

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АМФИБОЛА С H_2O – HCl ФЛЮИДОМ ПРИ 650–750°C, 5–7 кбар: ПРИЛОЖЕНИЕ К ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ МЕТАСОМАТОЗУ МЕТАБАЗИТОВ

© 2020 г. Л. И. Ходоревская*

*Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН,
ул. Академика Осипьяна, 4, Черноголовка, Московская обл., 4142432 Россия*

**e-mail: khodorevskaya@mail.ru*

Поступила в редакцию 22.04.2019 г.

После доработки 12.09.2019 г.

Принята к публикации 13.09.2019 г.

В аппарате с внутренним нагревом при 650–800°C и 5–7 кбар проведены опыты по взаимодействию амфибола и амфиболита с флюидом H_2O – HCl . Получено, что стабильность анортит – амфиболовых ассоциаций в интервале $T = 650$ – 800°C , ($P = 5$ – 7 кбар) ограничивается интервалом фугитивности HCl (f_{HCl}) $50 < f_{\text{HCl}} < 400$ бар. При более высоких f_{HCl} амфибол замещается жедритом (или кордиеритом при 800°C) + хлоритом. Измерены концентрации основных петрогенных компонентов в равновесных растворах. Показан преимущественный вынос из амфибола Ca и Fe по сравнению с Mg. Al и Si слабо выносятся во флюидную фазу, в основном формируют алюмосиликатную матрицу, состоящую из мелких сферических и обломочных форм кварца, фаз типа $\text{Al}_2\text{SiO}_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$, тонковолокнистого силлиманита. В алюмосиликатной матрице местами обособляются крупные, превышающие 100 мкм, кристаллы корунда и кварца. На основании данных экспериментов показано, что на о-ве Кий (Белое море) вследствие взаимодействия метабазитов с подкисленными флюидами происходил вынос из метабазита Ca и Fe, в меньшей степени Mg. Фугитивность HCl во флюидах, вызвавших метасоматоз, отвечала значениям ≈ 50 – 200 бар при параметрах $T = 650$ – 800°C , $P = 5$ – 7 кбар. Вынос оснований приводил к накоплению в остаточной матрице Al_2O_3 и SiO_2 . Это создавало благоприятные предпосылки для формирования корунда с одной стороны, и образование высококремнистых пород, таких как кварциты, с другой.

Ключевые слова: HCl , кислый флюид, амфибол, жедрит, кордиерит, метасоматиты, метагабброиды, корунд

DOI: 10.31857/S0016752520070067

ВВЕДЕНИЕ

Такие магматические процессы, как извержения вулканов, дифференциация силикатных расплавов, а также образование рудных месторождений частично контролируются флюидом с растворенными летучими компонентами. Среди последних важнейшая роль отводится хлору, во многом влияющему на процессы экстрагирования и миграции рудных компонентов. Наряду с хлоридами щелочей важнейшей производной хлора является HCl . Обогащение флюидной фазы HCl может происходить при образовании кислых расплавов в присутствии растворов галогенидов щелочей согласно реакциям типа $\text{MeCl}_n(\text{Fl}) + n\text{H}_2\text{O} = \text{Me}(\text{OH})_n(\text{Melt}) + n\text{HCl}(\text{Fl})$ (Рябчиков, 1975; Aranovich et al., 2013; Manning, Aranovich, 2014 и др.). Активность HCl влияет на обмен петрогенных компонентов в системах флюид-рас-

плав (Frank et al., 2002). Увеличение активности HCl во флюиде способствует увеличению инконгруэнтной растворимости большинства породобразующих минералов, выщелачиванию Ca, Fe, Mg, их переносу и переотложению (Hemley, 1959; Sverjensky et al., 1991; Frank et al., 1998). HCl также является существенной составной частью рудообразующих флюидов (Пуртов, 1998; Hedenquist, Lowenstern, 1994; Simon et al., 2005 и др.).

Определение хлорсодержащей составляющей во флюидной фазе основывается на реакциях обмена типа $\text{M-OH} + \text{HCl} = \text{M-Cl} + \text{H}_2\text{O}$. На сегодняшний день расчет отношений фугитивностей $f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HCl}}$ во флюиде, равновесном с биотитом, проводится на основании экспериментальных данных (Munoz, Swenson, 1981; Munoz, 1984) и теоретической корректировки соотношений Fe-OH-Cl в биотите и флюиде (Zhu, Sverensky, 1992). Отноше-

ния $f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HCl}}$ во флюиде, равновесном с апатитом, рассчитываются на основании данных экспериментов (Рябчиков, 1975; Коржинский, 1981), проведенных при $T = 500\text{--}700^\circ\text{C}$, $P = 1\text{--}5$ кбар.

Результаты экспериментальных исследований реакций обмена $\text{Cl} \leftrightarrow \text{OH}$ послужили основой для определения отношения $f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HCl}}$ во флюиде для природных комплексов (Valley, Essene, 1980; Sisson, 1987; Mora, Valley, 1989; Valley et al., 1990; Niland, 1993; Сотников, Берзина, 1993 и др.). Согласно указанным исследованиям, соотношение $f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HCl}}$ во флюидах, фильтрующихся через различные природные комплексы, либо отделяющихся от кристаллизующихся интрузивов, меняется в интервале $0.2 < \lg(f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HCl}}) < 4.02$ в интервале $T = 600\text{--}850^\circ\text{C}$ и $P = 2.5\text{--}10$ кбар. Количественные оценки непосредственно f_{HCl} проводились реже, чем отношения $f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HCl}}$. Это связано с тем, что если отношение $f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HCl}}$ можно оценить на основании химических составов биотитов и апатитов, встречающихся в породах довольно часто, то для оценки f_{HCl} требуется независимое определение $f_{\text{H}_2\text{O}}$ для данного объекта. Это порой не представляется возможным. Тем не менее, по данным (Markl, Piazzolo, 1998) f_{HCl} во флюидах, ассоциированных с породами различных типов (от метапелитов до гранитов и сиенитов), меняется в интервале 0.11–474 бар. Это позволяет исследователям предполагать, что типичные магматические и высокоградные метаморфические флюиды могут иметь близкие к вышеуказанным значения f_{HCl} . Однако, как отмечают сами авторы, ограниченное количество экспериментальных и полевых данных, не позволяет это утверждать однозначно.

Наряду с биотитом и апатитом в амфиболе также возможно изоморфное замещение $\text{OH} \leftrightarrow \text{Cl}$. Хлорсодержащие амфиболы (0.4–0.8 мас. Cl) встречаются в высокотемпературных метасоматитах, в частности в базификатах (Ходоревская, 2010). В зонах инфильтрационных колонок гранитизации также отмечены амфиболы с содержанием Cl, достигающим 0.4–0.5 мас. %. Как правило, хлорсодержащие амфиболы в зонах гранитизации и базификации, характеризуются повышенной железистостью ($X_{\text{Fe}} = \text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO}) \geq 0.5^1$). В отличие от амфиболов метасоматитов амфиболы из вмещающих метабазитов гранулитовой фации харак-

теризуются меньшей железистостью ($X_{\text{Fe}} \leq 0.3$), в них практически нет хлора (Ходоревская, Кориковский, 2007; Ходоревская, 2010; Кориковский, Аранович, 2010). Однако определяющее значение для соотношения Cl/OH в амфиболе имеет не столько корреляция между X_{Fe} и Cl в минерале, сколько положительная корреляция между Cl и K (Volfinger et al., 1985; Morrison, 1991; Safonov, 1999; Aganovich, Safonov, 2017). Это позволяет полагать, что вхождение хлора в амфибол связано с воздействием на него водно-солевых флюидов, в состав которых входит KCl.

Взаимодействие амфибола с HCl-содержащими флюидами ранее не изучалось. Целью наших экспериментов являлось определение и изучение составов фаз, образующихся при вариациях кислотности растворов, а также определение значений f_{HCl} во флюидах. Полученные данные позволят уточнить и расширить характеристики высокотемпературного метасоматоза амфиболитовой и гранулитовой фаций.

ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В экспериментах использовались образцы амфибола и амфиболита из меланократовых жил о. Кий (Онежская губа, Белое море). Состав исходного амфибола (мас. %): $\text{SiO}_2 - 44.11$, $\text{TiO}_2 - 0.95$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 15.12$, $\text{FeO} - 12.08$, $\text{MnO} - 0.13$, $\text{MgO} - 12.05$, $\text{CaO} - 11.74$, $\text{Na}_2\text{O} - 1.66$, $\text{K}_2\text{O} - 0.49$, сумма 98.32. Номенклатура амфиболов и пересчет анализов на кристаллохимическую формулу $\text{AB}_2\text{C}_5\text{T}_8^{\text{VI}}\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ проводились согласно (Leake et al., 1997). Используемый амфибол соответствует чермакиту, его формула: $(\text{Na}_{0.3}\text{K}_{0.1})(\text{Ca}_{1.8}\text{Na}_{0.2})(\text{Mg}_{2.6}\text{Fe}_{1.1}^{2+}\text{Fe}_{0.3}^{3+}\text{Ti}_{0.1}\text{Al}_{0.9}^{\text{VI}})[\text{Al}_{1.7}^{\text{IV}}\text{Si}_{6.3}]\text{O}_{22}(\text{OH})_2$. $(\text{Na} + \text{K})_{\text{A}} = 0.4$, железистость $X_{\text{Fe}} = 0.3$.

Состав исходного амфиболита (мас. %): $\text{SiO}_2 - 48.14$, $\text{TiO}_2 - 1.37$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 15.82$, $\text{FeO} - 12.27$, $\text{MnO} - 0.19$, $\text{MgO} - 5.46$, $\text{CaO} - 11.49$, $\text{Na}_2\text{O} - 3.02$, $\text{K}_2\text{O} - 0.88$, $\text{P}_2\text{O}_5 - 0.05$, Cl – 0.10, сумма – 98.81. Амфиболит состоит из амфибола и плагиоклаза An_{46} . Состав амфибола в амфиболите: $\text{SiO}_2 - 41.60$, $\text{TiO}_2 - 2.00$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 12.13$, $\text{FeO} - 18.50$, $\text{MnO} - 0.22$, $\text{MgO} - 9.26$, $\text{CaO} - 11.74$, $\text{Na}_2\text{O} - 1.50$, $\text{K}_2\text{O} - 1.95$, $\text{P}_2\text{O}_5 - 0.05$, Cl – 0.04, сумма – 98.90, соответствует ферропаргаситу, $(\text{Na} + \text{K})_{\text{A}} = 0.75$, $X_{\text{Fe}} = 0.51$ (Leake et al., 1997).

Предварительно измельченные до размеров 5–20 мкм навески амфибола или амфиболита помещались в ампулы и взвешивались. Свободный объем ампул заполнялся растворами HCl, концентрация которых менялась от 0.05 до 2.81 моль/кг H_2O (m) (табл. 1). Использовались стандартные 1m и 0.1m растворы. Растворы с концентрацией HCl, превы-

¹ Обозначения минералов: *Ab* – альбит, *An* – анортит, *Ap* – апатит, *Chl* – хлорит, *Crd* – кордиерит, *Crn* – корунд, *Ged* – жедрит, *Gl* – сферулы закалочного флюида, *Gl*₂ – расплав, образовавшийся при частичном плавлении амфибола или амфиболита, *Hbl* – амфибол, *Hu* – гиперстен, *Ilm* – ильменит, *Mag* – магнетит, *Mg-Hbl* – магнизиальная роговая обманка, *oAmph* – ортоамфибол, *Ort* – ортоклаз, *ox.Fe* – оксиды Fe, *Pl* – плагиоклаз, *Qtz* – кварц, *Rt* – рутил, *Spl* – шпинель, *Tsch* – чермакит, $X_{\text{Fe}} = \text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg})$, содержания элементов в ат. кол-вах.

Таблица 1. Условия экспериментов и минеральный состав навески после опытов, рассчитанные значения f_{HCl} и $f_{\text{H}_2\text{O}}$

№ опытов	T , °С	P , кбар	Вес навески, г	Вес раствора, г	Концентрация HCl (m)	X_{HCl}	Минеральные ассоциации после опытов	X_{HCl} после опытов	f_{HCl} , бар	$f_{\text{H}_2\text{O}}$, бар	pH до опыта	pH после опыта
Амфибол + растворы HCl												
P-1	650	7	0.032	0.401	0.05	0.001	<i>Hbl, Pl, Chl, Ap, Gl₁</i>	≈0*	0	6118	3	4–5
P-2	650	7	0.031	0.369	0.1	0.002	<i>Hbl, Chl, Ap, Pl</i>	0.0002	8	6116	1	5–6
P-3	650	7	0.041	0.250	0.5	0.009	<i>Crn, Sil, Chl, Qtz, Hbl, oAmph, Ap</i>	0.004	169	6093	0.3	5–6
P-4	650	7	0.052	0.41	1.0	0.018	<i>Crn, Sil, Qtz, Hbl, Ap, oAmph, Chl</i>	0.008	339	6069	0	4–5
P-5	650	7	0.053	0.32	2.0	0.035	<i>Crn, Sil, Qtz, Hbl, oAmph, Chl, Ap</i>	0.035	1485	5903	-0.3	<1
Y-1	750	7	0.034	0.404	0.1	0.002	<i>Hbl, Spl, Ilm, Gl₁, Pl</i>	0.0002	7	7278	1	5–6
Y-2	750	7	0.038	0.363	1.0	0.018	<i>Crd, oAmph, Spl, Gl₁</i>	0.018	684	7148	0	<1
Y-3	750	7	0.03	0.422	1.5	0.026	<i>Qtz, Crn, Rt, Crd</i>	0.026	988	7090	-0.17	<1
Y-4	750	7	0.029	0.41	1.64	0.03	<i>Qtz, Crn, Rt, Crd</i>	0.03	1140	7061	-0.21	<1
Амфиболит + растворы HCl												
2-D	750	7	0.031	0.48	0.15	0.003	<i>Hbl, Gl₂, Pl, Ilm</i>	0.001	38	7272	0.82	5–6
3-D	750	7	0.026	0.324	0.5	0.009	<i>Hbl, Spl, Ilm, Gl₂, Pl</i>	0.004	152	7251	0.3	4–5
Y-5	750	7	0.037	0.410	1.61	0.028	<i>Qtz, Crn, Rt, Mag, Crd, Gl₂</i>	0.028	1064	7076	-0.68	<1
X-4	750	7	0.042	0.388	2.81	0.05	<i>Qtz, Crn, Rt, Mag, Crd, Gl₂</i>	0.05	1900	6916	-0.33	<1
W-3	800	5	0.029	0.171	0.8	0.01	<i>Hbl, Gl₂, Pl, Ap, Gl₁, Ilm</i>	0.008	132	4513	0.1	н/изм***.
W-2	800	5	0.021	0.256	1.5	0.026	<i>oAmph, Ap, Pl, Ilm, Gl₂, Gl₁</i>	0.013	214	4490	-0.18	<1
W-12	800	5	0.038	0.161	1.70	0.03	<i>oAmph, Ap, Pl, Ilm, Gl₂, Gl₁</i>	0.016	241	4477	-0.23	н/изм.
W-4	800	5	0.028	0.210	2	0.035	<i>Crd, oAmph, Ap, Ilm, Gl₂, Gl₁</i>	0.035	528	4390	-0.3	<1

* Курсив – рассчитанные значения X_{HCl} ; ** pH раствора после опыта не измерялся.

шающей $1m$, готовились разбавлением сертифицированной 14 мас. % HCl (4.46m).

При изучении взаимодействия минералов с растворами большое значение имеет соотношение раствор/твердая навеска. При изучении полей устойчивости минералов добиваются увеличения выхода новых фаз в количествах, достаточных для диагностики. Для этого в опытах создается высокое отношение раствор/шихта. В случаях, когда целью является изучение химизма растворов и растворимости минерала в сосуществующих растворах, используют низкое отношение раствор/шихта (Хитаров, Рыженко, 1963; White, Classen, 1980). Поскольку целью наших экспериментов являлось определение и изучение минеральных фаз, характерных для условий кислотного метасоматоза, а также измерение концентраций петрогенных компонентов в растворах после опытов, в ампулах создавался значительный избыток флюида по отношению к минеральной навеске (табл. 1).

После заполнения ампулы взвешивались, заваривались, переворачивались и хорошо встряхивались для более равномерного распределения раствор–порода. Все эксперименты проводились в золотых ампулах во избежание потерь железа в стенки ампул. Летучесть кислорода не контролировалась, принималась близкой к буферу Ni–NiO (Helz, 1973). Исследования более тысячи экспериментальных и природных кристаллов амфиболов, представленные в (Ridolfi, Renzulli, 2012), также показывают, что соотношение двух- и трехвалентного железа в этих минералах отвечает буферу Ni–NiO ± 0.37 лог. ед.) в широком диапазоне P - T условий.

Опыты проводились при $T = 650$ – 800°C и $P = 5$ – 7 кбар в аппаратах с газовым давлением и внутренним нагревом (газовые бомбы) в Институте экспериментальной минералогии РАН. Продолжительность опытов – четверо суток, после чего проводилась закалка. Погрешность регулировки и измерения температуры оценивалась в $\pm 7^\circ$, погрешность измерения давления – ± 300 бар, скорость закалки – $100^\circ/\text{мин}$.

После опытов сохранность ампул контролировалась повторным взвешиванием. Ампулы вскрывались, извлеченный из ампул раствор разбавлялся 1 мл дистиллированной воды и анализировался. Элементный анализ проб проведен в Аналитическом сертификационном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН (АСИЦ ИПТМ РАН) масс-спектральным (X-7, Thermo Elemental, США) и атомно-эмиссионным (ICAP-61, Thermo Jarrell Ash, США) методами анализа. Концентрация хлора в растворе после опытов не определялась. Задаваемый значительный избыток флюида по отношению к навеске и отсутствие хлорсодер-

жащих твердых фаз после опытов (табл. 1) позволяли полагать, что концентрация Cl во флюидах до и после опытов почти не менялась. Образование за счет амфибола других водосодержащих фаз, таких как хлорит, кордиерит (уравнения 1–4, см. ниже), могут изменить количество H_2O во флюиде в интервале $\approx 10^{-5}$ – 10^{-4} г H_2O . Подобные значения количества H_2O практически не меняют ни общий объем раствора, ни концентрации H_2O –Cl в нем, учитывая, что содержание H_2O в исходном задаваемом растворе составляет 0.15–0.48 г (табл. 1).

Однако близкая к исходной концентрация Cl во флюиде после опытов не означала, что pH растворов за время опытов также не менялся. Так, после опытов, проведенных с невысокими $m_{\text{HCl}} \leq 1m$ (табл. 1), pH закалочных растворов увеличивался до значений 4–6. Нейтрализация раствора в таких опытах происходила вследствие выноса из навески амфибола/амфиболита щелочей в раствор, которые связывались с Cl^- . В опытах, проводимых с m_{HCl} высоких концентраций ($>1m$), закалочные растворы оставались кислыми ($\text{pH} < 1$).

Твердая навеска извлекалась из ампулы и промывалась дистиллированной водой. Затем каждый из образцов помещался в контейнер, заливался эпоксидным клеем, полировался и анализировался методом локального рентгеноспектрального микроанализа с применением сканирующего электронного микроскопа “CamScan MV2300” (VEGA TS 5130MM), оснащенном энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA Energy-350 (лаборатория электронной микроскопии и микроанализа ИЭМ РАН). Время набора спектра – 70 с для разных фаз.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Составы фаз в продуктах опытов

Система амфибол–флюид– H_2O –HCl. $T = 650$ – 750°C , $P = 7$ кбар.

На рис. 1 приведены типичные фотографии образцов после опытов, проведенных при 650°C и $m_{\text{HCl}} = 0.05, 0.1$ и $0.5 m$ (соответственно опыты P-1, P-2, P-3 в табл. 1).

В опытах P-1 и P-2 резко преобладающей ($>90\%$) фазой оставались кальциевые амфиболы – чермакиты с $(\text{Na} + \text{K})_{\text{A}} = 0.45$ – 0.49 , $X_{\text{Fe}} = 0.25$ – 0.35 (рис. 1a), по составу не отличающиеся от исходных. Хлорит отмечался во всех опытах независимо от концентрации HCl. Это могли быть одиночные кристаллы (рис. 1a) различных, от 10 до ≈ 80 мкм, либо розетки размером до 100 мкм, состоящие из мелких игольчатых пластинок. Формула хлоритов: $(\text{Mg}_{2.93}\text{Fe}_{1.59}\text{Al}_{1.4})(\text{Si}_{2.68}\text{Al}_{1.32})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. С ростом концентрации HCl в хлоритах происходит изоморфное замещение $\text{Fe} \rightarrow \text{Mg}$, $\text{Fe} \rightarrow \text{Al}(\text{VI})$, и $\text{Al}(\text{IV}) \rightarrow \text{Si}$, об-

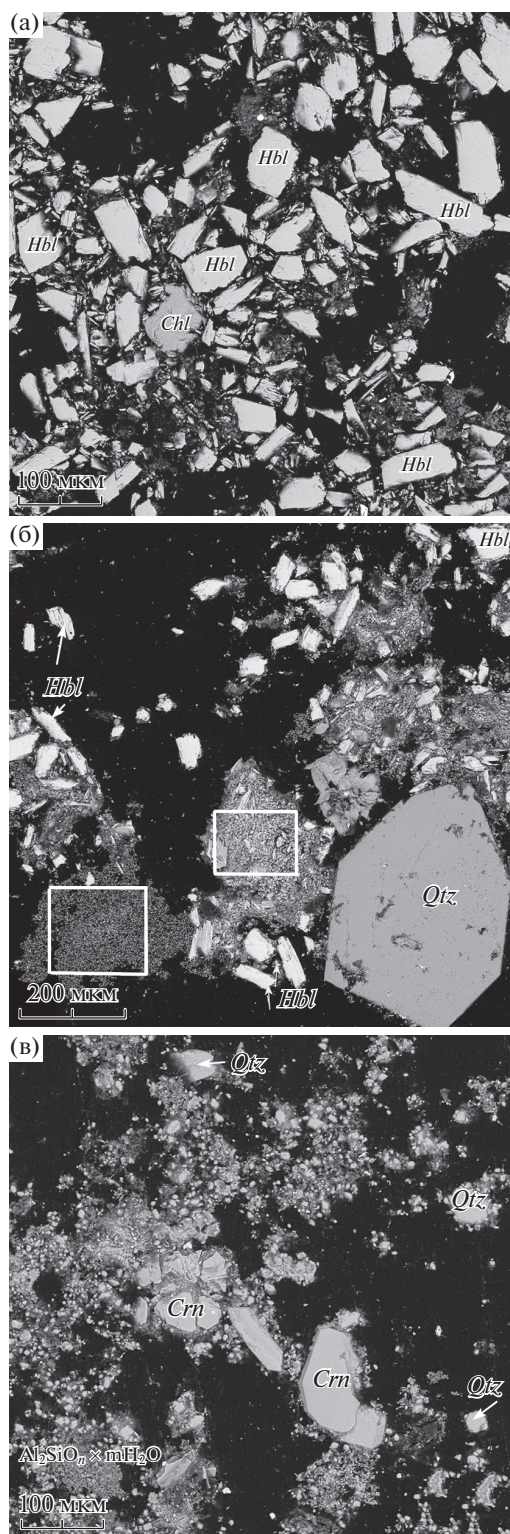


Рис. 1. Фотографии образцов после опытов, проведенных в системе амфибол–H₂O–HCl при 650°C, 7 кбар. (а) – крупные кристаллы амфибола с редким хлоритом (опыт P-1, $m_{\text{HCl}} = 0.05 m$); (б) – мелкие кристаллы амфибола, крупный кристалл кварца и розетка хлорита в центре, в рамке – алюмосиликатные скопления (опыт P-3, $m_{\text{HCl}} = 0.5 m$); (в) – одиночные кристаллы Crn в цементирующей алюмосиликатной массе (опыт P-3).

щая формула хлоритов при $m_{\text{HCl}} = 1 m$ (опыт P-4) $(\text{Mg}_{3.43}\text{Fe}_{0.95}\text{Al}_{1.57})_{5.95}(\text{Si}_{2.92}\text{Al}_{1.08})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$.

В опыте P-1 кроме амфиболов и хлоритов фиксировались плагиоклазы An_{95-100} . В опыте P-2 хорошо выраженные кристаллы *Pl* не обнаружены. Помимо указанных фаз отмечались единичные мелкие (<10 мкм) зерна апатита с содержанием Cl = 1.72 мас. %. Появление апатита в продуктах опытов объясняется примесью фосфора в исходном амфиболе, не определяемой микрозондовым анализом. По данным (Koritnig, 1965) примеси фосфора в амфиболе могут колебаться в интервале 0–180 ppm.

Кроме минеральных фаз в опытах P-1 и P-2 отмечены мелкие (≈ 10 мкм) сферические формы, представляющие собой продукты закалки флюидной фазы – закалочное стекло *Gl*₁.

В опытах P-3–P-5, проведенных при более высоких m_{HCl} (табл. 1), кальциевые амфиболы сохраняются, однако их количество резко уменьшается. Это в основном чермакиты с $(\text{Na} + \text{K})_{\text{A}} = 0.4–0.5$. В некоторых зернах изредка отмечается увеличение $(\text{Na} + \text{K})_{\text{A}}$ до значений 0.52–0.56. Железистость амфиболов $X_{\text{Fe}} = 0.3–0.4$.

В опыте P-3 наряду с кальциевыми амфиболами появляются единичные кристаллы ромбического амфибола $\text{Mg}_5(\text{Mg}_{0.65}\text{Al}_{0.98}\text{Fe}_{0.10})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, по составу близкого к антофиллиту, либо куммингтониту, но со значительной примесью Al.

В опытах P-3–P-5 не отмечается плагиоклаз, появляются скопления, состоящие из мелких сферических форм кварца, фаз типа $\text{Al}_2\text{SiO}_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$, тонковолокнистого силлиманита (в рамках на рис. 1б). Иногда встречаются единичные очень крупные, >200 мкм, кристаллы кварца, хлорита (рис. 1б), корунда (рис. 1в), фиксируются мелкие глобулы (2–3 мкм) оксидов Fe.

Результаты опытов, проведенных при $T = 750^\circ\text{C}$, показаны на рис. 2. При концентрациях $\text{HCl} \leq 0.1 m$ (опыт Y-1 в табл. 1) исходный чермакит остается основной фазой (рис. 2а). В центрах кристаллов состав амфибола близок к исходному, к краям происходит вынос Na, Ca, Fe в большей степени, чем Mg. Вследствие подобного выноса в минерале увеличивается содержание SiO₂, Al₂O₃ и понижается железистость от $X_{\text{Fe}} = 0.30$ до $X_{\text{Fe}} = 0.20$, чермакит превращается в Mg-*Hbl*. Вынесенные Fe и Mg образуют соответственно ильменит $\text{Fe}_{0.20}^{2+}\text{Fe}_{1.30}^{3+}\text{Mg}_{0.10}\text{Ti}_{0.40}\text{O}_3$ и шпинель $\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_{0.09}^{2+}\text{Fe}_{0.08}^{3+}\text{Al}_{1.90}\text{O}_4$. Однако вынос элементов из амфибола крайне слаб при такой кислотности, суммарное количество шпинели и ильменита не достигает 1 мас. %. Сохраняются анортит, а также единичные сферические образования закалочного стекла *Gl*₁, подобные наблюдаемым в опыте P-1.

При концентрации $HCl = 1m$ (опыт Y-2 в табл. 1) после опытов кальциевые амфиболы сменяются ортоамфиболами типа жедрита $Mg_2(Mg_{2.50}Al_{1.61}Fe_{0.90})(Si_{7.22}Al_{0.78})O_{22}(OH)_2$, с $X_{Fe} = 0.1-0.2$. Появляется редкий мельчайший ильменит и кордиерит, размеры которого могут достигать ≈ 300 мкм (рис. 2б). Состав кордиерита: $(Mg_{1.95}Fe_{0.07})[Al_{4.05}Si_{4.86}O] \cdot nH_2O$. Отмечаются мелкие сферические формы Gl_1 размером 5–10 мкм.

При дальнейшем увеличении концентрации кислоты ($HCl \geq 1.5 m$) амфиболы растворяются в значительной степени (опыты Y-3, Y-4 в табл. 1). В продуктах опытов наряду с сохраняющимися редкими кристаллами амфибола и кордиерита отмечаются коллоидные скопления, по составу отвечающие SiO_2 . В этих скоплениях обособляются многочисленные хорошо выраженные, удлиненные кристаллы Al_2O_3 , (корунд) ≈ 20 мкм (рис. 2в). Кроме того, в алюмосиликатной матрице изредка наблюдаются нитевидные выделения рутила. Размеры рутила варьируют от <1 до 40 мкм.

Таким образом, при взаимодействии амфибола с растворами HCl получены следующие результаты.

При $T = 650^\circ C$, 7 кбар и низких концентрациях $HCl (<0.1m)$ происходит слабое инконгруэнтное растворение кальциевых амфиболов с образованием небольшого количества анортита, хлорита, кварца и оксидов Fe. При концентрациях $HCl > 0.1m$ плагиоклаз не отмечается, наряду с кальциевыми амфиболами и хлоритом появляются ортоамфиболы по составу близкие к антофиллиту, либо куммингтониту с примесью Al.

При $T = 750^\circ C$, 7 кбар кальциевые амфиболы с ростом m_{HCl} также сменяются ортоамфиболами и, затем, кордиеритом. Вместо антофиллита образуется жедрит со значительным содержанием Al. Анортит сохраняется при несколько более высоких m_{HCl} , хлорит не отмечается. Как при 650, так и при 750 $^\circ C$, взаимодействие амфибола с кислотными растворами приводит к отсутствию щелочей в новообразованных минералах, т.е. эти элементы практически полностью переходят в раствор.

Система амфиболит–флюид– H_2O – HCl , $T = 750-800^\circ C$, $P = 5-7$ кбар.

В отличие от системы амфибол– H_2O – HCl , взаимодействие амфиболита, состоящего из амфибола и плагиоклаза, с растворами H_2O – HCl приводит к заметному частичному плавлению породы вследствие того, что в плавлении участвуют и амфибол, и плагиоклаз. Образующийся расплав Gl_2 отмечается по краям и по трещинам в плагиоклазе и в амфиболе. Кроме того, расплав Gl_2 может коагулироваться в сферические формы. Также как в рассмотренной выше системе амфибол– H_2O – HCl , в системе амфиболит– H_2O – HCl избыток флюидной фазы приводит к осаждению

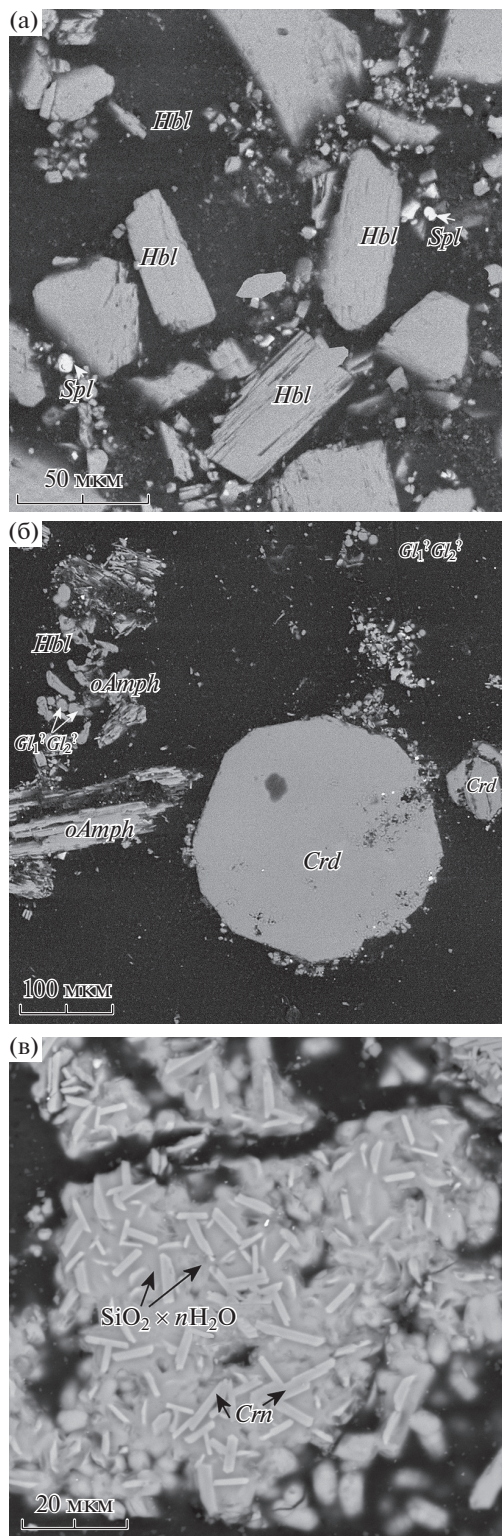


Рис. 2. Фотографии образцов после опытов, проведенных в системе амфибол– H_2O – HCl при 750 $^\circ C$, 7 кбар. (а) – кристаллы *Hbl* и мелкие вкрапления *Spl* (опыт Y-1, $m_{HCl} = 0.1 m$); (б) – крупный кристалл *Crd*, *oAmph* и мелкие сферы закалочного флюида (Gl_1)/расплава (Gl_2) (опыт Y-2, $m_{HCl} = 1 m$); (в) – хорошо выраженные кристаллы *Crn* в алюмосиликатной матрице (опыт Y-3, $m_{HCl} = 1.5 m$).

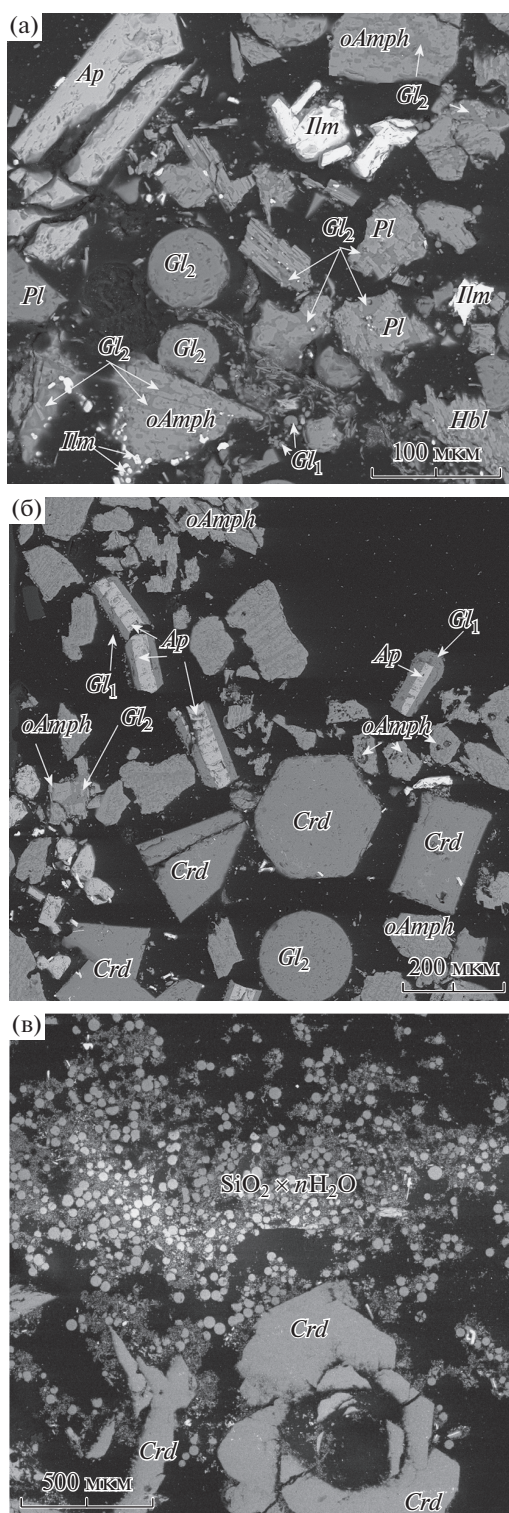


Рис. 3. Фотографии образцов амфиболитов после опытов. (а) – расплав Gl_2 , образующий линзы в $oAmph$ и Pl ; в левом верхнем углу вытянутые кристаллы Ap , достигающие 150 мкм, Ilm , образующийся по краям Hbl ; сферические формы Gl_2 варьирующих размеров (опыт W-2, $m_{HCl} = 1.5 m$); (б) – крупные кристаллы Crd , $oAmph$ с частичным плавлением, Ap в Gl_1 (опыт W-4, $m_{HCl} = 2 m$); (в) – кристаллы Crd в алюмосиликатной матрице (опыт Y-5, $m_{HCl} = 1.61 m$).

при закалке вещества из флюида в виде сферул закалочного стекла Gl_1 (рис. 3а).

Взаимодействие амфиболитов с водой и разбавленными растворами HCl представлено в опытах D-2 D-3 и W-3 (табл. 1). В этих опытах сохраняются кальциевые амфиболы. В центрах кристаллов их состав близок к исходному, в краевых частях выносятся Na, Ca и Fe в большей степени, чем Mg. Вследствие подобного выноса в минерале увеличивается содержание SiO_2 , Al_2O_3 , понижается железистость X_{Fe} от 0.51 до 0.44. Исходный паргасит $(Na + K)_A = 0.75$ превращается в чермакит, либо в $Mg-Hbl$ с содержанием $(Na + K)_A = 0.35-0.40$. Вынесенные Fe и Ti образуют ильменит, который зачастую располагается по краю амфибола. Исходный плагиоклаз An_{46} , переходит в An_{96} . Расплав Gl_2 в виде слоев и пятен отмечается в амфиболе и плагиоклазе, а также образует редкие сферические формы, не превышающие ≈ 50 мкм. Закалочные стекла Gl_1 редки в опытах W-3, D-2 и не отмечены в опыте D-3.

При увеличении концентрации HCl ($m_{HCl} = 1.5m$, опыт W-2 в табл. 1) кальциевые амфиболы сменяются ортоамфиболами. На рис. 3а видно, что размеры $oAmph$ составляют $\approx 50-80$ мкм, их состав выражается как:

$Mg_2(Ca_{0.26}Mg_{2.56}Al_{0.50}Ti_{0.02}Fe_{1.45}Fe_{0.16}^{3+})(Si_{7.34}Al_{0.66})O_{22}(OH)_2$, $X_{Fe} = 0.24$. Плагиоклаз – An_{94-96} . Отмечен апатит, достигающий 150 мкм. В нем содержится до 2 мас. % хлора. Ильменит, образующийся за счет выноса Ti и Fe из амфибола, также как в опытах D-2, D-3 и W-3, располагается по краям минерала. В амфиболе отмечаются участки расплава, а также крупные сферические формы Gl_2 , наблюдаются единичные сферулы Gl_1 (рис. 3а).

При дальнейшем увеличении концентрации HCl ($m_{HCl} \geq 1.6m$, опыты W-4 и др. в табл. 1) наряду с уменьшающимся количеством $oAmph$ появляются кристаллы кордиерита, в единичных случаях достигающие 200 мкм. Состав кордиерита: $(Mg_{1.95}Fe_{0.07})[Al_{4.05}Si_{4.86}O] \cdot nH_2O$, отсутствует плагиоклаз. Большое количество расплава Gl_2 , который сегрегируется в сферические формы (рис. 3б), объясняется полным плавлением плагиоклаза в этом опыте по сравнению с опытами W-3, W-2, где Pl остается устойчивым. Закалочные стекла, отвечающие по составу Gl_1 , фиксируются вокруг удлиненных тонких кристаллов апатита (рис. 3б). Поэтому в данном опыте кристаллизация апатита, видимо, проходила из флюидной фазы.

В сильно кислых растворах (Y-5, X-4, в табл. 1) $oAmph$ исчезает, сменяется Crd (рис. 3в). Отмечаются мельчайшие сферулы $SiO_2 \cdot nH_2O$, которые местами образуют бесформенные скопления. В этой, существенно кварцевой матрице, проявляются редкие удлиненные кристаллы корунда,

Таблица 2. Составы растворов (мкг/г) после опытов, проведенных при 650°C, 7 кбар

Элемент	Номера опытов				
	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
	концентрация HCl, (моль/кгH ₂ O)				
	0.05	0.1	0.5	1	2
Si	139	446	191	218	413
Ti	<ПО*	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
Al	7.7	6.1	4.5	19.9	33.0
Fe	33.5	231	1628(0.16%)	6330(0.7%)	12390(1.74%)
Mn	2.06	9.8	46.2	156	269
Mg	79.6	160	424(0.04)	1159	3335(0.33%)
Ca	1315	1815	6095	15433	21540
Na	1507	1582	1428	3215	5626
K	320	983	817	1595	3762
Co	2.2	<ПО	0.54	2.5	7.4
Zn	6.1	8.3	13.4	53.6	70.6
Ba	6.7	10.0	11.8	23.0	60
Pb	<ПО	0.064	0.068	5.1	7.3

* Предел обнаружения.

аналогичные представленным на рис. 2в. Здесь же изредка встречаются нитевидные выделения рутила от <1 до 40 мкм, ильменит в высоко кислотных растворах распадается на оксиды Fe и рутил.

Таким образом, результаты опытов по взаимодействию как амфибола, так и амфиболита с растворами H₂O–HCl имеют много общего. В той и другой системе наблюдается вынос щелочей, железа и кальция с формированием как магнизиальных ортоамфиболов, кордиерита, так и алюмосиликатной матрицы. Вместе с тем, весьма существенным отличием является появление значимых количеств расплава Gl₂ в системе амфиболит H₂O–HCl. В системе амфибол H₂O–HCl наблюдаются только сферулы закалочного стекла Gl₁, расплав Gl₂ отсутствует.

Составы флюидной фазы в системе амфибол–флюид–H₂O–HCl при T = 650°C, P = 7 кбар

В табл. 2 приведены концентрации основных петрогенных и некоторых рудных элементов в растворах после экспериментов. Во всех опытах концентрации Si и Al в закалочных растворах низкие. Это связано с тем, что при концентрациях HCl ≤ 0.1 моль/кг амфибол растворяется слабо (опыты P-1–P-2 в табл. 1), при более высоких m_{HCl} Si и Al также не уходят в раствор, а формируют алюмосиликатную матрицу. Концентрации Na, Ca, Mg, Fe в растворах на несколько порядков вы-

ше, чем Si, Al, и возрастают с ростом кислотности растворов.

На рис. 4 видно, что концентрации Ca в слабо-кислых растворах HCl близки к данным (Luce, 1985) и не сильно отличаются от концентраций Ca в H₂O при близких параметрах по данным (Budakov, Shmulovich, 2000). С ростом m_{HCl} содержания Ca и Na в растворах будут определяться степень растворения амфибола. В случаях, когда амфибол растворяется полностью, весь Ca и Na из навески амфибола переходит в раствор, по-

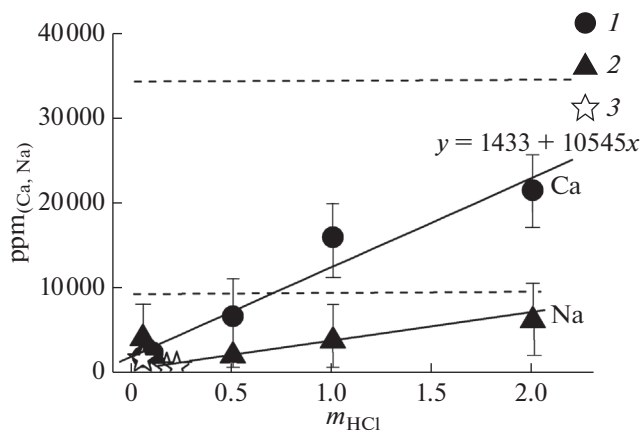


Рис. 4. Соотношение m_{HCl} – ppm(Ca, Na) в растворе: 1 – Ca, 2 – Na, 3 – данные (Luce, 1985); пунктирные линии – рассчитанные концентрации Ca и Na (см. в тексте).

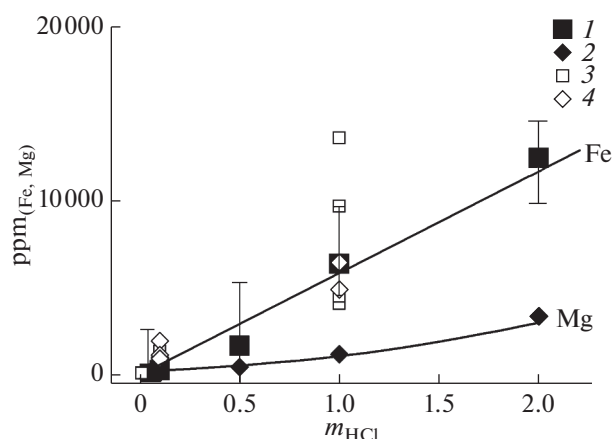


Рис. 5. Соотношение $m_{\text{HCl}} - \text{ppm}_{(\text{Fe, Mg})}$ в растворе: 1 — Fe, 2 — Mg; 3—4 — концентрации Fe и Mg соответственно по данным (Пуртов, Ятлук, 1982).

скольку в новообразованных фазах ни Ca, ни Na нет. Зная процентное содержание этих элементов в минерале, вес задаваемой навески и объем задаваемого раствора, можно определить теоретические максимальные концентрации Ca и Na в растворах, равновесных с твердыми фазами в опытах. Рассчитанные подобным образом концентрации Ca и Na показаны на рис. 2 пунктиром. Видно, что рассчитанные значения концентраций Ca и Na остаются выше, чем измеренные после опытов. Это связано с тем, что исходный амфибол растворяется не полностью и небольшие его количества сохраняются после опытов (табл. 1).

Концентрации Fe в растворах возрастают с ростом кислотности, увеличиваясь в несколько раз. Концентрации Mg остаются низкими даже в сильно кислых растворах (рис. 5), поскольку вынесенный из амфибола Mg переотлагается в хлорите.

Светлыми квадратами и ромбами на рис. 5 показаны значения концентраций Fe и Mg в растворах, равновесных с породами, представленными габбро и дунитами для 600°C , 1 кбар и $m_{\text{HCl}} = 1$ моль/кг по данным (Пуртов, Ятлук, 1982). Из рис. 5 видно, что значения концентраций Fe из наших опытов находятся в интервале концентраций Fe, равновесных с породами. Концентрации Mg в наших 1*m* растворах HCl ниже в 4–5.5 раз, чем в исследованиях (Пуртов, Ятлук, 1982). Подобная разница значений концентраций Mg в растворах объясняется различными методиками исследования. При постановке наших опытов, как указывалось выше, задавалось высокое соотношение флюид/навеска. При этом в области высоких значений m_{HCl} (1–2 *m*) проходило инконгруэнтное растворение амфибола и связывание выщелачиваемого растворами Mg в новообразованные минералы, такие как хлорит, ортоамфибол и кордиерит, характеризующиеся низкой железистостью. Соответственно

концентрации Mg в равновесных растворах были низки. По данным (Пуртов, Ятлук, 1982) соотношение флюид/навеска составляло (1.5–2.0)/1). В таких условиях авторами не отмечалось появления новообразованных минералов. Концентрации Mg в растворах были выше, чем в наших исследованиях.

В области разбавленных $m_{\text{HCl}} (\leq 0.01m)$ значения концентраций Mg в растворах по нашим данным и данным (Пуртов, Ятлук, 1982) совпадают в пределах погрешностей определения. Это объясняется низкой растворимостью амфибола в близонейтральных условиях, слабой степенью осаждения новообразованных Mg-содержащих фаз. В целом, слабый разброс значений концентраций Fe и Mg в растворах из наших экспериментов, проведенных при 7 кбар, и данных, приведенных в работе (Пуртов, Ятлук, 1982) при 1 кбар, свидетельствует о том, что давление в интервале 1–7 кбар слабо влияет на растворимость Fe–Mg алюмосиликатов, как и указывалось в исследованиях (Азимов, Бушмин, 2007).

Измерения концентраций элементов в растворах после опытов при 750°C не проводились, поскольку увеличение температуры на 100 градусов почти не влияет на растворимость амфибола (Азимов, Бушмин, 2007).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особенности систем амфибол–флюид и амфиболит–флюид

Стабильность амфибола зависит от состава минерала, T – P параметров, состава флюидной фазы, окислительно-восстановительной обстановки. По данным (Holloway, 1973; Allen, Boettcher, Marland, 1975; Allen, Boettcher, 1983; Jenkins, Clare, 1990 и др.) дегидратация амфибола и его частичное плавление начинаются при 900°C или более высокой температуре. В наших экспериментах, проведенных при $T = 650$ – 750°C , плавление амфибола не отмечено (рис. 1а). Поэтому, мелкие сферулы закалочного стекла $G1_1$, фиксируемые в опытах, представляют собой продукты закалки флюидной фазы (табл. 3). В таких случаях количество осажденного материала и, соответственно, размеры сфер определяются кислотностью растворов. Мелкие (<10 мкм) сферические формы $G1_1$ наблюдаются в опытах, проведенных при низких m_{HCl} , в то время, как крупные (≥ 10 мкм) — в опытах, проводимых с высокими m_{HCl} . Этот вывод подтверждают расчетные данные (Азимов, Бушмин, 2007). Согласно этим данным растворимость амфиболов практически не меняется в широком интервале температур (400–800°C) при давлениях 3–5 кбар, но на 2.5–3 порядка увеличивается с ростом кислотности растворов от нейтральных до сильно кислых (>1 моль/кг).

Таблица 3. Составы закалочных фаз

Компоненты	Амфиболит + H ₂ O + HCl													
	Амфибол + H ₂ O + HCl					Амфиболит + H ₂ O + HCl								
	P-1	Y-1	Y-2	Y-4	D-2	Y-5	W-3	W-3	W-2	W-2	W-12	W-12	W-4	W-4
	Gl ₁ *	Gl ₁	Gl ₁	Gl ₁	Gl ₂	Gl ₁	Gl ₁	Gl ₂	Gl ₁	Gl ₁	Gl ₁	Gl ₂	Gl ₁	Gl ₂
SiO ₂	85.81(0.9)	71.14(1.3)	73.29(2.1)	77.01(0.6)	63.72(1.4)	70.95(2.0)	75.33(3.1)	64.15(1.4)	79.76(2.9)	62.56(2.4)	85.61(1.1)	64.49(0.8)	85.33(3.2)	63.85(2.3)
TiO ₂	0.05(0.1)	0.23(0.1)	0.07(0.07)	0.18(0.04)	0.00	0.00	0.24(0.2)	0.32(0.3)	0.24(0.1)	0.32(0.2)	0.26(0.1)	0.30(0.1)	0.21(0.1)	0.33(0.1)
Al ₂ O ₃	3.60(1.5)	10.86(0.9)	10.37(1.4)	8.61(0.1)	15.85(0.7)	8.24(0.9)	10.12(0.5)	13.93(0.8)	5.83(1.3)	13.32(0.9)	3.87(0.8)	12.89(0.4)	3.84(1.8)	12.91(0.3)
FeO	0.62(0.3)	0.96(0.1)	0.75(0.2)	0.17(0.1)	1.43(0.4)	0.34(0.1)	0.42(0.2)	2.30(2.1)	0.66(0.2)	2.19(1.1)	0.57(0.2)	1.54(0.4)	0.33(0.1)	1.54(0.3)
MnO	0.02(0.0)	0.04(0.04)	0.12(0.1)	0.01(0.01)	0.11(0.11)	0.00	0.06(0.1)	0.13(0.1)	0.01(0.01)	0.05(0.1)	0.04(0.04)	0.07(0.1)	0.06(0.03)	0.06(0.1)
MgO	0.53(0.4)	1.02(0.5)	0.97(0.1)	1.08(0.1)	0.30(0.2)	0.98(0.2)	0.22(0.1)	0.85(0.8)	0.33(0.1)	1.31(0.9)	0.14(0.02)	0.82(0.3)	0.13(0.01)	0.88(0.2)
CaO	1.50(0.7)	3.59(0.2)	3.35(0.5)	1.21(0.1)	3.99(0.9)	2.44(0.2)	0.90(0.2)	2.58(1.3)	1.47(0.4)	4.06(0.3)	0.57(0.2)	3.75(0.2)	0.61(0.4)	3.62(0.3)
Na ₂ O	0.04(0.0)	0.10(0.1)	0.15(0.1)	0.13(0.1)	0.37(0.2)	0.16(0.1)	0.82(0.3)	1.66(0.3)	0.46(0.1)	0.53(0.1)	0.79(0.1)	0.78(0.1)	0.42(0.1)	0.57(0.2)
K ₂ O	0.17(0.0)	0.36(0.2)	0.27(0.1)	0.09(0.02)	0.31(0.2)	0.06(0.02)	2.17(0.1)	2.02(0.1)	0.57(0.1)	0.55(0.1)	0.65(0.1)	0.83(0.1)	0.60(0.1)	0.84(0.1)
Cl	0.01(0.01)	0.03(0.03)	0.08(0.08)	0.09(0.07)	0.00	0.10(0.1)	0.05(0.05)	0.00	0.09(0.1)	0.21(0.2)	0.05(0.05)	0.18(0.2)	0.06(0.02)	0.17(0.1)
Сумма	92.36	88.33	89.43	88.58	86.08	83.27	90.33	87.94	89.42	85.10	92.55	85.65	91.59	84.77
Пересчет на безводный остаток														
SiO ₂	92.92	80.54	81.96	86.94	74.02	85.20	83.39	72.95	89.20	73.51	92.50	75.29	93.17	75.32
TiO ₂	0.05	0.26	0.08	0.20	0.00	0.00	0.27	0.36	0.27	0.38	0.28	0.35	0.23	0.39
Al ₂ O ₃	3.90	12.29	11.60	9.72	18.41	9.90	11.20	15.84	6.52	15.65	4.18	15.05	4.19	15.23
FeO	0.67	1.09	0.84	0.19	1.66	0.41	0.46	2.62	0.74	2.57	0.62	1.80	0.36	1.82
MnO	0.02	0.05	0.13	0.01	0.13	0.00	0.07	0.15	0.01	0.06	0.04	0.08	0.07	0.07
MgO	0.57	1.15	1.08	1.22	0.35	1.18	0.24	0.97	0.37	1.54	0.15	0.96	0.14	1.04
CaO	1.62	4.06	3.75	1.37	4.64	2.93	1.00	2.93	1.64	4.77	0.62	4.38	0.67	4.27
Na ₂ O	0.04	0.11	0.17	0.15	0.43	0.19	0.91	1.89	0.51	0.62	0.85	0.91	0.46	0.67
K ₂ O	0.18	0.41	0.30	0.10	0.36	0.07	2.40	2.30	0.64	0.65	0.70	0.97	0.66	0.99
Cl	0.01	0.03	0.09	0.10	0.00	0.12	0.06	0.00	0.10	0.25	0.05	0.21	0.07	0.20
CIPW														
Qtz	87.15	67.1	69.49	81.10	58.18	75.55	66.21	43.38	79.32	53.09	83.11	54.30	86.23	55.79
Crn	0.69	4.28	4.18	6.92	8.88	4.19	5.30	4.91	2.00	5.26	0.91	4.55	1.51	5.30
Ort	1.06	2.42	1.77	0.59	2.13	0.41	14.18	13.59	3.78	3.84	4.14	5.73	3.84	5.85
Ab	0.34	0.93	1.44	1.18	3.64	1.61	7.70	15.99	4.4	5.33	7.19	7.70	3.89	5.67
An	8.04	20.19	18.6	6.75	23.03	14.54	4.96	14.54	8.14	23.71	3.08	21.78	3.32	21.23
H ₂ O	2.60	4.5	4.36	3.08	4.16	3.69	1.15	6.91	1.85	8.03	1.05	5.27	0.77	5.40
Ilm	0.09	0.49	0.15	0.38	0.00	0.00	0.51	0.68	0.51	0.72	0.53	0.66	0.44	0.74

Примечания. В скобках приведены средние отклонения содержания компонентов. *Gl₁, Gl₂ – соответственно закалочный флюид и расплав, образующийся при частичном плавлении амфиболита; ** – количество анализов.

В отличие от системы амфибол–H₂O–HCl, при взаимодействии амфиболита, состоящего из амфибола и плагиоклаза, с растворами H₂O–HCl наблюдается частичное инконгруэнтное плавление породы (рис. 3а–3б). Полученные результаты согласуются с данными (Poli, 1993; Жариков 1995), согласно которым в условиях избытка флюидной фазы плавление амфиболита отвечает параметрам водонасыщенного солидуса базальтовых систем: 650–700°C при $P = 5–7$ кбар. Образующийся при частичном плавлении амфиболита расплав Gl_2 может формироваться по краям минералов, по плоскостям спайности и трещинам, в виде включений. Кроме того, расплав Gl_2 может коагулироваться, образуя сферические формы из-за того, что две жидкости (расплав и флюид) не смачиваются (Newton, Manning, 2008). Также как и в системе амфибол–H₂O–HCl, взаимодействие амфиболита с аналогичными растворами приводит к частичному растворению породы и осаждению растворенных веществ из флюидной фазы при закалке с формированием закалочных стекол Gl_1 .

Визуально Gl_1 и сферические формы Gl_2 не различаются. Однако Gl_1 обычно отмечаются в виде очень мелких, не превышающих первые десятки мкм, сферул, в то время как размеры сферул Gl_2 могут превышать сотни мкм (рис. 3а).

Составы закалочных фаз Gl_1 и Gl_2 в системе амфиболит–H₂O–HCl

По данным (Shmulovich et al., 2001; Ходоревская, Аранович, 2016 и др.) вещество, осажденное из флюидной фазы Gl_1 , отличается от закаленного расплава Gl_2 более высокими содержаниями SiO₂ и K₂O и наиболее низкими – Al₂O₃, CaO и Na₂O. Поэтому определение химических составов сферических форм, наблюдаемых в опытах, является, пожалуй, единственным критерием разграничения закалочного флюида Gl_1 и закаленного расплава Gl_2 (табл. 3).

Как видно из данных табл. 3, составы Gl_1 и Gl_2 характеризуются отсутствием хлора, т.е. хлор практически не входит в закалочные фазы, остается во флюиде (Zhu and Sverjensky 1991; Чевычелов, 2013). Составы Gl_1 характеризуются большим содержанием SiO₂, чем составы Gl_2 . Содержание Al₂O₃, CaO, FeO, MgO, Na₂O, т.е. фактически всех петрогенных элементов в Gl_1 ниже, чем в Gl_2 .

Пересчет по методу CIPW показывает, что составы закалочного флюида (полюе кружки на рис. 6) характеризуются высоким содержанием Qtz и незначительной Ab (и Ort) составляющей. Соотношение Qtz/An в Gl_2 будет определяться в основном составом исходной породы, в то время как соотношение Ab/An определяется кислотностью флюида.

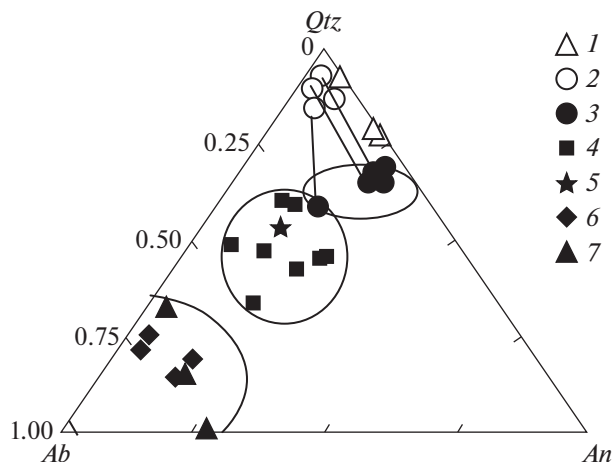


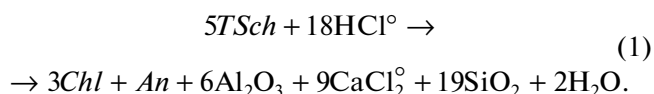
Рис. 6. Составы закалочных фаз в координатах Ab–Qtz–An. 1 – закалочный Gl_1 в системе Hbl–H₂O–HCl, 650–750°C; 2–3 – соответственно Gl_1 и Gl_2 , образующиеся при частичном плавлении амфиболита, 800°C; 4–5 – данные по составам расплавов Gl_2 , образующихся при частичном плавлении метабазитов в присутствии H₂O (Helz, 1976; Beard, Lofgren, 1991) (4) и H₂O–CO₂ флюида (Safonov et al., 2014) (5) при сходных параметрах; 6–7 – расплавы Gl_2 , образующиеся при взаимодействии метабазитов с растворами H₂O–NaCl (Ходоревская, Варламов, 2016) (6) и растворами H₂O–NaCl–CO₂ (Safonov et al., 2014) (7).

При низкой кислотности (опыт W-3, D-2) соотношение Qtz–Ab–An в Gl_2 (1 на рис. 6) попадает в поле составов расплавов, образующихся при частичном плавлении метабазитов в присутствии H₂O (Helz, 1976; Beard, Lofgren, 1991) и H₂O–CO₂ флюида (Safonov et al., 2014). С увеличением кислотности флюида составы расплавов смещаются к линии Qtz–An. В целом, как видно на рис. 6, по соотношению Qtz–Ab–An составы Gl_2 , полученные при высокой кислотности флюида отличаются от расплавов, полученных при частичном плавлении метабазитов в присутствии H₂O и H₂O–CO₂ флюида при сходных параметрах. Еще большие различия в составах расплавов наблюдаются при взаимодействии метабазитов с растворами H₂O–NaCl (Ходоревская, Варламов, 2016) и растворами H₂O–NaCl–CO₂ (Safonov et al., 2014). Поэтому можно утверждать, что составы парциальных расплавов, образующихся при плавлении метабазитов в присутствии сильно кислых растворов HCl, не являются характерными для природных магматических комплексов. В то же время флюидная фаза с высоким содержанием SiO₂ может вызывать образование кварцевых жил, иногда наблюдаемых в метабазитах (Frantz et al., 2001). Кроме того, различия в составах, наблюдаемых плагиогранитных образований, например, окварцованных мигматитов в метаамфиболитах, могут возникать при кристаллизации расплава и осаждении вещества из сосуществующего флюида при даль-

нейшем охлаждении, а не только разновозрастным частичным плавлением или плавлением ваггерирующих по составу пород.

Реакции в системе амфибол–флюид (H₂O–HCl)

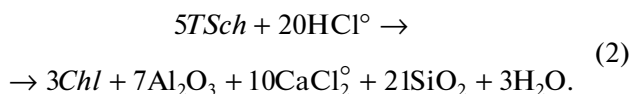
Результаты опытов показывают, что начальная стадия воздействия кислотных флюидов на амфиболы сопряжена с выносом в раствор Si, Al и в меньшей степени Ca, которые в основном переосаждаются при закалке в виде стекла *Gl₁*, частично остаются в растворе. Щелочи также выносятся из амфибола, однако не переосаждаются в новообразованных фазах, а наряду с Cl остаются в растворе. Новые фазы (*Chl*, *oAmph*, *Crd*) образуются за счет перераспределения Ca, Fe и Mg из амфибола, в раствор Mg и Fe выносятся слабо (табл. 2). Упрощенные реакции образования новых фаз могут быть представлены в следующем виде:



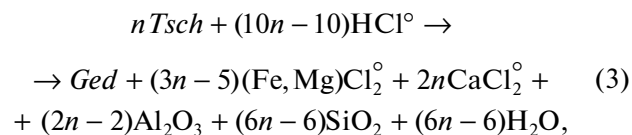
Приняты следующие составы минералов: *Tsch* – Ca₂Mg₃Al₄Si₆O₂₂(OH)₂; *Chl* – Mg₃Al[AlSi₃O₁₀](OH)₈; *Ged* – Mg₃Al₄Si₆O₂₂(OH)₂; *Crd* – Mg₂Al₄Si₅O₁₈.

В уравнениях (1)–(4) предполагалось, что основная часть частиц Ca и Mg, а также HCl существует в недиссоциированном виде CaCl₂^o, MgCl₂^o, HCl^o (Frantz, Popp, 1979, a, b).

С увеличением *f*_{HCl} анортит в продуктах опыта не отмечается, реакция записывается следующим образом:



При дальнейшем увеличении кислотности исходных растворов наряду с образованием хлорита происходит еще и образование ортоамфибола с выносом FeO, MgO. Упрощенная реакция может быть записана как

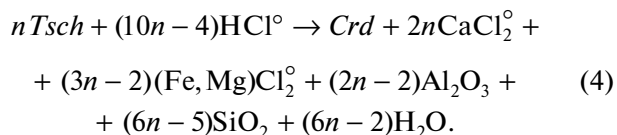


где *n* > 1.

(В случаях, если *n* ≤ 1, реакция представляемая, как *Tsch* + 2(Fe, Mg)Cl₂^o → *Ged* + 2CaCl₂^o не отражает взаимодействие *Tsch* с HCl).

Уравнения (1)–(3) характеризуют реакции, наблюдаемые в экспериментах при 650°C. С увеличением *T* до 750°C в результате взаимодействия

амфибола с растворами HCl ≥ 1 *m* в продуктах опытах появлялся еще и кордиерит, реакция образования которого может быть записана следующим образом:



По данным экспериментов (опыты P-1, P-2 в табл. 1, уравнение (1)) хлорит образуется в продуктах опытов, проведенных при низкой *X*_{HCl} в составе флюида. Появление этого минерала является практически обязательным при всех высокотемпературных метасоматических преобразованиях метабазитов. Перераспределение Mg из амфиболов в хлорит способствует накоплению в растворах Ca (уравнения (1)–(2)), при более высокой кислотности в растворы переходят Fe и Mg (уравнения (3)–(4)). Однако Mg во флюидную фазу выносятся в меньшей степени, чем Fe, в основном накапливается в новообразованных Mg-содержащих фазах, таких как хлорит, ортоамфиболы, кордиерит. Таким образом, флюиды с повышенной кислотностью характеризуются преобладающим содержанием Ca и Fe наряду с остальными петрогенными элементами. Флюиды подобного состава впоследствии могут участвовать в образовании метасоматитов. В породах основного состава метасоматиты обычно представлены меланократовыми жилами *Hbl*-, *Grt*–*Cpx*–*Opx*–*Hbl*-, *Hbl*–*Cpx*–*Pl*–*Bt*-, *Hbl*–*Grt*–*Pl*-, *Cpx*–*Grt*–*Pl*–*Mag*- состава, которые носят название базификаты (Судовиков, 1964; Беляев, Рудник, 1980 и др.) Минералы подобных пород отличаются повышенной железистостью и повышенным содержанием Ca (например, повышенное содержание гроссуляра в гранатах, образование цоизититов) по сравнению с вмещающими породами.

Таким образом, на основании проведенных экспериментов можно утверждать, что формирование базификатов может быть связано с воздействием подкисленного флюида на метаморфизованные породы основного состава, например, на амфиболиты.

Рассмотренные реакции 1–4 идут с поглощением большого количества HCl, а значит – к нейтрализации растворов. Падение кислотности растворов приводит к уменьшению растворимости минералов и, как следствие, уменьшению степени выноса компонентов из амфиболов/амфиболитов. Видимо поэтому масштабы проявления Fe–Ca–Mg метасоматоза в природных условиях, как правило, не имеют площадного распространения, а локализуются в относительно малых объемах.

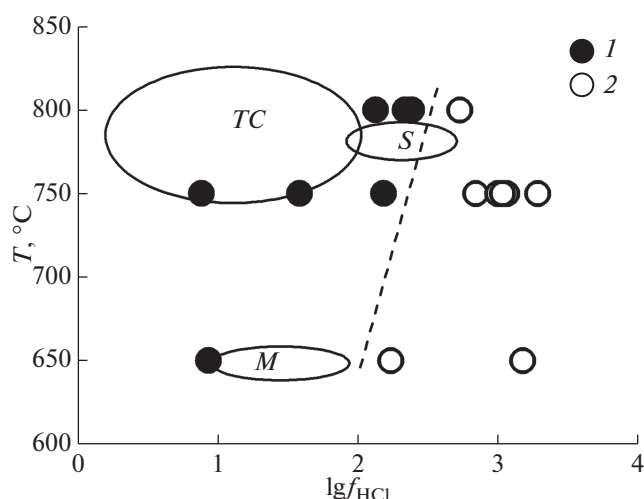


Рис. 7. Соотношение $\lg f_{\text{HCl}}$ – температура для различных природных комплексов. 1–2 – данные наших экспериментов: 1 – стабилиты Са-амфиболы; 2 – стабилиты $\text{Crn} + \text{Qtz} + (\text{Jd} - \text{Chl} - \text{Crd})$ ассоциации. По данным (Markl, Piazzolo, 1998) оконтурены и обозначены буквами поля составов флюидов, в ассоциациях с сиенитом (S), чарнокитом (TC), метапелитом (M).

Оценки f_{HCl} во флюиде

Летучесть HCl° связана с ее мольной долей в гидротермальном флюиде следующим уравнением:

$$f_{\text{HCl}} = X_{\text{HCl}} \gamma_{\text{HCl}}^* P_{\text{общ}} \quad (5)$$

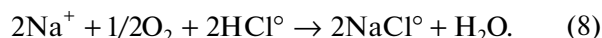
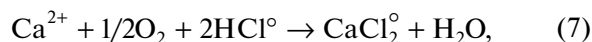
Подобное же выражение отражает связь между летучестью H_2O и ее мольной долей в смеси:

$$f_{\text{H}_2\text{O}} = X_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^* P_{\text{общ}} \quad (6)$$

где γ_{HCl}^* , $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^*$ – коэффициенты фугитивности чистых HCl и H_2O , $P_{\text{общ}}$ – общее давление. В расчетах γ_{HCl}^* принимались по данным (Мельник, 1978), $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^*$ – по данным (Kestin et al., 1984). X_{HCl} , $X_{\text{H}_2\text{O}}$ – мольные доли HCl , H_2O .

При расчетах f_{HCl} определенную трудность составляет оценка X_{HCl} во время опытов. Допущение, что значительный избыток раствора по сравнению с навеской амфибола/амфиболита практически не приводит к изменению задаваемой X_{HCl} , справедливо только для опытов, в которых исходная концентрация $\text{HCl} > 1m$. В таких опытах рН исходного раствора \approx рН закалочного раствора (табл. 1). Однако в опытах при $m_{\text{HCl}} \leq 1m$ рН закалочного раствора за время опытов изменялся от кислого до слабо кислого (табл. 1). Поэтому для таких опытов допущение равенства X_{HCl} до и после опытов при расчетах f_{HCl} (уравнения (5)–(6)) было бы не корректным. В таких случаях расчеты X_{HCl} проводились на основании уравнений баланса.

В чермаките, используемом в опытах, содержится 1.8 атома Са и 0.6 атомов Na + К (см. выше). Вынос Са и щелочей в раствор можно представить в упрощенном виде, как



Содержание Са, Na (мкг/г) в растворах после опытов было известно (табл. 2), поэтому несложно оценить X_{HCl} , участвующее в реакциях 7–8, следовательно, и f_{HCl} в опытах. При расчетах X_{HCl} допускалось, что объем раствора до и после опыта был одинаков; основная часть частиц Са и Na, а также HCl существует в недиссоциированном CaCl_2° , NaCl° , HCl° ; значения концентраций Са в растворе при расчетах принимались согласно корреляционной прямой $y = 1433 + 10545x$ (рис. 4).

На рис. 7 показано соотношение $\lg f_{\text{HCl}} - T$, задаваемое в наших экспериментах. Пунктирной линией отделены ассоциации с плагиоклазом ($\text{Hbl} + \text{Pl} + \text{Melt} + \text{ox.Fe}$) и без него ($\text{Crn} + \text{Qtz} \pm \text{oAmph} + \text{Chl} \pm \text{Crd}$). Оконтуренные поля представляют значения f_{HCl} во флюидах, отделяющихся на позднемагматической стадии кристаллизации сиенитов (S), чарнокитов (TC) интрузий и вмещающих метапелитов (M) по данным (Markl, Piazzolo, 1998). Как видно на рис. 7, значения f_{HCl} во флюидах природных объектов попадают, в основном, в поле устойчивости Са-плагиоклаза. Иными словами, при $T = 650 - 830^\circ\text{C}$ значения f_{HCl} во флюидах, вызывающих метасоматоз, скорее всего отвечают значениям $< 300 - 350$ бар, более высокие значения f_{HCl} , вероятно, реализуются в природных условиях в исключительных случаях или не реализуются вовсе.

Таким образом, оценки $f_{\text{HCl}} < 300 - 350$ бар, полученные в наших исследованиях, подтверждают предположение (Markl, Piazzolo, 1998) о том, что вариации фугитивности HCl как в типичных магматических, так и в высокоградных метаморфических флюидах не сильно отличаются и ограничиваются первыми сотнями бар.

СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ С ПРИРОДНЫМИ НАБЛЮДЕНИЯМИ

В исследованиях (Ходоревская, Варламов, 2018) было показано, что в СЗ части перидотит-габбро-анортозитового массива (о. Кий, Онежская губа, Белое море) проявлен обширный метасоматоз, выражающийся в чередовании мощных метасоматических меланократовых жил среди вмещающих амфиболитов. Жилы представлены чередующимися гранатитами и горнблендитами, единичными прослоями анортозитов (Ходоревская, Варламов, 2018, рис. 6а). Встречаются жилки по-

изититов, отмечены две небольшие линзы фиштакково-зеленого цвета амфибол-цоизитовых пород. Минералы меланократовых жил, такие как гранат и амфибол, отличаются повышенным содержанием Fe по сравнению с вмещающими породами. В амфибол-цоизитовых породах изредка отмечаются рубиноподобные корунды (вплоть до ювелирных разновидностей) размером $2 \times 2 \times 0.4$ см. Формирование метасоматитов на о-ве Кий происходило на пике свекофеннского метаморфизма и начале ретроградной стадии при $T \approx 700\text{--}630^\circ\text{C}$, $P \approx 10\text{--}8$ кбар. Флюид, вызвавший метасоматоз, характеризовался существенно водным, слегка подкисленным (за счет вероятного присутствия Cl и CO_2) составом при незначительном содержании солевой составляющей $(\text{Na}, \text{K})\text{Cl}$. Об этом свидетельствует отсутствие в породах кислого плагиоклаза и чермакитовый, а не паргаситовый состав амфибола.

Результаты экспериментов, представленные в настоящей работе, показали, что действительно взаимодействие амфибола/амфиболита с растворами HCl (концентрация $\text{HCl} = 0\text{--}2$ моль/кг H_2O) может приводить к образованию корунда. Однако для того, чтобы образовался корунд, требуется обогащение исходной навески Al_2O_3 . Это достигается путем значительного выноса элементов из амфибола/амфиболита в раствор ($\text{Ca} > 6000$ ppm, $\text{Fe} > 1600$, $\text{Mg} > 500$, $\text{Na} > 1500$ ppm). Подобный вынос элементов может реализоваться либо при высокой f_{HCl} ($>200\text{--}300$ бар при $650\text{--}750^\circ\text{C}$) в условиях закрытой системы, либо при относительно низкой f_{HCl} (реакция 1), но при условии длительной фильтрации флюида через породу (открытая система). В отличие от экспериментов, проводимых в условиях закрытой системы, расслоенный габбро-анортозитовый массив о-ва Кий, представляет собой открытую систему. Локальные линзы с корундом в амфиболитах острова свидетельствуют о том, что значительный вынос Ca , Mg , Fe обеспечивал создание высокоглиноземистой матрицы в локальных участках и формирование в них корунда. Результаты экспериментов показали, что индикатором варьирующей кислотности флюида являются такие минералы, как анортит (реакция 1), либо ортоамфибол, жедрит, кордиерит (реакция 2). На о-ве Кий жедрит и кордиерит не отмечались. Однако в метасоматических меланократовых жилах изредка наблюдались анортозиты в виде тонких (2–7 см) лейкократовых прослоев (Ходоревская, Варламов, 2018, рис. 6а). Происхождение подобных анортозитовых прослоев было не вполне понятно. Допускалось, что это сохранившиеся первично магматические лейкократовые прослои перидотит-габбро-анортозитового массива о-ва Кий (Терехов, 2003). Результаты экспериментов, в частности появление в продуктах опытов анортита, поз-

воляют считать, что вынос Ca из вмещающих метабазитов и его переотложение приводили к формированию анортозитовых прослоев в метасоматических меланократовых жилах. Справедливость этого утверждения доказывается пространственным положением данных прослоев именно среди метасоматических меланократовых жил. Можно полагать, что рассматриваемые метасоматические преобразования были вызваны инфильтрацией через метабазиты флюида с невысокой $f_{\text{HCl}} < 150\text{--}200$ бар.

С другой стороны, на о-ве Кий отмечаются выдержанные горизонты окварцованных мигматитов или кварцитов мощностью от первых см до первых м. Простираение пластов кварцитов соответствует общей СЗ ориентировке тектонических элементов в этом районе (Терехов, 2003). Автор указывает, что наблюдаются постепенные переходы от мигматитов, развитых в некоторых местах по амфиболитам, к кварцитам, что указывает на не осадочную природу кварцитов. Как показали наши эксперименты, обязательным следствием взаимодействия амфибола/амфиболита с растворами HCl является не только формирование корунда, но и переотложение SiO_2 (рис. 1б, 1в, 4в, 5в, уравнения 1–4). В природных условиях это, очевидно, проявляется в образовании существенно кремнистых пород в амфиболитах. Например, это могут быть кварцевые жилы, кварциты, окварцованные мигматиты.

Таким образом, представляемые экспериментальные данные дополнили полученные данные полевых исследований свекофеннского метасоматоза, проявленного на о-ве Кий. Установлено, что образование мощных меланократовых жил горнблендитов и гранатитов с тонкими анортозитовыми прослоями, а также цоизит-амфиболовых пород с корундом, кварцитом объясняется высокотемпературным метасоматозом вмещающих метабазитов о-ва Кий. Первичная магматическая расслоенность массива обеспечивала мощные метасоматические изменения. Состав флюида, вызвавшего подобный метасоматоз, характеризовался вариациями кислотности флюида и отсутствием в нем хлоридов щелочей.

ВЫВОДЫ

1. При взаимодействии амфибола/амфиболита с разбавленными растворами HCl при $650\text{--}800^\circ\text{C}$, 5–7 кбар образуется равновесная ассоциация $\text{Hbl} + \text{An} + \text{Chl} \pm \text{Qtz} \pm \text{Ap}$. Увеличение концентрации HCl (>0.3 м) приводит к растворению анортита и полному переходу Ca и щелочей в раствор; Fe и Mg перераспределяются между новообразованными хлоритом, кордиеритом, ортоамфиболом и раствором. Концентрации Fe в растворе выше, чем Mg , поэтому новообразованные тем-

ноцветные минералы отличаются низкой железистостью. Al и Si слабо выносятся во флюидную фазу, а формируют алюмосиликатную матрицу, в которой обособляются кристаллы корунда и кварца.

2. Стабильность *An-Hbl* ассоциаций в интервале $T = 650\text{--}800^\circ\text{C}$, ($P = 5\text{--}7$ кбар) ограничивается значениями $f_{\text{HCl}} < 400$ бар; при более высоких f_{HCl} *Hbl* замещается *Ged + Chl* или *Crd*. Таким образом, такие минералы, как ортоамфибол, жедрит, кордиерит в метасоматитах по метабазитам являются индикаторами высококислотных флюидов.

3. Составы закалочного флюида отличаются от составов расплавов, полученных при частичном плавлении метабазитов с варьирующей флюидной фазой (от $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ – до $\text{H}_2\text{O-HCl}$), более высоким содержанием SiO_2 .

4. Результаты экспериментов подтвердили, что на о-ве Кий (Белое море) взаимодействие метабазитов с подкисленными водными флюидами на пике свекофенского метасоматоза приводит к выносу Ca, Fe и в меньшей степени Mg и накоплению в локальных участках пород Al_2O_3 и SiO_2 . Это создает благоприятные предпосылки для формирования корунда с одной стороны и образование высококремнистых пород с другой. Максимальная f_{HCl} во флюидах, вызвавших метасоматоз, отвечала значениям $\approx 50\text{--}200$ бар при параметрах $T = 650\text{--}800^\circ\text{C}$, $P = 5\text{--}7$ кбар.

Автор глубоко признательна О.Г. Сафонову (ИЭМ РАН), Л.Я. Арановичу (ИГЕМ РАН) и анонимному рецензенту журнала "Геохимия" за конструктивные научные замечания и полезные советы. Большое спасибо В.К. Карандашеву (ИПТМ РАН) за четкую и качественную организацию проведения химических анализов растворов.

Исследование выполнено в рамках темы АААА-А18-118020590148-3 государственного задания ИЭМ РАН на 2019–2021 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Азимов П.Я., Бушмин С.А. (2007) Растворимость минералов метаморфических и метасоматических пород в гидротермальных растворах разной кислотности: термодинамическое моделирование при $400\text{--}800^\circ\text{C}$ и $1\text{--}5$ кбар. *Геохимия* (12), 1305–1330.
- Azimov P.Ya., Bushmin S.A. (2007) Solubility of minerals of metamorphic and metasomatic rocks in hydrothermal solutions of varying acidity: thermodynamic modeling at $400\text{--}800^\circ\text{C}$ and $1\text{--}5$ kbar, *Geochem. Int.* **45**(12), 1210–1234.
- Беляев Г.М., Рудник В.А. (1980) О типах железо-магнезиально-кальциевого метасоматоза в связи с гранитообразованием (на примере Алданского щита). *Железо-магнезиальный метасоматизм и рудообразование*. М.: Наука, 13–28.
- Вольф М.Б., Уайли П.Дж. (1993) Некоторые результаты экспериментального исследования дегидратационного плавления амфиболита при 10 кбар. *Геология и геофизика* **34**(12), 100–115.
- Жариков В.А. (1995) Реакции дегидратации и плавления при различном термодинамическом режиме воды. *Петрология* **3**(4), 340–348.
- Коржинский М.А. Апатитовый твердый раствор как индикатор летучести HCl и HF в гидротермальном флюиде (1981) *Геохимия* (5), 689–706.
- Кориковский С.П., Ходоревская Л.И. (2006) Гранитизация палеопротерозойских высокобарических метагаббро-норитов в беломорской серии Балтийского щита (район Кандалакшского залива, о. Горелый). *Петрология* **14**(5), 453–481.
- Кориковский С.П., Аранович Л.Я. (2010) Чарнокитизация и эндербитизация основных гранулитов Лапландского гранулитового пояса (южная часть Кольского полуострова, район Порьей губы): I. Петрология и термобарометрия. *Петрология* **18**(4), 340–368.
- Мельник Ю.П. (1978) Термодинамические свойства газов в условиях глубинного петрогенезиса. Киев: Наукова думка, 153 с.
- Пуртов В.К. (1998) Экспериментальное исследование процессов высокотемпературного метасоматоза пород базальтового состава и генерации кислых расплавов в лабораторных растворах. Автореф. дисс. докт. геол.-мин. наук. ИГиГ УО РАН. Екатеринбург, 40 стр.
- Пуртов В.К., Ятлук Г.М. (1982) *Экспериментальные исследования процессов мобилизации петрогенных компонентов в гидротермальных системах*. Препринт. УНЦ АН СССР, 61 с.
- Рябчиков И.Д. (1975) *Термодинамика флюидной фазы гранитоидных магм*. М.: Наука, 232 с.
- Сафонов О.Г. (1998) Роль щелочей в образовании коронарных структур в метамангеритах и метаанортозитах комплекса Адирондак (США). *Петрология*, **6**(6), 646–666.
- Сотников В.И., Берзина А.Н. (1993) *Режим хлора и фтора в медно-молибденовых рудно-магматических системах*. Новосибирск, 132 с.
- Судовиков Н.Г. *Региональный метаморфизм и некоторые проблемы петрологии* (1964) Л.: Изд-во ЛГУ, 550 с.
- Терехов Е.Н. (2003) Геологическое строение Лапландско-Беломорского комплекса и роль процессов растяжения в его эволюции. Дис. докт. геол.-мин. наук. Москва: ГИН РАН, 361 с.
- Хитаров Н.И., Рыженко Б.Н. (1963) К оценке рН гидротермальных растворов. *Геохимия* (12), 112–114.
- Ходоревская Л.И., Кориковский С.П. (2007) Метасоматические гранат-клинопироксен-ортопироксен-роговообманковые жилы в метаанортозитах Кольского массива, Кольский полуостров: минеральный состав и связь с сингранулитовой гранитизацией. *ДАН*, **415**(4), 539–543.
- Ходоревская Л.И. (2010) Минеральный состав и РТ условия образования Ca–Mg–Fe метасоматитов в основных гранулитах (Порья губа, Беломорье): доказательства сингенетичности процессов гранитизации и базификации. *ДАН* **432**(3), 392–395.
- Ходоревская Л.И., Аранович Л.Я. (2016) Экспериментальное исследование взаимодействия амфибола с флюидом $\text{H}_2\text{O-NaCl}$ при 900°C , 5 кбар: к процессам

- плавления и массопереноса в гранулитовой фации. *Петрология* 24(3), 235-254.
- Ходоревская Л.И., Варламов Д.А. (2018) Высокотемпературный метасоматоз в Кийостровском базит-ультрабазитовом расслоенном массиве Беломорского подвижного пояса. *Геохимия* (6), 541-558.
- Khodorevskaya L.I., Varlamov D.A. (2018) High-Temperature Metasomatism of the Layered Mafic-Ultramafic Massif in Kiy Island, Belomorian Mobile Belt. *Geochem. Int.* 56(6), 535-553.
- Ходоревская Л.И., Варламов Д.А. (2016) Флюиды NaCl-KCl в высокотемпературном метасоматозе основных пород (экспериментальные данные). *Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения – 2016)* Мат-лы минералогического семинара с международным участием (Сыктывкар, 17–20 мая 2016 г.) Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 205-206.
- Чевычелов В.Ю. (2013) Распределение летучих, породообразующих и рудных компонентов в магматических системах: экспериментальные исследования. Дис. докт. геол.-мин. наук. М.: МГУ, 62 с.
- Allen J.C., Boettcher A.L. (1983) The stability of amphibole in andesite and basalt at high pressures. *Am. Mineral.* 68(3-4), 307.
- Allen J.C., Boettcher A.L., Marland G. (1975) Amphiboles in andesite and basalts: I. Stability as a function of $P-T-f_{O_2}$. *Am. Mineral.* 60(11-12), 1069.
- Aranovich L.Y., Newton R.C., Manning C.E. (2013). Brine-assisted anatexis: experimental melting in the system haplogranite-H₂O-NaCl-KCl at deep-crustal conditions. *Earth Planet. Sci. Lett.* 374, 111-120.
- Aranovich L.Y., Safonov O.G. (2017) Halogens in High-Grade Metamorphism. Harlov D., Aranovich L.Y. (eds). *The role of halogens in terrestrial and extraterrestrial geochemical processes*. NY.: Springer. P. 713-757.
- Beard J.S., Lofgren G.E. (1991) Dehydration melting and water-saturated melting of basaltic and andesitic greenstones and amphibolites at 1, 3 and 6.9 kb *J. Petrol.* 32(2), 365-402.
- Budanov S.V., Shmulovich K.I. (2000) Experimental measurement of diopside solubility in H₂O-NaCl fluids at 650°C and pressures of 2–7.5 kbar. *Geochem. Int.* 30 (SUPPL 2), 237.
- Frank M.R., Candela P.A., Piccoli P.M. (2003) Alkali exchange equilibria between a silicate melt and coexisting magmatic volatile phase: An experimental study at 800°C and 100 MPa. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67(7), 1415-1427.
- Frantz J.D., Popp R.K. (1979a) Mineral-solution equilibria: (I) An experimental study of complexing and thermodynamic properties of aqueous MgCl₂, in the system MgO-SiO₂-H₂O-HCl. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43(8), 1223-1239.
- Frantz J.D., Popp R.K. (1979b) Mineral solution equilibria-II. An experimental study of mineral solubilities and the thermodynamic properties of aqueous CaCl₂ in the system H₂O-HCl *Geochim. Cosmochim. Acta* 43(11), 1777-1790.
- Franz L., Romer R.L., Klemd R., Schmid R. (2001) Eclogite-facies quartz veins within metabasites of the Dabie Shan (eastern China): pressure-temperature-time-deformation path, composition of the fluid phase and fluid flow during exhumation of high-pressure rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.* 141(3), 322-346.
- Hedenquist J.W., Lowenstern J.B., (1994). The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits. *Nature* 370, 519-526.
- Helz R.T. (1973) Phase relations of basalts in their melting ranges at $P = 5$ kb as a function of oxygen fugacity. Part I. Mafic phases. *J. Petrol.* 14(2), 249-302.
- Helz R.T. (1976) Phase relations of basalts in their melting ranges at $P = 5$ kb. Part II. Melt compositions. *J. Petrol.* 17(2), 139-193.
- Holland H.D. (1972) Granite, solutions, and base metal deposits. *Econ. Geol.* 67(3), 281-301.
- Holloway J.R. The System Pargasite-H₂O-CO₂: A model for melting of a hydrous mineral with a mixed-volatile fluid. I. Experimental results to 8 kbar (1973) *Geochim. Cosmochim. Acta* 37(3), 651-666.
- Holloway J.R., Ford C.E. Fluid-absent melting of the fluoro-hydroxy amphibole pargasite to 35 kilobars (1975) *Earth Planet. Sci. Lett.* 25(1), 44-48.
- Jenkins D.M., Clare A.K. Comparison of the high-temperature and high-pressure stability limits of synthetic and natural tremolite (1990) *Am. Mineral.* 75, 358-366.
- Kestin J., Sengers J.V., Kamgar-Parsi B., Levelt Sengers J.M.H. (1984) Thermophysical Properties of fluid H₂O. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 13(1), 175-183.
- Koritnig S. (1965) Geochemistry of phosphorus-I. The replacement of Si⁴⁺ by P⁵⁺ in rock-forming silicate minerals *Geochim. Cosmochim. Acta* 29(5), 361-371.
- Leake B.E., Woolley A.R., Birch W.D. et al. (1997) Nomenclature of amphiboles. Report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association Commission on New Minerals and Mineral Names. *Can. Miner.* 35(1), 219-246.
- Luce R.W., Cygan G.L., Hemley J.J., D'Angelo W.M. (1985) Some mineral stability relations in the system CaO-MgO-SiO₂-H₂O-HCl (1985) *Geochim. Cosmochim. Acta* 49(2), 525-538.
- Manning C.E., Aranovich L.Y. (2014). Brines at high pressure and temperature: thermodynamic, petrologic and geochemical effects. *Precambrian Res.* 253, 6-16.
- Markl G., Bucher K. Composition of fluids in the lower crust inferred from metamorphic salt in lower crustal rocks. *Nature* 391, 781-783.
- Markl G., Piazzolo S. (1998) Halogen-bearing minerals in syenites and high-grade marbles of Dronning Maud Land, Antarctica: monitors of fluid compositional changes during late-magmatic fluid-rock interaction processes. *Contrib. Mineral. Petrol.* 132(3), 246-268.
- Merrill R.B., Robertson J.K., Wyllie P.J. (1970) Melting reactions in the system NaAlSi₃O₈-KAlSi₃O₈-SiO₂-H₂O to 20 kilobars compared with results for other feldspar-quartz-H₂O and rock-H₂O systems, *J. Geology* 78(5), 558-569.
- Mora C.I., Valley J.W. (1989) Halogen-rich scapolite and biotite: implication for metamorphic fluid-rock interaction. *Am. Mineral.* 74(7-8), 721-737.
- Morrison J. (1991) Compositional constraints on the incorporation of Cl into amphiboles. *Am. Mineral.* 76(11-12), 1920-1930.
- Munoz J.L., Swenson A. (1981) Chloride-hydroxyl exchange in biotite and estimation of relative HCl/HF activities in hydrothermal fluids. *Econ. Geol.* 76(8), 2212-2221.

- Munoz J.L. (1984) F–OH and Cl–OH exchange in micas with applications to hydrothermal deposits. *Mineral. Soc. Amer. Rev. Mineral.* **13**, 460–544.
- Newton R.C., Manning C.E. (2008) Solubility of corundum in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--H}_2\text{O--NaCl}$ at 800°C and 10 kbar. *Chem. Geol.* **249**(3–4), 250–261.
- Nijland T.G., Jansen J.B., Maijer C. (1993) Halogen geochemistry of fluid during amphibolite–granulite metamorphism as indicated by apatite and hydrous silicates in basic rocks from the Bamble sector, South Norway. *Lithos.* **30**(2), 167–189.
- Poli S. (1993) The amphibolite–eclogite transformation: An experimental study on basalt. *Amer. J. Sci.* **293**(10), 1061–1107.
- Rapp R.P. (1995) Amphibole-out phase boundary in partially melted metabasalt, its control over liquid fraction and composition, and source permeability. *J. Geophys. Res.* B8 **100** (10), 15601–15610.
- Safonov O.G., Kosova S.A., Van Reenen D. D. (2014). Interaction of Biotite – Amphibole Gneiss with $\text{H}_2\text{O--CO}_2\text{--(K, Na)Cl}$ Fluids at 550 MPa and 750 and 800°C: Experimental Study and Applications to Dehydration and Partial Melting in the Middle Crust. *J. Petrol.* **55**(12), 2419–2456.
- Shmulovich K.I., Graham G., Yardley B.W.D. (2001) Quartz, albite and diopside solubilities in $\text{H}_2\text{O--NaCl}$ and $\text{H}_2\text{O--CO}_2$ fluids at 0.5–0.9 GPa. *Contrib. Mineral. Petrol.* **141**(1), 95–108.
- Simon A.C., Pettke T., Candela P.A., Piccoli P.M., Heinrich C.A. (2004) Magnetite solubility and iron transport in magmatic–hydrothermal environments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**(23), 4905–4914.
- Sisson V.B. (1987) Halogen chemistry as an indicator of metamorphic fluid interaction with the Ponder Pluton, Coast Plutonic Complex, British Columbia, Canada. *Contrib. Mineral. Petrol.* **95**(1), 123–131.
- Valley J.W., Essene E.J. (1980) Calc–silicate reactions in Adirondack marbles: The role of fluids and solid solutions. *Geol. Soc. Amer. Bul.* Part II. **91**, 720–815.
- Valley J.W., Bohlen S.R., Essene E.J., Lamb W. (1990) Metamorphism in the Adirondacks: II. The Role of Fluid. *J. Petrol.* **31**(3), Part 3, 555–596.
- Volfinger M., Robert J.L., Vielzeuf D., Neiva A.M.R. (1985) Structural control of the chlorine content of OH-bearing silicates (micas and amphiboles). *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**(1), 37–48.
- White A.F., Classen H.C. (1980) Kinetic model for the short-term dissolution of a rhyolite glass. *Chem. Geol.* **28**, 91–109.
- Williams T.J., Candela P.A., Piccoli P.M. (1995) The partitioning of copper between silicate melts and two-phase aqueous fluids: An experimental investigation at 1 kbar, 800°C and 0.5 kbar, 850°C. *Contrib. Mineral. Petrol.* **121**(4), 388–399.
- Zhu C., Sverjensky D.A. (1992) F–Cl–OH partitioning between biotite and apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**(9), 3435–3467.