

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АМФИБОЛА С ВЫСОКОСОЛЕННЫМ ФЛЮИДОМ $H_2O-NaCl-KCl$ ПРИ $750^\circ C$, 700 МПа: ПРИЛОЖЕНИЕ К ЩЕЛОЧНОМУ МЕТАСОМАТОЗУ АМФИБОЛОВЫХ ПОРОД¹

© 2023 г. Л. И. Ходоревская^a, *, Д. А. Варламов^a, О. Г. Сафонов^a

^a Институт экспериментальной минералогии РАН, Черногоровка, Московская обл., Россия

*e-mail: khodorevskaya@mail.ru

Поступила в редакцию 22.11.2021 г.

После доработки 07.09.2022 г.

Принята к публикации 04.10.2022 г.

Приведены экспериментальные данные взаимодействия амфибола с растворами $NaCl-H_2O$ и $(K, Na)Cl-H_2O$ при варьирующем содержании солей. При его взаимодействии с флюидом $H_2O-NaCl$ амфибол остается преобладающим минералом во всех опытах. Кроме него образуются Na -флогопит, плагиоклаз и нефелин/содалит. При $a_{H_2O} > 0.6$ наблюдается плавление амфибола. При взаимодействии амфибола с флюидом $H_2O-NaCl-KCl$ при $X_{H_2O} < 0.40$ и $X_{KCl}/(X_{KCl} + X_{NaCl})$ во флюиде, определяемом как $X_{NaCl} = 0.506 - 0.84X_{KCl}$, происходит замещение амфибола ассоциацией нефелина с кислым плагиоклазом, содалитом, биотитом. При значении $X_{KCl}/(X_{KCl} + X_{NaCl}) > 0.3$ нефелин, содалит и плагиоклаз становятся нестабильными, появляется калиевый полевой шпат, сохраняются биотит, клинопироксен и амфибол. При $X_{KCl}/(X_{KCl} + X_{NaCl}) > 0.5$ стабильна ассоциация $Cpx + Bt + Kfs + Grt$ (гроссуляр–андрадит). Таким образом, индикатором высокой активности калия во флюидах является гранат гроссуляр–андрадитового ряда, а высокой активности натрия – нефелин. В амфиболах и биотите наблюдается изоморфизм $Na \rightarrow K$, в клинопироксенах – изоморфизм $Ca \rightarrow Na$, но в целом эти минералы (в отличие от нефелина и граната) остаются стабильными в области широких вариаций K/Na во флюиде. Клинопироксен в опытах отвечает $Ca-Fe-Mg$ составам с варьирующим, иногда высоким содержанием Al_2O_3 , амфиболы относятся к паргасит-гастингситовому составу. При увеличении a_{H_2O} ($X_{H_2O} > 0.57$), т.е. уменьшении валовой солёности флюида, появляются расплавы, состав которых варьирует от трахитовых до фонолитовых. С ростом $X_{KCl}/(X_{KCl} + X_{NaCl})$ во флюидах снижается глинозёмистость расплавов. Увеличение общей солёности флюида приводит к увеличению содержания калия в расплаве и уменьшению содержания в нем хлора. Эксперименты продемонстрировали, что взаимодействие амфибола с флюидами, содержащими высокие концентрации $NaCl$ и KCl , ведет к образованию минеральных ассоциаций, характерных для щелочного метасоматоза амфиболовых пород и сопутствующему обогащению HCl флюидной фазы. Замена флюидов с высокой солевой составляющей на высококислотные приводит к выщелачиванию Ca , Mg , Fe из метаморфических пород, их переносу и переотложению. Таким образом, в ряде случаев значительный вынос FeO , MgO , CaO является следствием взаимодействия вмещающих пород с водно-солевыми растворами.

Ключевые слова: амфибол, $NaCl$, KCl , щелочной метасоматоз, флюид, клинопироксен, андрадит, нефелин

DOI: 10.31857/S0869590323040052, **EDN:** RBZDYL

ВВЕДЕНИЕ

Высокотемпературный метасоматоз и плавление пород в условиях верхов амфиболитовой и гранулитовой фаций в значительной степени определяются взаимодействием пород с флюидами (Newton et al., 1998; Type, 2009; Markl, Bucher, 1998; Harlov, Melzer, 2002; Safonov, Aranovich, 2014

и лит. обзор в статье; Бушмин и др., 2020). Присутствие водно-солевых флюидов способно объяснить некоторые текстурные особенности пород, высокую мобильность главных и малых элементов, низкую активность воды в этих породах, состав и количество сопутствующих расплавов. Например, при $(Na_2O + K_2O) < Al_2O_3$ (метаалюминиевый тип пород) вариации K/Na во флюиде определяют либо гранитизацию пород, либо их чарнокитизацию. В условиях $(Na_2O + K_2O) > Al_2O_3$ (пералюминиевый тип пород) изменение величины K/Na во флюиде

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна doi:10.31857/S0869590323040052 для авторизованных пользователей.

способствует формированию щелочных магматических пород от лейцитовых до нефелиновых флюидов. Л. Аранович с соавторами (Aranovich et al., 2013) показали, что K/Na во флюиде является важнейшим фактором, определяющим начало плавления. Взаимодействие флюидов, содержащих повышенные концентрации солей K и Na , с породами выражается во флюидно-минеральных реакциях с возникновением как новых K - и Na -содержащих минералов, так и с закономерным изменением составов первичных минералов. Вариации активности щелочей во флюидах определяют перенос и переотложение редких и РЗЭ элементов.

Впервые зависимость минеральных парагенезисов горных пород от химических потенциалов K и Na при постоянных P - T параметрах была предсказана Д.С. Коржинским (1946) и позднее неоднократно анализировалась в отношении гранитоидов и щелочных пород (Жариков, 1999; Левин, 1974; Aranovich, Safonov, 2018 и др.). Эксперименты по взаимодействию биотит-амфиболового гнейса (Safonov et al., 2014) и метапелита (Сафонов, Косова, 2017) с флюидами H_2O - CO_2 -(K, Na) Cl показали, что вариации KCl - $NaCl$ наряду с P - T условиями определяют как закономерные изменения минеральных ассоциаций, так и составов сосуществующих расплавов от гранитных до сиенитовых. Эти вариации осуществляются в пределах первых молярных процентов солевой составляющей, т.е. при концентрациях, вполне реальных для коровых флюидов. Однако, как показано в ряде работ (Mora, Valley, 1989; Newton, Manning, 2010; Aranovich et al., 2013 и др.), в метасоматических преобразованиях пород принимают участие и водные флюиды с высоким содержанием солей. Например, высококонцентрированные растворы и рассолы играют значимую роль в тыловых зонах инфильтрационных колонок гранитизации metabазитов (Кориковский, Ходоревская, 2006; Кориковский, Аранович, 2010 и др.). Их появление связано с образованием расплава, а также роговых обманок и биотита, связывающих воду из флюидной фазы. При этом во флюиде увеличиваются как a_{CO_2}/a_{H_2O} , a_{HCl}/a_{H_2O} , так и молярная доля хлоридов солей (Markl, Piazzolo, 1998; Nijland et al., 1993; Ходоревская, 2009 и др.). Согласно выводам в (Aranovich, Newton, 1998; Аранович, 2017), равновесие флогопита с энстатитом, санидином, кварцем может отражать высокое значение $X_{KCl}/(X_{KCl} + X_{NaCl}) = 0.37$ – 0.39 во флюиде.

Наряду с общим содержанием хлоридов щелочей во флюиде, вынос и переосаждение большинства элементов как из интрузива, так и из вмещающих пород будут контролироваться величиной K/Na во флюиде, что обеспечивает специфику метасоматитов на большинство рудных, редких и редкоземельных элементов. Однако, несмотря на большое количество работ, появившихся в послед-

нее время, их все же недостаточно для оценки влияния хлоридсодержащих флюидов на петрологические особенности метасоматитов, возникающих при участии высококонцентрированных (Na, K) Cl флюидов при варьировании активностей Na и K в них.

Амфибол – важнейший минерал пород среднего и основного состава в нижней и средней коре. Экспериментальное исследование взаимодействия амфибола с $NaCl$ -содержащими флюидами при 500 МПа и 900°C (Ходоревская, Аранович, 2016) показало, что в случае плавления амфибола состав расплава может меняться от кварц-к нефелин-нормативному в зависимости от X_{NaCl} во флюиде. Важной особенностью плавления амфибола в присутствии флюида H_2O - $NaCl$ является существенный вынос во флюид алюмосиликатной составляющей, богатой “гранитными” компонентами.

Целью настоящей работы являлось определение и изучение составов фаз, образующихся в системах амфибол– $NaCl$ – H_2O и амфибол– $NaCl$ – KCl – H_2O . Полученные данные позволят расширить информацию об особенностях метасоматоза, вызываемого флюидами с высокими активностями щелочей.

ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В вертикально расположенную ампулу (диаметром 5 мм и высотой 50 мм) помещалась навеска (25–40 мг) амфибола из горнблендитовой жилы о-ва Кий (Ходоревская, Варламов, 2018, обр. 135). По составу амфибол соответствует чермакиту (Leake et al., 1997). Свободный объем ампулы заполнялся $NaCl$ или смесью ($NaCl + KCl$) (х.ч.) и водой. Соотношение $H_2O, NaCl, KCl$ приведено в табл. 1. После заполнения ампула заваривалась, взвешивалась, переворачивалась и хорошо встряхивалась для более равномерного распределения соль–вода–порода. Все эксперименты проводились в золотых ампулах во избежание потерь железа. Летучесть кислорода не контролировалась. Отсутствии необходимости контроля фугитивности кислорода в опытах связано с тем, что амфибол остается после опытов, буферизуя величину Fe^{3+}/Fe^{2+} . По данным (Helz, 1973; Beard, Lofgren, 1991), f_{O_2} при параметрах экспериментов близка к буферу Ni - NiO . Исследования более тысячи экспериментальных и природных кристаллов амфиболов (Ridolfi, Renzulli, 2012) также показывают, что значение Fe^{3+}/Fe^{2+} в этом минерале отвечает буферу Ni - NiO (± 0.37 лог. ед.) в широком диапазоне P - T условий.

Опыты проводились при $T = 750^\circ C$, $P = 700$ МПа в установках высокого газового давления с внутренним нагревом в Институте экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского РАН (ИЭМ РАН, Черноголовка). Погрешность регулировки и измерения температуры оценивалась в

Таблица 1. Исходные и конечные продукты опытов

Номер опыта	Заполнение ампул, г				$X_{\text{соли}}$	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	X_{KCl}	Минеральные ассоциации после опытов
	m_{Hbl}	m_{NaCl}	m_{KCl}	$m_{\text{H}_2\text{O}}$				
U-6	0.050	0	0	0	0	0	0	<i>Hbl</i>
U-8	0.053	0.026	0	0.056	0.10	0.8	0	<i>Hbl</i> ₁ + <i>Gl</i> + <i>Ap</i> + <i>Hbl</i> ₂
U-9	0.041	0.055	0	0.065	0.20	0.64	0	<i>Hbl</i> ₁ + <i>Gl</i> + <i>Na-Phl</i> + <i>Hbl</i> ₂ + <i>Ap</i>
U-3	0.053	0.128	0	0.058	0.40	0.36	0	<i>Hbl</i> ₁ + <i>Ab(Pl)</i> * + <i>Na-Phl</i> + <i>Hbl</i> ₂ + <i>Ap</i>
U-2	0.057	0.200	0	0.041	0.61	$X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.39$	0	<i>Hbl</i> ₁ + <i>Sdl</i> + <i>Ab(Pl)</i> + <i>Na-Phl</i> + <i>Hbl</i> ₂ <i>Bt</i> + <i>Hbl</i> ₁ + <i>Ab(Pl)</i> + <i>Cpx</i> + <i>Ne</i> + <i>Sdl</i>
S-3	0.063	0.222	0.053	0.039	0.68	$X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.32$	0.16	<i>Sdl</i> + <i>Ne</i> + <i>Hbl</i> ₂ ± <i>Ann</i>
S-2	0.053	0.199	0.104	0.094	0.48	0.27	0.29	<i>Kfs(Pl)</i> ** + <i>Ann</i> + <i>Bt</i> + <i>Hbl</i> ₁ + <i>Cpx</i> + <i>Hbl</i> ₂
S-4	0.033	0.200	0.122	0.056	0.62	$X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.38$	0.32	<i>Kfs(Pl, Hbl)</i> + <i>Cpx</i> + <i>Bt</i> + <i>Ne</i> + <i>Ann</i>
S-8	0.060	0.104	0.088	0.069	0.43	0.33	0.40	<i>Cpx</i> + <i>Bt</i> + <i>Ann</i> + <i>Hbl</i> ₁ + <i>Kfs</i> + <i>Gl</i> + <i>Ap</i>
S-7	0.049	0.153	0.135	0.080	0.50	0.25	0.41	<i>Kfs</i> + <i>Hbl</i> ₁ + <i>Cpx</i> + <i>Bt</i> + <i>Ann</i> + <i>Ap</i>
S-1	0.027	0.101	0.102	0.106	0.34	0.44	0.44	<i>Cpx</i> + <i>Bt</i> + <i>Ann</i> + <i>Kfs</i> + <i>Cpx</i> + <i>Gl</i>
S-6	0.059	0.093	0.153	0.064	0.50	0.25	0.56	<i>Bt</i> + <i>Kfs(Pl, Hbl)</i> + <i>Cpx</i> + <i>Grt</i> + <i>Ap</i>
S-9	0.052	0.104	0.173	0.103	0.42	0.34	0.57	<i>Cpx</i> + <i>Bt</i> + <i>Hbl</i> ₁ + <i>Ann</i> + <i>Kf</i> + <i>Ap</i>
S-10	0.055	0.101	0.181	0.230	0.25	0.56	0.60	<i>Cpx</i> + <i>Bt</i> + <i>Kfs</i> + <i>Gl</i> + <i>Ann</i> + <i>Ap</i>
S-5	0.042	0.099	0.197	0.040	0.67	$X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.33$	0.60	<i>Kfs(Pl, Hbl)</i> + <i>Grt</i> + <i>Cpx</i> + <i>Bt</i>

Примечание. m_{Hbl} , m_{NaCl} , m_{KCl} , $m_{\text{H}_2\text{O}}$ – соответственно навески амфибола, солей NaCl, KCl и H₂O в граммах; $X_{\text{соли}}$ – мольная доля соли, $(X_{\text{NaCl}} + X_{\text{KCl}})/(X_{\text{NaCl}} + X_{\text{KCl}} + X_{\text{H}_2\text{O}})$ в исходной навеске; a – активность воды, рассчитанная для мольной доли H₂O ≥ 0.5 (Aranovich, Newton, 1997); $X_{\text{KCl}} = X_{\text{KCl}}/(X_{\text{KCl}} + X_{\text{NaCl}})$, мольные отношения; *Ab(Pl)**, *Kfs(Pl)*** – неполное замещение плагиоклаза и/или амфибола альбитом, либо калиевым полевым шпатом.

±7°, давления – ±300 бар Продолжительность опытов составляла 7 сут, после чего проводилась закалка со скоростью 100°/мин. По окончании опытов сохранение ампул контролировалась повторным взвешиванием. Ампулу вскрывали, извлеченную твердую навеску помещали в контейнер, заливали эпоксидным клеем, полировали и анализировали. Вследствие высоких содержаний солей растворы после опыта в ампуле практически отсутствовали, но влажная поверхность твердой навески показывала pH ≈ 4–5.

Составы минеральных фаз изучались методом локального рентгеноспектрального микроанализа с применением сканирующих электронных микроскопов “CamScan MV2300” (VEGA TS 5130MM) и Tescan VEGA-II XMU, оснащенных энерго-дисперсионными спектрометрами INCA Energy 450 (Научное подразделение физических методов исследования вещества ИЭМ РАН). Ускоряющее напряжение 20 кВ, ток пучка 150–400 пА, время набора спектра 70–100 с для разных фаз. Размер электронного зонда на поверхности образца составлял 157–180 нм (Tescan) и 115–160 нм (Camscan) при сканировании до 60 нм. Область возбуждения в зависимости от состава образца и геометрии фаз могла достигать 5 мкм в диаметре. Съемка микрофотографий осуществлялась, главным образом, в режиме обратнорассеянных электронов с веществом контрастом, а также с применением детектора вторичных электронов.

При микронзондовом анализе закаленных расплавов использовались следующие основные стандартные образцы сравнения (эталон): SiO₂ (Si), альбит (Na), Al₂O₃ (Al), ортоклаз (K), NaCl синт. (Cl), MgO синт. (Mg), Fe мет. (Fe), кислород рассчитывался по стехиометрии. Для оценки корректности сумм анализов постоянно проводились сравнительные анализы безводных природных кварца и альбита. Сумма петрогенных оксидов в закаленных расплавах, образующихся в некоторых опытах, не достигала 100 мас. %, а составляла 89–91 мас. %. Занижение суммы оксидов, в первую очередь, связано с тем, что в состав расплавов входит вода. Поскольку все эксперименты проводились при избытке флюидной фазы, образовавшийся расплав был водонасыщенным. При заданных параметрах экспериментов содержание воды в расплавах кислото-среднего состава составляло около 10 мас. % (McMillan, 1994), что и вносит основной вклад в заниженную сумму оксидов при анализе. Кроме того, занижение суммы оксидов может быть связано с миграцией Na и в меньшей степени K под воздействием электронного пучка в неструктурированных матрицах (стеклах). Обычно исследование подобных закаленных расплавов проводится при расфокусировке электронного пучка (сканирование по площади исследуемой фазы), либо при уменьшении времени набора спектра, однако в последнем случае возрастает погрешность определения всех элементов. Нами использовалась методика снижения тока поглощенных электро-

нов до 100–180 пА (что соответствует токам пучка 0.5–1 нА) и расфокусировка пучка в режиме сканирования на площадках от 10×10 до 50×50 мкм. Это позволяет практически нейтрализовать расщепление Na при анализе. При этих условиях эффект миграции щелочных элементов практически отражен в погрешностях измерений, составляющих по $\text{Na}_2\text{O} \approx 0.5\text{--}0.6$ мас. % с вероятностью 95.45%.

Особенности анализа системы амфибол–флюид H_2O –(Na, K)Cl

Состояние полного химического равновесия между фазами в продуктах опытов достигалось не всегда. На это указывает зональность в зернах амфибола и биотита. В краях зерен амфибола за время опытов устанавливалось более близкое к равновесному распределение Fe и Mg между минералом и флюидом, и эта новообразованная внешняя кайма экранировала центральную часть амфибола от взаимодействия с флюидом. Поэтому в центрах зерен амфибола распределение Fe и Mg оставалось близким к исходному. Увеличение продолжительности экспериментов от 7 до 14 дней не способствовало образованию незональных минералов. Однако мелкие, менее 50 мкм, зерна амфиболов обычно незональны и по составу соответствуют краевым зонам крупных зерен. В исследованиях (Helz, 1973; Beard, Lofgren, 1991) также было установлено, что при 700–900°C и 3–7 кбар в системе метабазит– H_2O при продолжительности экспериментов до 7 суток не достигалось полностью равновесное состояние системы. Аналогичным образом наблюдалось неполное замещение плагиоклаза An_{75-77} более кислым плагиоклазом и калиевым полевым шпатом.

В опытах U-8, U-9, S-8, S-1, S-10 отмечены единичные алюмосиликатные глобулы стекла (табл. 1). Подобные глобулы могут представлять собой либо закалочное осаждение вещества из флюида, либо первые порции расплава (G^L), образующегося при частичном плавлении амфибола в водонасыщенных условиях. Поскольку гло-

булы присутствовали лишь в опытах при $X_{\text{H}_2\text{O}} > 0.56$, можно предполагать, что это не продукты осаждения из флюида, а закаленные расплавы, образующиеся при частичном плавлении амфибола. Это согласуется с данными (Agranovich, Newton, 1996), согласно которым появление расплава при P - T параметрах экспериментов возможно лишь при $X_{\text{H}_2\text{O}} > 0.6$. Сферические формы проявления расплавов обусловлены коагуляцией расплавов в водно-солевых растворах вследствие того, что расплав и флюид не смачиваются (Newton, Manning, 2008 и др.). К сожалению, малые размеры немногочисленных глобул в опытах позволили получить лишь единичные анализы составов, и статистический анализ составов был невозможен.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исходные вещества и фазовый состав продуктов опытов для системы амфибол– NaCl – H_2O (серия оп. U) и системы амфибол– NaCl – KCl – H_2O (серия оп. S) представлены в табл. 1, где номера опытов расположены по нарастанию величины $X_{\text{KCl}}/(X_{\text{NaCl}} + X_{\text{KCl}})$ во флюиде. Величина $a_{\text{H}_2\text{O}}$ во флюиде после опытов рассчитывалась по $a_{\text{H}_2\text{O}} = X_{\text{H}_2\text{O}}^2$, согласно (Agranovich, Newton, 1997), в тех случаях, когда в исходных растворах $X_{\text{H}_2\text{O}} \geq 0.5$. Для опытов с исходным содержанием $X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.5$ $a_{\text{H}_2\text{O}}$ не рассчитывалась, поскольку для таких флюидов отсутствуют экспериментальные данные, определяющие $X_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_2\text{O}}$. Именно поэтому для опытов U-2, S-3, S-4, S-5 в табл. 1 указывается не $a_{\text{H}_2\text{O}}$, а мольная доля H_2O ($X_{\text{H}_2\text{O}}$). Аналогичным образом a_{NaCl} , a_{KCl} во флюиде не могла быть рассчитана из-за отсутствия соответствующих коэффициентов активности. Поэтому в работе указывается соответственно X_{NaCl} , X_{KCl} .

В опыте U-6, проведенном в отсутствие флюидной фазы, амфибол остается практически единственным минералом (табл. 1). В остальных опытах частичное или полное разложение амфибола приводит к образованию как Ca-Mg-Fe содержащих минералов, таких как *Cpx*, *Bt*, *Grt*, так и лейкократовых минералов, таких как K-Na полевой шпат, нефелин с варьирующим содержанием кальсилитового минала, содалит.

На рис. 1 показаны главные минеральные ассоциации в продуктах опытов. Появление тех или иных фаз зависит как от величины KCl/NaCl во флюиде, так и от общей солености флюида или $a_{\text{H}_2\text{O}}$. Такие минералы, как роговая обманка, клинопироксен, биотит, калиевый полевой шпат характерны для большинства опытов, в то время как нефелин/содалит, альбит/калиевый полевой шпат, гранат стабильны лишь при определенных

² *Gl* – закаленный расплав, *Hbl* – амфибол, *Hbl1* – амфибол паргасит–гастингситового ряда после опытов, *Hbl2* – кайма железистого амфибола после опытов, *Act* – актинолит, *Andr* – андрадит, *Ann* – аннит, *Ap* – апатит, *Arf* – арфведсонит, *Bt* – биотит, *Cpx* – клинопироксен, *Crn* – корунд, *Di* – диопсид, *Eck* – экерманит, *Ed* – эденит, *Ep* – эпидот, *Fsp* – K-Na полевой шпат, *Gln* – глаукофан, *Grs* – гроссуляр, *Grt* – гранат, *Hyp* – гиперстен, *Kfs* – калиевый полевой шпат, *Ksp* – катофорит, *Le* – лейцит, *Na-Phl* – Na-флогопит, *Ne* – нефелин, *Ol* – оливин, *Or* – ортоклаз, *Pl* – плагиоклаз, *Prg* – паргасит, *Rbk* – рибекит, *Rct* – рихтерит, *Sdl* – содалит, *Tch* – чермакит, *Tr* – тремолит, *Wo* – волластонит. Железистость – $X_{\text{Fe}} = \text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$, X_{KCl} , X_{NaCl} , $X_{\text{H}_2\text{O}}$ – мольная доля KCl, NaCl, H_2O во флюиде, f_{O_2} – fugitivity кислорода, $\text{ASI} = \text{Al}_2\text{O}_3/(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO})$, $\text{ANK} = \text{Al}_2\text{O}_3/(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$, мольные отн., $\text{MALI} = (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) - \text{CaO}$, массовые кол-ва, форм. ед. – формулярная единица.

соотношениях солевых компонентов (рис. 1). Горизонтальная пунктирная линия на рис. 1 ограничивает поля стабильности *Pl–Kfs* (Aranovich et al., 2013) при значении $X_{KCl}/(X_{KCl} + X_{NaCl}) \leq 0.2$ во флюидной фазе. При более высоких значениях данного отношения плагиоклаз сохраняется только в виде включений в *Kfs*. Высокая a_{H_2O} во флюиде ($X_{H_2O} \geq 0.57$) способствует частичному плавлению амфибола, что показано вертикальной линией и залитыми значками на рис. 1.

Система H_2O – $NaCl$ –амфибол

При $X_{NaCl} \leq 0.2$ (оп. U-8) амфибол (*Hbl*₁) резко преобладает, а при $X_{NaCl} > 0.2$ наряду с амфиболом появляются *Na*-флогопит, плагиоклаз. В опыте U-2 отмечаются отдельные кристаллы содалита размером ≈ 50 мкм. В крупных кристаллах амфибола иногда проявлена зональность, тогда как в мелких зернах зональность визуально не наблюдается. Зональность минерала объясняется диффузией Fe относительно Mg от центра (1) к краям амфибола (2) (рис. 2а). Подобное распределение Fe и Mg часто наблюдается в экспериментах при высоких (750–900°C) температурах и избытке флюидной фазы. Увеличение содержания соли в исходных растворах приводит к более значительному выносу Fe относительно Mg из амфибола вплоть до формирования индивидуальных железистых фаз (Ходоревская, Аранович, 2016). Железистые амфиболы в опытах не отмечены, но по краям некоторых кристаллов амфибола формируется железистая кайма *Hbl*₂. В опыте U-8 подобная кайма толщиной ≈ 1 мкм отмечается крайне редко, в остальных опытах хорошо заметна (3 на рис. 2а).

В опытах U-3, U-2 отмечен кислый плагиоклаз. Как правило, это редкие одиночные кристаллы, достигающие 150 мкм. Изредка отмечается зональный плагиоклаз с основным составом *An*_{75–77}, в центре вплоть до *Ab* по краям, что хорошо идентифицируется по более темному цвету кислого и более светлого – основного плагиоклаза на фотографиях. При $X_{H_2O} = 0.8–0.9$ отмечается слабое плавление амфибола. Это выражается в появлении единичных глобул закаленного расплава размером менее 3 мкм (оп. U-8). В опыте U-9 глобулы отсутствуют, но вокруг амфибола появляется кайма расплава толщиной 1–3 мкм (рис. 2б).

В продуктах опытов иногда отмечаются единичные мелкие (<10 мкм) зерна апатита, содержащие 0.16–1.72 мас. % Cl. Образование апатита обусловлено примесью фосфора в исходном амфиболе, которое может колебаться в интервале 0–180 ppm (Koritnig, 1965). Таким образом, амфибол остается преобладающим минералом при взаимодействии с флюидом H_2O – $NaCl$ во всех опытах при заданных параметрах. Кроме амфибола при-

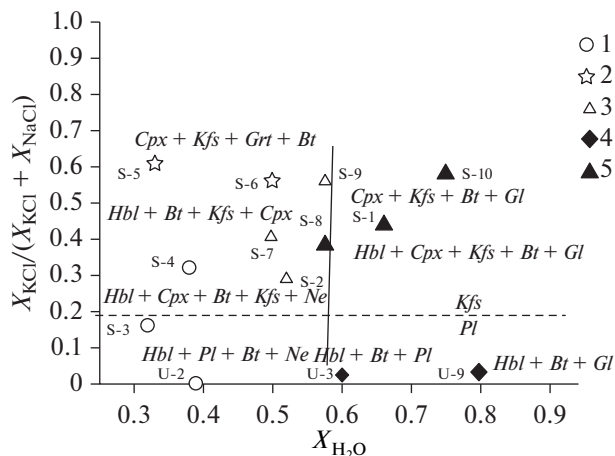


Рис. 1. Минеральные ассоциации по окончании опытов при соотношениях $X_{H_2O} - X_{KCl}/(X_{KCl} + X_{NaCl})$, задаваемых в опытах.

1 – *Ne ± Sdl + Hbl + Bt + Pl ± Kfs ± Cpx*; 2 – *Grt ± Hbl + Bt + Kfs + Cpx*; 3 – *Hbl + Bt + Cpx + Kfs*; 4 – *Hbl + Bt + Pl + Gl*; 5 – *Gl + Cpx + Bt + Kfs ± Hbl*. Остальные обозначения см. в тексте.

сутствуют *Na*-флогопит, плагиоклаз и содалит, может отмечаться расплав. В целом результаты опытов, полученные при взаимодействии амфибола с флюидом H_2O – $NaCl$ близки к результатам, представленным в (Ходоревская, Аранович, 2016) для аналогичных опытов, проведенных при 900°C, 500 МПа за исключением *Ne–Sdl*, которые не отмечались при 900°C.

Система H_2O – $NaCl$ – KCl –амфибол

В опыте S-3 амфибол является резко преобладающей фазой. Это крупные удлиненные кристаллы с ровными четкими краями. Помимо амфибола отмечаются содалит, единичные зерна пироксена. Содалит и нефелин образуют в основном одиночные квадраты и шестиугольники, неравномерно распределенные среди амфибола. Клинопироксен представлен лишь двумя-тремя зернами ≈ 50 мкм на исходную навеску амфибола. Отмечен биотит и редкий плагиоклаз (до 20–30 мкм) (рис. 2в).

В опытах S-4, S-2 при более высоких X_{KCl} и X_{NaCl} преобразования амфибола более заметны (рис. 2г). В центральных частях крупных кристаллов амфибола образуются пустоты растворения, а мелкие кристаллы, как правило, растворяются полностью. Появляются призматические кристаллы клинопироксена, размеры которых местами превышают 80 мкм. Включения амфибола в клинопироксене отсутствуют. Много кристаллов тонкопризматического или игольчатого биотита, по краям которого изредка формируются каймы почти чистого аннита. В опыте S-2 местами еще сохраняются образования *Hbl*₂ по краям амфиболов,

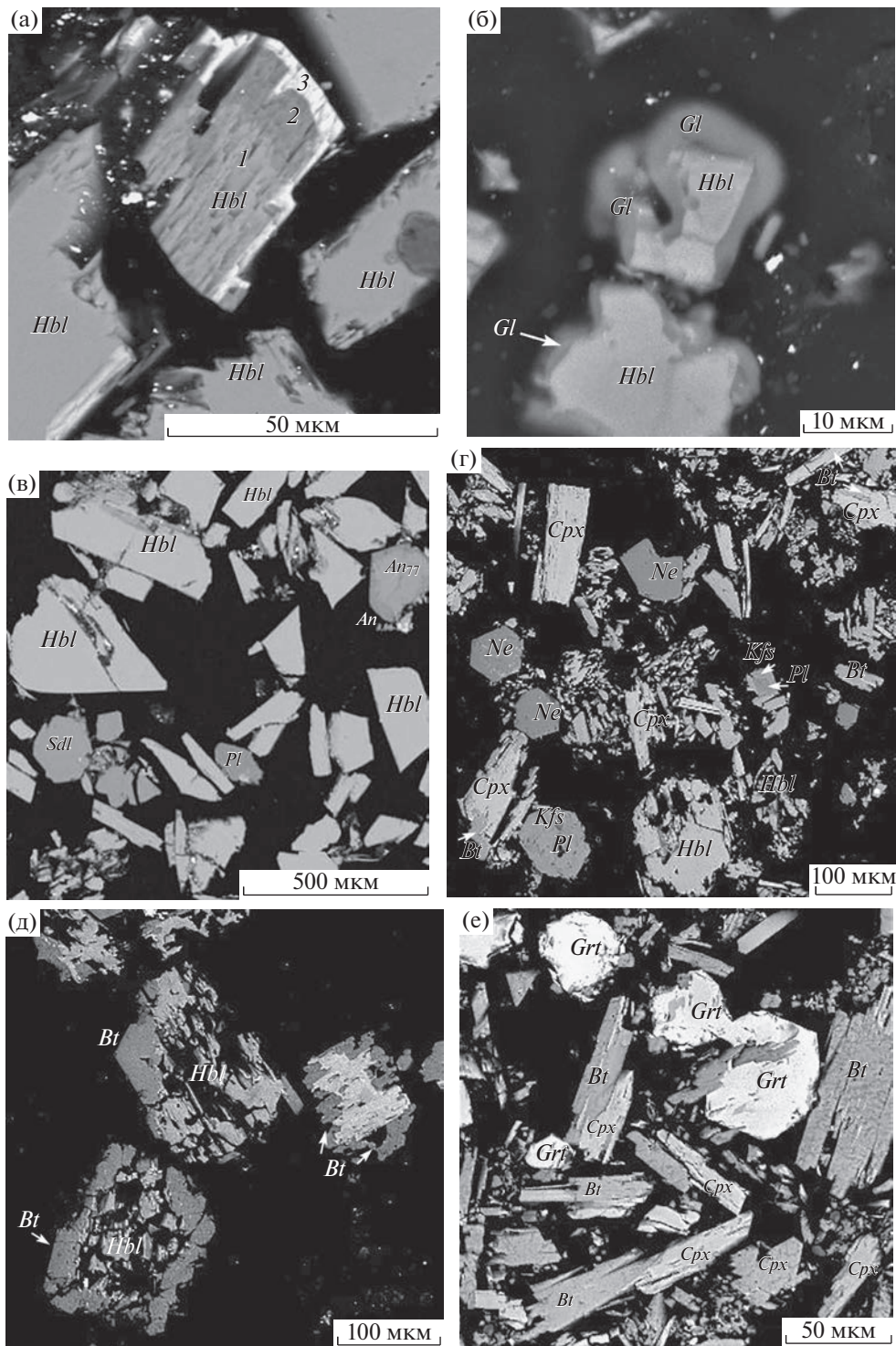


Рис. 2. Фотографии продуктов опытов в обратнорассеянных электронах (BSE): (а) – зональность амфибола, (опыт U-2); (б) – каймы закаленного расплава вокруг амфибола (опыт U-9); (в) – хорошо выраженные отдельные кристаллы амфибола с единичными *Pl* и *Sdl* (опыт S-3); (г) – начало фрагментации и растворения *Hbl*: края приобретают неровные игольчатые очертания, по трещинам и по краям *Hbl* местами развивается *Bt*, *Kfs* замещает *Pl*, по краям *Bt* появляется кайма *Ann*, идиоморфный *Ne* (опыт S-4); (д) – *Cpx* и *Bt*, образующиеся за счет *Hbl*, в последнем сохраняется лишь крайняя часть (опыт S-1); (е) – взаимопрорастания биотита, граната и клинопироксена, *Hbl* отсутствует (опыт S-5).

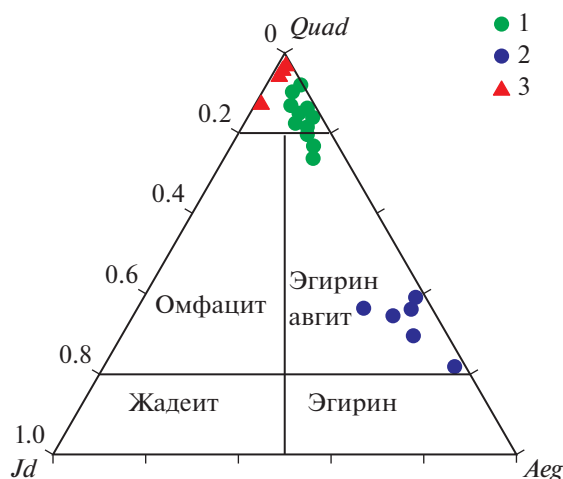


Рис. 3. Классификационная диаграмма для пироксенов (Morimoto, 1989). 1 – составы Cpx из опытов с растворами (Na, K)Cl; 2 – с растворами Na_2CO_3 (Ходоревская, 2020); 3 – (Safonov et al., 2014).

но в оп. S-4 и последующих опытах с более высокой величиной X_{KCl} во флюиде Hbl_2 отсутствует (табл. 1). Помимо отдельных кристаллов биотит образует каймы по амфиболу, либо начинает замещать амфибол по трещинам. Края зерен плагиоклаза интенсивно, а иногда и в полной мере замещаются калиевым полевым шпатом. В опыте S-4 отмечаются шестиугольники нефелина, но в оп. S-2 нефелин отсутствует. По краям амфибола образуются фрагментарные каймы биотита и аннита 3–4 мкм шириной. Иногда по краям зерен плагиоклаза образуются тонкие (≈ 15 мкм) каймы калиевого полевого шпата.

При увеличении X_{KCl} происходит дальнейшее растворение амфибола. Как видно на рис. 2д, амфиболы частично или полностью замещаются клинопироксеном, биотитом, но иногда сохраняются в виде мелких включений в калиевом полевым шпате.

В опытах S-5 и S-6 ассоциация представлена $Grt + Bt + Cpx + Kfs$ (рис. 2е). Эти минералы образуют четко выраженные идиоморфные зерна, местами размером более 50 мкм. Именно в этих опытах наблюдаются многочисленные, наиболее крупные листочки биотита и наблюдаются сростки биотита с гранатом или клинопироксеном. Амфибол сохраняется в виде включений размером в первые микроны в калиевом полевым шпате, либо почти полностью замещается биотитом. Зерна плагиоклаза микронных размеров, как и амфибол, сохраняются в калиевом полевым шпате. Нефелин отсутствует.

Увеличение a_{H_2O} ($X_{H_2O} > 0.5$) приводит к плавлению амфибола. Так же, как в системе амфибол– H_2O –NaCl, в некоторых экспериментах в присутствии H_2O –NaCl–KCl (табл. 1) отмечают-

ся единичные сферулы, свидетельствующие о процессе плавления. В опытах S-1 и S-8 размер сферул составляет 2–3 мкм. В опыте S-8 наряду с клинопироксеном, биотитом, калиевым полевым шпатом и единичными глобулями стекла сохраняются крупные зерна амфибола без признаков растворения. В опытах S-9, S-1 амфибол интенсивно растворяется и замещается биотитом, реже клинопироксеном. В опыте S-10 количество мелких сферических расплавленных форм больше, чем в других опытах, их размеры достигали 25 мкм. Амфибол в опыте не отмечен, сохраняются клинопироксен, полевой шпат и биотит. Аннит присутствует как в виде кайм, так и в виде отдельных кристаллов размером до 50 мкм в отличие от остальных опытов, где аннит развивается только по краям биотита.

СОСТАВЫ ФАЗ В ПРОДУКТАХ ОПЫТОВ

Клинопироксен

Составы клинопироксена, образующегося практически во всех опытах, проведенных с присутствием KCl во флюиде, представлены в Supplementary³ 1, ESM_1.pdf. Пересчет составов клинопироксена на формулы и оценка величины Fe^{3+}/Fe^{2+} в нем проводились согласно (Cawthorn, Collerson, 1974). Клинопироксен относится к Ca–Mg– Fe^{2+} пироксенам (*Quad*) с небольшой долей эгириновой составляющей (рис. 3; Morimoto,

³ В дополнительных материалах к русской и английской онлайн-версиям статьи на сайтах <https://elibrary.ru/> и <http://link.springer.com/> соответственно приведены Supplementary 1:

ESM_1.pdf – Химические составы клинопироксенов;
ESM_2.pdf – Химические составы амфиболов;
ESM_3.pdf – Химические составы полевых шпатов;
ESM_4.pdf – Химические составы закаленных расплавов.

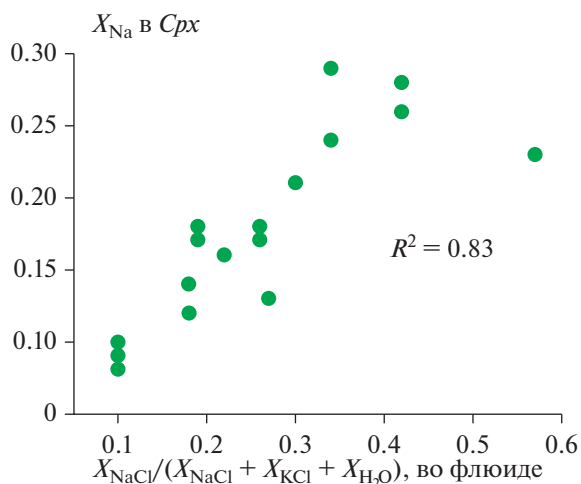


Рис. 4. Соотношение X_{NaCl} во флюиде—Na (ат. кол-ва) в клинопироксенах. R^2 здесь и далее — коэффициент корреляции.

1989). Железистость минерала, $X_{Fe} \leq 0.3$, в среднем составляет 0.10–0.15. Отличительной особенностью клинопироксенов является сильно варьирующее, от 1–3 до 7 мас. %, содержание Al_2O_3 даже в минерале из одного опыта (например, оп. S-3, S-5 в Suppl. 1, ESM_1.pdf). Подобный разброс значений содержания Al_2O_3 в клинопироксене в продуктах одного опыта связан с отсутствием полного равновесия в системе. Высокое содержание Al_2O_3 в клинопироксене отвечает изоморфизму чермакового типа: $Mg^{2+}(Fe^{2+}) + Si^{4+} = 2Al^{3+}$, характерного для клинопироксена, кристаллизующегося в равновесии с высокосолёными растворами (Ходоровская, Аранович, 2016).

При $X_{NaCl} < 0.4$ во флюиде наблюдается прямая корреляция между содержанием Na в клинопироксене и содержанием NaCl во флюиде, выражаемая как: $X_{Na}^{Cpx} = 0.07 + 0.42 (X_{NaCl}^{Fl})$ (рис. 4).

Амфиболы

Составы амфиболов пересчитывались на формулу $AB_2C_5^{VI}T_8^{IV}O_{22}(OH)_2$ в соответствии с классификацией (Leake et al., 1997). Распределение катионов по позициям и величина Fe^{3+}/Fe^{2+} рассчитывались по методу (Schumacher, 1997). Как правило, состав амфиболов в центральной части кристаллов одинаков во всех опытах, тогда как в крайних частях зависит от состава флюида, поэтому в Suppl. 1, ESM_2.pdf приведены, главным образом, составы крайних частей зерен амфибола. Все амфиболы в продуктах опытов (Hbl_1) относятся к паргасит—гастингситовому составу, в которых $(Ca + Na)_B > 1.50$ и $Na_B < 0.50$ (рис. 5).

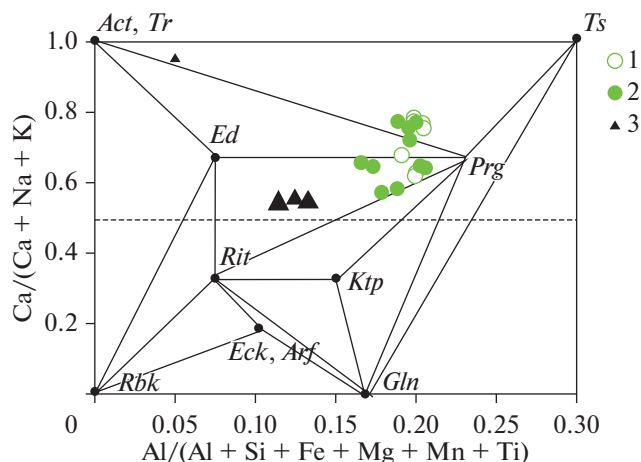


Рис. 5. Соотношение $Al/(Al + Si + Fe + Mg + Mn + Ti)$ — $Ca/(Ca + Na + K)$ в амфиболах. Пунктирная линия отделяет Ca-амфиболы от Ca-Na амфиболов. 1, 2 — значения соответственно для центров и краев минералов, 3 — Hbl_2 .

Увеличение X_{NaCl} в исходном флюиде приводит к слабому замещению $Ca \rightarrow Na$, но кальциево-натриевые и натриевые амфиболы не появлялись ни при каких исходных значениях X_{NaCl} .

Железистость минерала в опытах с флюидами H_2O -NaCl и H_2O -(Na, K)Cl несколько понижается от $X_{Fe} \approx 0.3$ –0.4 в центре до $X_{Fe} \approx 0.20$ –0.30 к краю (Suppl. 1, ESM_2.pdf). Амфиболы, формирующие кайму Hbl_2 , характеризуются довольно постоянным составом, $X_{Fe} \approx 0.90$ (треугольники на рис. 5). В амфиболах наблюдаются изоморфные замещения, относящиеся к паргаситовому $(^{(A)}(Na + K) + ^{(6)}Mg + 2^{(4)}Si) = (^{(A)}Na + 2^{(4)}Al + ^{(6)}Al)$ и гастингситовому $(^{(A)}(Na + K) + ^{(6)}Mg + 2^{(4)}Si) = (^{(A)}Na + 2^{(4)}Al + ^{(6)}Fe^{3+})$ типам замещения, в связи с чем исходный чермакит переходит в паргасит и гастингсит — железистый амфибол Hbl_2 в кайме.

Наблюдается прямая корреляция между $X_{KCl}/(X_{KCl} + X_{NaCl})$ во флюиде и содержанием калия в новообразованных амфиболах, выражаемая соотношением (см. ниже рис. 15, синие кружки):

$$X_K^{Hbl} = 0.12 + 0.95 (X_{KCl}/(X_{KCl} + X_{NaCl}))^{Fl}, \quad (1)$$

$$R^2 = 0.98.$$

Наиболее богатые калием амфиболы присутствуют в продуктах опытов S-5, S-6, хотя в этих опытах амфиболы явно нестабильны и сохраняются лишь их реликты. Зависимости X_{NaCl} (флюид)— X_{Na} (Hbl) нет. Содержание Ti в амфиболах от центра к краям зерен после опытов практически не меняется, Cl в минерал не входит.

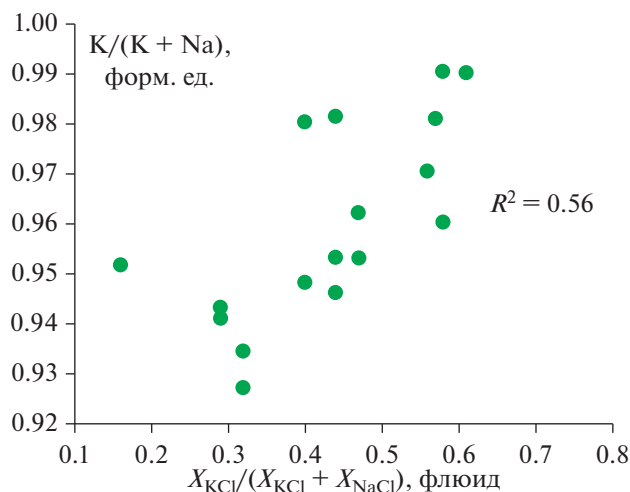
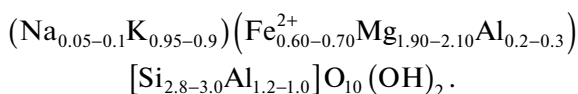


Рис. 6. Соотношение $X_{KCl}/(X_{KCl} + X_{NaCl})$ во флюиде– $K/(K+Na)$ в биотите. Железистая кайма по краям биотита представлена практически чистым аннитом $K(Fe_{2.5}^{2+}Mg_{0.2}Al_{0.2})[Si_{2.8}Al_{1.2}]O_{10}(OH)_2$, содержащим 0–0.3 мас. % Cl.

Слюда

Состав слюды в опытах с флюидом $H_2O-NaCl$ (см. серия оп. U, табл. 1) соответствует Na-флогопиту (вонзиту) – триоктаэдрической слюде, в которой K почти целиком замещен на Na (с незначительной примесью Ca) (Spear et al., 1981). Хлора в слюде практически нет, содержание TiO_2 составляет 0.05–0.10 форм. ед., $X_{Fe} \approx 0.10–0.15$. Общая формула минерала $(Na_{0.6–0.9}K_{0.1–0.15}Ca_{<0.05})(Mg_{2.4–2.6}Fe_{0.3}Ti_{0.1}Al_{0.2–0.6})(Si_{2.6–3}Al_{1.4–1}O_{10}) \cdot (OH)_2$. Во всех опытах с $H_2O-NaCl-KCl$ флюидом состав слюды отвечает биотиту постоянного состава:



Железистость минерала $X_{Fe} \approx 0.2–0.3$, хлор отсутствует. Небольшое изоморфное замещение $K \rightarrow Na$ в биотите (рис. 6) наблюдается при высоких X_{NaCl} во флюиде. Линейную зависимость содержания калия в биотите от $X_{KCl}/(X_{KCl} + X_{NaCl})$ во флюиде можно выразить соотношением $X_{K/(K+Na)}^{Bi} = 0.89 + 0.16X_{K/(K+Na)}^{Fl}$, $R^2 = 0.56$. Железистая кайма по краям биотита представлена практически чистым аннитом $K(Fe_{2.5}^{2+}Mg_{0.2}Al_{0.2})[Si_{2.8}Al_{1.2}]O_{10}(OH)_2$, содержащим 0–0.3 мас. % Cl.

Полевые шпаты

В системе амфибол– $H_2O-NaCl$ состав плагиоклаза меняется от практически чистого *Ab* до

*An*_{75–77}, который иногда сохраняется в центре зерен. При добавлении во флюид KCl зональность единичных зерен Ca-Na плагиоклаза сохраняется, так же как и в системе амфибол– $H_2O-NaCl$, например, $An_{78}Ab_{21} \rightarrow An_9Ab_{83}Or_{0.07}$ (оп. S-3). С повышением $X_{KCl}/(X_{KCl} + X_{NaCl})$ плагиоклаз переменного состава может сохраняться в центре зерен (Suppl. 1, ESM_3.pdf), но интенсивно, а иногда и полностью замещается с краев калиевым полевым шпатом.

Нефелин–содалит

Химический состав нефелина, отмеченного в двух опытах, отвечает формуле $(Na_{0.76}K_{0.12})Al_{0.91}Si_{1.08}O_4$ в оп. S-3 и $(Na_{0.73}K_{0.17})Al_{0.90}Si_{1.10}O_4$ в оп. S-4. Содалит встречается как в опытах с $NaCl-H_2O$ флюидом с высокой X_{NaCl} (оп. U-2), так и в опытах с флюидом $(K, Na)Cl-H_2O$ вместе с нефелином (оп. S-3). Состав содалита в том и другом опытах сходен и отвечает формуле: $Na_{5.41}Al_{5.62}Si_{5.90}O_{24} \cdot 1.98NaCl$.

Гранат

Составы граната в опытах S-6 и S-5 близки, их средняя минеральная формула $Grs_{48–51}Andr_{43–46}Prp_{2–4}$.

Расплавы

Редкие мелкие глобулы или тонкие каймы закалочных расплавов, образующиеся в продуктах опытов, дают лишь их единичные анализы (Suppl. 1, ESM_4.pdf). В условиях опытов в определении составов стекол не исключены значительные ошибки. Прежде всего, это касается натрия, занижение относительного содержания которого может быть вызвано его миграцией из зоны возбуждения при анализе. При отсутствии значительных ошибок в анализах должна наблюдаться корреляция содержания H_2O в закаленных расплавах ($H_2O = 100$ -сумма оксидов) с суммарным содержанием солей во флюиде. Рисунок 7 демонстрирует удовлетворительную корреляцию в опытах. Это позволяет считать, что анализы мелких глобул, представленные в настоящей работе, являются вполне корректными и могут служить характеристиками частичного плавления в рассматриваемых системах.

Расплавы, образующиеся в системе амфибол– $H_2O-NaCl$ (серия оп. U в табл. 1), являются кварц-нормативными, содержат высокие $\approx 24–26$ мас. % Al_2O_3 , $(Na_2O + K_2O) \approx 7–8$ мас. %, $X_{NaCl} = 0.1–0.2$ во флюиде (Suppl. 1, ESM_4.pdf). Индекс ASI = 1.5–2.0 (Shand, 1943; Acosta-Vigil et al., 2003), A/NK = 2.0–2.2 (Chappell, 1999). По соотношению ASI–A/NK расплавы глиноземистые. Индекс MALI (Frost et al., 2001) указывает на их принадлежность к щелочному типу. В системе амфибол–

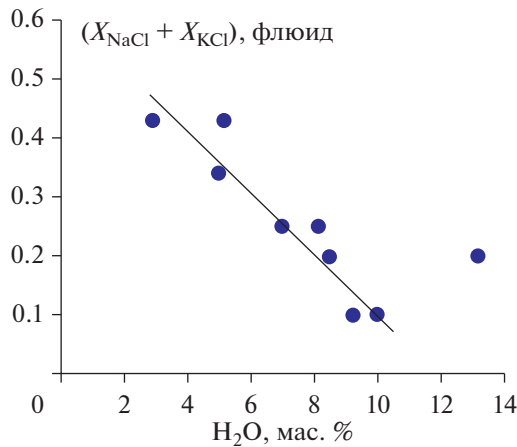


Рис. 7. Соотношение $(X_{NaCl} + X_{KCl})$ во флюиде– H_2O (мас. %) в закаленных расплавах.

H_2O – $(Na, K)Cl$ (оп. S-8, S-10) средний химический состав глобулей закаленных расплавов почти одинаков. Индекс $ASI = 0.9–1.0$ практически не зависит от общей солёности флюида при высоких $X_{соль}$, $A/NK = 1.1$. По соотношению $ASI–A/NK$ расплавы метаглиноземистые. Согласно индексу $MALI$, относятся к щелочному типу – миаскитовым расплавам, поскольку $(Na + K) < Al$. Сопоставление наших данных и данных из статьи (Safonov et al., 2014) для флюида $H_2O–NaCl$ показывает, что с увеличением X_{NaCl} во флюиде от ≤ 0.02 до 0.2 расплавы меняются от метаглиноземистых до высокоглиноземистых. В то же время изменение во флюиде X_{KCl} от 0 до 0.58 не влияет на аффитность расплавов, они остаются метаглиноземистыми.

Соотношения $SiO_2–(Na_2O + K_2O)$ в расплавах, образующихся при наличии флюида $H_2O–NaCl$, в пересчете на 100 мас. % являются характерными для трахитов (рис. 8). Подобные трахитовые составы расплавов получены при взаимодействии гнейса с $H_2O–CO_2–NaCl$ флюидом при $750^\circ C$, 500 МПа (Safonov et al., 2014) (квадраты на рис. 8). При этом различие в содержании SiO_2 в расплавах из наших опытов и опытов в (Safonov et al., 2014) не превышает 4–5 мас. %, $(Na_2O + K_2O) < 3$ мас. %. Расплавы, образующиеся при взаимодействии амфибола с флюидами $H_2O–NaCl–KCl$, по соотношению $SiO_2–(Na_2O + K_2O)$ отвечают фонолитам (рис. 8).

На рис. 9 видно, что отношение K_2O/Na_2O в расплавах будет определяться как величиной $KCl/(KCl + NaCl)$ во флюиде, так и общей солёностью флюида. Например, значение K_2O/Na_2O в расплаве, равное 3 мас. %, может быть получено либо при $X_{KCl} \approx 0.6$ во флюиде при низкой солёности флюида ($KCl/(KCl + NaCl) = 0.04$; Safonov et al., 2014), либо при $X_{KCl} \approx 0.47$ во флюиде при валовой

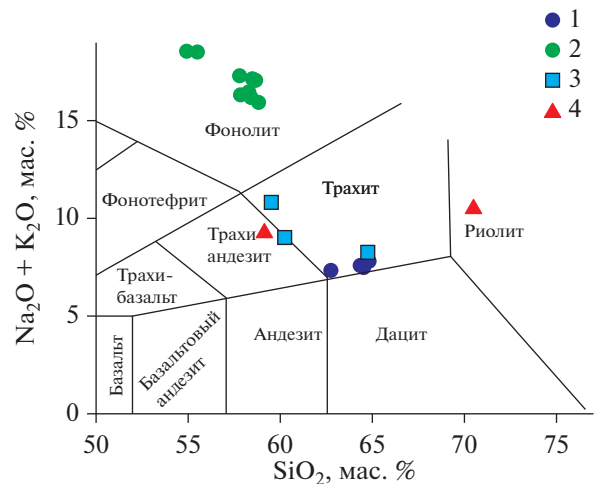


Рис. 8. Составы экспериментальных стекол на классификационной диаграмме $SiO_2–(Na_2O + K_2O)$ (TAS, Le Bas et al., 1986). 1 – флюид $H_2O–NaCl$, 2 – флюид $H_2O–NaCl–KCl$; 3 и 4 – данные (Safonov et al., 2014): 3 – флюид $H_2O–NaCl$, 4 – $H_2O–NaCl–KCl$.

вой солёности флюида 0.25, либо при $X_{KCl} \approx 0.35$ во флюиде при валовой солёности флюида 0.34.

Сферы стекла содержат Cl . К сожалению, отсутствие статистики определения Cl из-за малого количества глобулей и их малых размеров позволяет лишь предварительно обсуждать изменение концентрации Cl в расплавах в соответствии с изменением концентрации и отношения солей во флюиде. Тем не менее на рис. 10 видно, что содержание Cl в закаленных расплавах в целом умень-

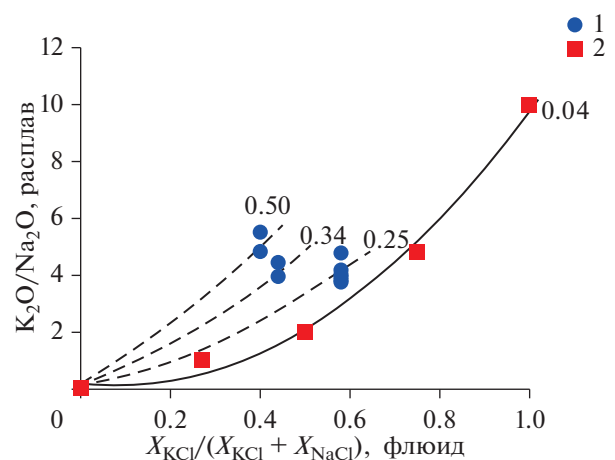


Рис. 9. Соотношение $X_{KCl}/(X_{KCl} + X_{NaCl})$ во флюиде– K/Na (мас. %) в расплаве. 1 – данные настоящей работы; 2 – обобщенные данные при $700–850^\circ C$, 550–600 МПа (Safonov et al., 2014, fig. 12). Числа у кривых – валовая солёность $(X_{KCl} + X_{NaCl})$ флюида (табл. 1).

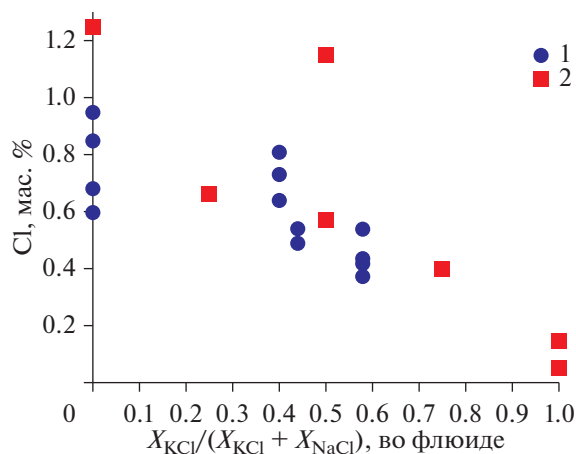


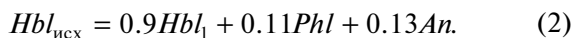
Рис. 10. Зависимость содержания хлора в расплаве от $X_{KCl}/(X_{KCl} + X_{NaCl})$ во флюиде. 1 – данные настоящей работы, 2 – данные (Safonov et al., 2014; Сафонов, Косова, 2017, при 750–850°C).

шается с увеличением $X_{KCl}/(X_{KCl} + X_{NaCl})$ во флюиде.

Таким образом, составы расплавов, образующихся при участии NaCl-содержащих флюидов, меняются от метаглиноземистых до высокоглиноземистых. Добавление KCl в состав флюидной фазы заметно снижает глиноземистость расплавов. Увеличение общей солености флюида приводит к увеличению содержания K в расплаве и уменьшению содержания в нем Cl, т.е. натриевые расплавы богаче хлором по сравнению с калиевыми (Webster, 1997; Safonov et al., 2014).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изученное взаимодействие амфибола с флюидом H_2O -NaCl показало, что амфибол отмечается почти во всех опытах. При высокой a_{H_2O} происходит частичное плавление амфибола с образованием расплава, отвечающего по составу трахитам. При высоком X_{NaCl} (низкой a_{H_2O}) появляется Na-флогопит, нефелин и содалит практически постоянного состава. В плагиоклазе часто наблюдается зональность с основным составом в центре и кислым по краям. Появление высококальциевых плагиоклазов в опытах (например, оп. U-2 в Suppl. 1, ESM_3.pdf) связано с частичным разложением амфибола согласно реакции:



При взаимодействии с растворами NaCl по краям образовавшегося анортита происходит замещение $Ca \rightarrow Na$ согласно реакции:



Выносимый Ca уходит в раствор, а также может формировать апатит, количество которого

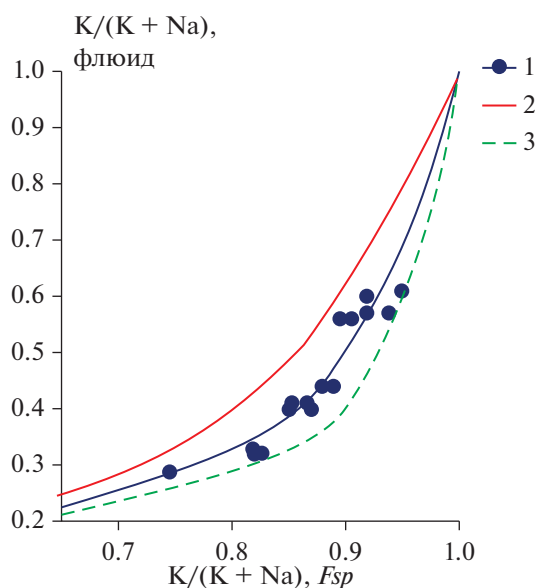


Рис. 11. Содержание ортоклазового минала в Fsp в зависимости от отношения $K/(K + Na)$ во флюиде. 1 – данные настоящей работы; 2, 3 – кривые распределения того же отношения между флюидом и K-Na полевым шпатом: 2 – данные (Aranovich et al., 2013), 3 – данные (Orville, 1962) для 600°C, 2 кбар.

определяется содержанием фосфора в исходной навеске. Очевидно, что скорость реакции (2) выше, чем скорость реакции (3), поэтому и наблюдается зональность плагиоклаза, связанная в ряде случаев с неполным замещением основного плагиоклаза в центре кристаллов до кислого по краям.

При добавлении KCl в состав исходных растворов минеральное равновесие при заданных P - T параметрах определяется любыми двумя независимыми из трех компонентов: a_{H_2O} , a_{KCl} , a_{NaCl} . Активность H_2O во флюиде будет определять наличие/отсутствие расплава, a_{KCl} , a_{NaCl} – основные минеральные ассоциации.

При низких значениях a_{H_2O} и относительно низких X_{KCl} во флюиде ($X_{KCl} = 0.16$) стабильна ассоциация новообразованного амфибола Hbl_1 паргацит-гастингситового состава, Cpx , Bt , Ab и Ne - Sdl (рис. 2в, оп. S-3). При более высоких значениях X_{KCl} сохраняются Hbl_1 , Bt , Cpx , вместо Ne - Sdl - Ab устойчив Kfs . В опытах S-6, S-5 при высоких X_{KCl} ($X_{KCl} \geq 0.55$) наблюдается разложение Hbl с образованием Cpx , Bt , Kfs и Grt . При $a_{H_2O} > 0.65$ наряду с новообразованными клинопироксеном и биотитом происходит частичное плавление амфибола. Образовавшиеся расплавы относятся к феолитам.

При взаимодействии амфибола с флюидами H_2O -NaCl-KCl также наблюдается появление высококальциевых плагиоклазов в центре зерен, связанное с частичным разложением амфибола

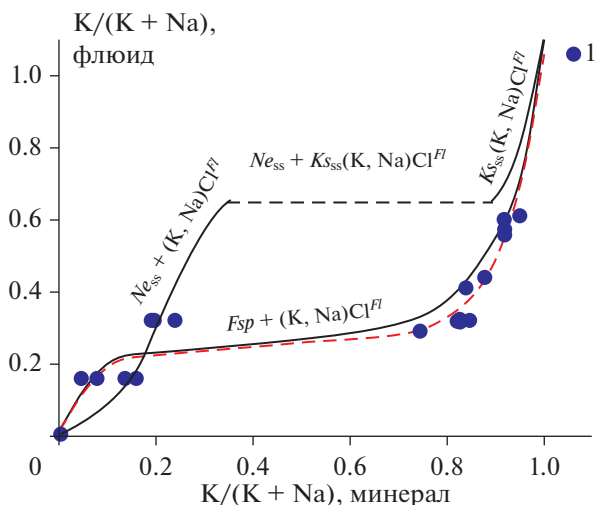


Рис. 12. Распределение К и Na между нефелином, К-Na полевым шпатом и флюидной фазой при 700°C, 100 МПа по данным (Zyryanov et al., 1978, fig. 5). 1 – данные настоящей работы. Ne_{ss} , K_{ss} , Fsp_{ss} – твердые растворы нефелина, кальсилита и полевого шпата.

согласно реакции (2). В краевых частях зерен происходит замещение Са-Na плагиоклаза калиевым полевым шпатом, зависящее от X_{KCl} во флюиде. Так, если в оп. S-3 при $X_{KCl} = 0.16$ по краям еще отмечался *Ab*, то начиная с оп. S-2, *Ab* замещается на *Kfs*.

На рис. 11 кружками показано содержание ортоклазового минала в *Fsp*, полученное в наших опытах. Данные свидетельствуют о том, что содержание калия в К-Na полевых шпатах будет возрастать как с ростом $X_{KCl}/(X_{KCl} + X_{NaCl})$ во флюиде, так и с падением температуры и/или давления при одном и том же составе флюида.

В общем случае появление подобных зональных как Са-Na, так и Na-K полевых шпатов при наличии флюида H₂O-NaCl-KCl зависит от доступных путей прохождения флюида через минерал и для разных кристаллов в одном опыте может существенно различаться (Niedermeier et al., 2009). Этим и объясняется неодинаковые по ширине каймы *Ab*, либо *Kfs*, развивающиеся по кальциевым плагиоклазам.

Изоморфное замещение Na → К в нефелине, так же как в плагиоклазе и калиевом полево шпате, прямо зависит от K/(K + Na) во флюиде. Эта зависимость исследовалась ранее (Zyryanov et al., 1978; Sack, Ghiorso, 1998 и др.) и представлена на рис. 12. Синие кружки – это результаты экспериментов настоящей работы, приводимые при 750°C, 700 МПа. Видно хорошее соответствие величины K/Na в нефелинах и Na-плагиоклазах с таковой K/(K + Na) во флюиде, полученными нами и в (Zyryanov et al., 1978). Очевидно, изменение давления в интервале 100–700 МПа практически

не влияет на K/(K + Na) в Na-Са плагиоклазах и нефелине. Значение K/(K + Na) в *Fsp* из наших опытов несколько более высокое по сравнению с данными в (Zyryanov et al., 1978) (соответственно красная и черная линии на рис. 12). Более высокое содержание *Or* в *Fsp* связано с тем, что увеличение давления приводит к увеличению области растворения твердого раствора *Fsp* (Zyryanov et al., 1978), хотя, как видно из рис. 12, в интервале давлений 100–700 МПа это увеличение очень невелико.

В (Schneider, Jenkins, 2020) получены оценки равновесной X_{NaCl} во флюиде при образовании содалита за счет реакции взаимодействия нефелина с раствором NaCl, согласно формуле:



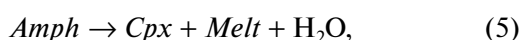
при 3 и 6 кбар и 750°C. Полученные значения X_{NaCl} во флюиде, а также исследования в (Wellman, 1970; Sharp et al., 1989 и др.) показали, что реакция слабо зависит от температуры, но с ростом давления поле стабильности содалита смещается в область все более высоких X_{NaCl} . Так, при 750°C, 700 МПа содалит стабилен в диапазоне $0.48 \leq X_{NaCl} \leq 0.6$. Поэтому появление содалита в наших опытах U-2 и S-3 (табл. 1) вполне закономерно, поскольку именно в этих опытах X_{NaCl} во флюидах отвечает максимальным значениям – 0.57–0.61.

Гранаты состава $Grs_{48-51}Andr_{43-46}Prp_{2-4}$ появлялись только в опытах с высоким содержанием KCl и низкой a_{H_2O} . Увеличение a_{H_2O} приводило к сокращению поля стабильности гранатов. Например, в оп. S-5 гранат отмечается при $X_{KCl}/(X_{KCl} + X_{NaCl}) = 0.60$ и $X_{H_2O} = 0.33$, в то время как при том же значении X_{KCl}/X_{NaCl} , но при $X_{H_2O} = 0.75$ гранат отсутствует (оп. S-10). Аналогичным образом гранат отмечен в оп. S-6 при низкой a_{H_2O} и отсутствует с ростом a_{H_2O} (оп. S-9), хотя значение X_{KCl}/X_{NaCl} в том и другом опыте близкое.

В экспериментах (Safonov et al., 2014) гранат *Grs-Andr* состава отмечался при взаимодействии породы с флюидом H₂O-KCl, т.е. при $X_{KCl}/(X_{KCl} + X_{NaCl}) = 1$, однако при $X_{KCl} = 0.75$ гранат не установлен (Safonov et al., 2014, оп. NK29). Вероятно, при увеличении солёности флюида гранат гроссуляр-андрадитового ряда становится устойчив и при наличии Na в составе флюида, т.е. при более низких значениях $X_{KCl}/(X_{KCl} + X_{NaCl})$. Появление граната, видимо, в значительной степени связано с тем, что при полном разложении *Hbl* (в котором отношение Fe³⁺/Fe²⁺ контролирует fO_2) создаются условия более высокой, по сравнению с буфером Ni-NiO, фугитивности кислорода. Это стимулирует образование Fe³⁺, т.е. создаются условия, способствующие образованию андрадитовой составляющей в гранате. Кальций (гроссуляровая составляющая)

шая) обеспечивается разложением амфибола и остаточного, не полностью замещенного *Kfs* анортита.

Клинопироксены отсутствуют в экспериментах, проведенных в системе амфибол–(NaCl–H₂O)–флюид, в то время как в экспериментах (Safonov et al., 2014) при сходных *P-T* параметрах и флюиде, представленном H₂O–NaCl, клинопироксен отмечается. Расхождение наших результатов и результатов в (Safonov et al., 2014) обусловлено $a_{\text{H}_2\text{O}}$ в тех и других опытах. В общем случае образование клинопироксена можно описать схематической реакцией:



которая зависит от $a_{\text{H}_2\text{O}}$. В экспериментах (Safonov et al., 2014) заметное плавление *Bt-Hbl* гнейса приводило к понижению $a_{\text{H}_2\text{O}}$ во флюиде, и реакция (5) смещалась вправо. В наших экспериментах при отсутствии активного плавления $a_{\text{H}_2\text{O}}$ во флюиде почти не менялась, что не приводило к сдвигу реакции (5) вправо, поэтому клинопироксен не образовывался.

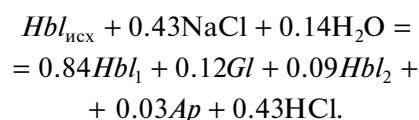
В опытах при $a_{\text{H}_2\text{O}} > 0.65$, наряду с новообразованными клинопироксеном и биотитом, отмечается появление сферических форм закаленных расплавов. Согласно экспериментальным данным (Holloway, 1973 и др.), плавление амфибола начинается около 900°C или при более высокой температуре в зависимости от состава минерала. Добавление H₂O в систему может понижать температуру плавления амфибола. В наших исследованиях не проводились опыты в системе амфибол–H₂O с целью определения температуры начала плавления. Однако при изучении изотопного обмена между амфиболами широкого состава и водой в температурном интервале 350–950°C (Graham, Harton, 1984) не отмечалось появление расплава. Поэтому, можно полагать, что при 750°C и 700 МПа в системе амфибол–H₂O расплав отсутствует. Как видно из табл. 1, взаимодействие амфибола с растворами NaCl и (NaCl + KCl) способствует появлению первых процентов расплава при $X_{\text{H}_2\text{O}} > 0.6$, что близко к оценкам *P-T-X_{H2O}* при образовании первых выплавов в системе гранит–H₂O–NaCl (Aranovich, Newton, 1996). Иными словами, не только *P-T-a_{H2O}* определяют образование расплава в системе амфибол–флюид, но и наличие щелочей во флюиде. Это подтверждают эксперименты (Safonov et al., 2014), согласно которым при 750°C в *Bt-Hbl* гнейсе отмечается плавление при флюидах H₂O–NaCl и H₂O–NaCl–KCl, в то время как при флюиде H₂O–CO₂ при тех же параметрах плавление отсутствует.

Реакции в системе амфибол–флюид (H₂O–NaCl–KCl)

Основные реакции взаимодействия амфибола с флюидами H₂O–NaCl и H₂O–NaCl–KCl определялись при решении системы уравнений баланса петрогенных компонентов, выраженных в виде $i_{(\text{исх.})} = \sum i_{(\text{после опыта})}$, где $i_{(\text{исх.})}$ – состав исходного амфибола (Suppl. 1, ESM_2.pdf). Количественный расчет баланса масс, а, следовательно, и уравнений реакций, включает в себя ряд погрешностей. Прежде всего, это погрешности микрозондового анализа, при котором составы продуктов экспериментов определены с относительной точностью ±5 мас. %, а для щелочей – до 15%. Пожалуй, основную погрешность в уравнениях реакций вносит зональность, наблюдаемая как в лейкократовых, так и в темноцветных минералах, поскольку трудно определить средний состав того или иного минерала, используемый в реакциях. Некоторую, хотя и слабую погрешность в расчетах баланса масс вносит образование в продуктах опытов новых типов амфибола *Hbl*₁ с возможно варьирующим содержанием воды (Вольф, Уайли, 1993), а также образование малых количеств железистого амфибола *Hbl*₂ и аннита, появление малых количеств расплава.

Уравнения реакций рассчитывались на основании составов краевых зон *Hbl*, *Pl*. Формульные количества расплава рассчитывались на 16 атомов кислорода. Состав расплава в пределах погрешности атомных единиц был близок составу калиевого полевого шпата (например, *Kfs* – K_{0.95}Al_{0.97}Si_{2.97}O₈ и *Gl* – K_{1.51}Na_{0.59}Al_{2.43}Si_{5.51}O₁₆, оп. S-10). Аналогичным образом является идентичной формула нефелина и содалита (NaAlSiO₄ и NaAlSiO₄·NaCl). Поэтому в расчетах, где присутствовали *Gl* и *Kfs* или *Ne-Sdl*, учитывалась только одна фаза. Изменение содержания H₂O в амфиболах, наличие H₂O в расплавах, малые количества аннита, а также содержания Cl[–], OH[–] в апатите (вследствие его малого количества) в расчетах не учитывалось.

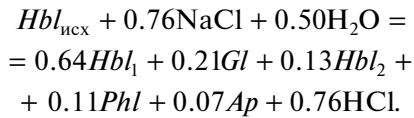
Система амфибол–H₂O–NaCl. При относительно невысоких концентрациях соли ($X_{\text{NaCl}} = 0.1$) отмечались незначительные количества *Hbl*₂ и *Gl* (оп. U-8, табл. 1). Основную реакцию в этом опыте можно представить как:



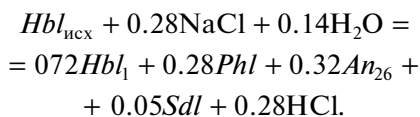
Следует отметить, что в исследованиях (Ходоревская, Аранович, 2016) при 900°C, 5 кбар и $X_{\text{NaCl}} = 0–0.1$ в равновесии с расплавом помимо амфибола отмечались единичные зерна *Cpx*, *Pl*, *Mag*, которые сменялись железистыми амфиболами с

увеличением концентрации соли во флюиде. Отсутствие *Cpx*, *Pl* в оп. U-8 при $X_{\text{NaCl}} = 0.1$ свидетельствует о расширении поля стабильности амфибола при понижении температуры.

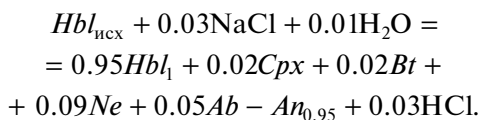
Уменьшение $a_{\text{H}_2\text{O}}$ (оп. U-9) приводит к появлению *Na-Phl* в продуктах опыта согласно реакции:



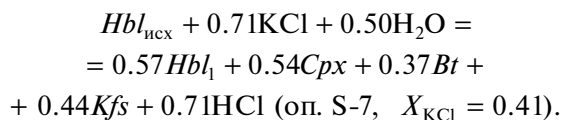
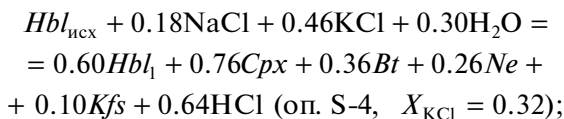
При $a_{\text{H}_2\text{O}} < 0.6$ (опыты U-3, U-2 в табл. 1) частичного плавления нет, но отмечен плагиоклаз, нефелин и содалит, образующийся согласно реакции:



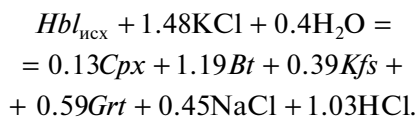
Система амфибол–H₂O–NaCl–KCl. Для опыта S-3 при $X_{\text{KCl}} = 0.16$ основная реакция выглядит, как:



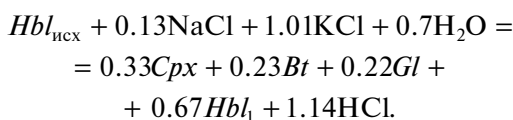
С увеличением X_{KCl} происходит замещение плагиоклаза калиевым полевым шпатом, затем нефелин становится нестабильным. Эти изменения отражены в следующих реакциях:



Очень высокие X_{KCl} (оп. S-5, $X_{\text{KCl}} = 0.60$) приводят к замещению *Hbl* на *Grs-Andr*:

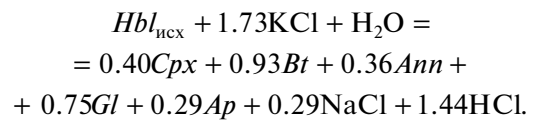


Увеличение $a_{\text{H}_2\text{O}}$ в опытах S-1, S-8 и S-10 приводит к появлению расплава. Для опыта S-8 реакция выглядит как:



В опыте S-10 при высоких X_{KCl} и высокой $a_{\text{H}_2\text{O}}$ отсутствует *Hbl*, не появляется *Grt*, но, как отмечалось выше, аннит формирует отдельные замет-

ные кристаллы. Поэтому этот минерал учитывался в уравнении реакции:



Как видно из рассмотренных реакций, взаимодействие амфибола с высокосолеными (Na, K)Cl растворами приводит к обогащению флюидной фазы HCl.

Как указывалось в исследованиях (Рябчиков, 1975; Webster, 1997; Aranovich et al., 2013; Manning, Aranovich, 2014; Ходоревская, Аранович, 2016 и др.), образование кислых расплавов в присутствии растворов галогенидов щелочей приводит к обогащению флюидной фазы HCl вследствие реакции $\text{MeCl}(Fl) + n\text{H}_2\text{O} = \text{Me}(\text{OH})n(\text{Melt}) + n\text{HCl}(Fl)$. Приведенные выше уравнения реакций показывают, что подобное изменение состава флюидной фазы (увеличение его кислотности) характерно не только для условий плавления. Это более общее следствие взаимодействия минералов/пород с флюидами, содержащими хлориды щелочей. Замена флюидов с высокой солевой составляющей на высококислотные приводит к увеличению растворимости темноцветных минералов (Азимов, Бушмин, 2007), т.е. к выщелачиванию Ca, Mg, Fe из метаморфических пород, их переносу и переотложению. Таким образом, в ряде случаев значительный вынос FeO, MgO, CaO является следствием взаимодействия вмещающих пород с водно-солевыми растворами.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ

Природные щелочные метаморфогенные метасоматиты могут быть связаны со щелочными интрузивными породами (Левин, 1974; Складов и др., 2016; Котов и др., 2015 и др.), либо представлять собой породы, приуроченные к глубинным разломам и не имеющие связи с магматизмом (Быков, Архангельская, 1995; Архангельская и др., 2012). Флюиды, участвующие в формировании метасоматитов, характеризуются как существенно водным, так и водно-солевым или водно-карбонатным составом. Экспериментальные исследования показали, что взаимодействие амфибола с растворами (Na, K)Cl–H₂O с высокими концентрациями солей приводит к образованию таких фаз, как нефелин, содалит, гранат, характерных для щелочных метасоматитов. Таким образом, эксперименты демонстрируют, что щелочные метасоматиты могут формироваться не только при участии щелочных, но и нейтральных высокосоленых флюидов. Подобные флюиды могут возникать при уменьшении $a_{\text{H}_2\text{O}}$ в составе флюидной фазы. Например, процессы амфиболизации вмещающих пород в контакте с интрузивом, поглощаю-

щие H_2O , приводят к росту солености флюидов и, как следствие, образованию парагенезисов, характерных для щелочных метасоматитов. Для того чтобы в полной мере говорить о возможности участия не только щелочных, но и нейтральных Na-K-Cl- H_2O флюидов в формировании метасоматитов щелочных комплексов, необходимо сравнить составы минералов, полученных в экспериментах, и минералов из природных метасоматитов.

Так, содержание калия в нефелине из экспериментов составляет 0.17–0.20 форм. ед. (<6 мас. %) (рис. 12), что достигается при $X_{KCl} \approx 0.16–0.32$ в исходных растворах. При более высоких значениях X_{KCl} в наших опытах нефелин не образуется. Однако в природных нефелинах максимальное содержание кальциевого компонента составляет 0.25 форм. ед., что, по (Vuerger, 1954), соответствует заполнению калием всех крупных позиций в структуре. Подобное содержание калия в нефелине может быть достигнуто при $X_{KCl} \geq 0.40$ (рис. 12), хотя в наших опытах при $X_{KCl} \approx 0.40$ во флюиде нефелин не образуется (оп. S-8).

Зависимость содержания калия в нефелине от X_{KCl} может быть использована для оценки X_{KCl} во флюидах в природных объектах. Например, в исследованиях А. Стариковой (2013) показано, что содержание K в природных нефелинах увеличивается от 0.14 форм. ед. в центральных зонах массива нефелиновых сиенитов Тажеранского комплекса до 0.18–0.19 форм. ед. в нефелинах из приконтактных зон этого массива. Согласно рис. 12, увеличение X_K в нефелине связано с возрастанием X_{KCl} во флюиде от 0.17 до 0.30 по направлению к экзоконтакту. Это кажется логичным, поскольку отмечаемое образование в контакте метасоматических нефелина и амфибола, связывающих Na из флюида, приводит к увеличению в нем X_K .

Гранат гроссуляр–андрадитового ряда известен в различных комплексах. На рис. 13 видно, что содержание гроссуляр–андрадитового компонента в гранатах из экспериментов (1) близко к указанным соотношениям в гранатах из природных щелочных метасоматитов (2–4), известковых скарнов (5) (Немов, 2020; Левин, 1974; Старикова, 2013; Макрыгина и др., 2008). В гранатах из амфиболитов андрадитовый компонент отсутствует (6 на рис. 13).

Полученные в экспериментах ассоциации граната гроссуляр–андрадитового ряда с калиевым полевым шпатом, плагиоклазом, клинопироксеном, высокожелезистым амфиболом, образующиеся в присутствии флюидов с высокой активностью калия, близки к минеральным парагенезисам святоноситов, являющихся продуктами взаимодействия щелочных магм с вмещающими высококальциевыми породами (карбонаты, габброиды)

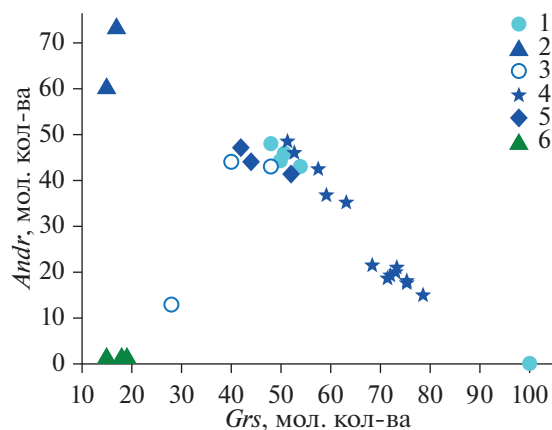


Рис. 13. Соотношение *Grs*–*Andr* в гранатах. 1 – опыты S-6, S-5; 2–4 – данные природных щелочных метасоматитов: 2 – (Немов, 2020); 3 – (Левин, 1974); 4 – (Старикова, 2013); 5 – гранаты из известковых скарнов, 6 – гранаты из амфиболитов.

(Литвиновский, 1973; Левицкий и др., 2012). Минералы святоноситов представлены гранатом гроссуляр–андрадитового ряда, пироксеном диопсид–геденбергитового ряда, высокожелезистым амфиболом, калиевым полевым шпатом, плагиоклазом, иногда нефелином. В. Макрыгина (2008), И. Избродин и др. (2017) отмечают, что формирование данных пород происходило в высококальциевых средах при высокой активности калия во флюиде. Эксперименты подтверждают калиевую специфику флюида при формировании щелочных ассоциаций, включая гранат гроссуляр–андрадитового ряда.

Таким образом, индикаторами высокой активности калия во флюидах является гранат гроссуляр–андрадитового ряда, а высоких a_{Na} – нефелин. Такие минералы как клинопироксен и амфибол отмечены в большинстве проявлений щелочных метасоматитов, однако и они несут информацию о составе сосуществующих флюидов.

В наших опытах клинопироксен появляется при добавлении KCl во флюидную фазу. Клинопироксен обладает низкой железистостью и значительным содержанием алюминия. Рисунок 14 демонстрирует, что поле I отвечает низким значениям железистости и высокому содержанию Al в минерале. В это поле попадают точки составов клинопироксена из настоящей работы. Видно, что в экспериментах содержание Al_2O_3 в клинопироксене выше, а железистость ниже, чем в клинопироксене (поле II) из продуктов экспериментов (Safonov et al., 2014; Ходоревская, 2020). Различия в соотношении X_{Fe} – Al_2O_3 в клинопироксене объясняются, в первую очередь, разным составом флюидной фазы, задаваемой в опытах. Так, в опытах настоящей работы CO_2 отсутствовал, а концентрации солей были высокими. Такой со-

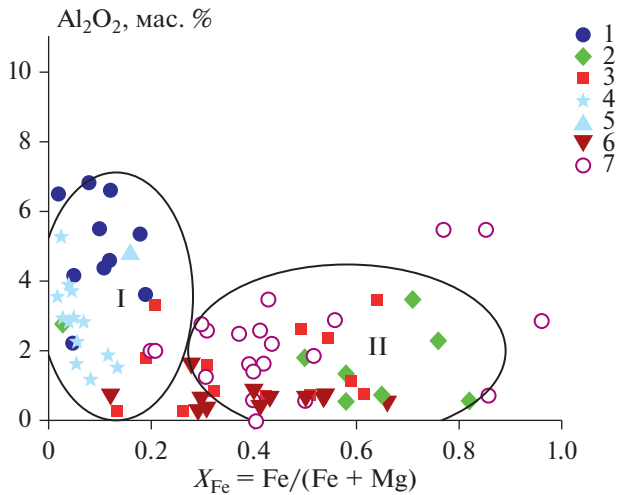


Рис. 14. Соотношение железистость–содержание Al_2O_3 (мас. %) в пироксенах из экспериментов и природных образцов. 1–3 – экспериментальные данные: 1 – в *Cpx* настоящей работы, 2 – (Ходоревская, 2020), 3 – (Safonov et al., 2014), 4–7 – в природных объектах: 4 – (Старикова, 2013), 5 – (Немов, 2020), 6 – (Левин, 1974), 7 – (Козлов, Арзамасцев, 2015).

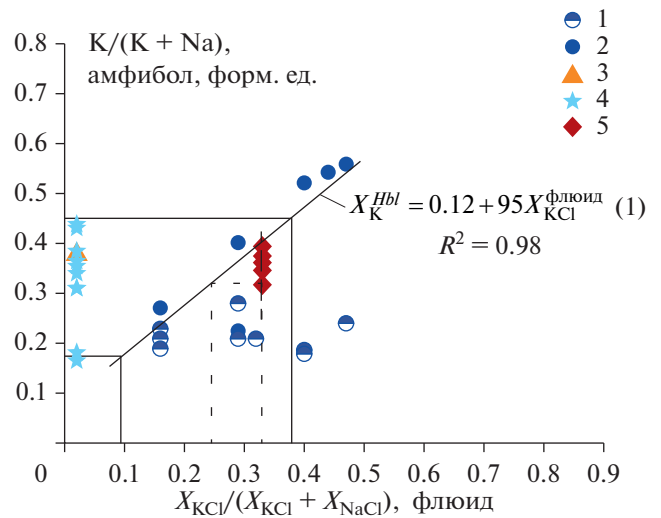


Рис. 15. Соотношение $X_{KCl}/(X_{KCl} + X_{NaCl})$ во флюиде– $K/(K + Na)$ в амфиболах. 1 – центр, 2 – край *Hbl*; 3 – (Кориковский, Аранович, 2010); 4 – (Немов, 2020); 5 – (Старикова, 2013).

став флюида вызывал образование клинопироксена с высоким содержанием Al и небольшим дефицитом Mg и Fe (1 на рис. 14). Более железистый низкоглиноземистый клинопироксен был получен при участии $H_2O-Na_2CO_3$ флюида (Ходоревская, 2020) (2 на рис. 14). В экспериментах (Safonov et al., 2014) состав исходного флюида задавался H_2O, CO_2 ($X_{CO_2} = 0.494$) и низкими содержаниями солей ($X_{NaCl} + X_{KCl} < 0.1$). В присутствии указанных флюидов формировался относительно железистый клинопироксен с низким содержанием Al_2O_3 (3 на рис. 14). Природные клинопироксены из щелочных метасоматитов и нефелиновых сиенитов могут быть отнесены как к полю I, так и к полю II (4–7 на рис. 14) (Старикова, 2013; Немов, 2020; Левин, 1974; Козлов, Арзамасцев, 2015 и др.). На основании данных, полученных в экспериментах, можно утверждать, что наличие щелочно-карбонатного флюида приводило к формированию пироксенов, обогащенных эгириновой составляющей, в то время как клинопироксены состава *Quad* образовывались как в присутствии H_2O-CO_2 , так и высокосоленого ($KCl + NaCl$) флюида (см. рис. 3).

Как указывалось выше, в наших экспериментах установлена прямая корреляция между $K/(K + Na)$ в амфиболах и X_{KCl} во флюидах. Это подтверждено данными (Кориковский, Аранович, 2010), полученными для зон чарнокитизации и эндербитизации основных гранулитов Лапландского гранулитового пояса. Авторы приводят составы амфиболов с $K/(K + Na) = 0.30-0.40$ и отмечают, что состав чарнокитообразующих флюидов

характеризовался $X_{NaCl} = 0.30, X_{KCl} = 0.15$ (соответственно $X_{KCl}/(X_{KCl} + X_{NaCl}) = 0.33$ во флюиде). Как видно из положения корреляционной прямой на рис. 15, амфиболы с $K/(K + Na) = 0.30-0.40$ форм. ед. (ромбы и горизонтальные пунктирные линии на рис. 15) могли быть получены при участии флюида с варьирующей X_{KCl} от 0.23 до 0.33 (ромбы и вертикальные пунктирные линии на рис. 15). В амфиболах из природных образцов щелочных метасоматитов значения отношения $K/(K + Na)$ варьируют от 0.15–0.20 до 0.30–0.45 (Немов, 2020; Старикова, 2013). Подобные амфиболы могли образоваться при X_{KCl} во флюиде, варьирующей от 0.1 до 0.38 (сплошные линии на рис. 15).

В природных щелочных метасоматитах паргаситы и гастингситы являются обычными минералами. Как показывают полевые и экспериментальные наблюдения, подобные составы амфиболов связаны с воздействием на него водно-солевых флюидов. Однако в различных природных комплексах отмечаются не только паргаситы и гастингситы, но и натриево-кальциевые амфиболы (рис. 16) (Савельева и др., 2017; Немов, 2020; Козлов, Арзамасцев, 2015; Левин, 1974 и др.). В экспериментах подобные амфиболы, так же как и клинопироксен, богатый эгирином, образуются при наличии карбонатных компонентов во флюидах. Это может быть как $H_2O-CO_2-(Na,K)Cl$ флюид (Safonov et al., 2014), так и щелочно-карбонатный флюид (например, $Na_2CO_3-H_2O$, Ходоревская, 2020). Таким образом, и амфиболы, и клинопироксены являются индикаторами не столько величины $X_{KCl}/(X_{KCl} + X_{NaCl})$ во

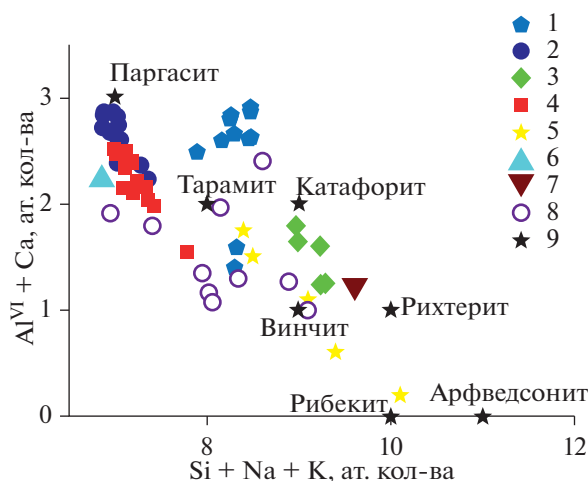


Рис. 16. Соотношение $(\text{Si} + \text{Na} + \text{K}) - (\text{Al}^{\text{VI}} + \text{Ca})$ в амфиболах.

1–3 – опыты при X_{NaCl} (1), $X_{\text{NaCl}} + \text{KCl}$ (2), Na_2CO_3 (3, Ходоревская, 2020); 4 – (Safonov et al., 2014); 5–8 – данные по природным амфиболам: 5 – (Савельева и др., 2017), 6 – (Немов, 2020), 7 – (Козлов, Арзамасцев, 2015), 8 – (Левин, 1974); 9 – конечные члены амфиболов по (Leake et al., 1997).

флюиде, сколько возможного анионного состава флюида.

ВЫВОДЫ

Эксперименты при 700 МПа и 750°C показали, что взаимодействие амфибола (чермакита) с флюидом $(\text{K}, \text{Na})\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ приводит к образованию минеральных ассоциаций, которые определяются как общей соленостью флюида или $a_{\text{H}_2\text{O}}$, так и соотношением NaCl и KCl во флюиде. При взаимодействии амфибола с флюидом $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ амфибол остается преобладающим минералом во всех опытах. Кроме него образуются Na -флогопит, плагиоклаз и нефелин/содалит. При $a_{\text{H}_2\text{O}} > 0.6$ наблюдается плавление амфибола. При взаимодействии амфибола с флюидом $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl} - \text{KCl}$ при $X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.40$ и $X_{\text{KCl}} / (X_{\text{KCl}} + X_{\text{NaCl}})$ во флюиде, определяемом как $X_{\text{NaCl}} = 0.506 - 0.84X_{\text{KCl}}$, происходит замещение амфибола ассоциацией нефелина с кислым плагиоклазом, содалитом, биотитом.

Увеличение величины $X_{\text{KCl}} / (X_{\text{KCl}} + X_{\text{NaCl}})$ дестабилизирует нефелин и содалит, становятся устойчивыми ассоциации клинопироксена состава *Quad*, амфибола паргасит-гастингситового состава, биотита, аннита. Плагиоклазы стабильны при $X_{\text{KCl}} / (X_{\text{KCl}} + X_{\text{NaCl}}) \leq 0.20$ во флюиде, при более высоких значениях этого параметра устойчивы ассоциации с калиевым полевым шпатом. Содержание калия в калиевых полевых шпатах будет возрастать как с ростом X_{K} во флюиде, так и с падением

температуры и/или давления при одном и том же составе флюида.

При $X_{\text{KCl}} > 0.27$ во флюиде устойчив гранат андрадит–гроссулярового ряда. Последовательность смены $\text{Mg} - \text{Fe}$ минералов с ростом $X_{\text{KCl}} / (X_{\text{KCl}} + X_{\text{NaCl}})$ во флюиде следующая: $\text{Hbl} \rightarrow \text{Cpx} + \text{Bt} \pm \text{Hbl} \rightarrow \text{Grt} + \text{Cpx} + \text{Bt}$. Индикаторами высокой активности калия во флюидах является гранат андрадит–гроссулярового ряда, а высокой активности натрия – нефелин. Амфибол, биотит и клинопироксен остаются стабильными в области широких вариаций отношения K/Na во флюиде во многом благодаря изоморфизму $\text{Na} \rightarrow \text{K}$ в амфиболах и биотите и $\text{Ca} \rightarrow \text{Na}$ в клинопироксенах. Таким образом, и амфиболы, и клинопироксены являются индикаторами не столько величины $X_{\text{KCl}} / (X_{\text{KCl}} + X_{\text{NaCl}})$ во флюиде, сколько возможного анионного состава флюида.

При $a_{\text{H}_2\text{O}} > 0.60$, наряду с образованием клинопироксена, биотита и калиевого полевого шпата, происходит частичное плавление амфибола. В зависимости от состава флюида состав расплавов меняется от трахитового в присутствии флюида $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ до фонолитового при флюиде $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl} - \text{KCl}$. Добавление KCl во флюид снижает глиноземистость расплавов. Увеличение общей солености флюида приводит к увеличению содержания калия в расплаве и уменьшению содержания в нем Cl , так что натриевые расплавы богаче хлором по сравнению с калиевыми.

Эксперименты продемонстрировали, что взаимодействие амфибола с флюидами, содержащими высокие концентрации NaCl и KCl , ведет к образованию минеральных ассоциаций, характерных для щелочного метасоматоза амфиболовых пород и сопутствующему обогащению HCl флюидной фазы. Замена флюидов с высокой солевой составляющей на высококислотные приводит к выщелачиванию Ca , Mg , Fe из метаморфических пород, их переносу и переотложению. Таким образом, в ряде случаев значительный вынос FeO , MgO , CaO является следствием взаимодействия вмещающих пород с водно-солевыми растворами.

Благодарности. Авторы глубоко признательны Л.Я. Арановичу (ИГЕМ РАН) за существенные замечания и полезные советы, способствовавшие улучшению рукописи.

Финансовые источники. Работа выполнена в ИЭМ РАН в рамках темы Государственного задания (FMUF-2022-0004; 1021051302305-5-1.5.2; 1.5.4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Азимов П.Я., Бушмин С.А. Растворимость минералов метаморфических и метасоматических пород в гидротермальных растворах разной кислотности: термодинамическое моделирование при 400–800°C и 1–5 кбар // Геохимия. 2007. № 12. С. 1305–1330.

- Аранович Л.Я.* Роль рассолов в высокотемпературном метаморфизме и гранитизации // *Петрология*. 2017. Т. 25. № 5. С. 491–503.
- Архангельская В.В., Рябцев В.В., Шурига Т.Н.* Геологическое строение и минералогия месторождений тангала России // *Минеральное сырье*. М.: ВИМС, 2012. № 25. 318 с.
- Бушмин С.А., Вапник Е.А., Иванова М.В. и др.* Флюиды гранулитов высоких давлений // *Петрология*. 2020. Т. 28. № 1. С. 23–54.
- Быков Ю.В., Архангельская В.В.* Катугинское редкометальное месторождение // *Месторождения Забайкалья*. Гл. ред. Н.П. Лаверов. М.: Геоинформмарк, 1995. Т. 1(2). С. 76–85.
- Вольф М.Б., Уайли П.Дж.* Некоторые результаты экспериментального исследования дегидратационного плавления амфиболита при 10 кбар // *Геология и геофизика* 1993. Т. 34. № 12. С. 100–115.
- Жариков В.А.* Зависимость парагенезисов магматических пород от режима щелочей // *Петрология*. 1999. Т. 7. № 4. С. 340–355.
- Избродин И.А., Дорошкевич А.Г., Рампилов М.О. и др.* Возраст, минералогическая и геохимическая характеристики пород Чининского щелочного массива (Западное Забайкалье) // *Геология и геофизика*. 2017. Т. 58. № 8. С. 1135–1156.
- Козлов Е.Н., Арзамасцев А.А.* Петрогенезис метасоматитов зон фенитизации щелочно-ультраосновного комплекса Озерная Варака (Кольский п-ов) // *Петрология*. 2015. Т. 23. № 1. С. 50–74.
- Коржинский Д.С.* Принцип подвижности щелочей при магматических явлениях // *Академику Д.С. Белянкину к 70-летию*. М.: изд-во АН СССР, 1946. С. 242–261.
- Кориковский С.П., Аранович Л.Я.* Чарнокитизация и эндербитизация основных гранулитов Лапландского гранулитового пояса (южная часть Кольского полуострова, район Порей губы): I. Петрология и термобарометрия // *Петрология*. 2010. Т. 18. № 4. С. 340–368.
- Кориковский С.П., Ходоревская Л.И.* Гранитизация палеопротерозойских высокобарических метагабброноритов в беломорской серии Балтийского щита (район Кондалакшского залива, о. Горелый) // *Петрология*. 2006. Т. 14. № 4. С. 453–481.
- Котов А.Б., Владыкин Н.В., Ларин А.М. и др.* Новые данные о возрасте оруденения уникального Катугинского редкометального месторождения (Алядский щит) // *Докл. АН*. 2015. Т. 463. № 2. С. 187–191.
- Левин В.Я.* Щелочная провинция Ильменских Вишневых гор (формации нефелиновых сиенитов Урала). М.: Наука, 1974. 221 с.
- Левицкий В.И., Резницкий Л.З., Скляр Е.В. и др.* Святоноситы Восточной Сибири – продукты корово-мантийного взаимодействия // *Материалы докл. Всероссийского совещания “Современные проблемы геохимии”*. Иркутск: ИГ СО РАН, 2012. Т. 2. С. 150–152.
- Литвиновский Б.А.* Новые данные об условиях формирования святоноситов (на примере гранатовых сиенитов Бамбуйской интрузии, Витимское плоскогорье) // *Геология и геофизика*. 1973. № 1. С. 42–51.
- Макрыгина В.А., Петрова З.И., Конева А.А., Суворова Л.Ф.* Состав, P-T параметры и метасоматические преобразования основных сланцев п-ва Святой Нос (Прибайкалье) // *Геохимия*. 2008. № 2. С. 167–182.
- Немов А.Б.* Гранат-амфиболовые миаскиты Ильменского горского миаскитового массива (Южный Урал): минералогия и геохимия // *Литосфера*. 2020. Т. 20. № 5. С. 652–667.
- Рябчиков И.Д.* Термодинамика флюидной фазы гранитоидных магм. М.: Наука, 1975. 232 с.
- Савельева В.Б., Базарова Е.П., Шарыгин В.В. и др.* Метасоматиты Онгуренского карбонатитового комплекса (Западное Прибайкалье): геохимия и состав акцессорных минералов // *Геология рудн. месторождений*. 2017. Т. 59. № 4. С. 319–346.
- Сафоно О.Г., Косова С.А.* Флюидно-минеральные реакции и плавление ортопироксен-кордиерит-биотитового гнейса в присутствии флюидов H₂O-CO₂-NaCl и H₂O-CO₂-KCl в условиях гранулитового метаморфизма // *Петрология*. 2017. Т. 25. № 5. С. 461–490.
- Скляр Е.В., Гладкочуб Д.П., Котов А.Б. и др.* Генезис Катугинского редкометального месторождения: магматизм против метасоматоза // *Тихоокеанская геология*. 2016. Т. 35. № 3. С. 9–22.
- Старикова А.Е.* Минералогия метасоматических пород Тажеранского массива (Западное Прибайкалье). Автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук, Новосибирск: ИГМ СО РАН, 2013. 21 с.
- Туре Ж.Л.Р.* Перенос флюда/расплава из мантии в нижнюю кору при гранулитовом метаморфизме // *Геология и геофизика*. 2009. Т. 50. № 12. С. 1357–1370.
- Ходоревская Л.И.* Флюидный режим и закономерности поведения рудных, редких и редкоземельных элементов при гранитизации метагабброноритов Беломорской серии (о. Горелый, Кондалакшская губа) // *Петрология*. 2009. Т. 17. № 4. С. 397–414.
- Ходоревская Л.И.* Экспериментальное моделирование щелочного метасоматоза в условиях градиента давления при 750°C // *Тр. Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2020)*. М.: ГЕОХИ РАН, 2020. С. 119–122.
- Ходоревская Л.И., Аранович Л.Я.* Экспериментальное исследование взаимодействия амфибола с флюидом H₂O-NaCl при 900°C, 500 МПа: к процессам плавления и массопереноса в гранулитовой фации // *Петрология*. 2016. Т. 24. № 3. С. 235–254.
- Ходоревская Л.И., Варламов Д.А.* Высокотемпературный метасоматоз в Кийостровском базит-ультрабазитовом расслоенном массиве Беломорского подвижного пояса // *Геохимия*. 2018. № 6. С. 541–558.
- Acosta-Vigil A., London D., Morgan G.B., Dewers T.A.* Solubility of excess alumina in hydrous granitic melts in equilibrium with peraluminous minerals at 700–800°C and 200 MPa, and applications of the aluminum saturation index // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2003. V. 146. P. 100–119.
- Aranovich L.Y., Newton R.C.* H₂O activity in concentrated NaCl solutions at high temperatures and pressures measured by the brucite-periclase equilibrium // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1996. V. 125. P. 200–212.
- Aranovich L.Y., Newton R.C.* H₂O activity in concentrated KCl and KCl-NaCl solutions at high temperatures and pressures measured by the brucite-periclase equilibrium // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1997. V. 127. P. 261–271.

- Aranovich L.Y., Newton R.C.* Reversed determination of the reaction: phlogopite + quartz = enstatite + potassium feldspar + H₂O in the ranges 750–875°C and 2–12 kbar at low H₂O activity with concentrated KCl solutions // *Amer. Mineral.* 1998. V. 83. P. 193–204.
- Aranovich L.Y., Safonov O.G.* Halogens in High-Grade Metamorphism // The role of halogens in terrestrial and extraterrestrial geochemical processes. Eds. D. Harlov, L.Y. Aranovich. N.Y.: Springer, 2018. Ch. 11. P. 713–757.
- Aranovich L.Y., Newton R.C., Manning C.E.* Brine-assisted anatexis: experimental melting in the system haplogranite–H₂O–NaCl–KCl at deep-crustal conditions // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2013. V. 374. P. 111–120.
- Beard J.S., Lofgren G.E.* Dehydration melting and water-saturated melting of basaltic and andesitic greenstones and amphibolites at 1, 3 and 6.9 kb // *J. Petrol.* 1991. V. 32. № 2. P. 365–402.
- Buerger M.J.* The stuffed derivatives of the silica structures // *Amer. Mineral.* 1954. V. 39. № 7–8. P. 600–614.
- Cawthorn R.G., Collerson K.D.* The recalculation of pyroxene end-member parameters and the estimation of ferrous and ferric iron content from electron microprobe analyses // *Ibid.* 1974. V. 59. P. 1203–1208.
- Chappell B.W.* Aluminum saturation in I- and S-type granites and the characterization of fractionated haplogranites // *Lithos.* 1999. V. 46. P. 535–551.
- Frost B.R., Barnes C.G., Collins W.J. et al.* A geochemical classification for granitic rocks // *J. Petrol.* 2001. V. 42. P. 2033–2048.
- Graham C.M., Harmon R.S.* Experimental hydrogen isotope studies: hydrogen isotope exchange between amphibole and water // *Amer. Mineral.* 1984. № 1–2. P. 128–138.
- Harlov D.E., Melzer S.* Experimental partitioning of Rb and K between phlogopite and concentrated (K, Rb)Cl brine: implication for the role of concentrated KCl brines in the depletion of Rb in phlogopite and the stability of phlogopite during charnockite genesis // *Lithos.* 2002. V. 64. P. 15–28.
- Helz R.T.* Phase relations of basalts in their melting ranges at $P = 5$ kb as a function of oxygen fugacity. Part I. Mafic phases // *J. Petrol.* 1973. V. 14. P. 249–302.
- 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 // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1973. V. 37. P. 651–666.
- Koritnig S.* Geochemistry of phosphorus-I. The replacement of Si⁴⁺ by P⁵⁺ in rock-forming silicate minerals // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1965. V. 29. № 5. P. 361–371.
- Leake B.E., Woolley A.R., Birch W.D. et al.* Nomenclature of amphiboles. Report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association Commission on New Minerals and Mineral Names // *Eur. J. Mineral.* 1997. V. 9. P. 623–651.
- Le Bas M.J., Le Maitre R.W., Streckeisen A., Zanettin B.* A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram // *J. Petrol.* 1986. V. 27. P. 745–750.
- Markl G., Bucher K.* Composition of fluids in the lower crust inferred from metamorphic salt in lower crustal rocks // *Nature.* 1998. V. 391. C. 781–783.
- Markl G., Piazzolo S.* 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.* 1998. V. 132. № 3. P. 246–268.
- McMillan P.F.* Water solubility // *Rev. Mineral.* 1994. V. 30. P. 131–156.
- Mora C.I., Valley J.W.* Halogen-rich scapolite and biotite: implication for metamorphic fluid-rock interaction // *Amer. Mineral.* 1989. V. 74. P. 721–737.
- Morimoto N., Fabries J., Ferguson A.K. et al.* Nomenclature of pyroxenes // *Amer. Mineral.* 1988. V. 73. P. 1123–1133.
- Niedermeier D.R.D., Putnis A., Geisler Th. et al.* The mechanism of cation and oxygen isotope exchange in alkali feldspars under hydrothermal conditions // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2009. V. 157. P. 65–76.
- Newton R.C., Manning C.E.* Solubility of corundum in the system Al₂O₃–SiO₂–H₂O–NaCl at 800°C and 10 kbar // *Chem. Geol.* 2008. V. 249. P. 250–261.
- Newton R.C., Manning C.E.* Role of saline fluids in deep crustal and upper-mantle metasomatism: insights from experimental studies // *Geofluids.* 2010. V. 10. P. 58–72.
- Newton R.C., Aranovich L.Y., Hansen E.C., Vandenheuve B.A.* Hypersaline fluids in Precambrian deep-crustal metamorphism // *Precamb. Res.* 1998. V. 91. P. 41–63.
- Nijland T.G., Jansen J.B., Maijer C.* 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.* 1993. V. 30. P. 167–189.
- Orville P.M.* Alkali ion exchange between vapor and feldspar phases // *Amer. J. Sci.* 1963. V. 261. P. 201–237.
- Ridolfi F., Renzulli A.* Calcic amphiboles in calc-alkaline and alkaline magmas: thermobarometric and chemometric empirical equations valid up to 1.130°C and 2.2 GPa // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2012. V. 163. № 5. P. 877–895.
- Safonov O.G., Kosova S.A., van Reenen D.D.* Interaction of biotite-amphibole gneiss with the H₂O–CO₂–(K, Na)Cl fluids at 5.5 kbar and 750 and 800°C: experimental study and applications to dehydration and partial melting in the middle crust // *J. Petrol.* 2014. V. 55. P. 2419–2456.
- Safonov O.G., Aranovich L.Ya.* Alkali control of high-grade metamorphism and granulitization // *Geosci. Frontiers.* 2014. V. 5. P. 711–727.
- Sack R.O., Ghiorso M.S.* Thermodynamics of feldspathoid solutions // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1998. V. 130. P. 256–274.
- Schneider J.B., Jenkins D.M.* Stability of sodalite relative to nepheline in NaCl–H₂O brines at 750°C: implications for hydrothermal formation of sodalite // *Canad. Mineral.* 2020. V. 58. № 1. P. 3–18.
- Schumacher J.C.* The estimation of ferric iron in electron microprobe analysis of amphiboles // *Eur. J. Mineral.* 1997. V. 9. P. 643–651.
- Shand S.J.* Eruptive rocks: their genesis, composition, classification, and their relation to ore deposits with a chapter on meteorites. 1943. 2nd edn. New York: John Wiley, 444 p.

- Sharp Z.D., Helefrich G.R., Bohlen S.R., Essene E.J. The stability of sodalite in the system NaAlSiO₄–NaCl // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1989. V. 53. P. 1943–1954.
- Spear F.S., Hazen R.M., Rumble D. Wonesite: a new rock forming silicate from the Post Pond volcanics, Vermont // *Amer. Mineral.* 1981. V. 66. P. 100–105.
- Webster J.D. Exsolution of magmatic volatile phases from Cl-enriched mineralizing granitic magmas and applications for ore metal transport // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1997. V. 61. P. 1017–1029.
- Wellman T.R. The stability of sodalite in a synthetic syenite plus aqueous chloride fluid system // *J. Petrol.* 1970. V. 11. P. 49–71.
- Zyryanov V.N., Perchuk L.L., Podlesskii K.K. Nepheline-alkali feldspar equilibria: I. Experimental data and thermodynamic calculations // *J. Petrol.* 1978. V. 19. № 1. P. 1–44.

Experimental Investigation of the Interaction of Amphibole with Highly Salted H₂O–NaCl–KCl Fluid at 750°C, 700 MPa: Application to Alkaline Metasomatism of Amphibole Rocks

L. I. Khodorevskaya¹, D. A. Varlamov¹, and O. G. Safonov¹

¹ *Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, Russia*

The article presents experimental data on the interaction of amphibole with NaCl–H₂O and (K, Na)Cl–H₂O solutions at varying salt content. When interacting with the H₂O–NaCl fluid, amphibole remains the predominant mineral in all experiments. In addition to it, Na-phlogopite, plagioclase, and nepheline/sodalite are formed. At $a_{\text{H}_2\text{O}} > 0.6$, amphibole melts. When amphibole interacts with the H₂O–NaCl–KCl fluid at $X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.40$ and $X_{\text{KCl}}/(X_{\text{KCl}} + X_{\text{NaCl}})$ in the fluid, defined as $X_{\text{NaCl}} = 0.506 - 0.84X_{\text{KCl}}$, the amphibole is replaced by an association of nepheline with acid plagioclase, sodalite, and biotite. At $X_{\text{KCl}}/(X_{\text{KCl}} + X_{\text{NaCl}}) > 0.3$, nepheline, sodalite, and plagioclase become unstable, K-feldspar appears, and biotite, clinopyroxene, and amphibole remain. At $X_{\text{KCl}}/(X_{\text{KCl}} + X_{\text{NaCl}}) > 0.5$, the association $\text{Cpx} + \text{Bt} + \text{Kfs} + \text{Grt}$ (grossular–andradite) is stable. Thus, the grossular–andradite garnet is an indicator of high potassium activity in fluids, while nepheline is an indicator of high sodium activity. Na → K isomorphism is observed in amphibole and biotite, and Ca → Na isomorphism in clinopyroxene, but in general these minerals (unlike nepheline and garnet) remain stable in the range of wide K/Na variations in the fluid. Clinopyroxene in experiments corresponds to Ca–Fe–Mg compositions with varying, sometimes high aluminium content, amphiboles belong to the pargasite–hastingsite composition. With an increase in $a_{\text{H}_2\text{O}}$ ($X_{\text{H}_2\text{O}} > 0.57$), i.e. a decrease in the gross salinity of the fluid, melts appear, the composition of which varies from trachyte to phonolitic. As $X_{\text{KCl}}/(X_{\text{KCl}} + X_{\text{NaCl}})$ increases in fluids, the alumina content of melts decreases. An increase in the total salinity of the fluid leads to an increase in the content of potassium in the melt and a decrease in the content of chlorine in it. Experiments have shown that the interaction of amphibole with fluids containing high concentrations of NaCl and KCl leads to the formation of mineral associations typical of alkaline metasomatism of amphibole rocks and concomitant HCl enrichment of the fluid phase. The replacement of fluids with a high saline component by highly acid ones leads to the leaching of Ca, Mg, Fe from metamorphic rocks, their transport and redeposition. Thus, in some cases, a significant removal of FeO, MgO, CaO is a consequence of the interaction of host rocks with water–salt solutions.

Keywords: Amphibole, NaCl, KCl, alkaline metasomatism, fluid, clinopyroxene, andradite, nepheline