,71	2,85
<b>Co</b>	2,48	1,82
<b>Ni</b>	7,96	8,88
<b>Cu</b>	4,98	7,52
<b>Zn</b>	12,93	9,75
<b>Ga</b>	15,45	14,12
<b>Rb</b>	52,50	45,61
<b>Sr</b>	365,31	196,20
<b>Y</b>	4,68	7,54
<b>Zr</b>	86,46	115,33
<b>Nb</b>	0,03	bdl
<b>Mo</b>	0,38	0,31
<b>Ag</b>	0,04	0,06
<b>Sn</b>	1,05	1,02
<b>Sb</b>	0,10	bdl
<b>Cs</b>	0,11	0,11
<b>Ba</b>	937,81	534,65
<b>La</b>	26,45	8,70
<b>Ce</b>	59,39	17,52
<b>Pr</b>	6,73	1,83
<b>Nd</b>	25,57	6,14
<b>Sm</b>	5,12	1,23

Eu	0,75	0,50
Gd	2,62	0,81
Tb	0,24	0,16
Dy	1,03	1,13
Ho	0,16	0,24
Er	0,41	0,78
Tm	0,05	0,10
Yb	0,29	0,66
Lu	0,04	0,10
Hf	2,83	5,36
Tl	0,33	0,31
Pb	42,42	34,49
Th	11,91	0,31
U	0,60	0,70

<b>Таблица 2. Представительные анализы гранатов гранитоидов Клиппут</b>							
<b>Тип граната</b>	1	1	1	1	2	2	2
<b>Номер анализа</b>	25	26	84	85	22	24	87
<b>SiO<sub>2</sub></b>	38,01	38,05	38,21	37,90	36,02	39,11	38,83
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,02	0,05	bdl	0,05	bdl	0,06	0,01
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	22,11	21,98	21,92	21,84	20,84	22,44	22,20
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,04	0,06	bdl	0,06	0,03	0,08	0,02
<b>FeO</b>	31,42	31,64	31,47	31,37	33,61	34,15	33,68
<b>MnO</b>	0,85	0,85	0,83	0,89	1,06	1,23	1,08
<b>MgO</b>	6,93	6,95	7,17	7,22	4,88	5,29	5,70
<b>CaO</b>	1,11	1,08	0,87	0,80	1,13	0,88	0,81
<b>Total</b>	100,54	100,66	100,51	100,17	97,62	103,33	102,42
<b>Формульные единицы, рассчитанные на 12 атомов кислорода</b>							
<b>Si</b>	2,964	2,964	2,977	2,964	2,938	3,008	3,003
<b>Ti</b>	0,001	0,003	bdl	0,003	bdl	0,003	0,001
<b>Al</b>	2,031	2,018	2,013	2,013	2,003	2,034	2,023
<b>Cr</b>	0,002	0,003	bdl	0,003	0,001	0,003	0,001
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	0,003	0,015	0,011	0,020	0,058	bdl	bdl
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	2,046	2,045	2,040	2,032	2,177	2,196	2,205
<b>Mn</b>	0,056	0,056	0,055	0,059	0,073	0,080	0,070
<b>Mg</b>	0,806	0,807	0,833	0,842	0,593	0,606	0,657
<b>Ca</b>	0,093	0,090	0,073	0,067	0,099	0,072	0,067
<b>X<sub>Mg</sub></b>	0,27	0,27	0,28	0,28	0,20	0,20	0,22
<b>X<sub>Ca</sub></b>	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03
<b>X<sub>Mn</sub></b>	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02

<b>Заметки:</b>	<b>Fe<sup>3+</sup> оценено из кислородного баланса</b>						
<b>1 – вне контакте с поздним биотитом</b>							
<b>2 – в контакте с поздним биотитом</b>							

<b>Таблица 3. Представительные анализы биотитов гранитоидов Клиппут</b>							
<b>Анализ</b>	17	18	19	1	2	3	4
<b>Тип биотита</b>	1	1	1	2	2	2	2
<b>SiO<sub>2</sub></b>	38,61	36,73	36,29	35,30	35,43	35,25	36,17
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,05	0,12	0,18	3,87	4,20	4,58	2,92
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	23,96	22,19	22,95	20,06	19,68	18,69	21,03
<b>FeO</b>	12,40	12,57	11,63	19,83	19,80	19,56	17,55
<b>MnO</b>	bdl	bdl	0,04	0,07	0,04	bdl	0,08
<b>MgO</b>	14,85	14,04	14,03	8,40	8,46	8,58	7,57
<b>CaO</b>	0,09	0,12	0,10	0,06	0,04	0,07	0,25
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,09	0,15	0,10	0,12	0,10	0,10	0,10
<b>K<sub>2</sub>O</b>	10,03	9,99	9,44	10,03	10,00	9,87	8,39
<b>BaO</b>	0,05	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,07	0,09	0,16	0,18	0,19	0,28	0,10
<b>Cl</b>	bdl	bdl	bdl	bdl	0,02	bdl	0,02
<b>Total</b>	100,22	96,07	94,98	98,11	98,05	97,37	94,66
<b>Формульные единицы, рассчитанные на 11 атомов кислорода</b>							
<b>Si</b>	2,674	2,675	2,653	2,627	2,635	2,649	2,730
<b>Ti</b>	0,003	0,007	0,010	0,216	0,235	0,259	0,166
<b>Al</b>	1,956	1,904	1,977	1,759	1,725	1,655	1,870
<b>Fe</b>	0,718	0,765	0,711	1,234	1,231	1,229	1,107
<b>Mn</b>	bdl	bdl	0,002	0,004	0,003	bdl	0,005
<b>Mg</b>	1,532	1,523	1,528	0,931	0,937	0,961	0,851
<b>Ca</b>	0,007	0,009	0,008	0,005	0,003	0,006	0,020
<b>Na</b>	0,012	0,021	0,014	0,017	0,014	0,015	0,015
<b>K</b>	0,886	0,928	0,880	0,952	0,949	0,946	0,808
<b>Ba</b>	0,001	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
<b>Cr</b>	0,004	0,005	0,009	0,011	0,011	0,017	0,006
<b>Cl</b>	bdl	bdl	bdl	bdl	0,003	0,000	0,003
<b>X<sub>Mg</sub></b>	0,681	0,666	0,683	0,430	0,432	0,439	0,435
<b>1 – каймы вокруг зерен граната</b>							
<b>2 – индивидуальные листочки в матриксе породы</b>							

<b>Таблица 4. Представительные анализы полевых шпатов гранитоидов клиппут</b>							
<b>Тип полевых шпатов</b>	1	1	1	1	1	1	2
<b>SiO<sub>2</sub></b>	63,26	63,97	62,65	62,77	63,18	62,87	64,69
<b>TiO<sub>2</sub></b>	bdl						
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	21,79	18,95	21,72	22,03	22,22	21,93	23,30
<b>FeO</b>	0,06	0,03	0,04	bdl	0,06	0,09	0,11
<b>MnO</b>	bdl						
<b>MgO</b>	bdl						
<b>CaO</b>	2,98	0,52	3,16	3,34	3,37	3,35	3,85
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	8,19	2,53	7,84	7,55	7,82	7,51	9,58
<b>K<sub>2</sub>O</b>	2,51	12,97	2,69	3,05	2,81	3,29	0,23
<b>BaO</b>	bdl	0,49	0,09	0,02	0,12	0,08	bdl
<b>Total</b>	98,77	99,46	98,20	98,76	99,57	99,12	101,77
<b>Формульные единицы, рассчитанные на 8 атомов кислорода</b>							
<b>Si</b>	2,846	2,959	2,840	2,832	2,828	2,832	2,809
<b>Ti</b>	bdl						
<b>Al</b>	1,155	1,033	1,160	1,171	1,172	1,164	1,192
<b>Fe</b>	0,002	0,001	0,002	bdl	0,002	0,003	0,004
<b>Mn</b>	bdl						
<b>Mg</b>	bdl						
<b>Ca</b>	0,144	0,026	0,153	0,161	0,162	0,162	0,179
<b>Na</b>	0,714	0,227	0,689	0,660	0,678	0,656	0,806
<b>K</b>	0,144	0,765	0,156	0,175	0,160	0,189	0,013
<b>Ba</b>	bdl	0,009	0,002	bdl	0,002	0,001	bdl
<b>An</b>	0,143	0,025	0,154	0,162	0,162	0,161	0,179
<b>Or</b>	0,144	0,752	0,156	0,176	0,160	0,188	0,013
<b>Ab</b>	0,713	0,223	0,690	0,662	0,678	0,652	0,808
<b>1 – реинтегрированные составы антипертитов плагиоклазов и пертитов щелочных полевых шпатов</b>							
<b>2 – плагиоклаз в матриксе</b>							

<b>Таблица 5. Представительные анализы фаз в карбонатсодержащих включениях</b>								
<b>Минерал</b>	1	1	1	2	3	4	4	5
<b>Анализ</b>	1	24	11	42	25	36	16	27
<b>SiO<sub>2</sub></b>	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	56,64	66,95	61,38

<b>TiO<sub>2</sub></b>	bdl	bdl						
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	27,35	30,35	26,78
<b>FeO</b>	17,41	45,33	32,12	10,00	1,42	5,08	2,30	0,95
<b>MnO</b>	0,23	1,37	0,69	0,22	0,77	bdl	bdl	bdl
<b>MgO</b>	32,72	9,61	21,01	16,78	0,40	0,65	0,86	0,25
<b>CaO</b>	0,40	1,45	0,11	19,94	49,26	0,32	0,42	0,45
<b>ZnO</b>	bdl	bdl						
<b>Total</b>	50,76	57,76	53,93	46,94	51,85	90,04	100,88	89,81
<b>Заметки:</b>								
<b>1 - Mg-Fe карбонаты с различными X<sub>Mg</sub></b>								
<b>2 - Ca-Mg-Fe карбонат</b>								
<b>3 - Кальцит</b>								
<b>4 – Пирофиллитоподобные агрегаты (чешуйки)</b>								
<b>5 – Большие зерна пирофиллита</b>								

<b>Таблица 6. Составы измеренных по площади карбонатсодержащих включений, нормализованных на 100 %</b>										
<b>SiO<sub>2</sub></b>	24,61	26,63	14,95	30,63	32,39	25,13	26,52	38,99	23,39	0,69
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,49	bdl	0,02	0,01	1,88	0,33	0,06	0,07	0,07	bdl
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	15,88	15,39	8,26	18,90	24,89	15,16	17,89	23,89	12,62	0,53
<b>FeO</b>	18,60	34,25	52,26	31,22	26,80	40,67	33,78	25,76	17,11	31,55
<b>MnO</b>	1,06	0,84	1,40	0,82	0,60	1,02	0,80	0,61	0,73	1,64
<b>MgO</b>	5,25	17,59	21,17	16,93	10,18	16,11	17,07	8,58	13,53	9,72
<b>CaO</b>	33,90	2,44	1,15	0,46	1,05	0,92	2,22	1,05	31,55	54,97
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,13	0,29	0,15	0,18	0,29	0,08	0,22	0,29	0,19	0,09
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,04	0,05	0,05	0,04	0,11	0,07	0,52	0,23	0,24	0,05
<b>ZnO</b>	0,03	0,84	0,03	0,54	0,58	0,10	0,12	0,02	0,00	0,01
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	bdl	0,48	0,32	0,11	0,73	0,20	0,48	0,30	0,42	0,51
<b>SO<sub>3</sub></b>	bdl	1,19	0,23	0,17	0,50	0,22	0,33	0,21	0,14	0,24
<b>Total</b>	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

<b>Таблица 7. Представительные составы биотитов из продуктов опытов</b>							
<b>Компоненть</b>	<b>800/6</b>	<b>900/6</b>	<b>850/10</b>	<b>900/10</b>	<b>950/10</b>	<b>850/15</b>	<b>900/15</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	34.77	37.98	35.19	35.72	35.38	36.68	36.34
<b>TiO<sub>2</sub></b>	2.38	2.72	2.24	2.78	2.6	4.22	6.78
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	16.14	16.7	16.23	15.65	15.97	16.45	14.53
<b>FeO</b>	18.94	12.39	18.47	15.77	15.47	16.82	16.19
<b>MnO</b>	0.15	0.00	0.00	0.04	0.22	0.40	0.00
<b>MgO</b>	10.5	16.52	10.41	11.84	13.02	10.28	10.43
<b>CaO</b>	0.34	0.81	0.24	0.28	0.12	0.24	0.30
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.70	0.83	0.63	0.63	0.42	0.53	0.70
<b>K<sub>2</sub>O</b>	9.59	8.74	9.43	9.54	9.99	9.48	9.17
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.28	0.03	0.17	0.13	0.27	0.14	0.63
<b>F</b>	0.00	1.71	0	0.59	1.17	0.00	1.13
<b>Сумма</b>	93.79	98.43	93.01	92.97	94.63	95.66	96.2
Формулы, нормализованные на 11 атомов O							
<b>Si</b>	2.73	2.75	2.84	2.78	2.73	2.78	2.75
<b>Ti</b>	0.14	0.15	0.14	0.16	0.15	0.24	0.39
<b>Al</b>	1.49	1.43	1.54	1.44	1.45	1.47	1.29
<b>Fe</b>	1.24	0.75	1.13	1.03	1.00	1.07	1.02
<b>Mn</b>	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.00
<b>Mg</b>	1.23	1.78	1.26	1.37	1.50	1.16	1.18
<b>Ca</b>	0.03	0.06	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02
<b>Na</b>	0.11	0.12	0.11	0.09	0.06	0.08	0.10
<b>K</b>	0.96	0.81	0.92	0.95	0.98	0.92	0.89
<b>Cr</b>	0.03	0.00	0.02	0.01	0.02	0.01	0.06
<b>F</b>	0	0.39	0	0.15	0.29	0	0.28
<b>X<sub>Mg</sub></b>	0.497	0.701	0.527	0.573	0.600	0.521	0.532

Таблица 8. Представительные составы гранатов из продуктов опытов					
	850/15	850/15	900/15	900/15	
<b>SiO<sub>2</sub></b>	38.76	37.84	38.03	37.12	
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1.21	0.87	1.04	1.34	
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	20.6	19.98	19.98	19.53	
<b>FeO</b>	24.75	23.46	26.51	27.01	
<b>MnO</b>	1.34	1.06	0.89	0.44	
<b>MgO</b>	3.63	3.89	5.54	5.74	
<b>CaO</b>	10.1	10.89	8.00	8.15	
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.25	0.06	0.25	0.46	
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.00	0.15	0.00	0.00	
<b>Total</b>	100.64	98.20	100.25	99.79	
Формулы, нормализованные на 12 атомов O					
<b>Si</b>	3.02	3.02	2.98	2.94	
<b>Ti</b>	0.07	0.05	0.06	0.08	
<b>Al</b>	1.89	1.88	1.85	1.82	
<b>Fe</b>	1.61	1.57	1.74	1.79	
<b>Mn</b>	0.09	0.07	0.06	0.03	
<b>Mg</b>	0.42	0.46	0.65	0.68	
<b>Ca</b>	0.84	0.93	0.67	0.69	
<b>Na</b>	0.04	0.01	0.04	0.07	
<b>Cr</b>	0.00	0.03	0.00	0.00	
<b>X<sub>Mg</sub></b>	0.15	0.16	0.21	0.21	
<b>X<sub>Ca</sub></b>	0.29	0.31	0.22	0.22	
<b>Andr</b>	0.20	1.00	3.10	5.00	
<b>Alm</b>	54.2	50.90	53.70	52.90	
<b>Spss</b>	3.00	2.40	2.00	1.00	
<b>Prp</b>	14.30	15.50	21.70	22.80	
<b>Grs</b>	28.30	30.20	19.50	18.30	

	800/6	900/6	850/10	900/10	950/10	850/15	900/15
<b>SiO<sub>2</sub></b>	62.86	63.08	62.62	62.04	62.26	62.11	62.46
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	22.21	22.79	22.42	22.96	22.42	21.42	22.55
<b>CaO</b>	4.44	4.64	4.83	5.07	5.86	3.46	2.86
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	7.52	6.3	7.06	7.56	7.25	8.45	6.99
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1.32	2.44	0.17	0.23	1.46	1.58	2.39
<b>Total</b>	98.35	99.25	97.1	97.86	99.25	97.02	97.25
Формулы, нормализованные на 8 атомов O							
<b>Si</b>	2.83	2.76	2.74	2.75	2.79	2.80	2.83
<b>Al</b>	1.18	1.25	1.25	1.25	1.21	1.19	1.18
<b>Ca</b>	0.19	0.26	0.27	0.26	0.26	0.22	0.21
<b>Na</b>	0.71	0.59	0.71	0.71	0.61	0.74	0.60
<b>K</b>	0.06	0.11	0.01	0.02	0.10	0.07	0.12
<b>An</b>	0.196	0.270	0.271	0.265	0.271	0.210	0.226
<b>San</b>	0.064	0.111	0.011	0.020	0.099	0.063	0.132
<b>Ab</b>	0.740	0.619	0.716	0.712	0.626	0.727	0.642

Компоненты	800/6		900/6		900/10		950/10		850/15		900/15	
	1	2	1	3	1	3	1	3	1	3	1	1
<b>SiO<sub>2</sub></b>	49.38	45.16	55.29	53.71	50.91	53.09	49.79	50.08	49.39	51.07		
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.31	0.13	0.70	0.19	0.33	0.18	0.61	0.33	0.62	0.88		
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2.03	0.07	3.84	2.31	3.11	2.41	3.15	2.67	10.18	6.44		
<b>FeO</b>	12.21	4.52	11.34	26.28	10.82	26.29	13.73	24.17	11.89	15.21		
<b>MnO</b>	0.60	0.97	0.54	0.53	0.29	0.69	0.73	0.47	0	0.21		
<b>MgO</b>	10.21	0	11.87	14.1	10.09	14.7	11.68	18.21	7.8	8.49		
<b>CaO</b>	24.27	45.16	14.31	1.33	18.37	1.25	17.72	2.65	15.99	15.45		
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.46	0.12	0.89	0.29	0.94	0.31	0.81	0.21	1.95	1.65		
<b>Total</b>	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 O												
<b>Si</b>	1.915	1.887	2.050	2.065	2.001	2.054	1.922	1.928	1.883	1.929		
<b>Ti</b>	0.007	0.003	0.020	0.006	0.007	0.006	0.018	0.011	0.016	0.025		
<b>Al</b>	0.093	0.003	0.168	0.116	0.147	0.118	0.143	0.111	0.457	0.287		
<b>Fe</b>	0.396	0.158	0.351	0.911	0.364	0.912	0.443	0.805	0.379	0.481		
<b>Mn</b>	0.020	0.034	0.017	0.022	0.101	0.024	0.024	0.023	0.000	0.006		
<b>Mg</b>	0.590	0.000	0.655	0.897	0.606	0.909	0.672	1.057	0.443	0.478		
<b>Ca</b>	1.008	2.024	0.528	0.049	0.793	0.046	0.733	0.063	0.653	0.625		
<b>Na</b>	0.035	0.010	0.064	0.023	0.073	0.024	0.061	0.201	0.144	0.121		
<b>X<sub>Mg</sub></b>	0.598	0.000	0.651	0.496	0.624	0.499	0.602	0.568	0.539	0.499		

Примечание. 1 - Клинопироксен. 2 - Фаза, стехиометрия которой близка к воластониту. 3 - Ортопироксен. При параметрах 850/10 образуются тонкие каймы клино- и ортопироксена, которые сложно померить.