

УДК 550.4.02

## КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ И ГРАНАТИЗАЦИЯ ВОДОСОДЕРЖАЩЕГО ЭКЛОГИТА ПРИ $P = 3,7\text{--}4,0$ ГПА, $T = 1000\text{--}1300$ °С

Н. С. Горбачев\*, А. В. Костюк\*\*, член-корреспондент РАН Ю. Б. Шаповалов\*\*\*,  
П. Н. Горбачев, А. Н. Некрасов, Д. М. Султанов

Поступило 24.06.2019 г.

Фазовые соотношения при эклогитизации базальтов и плавлении  $\text{H}_2\text{O}$ -содержащего эклогита экспериментально изучены на примере системы базальт– $\text{H}_2\text{O}$  в интервале  $P = 3,7\text{--}4,0$  ГПа,  $T = 1000\text{--}1300$  °С. Установлено, что фазовые соотношения зависят от температуры. Формирование надкритического флюидорасплава происходит при  $T = 1000$  °С,  $P = 3,7$  ГПа, эклогит-гранатит-превращения при  $T = 1000\text{--}1100$  °С,  $P = 3,9$  ГПа, частичное плавление эклогита с образованием Na-щелочного силикатного расплава и клинопироксенового рестита при 1150 и 1300 °С. Надкритический флюидорасплав обладает высокой реакционной способностью, следствием чего является образование мегакристов граната, обогащение его Ti, замещение граната клинопироксеном, образование ильменита, K-содержащего амфибола, превращение эклогита в гранатит в результате массовой кристаллизации граната.

*Ключевые слова:* критические явления, гранатит, эклогит, эксперимент.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524894393-398>

Геофизические и геохимические данные свидетельствуют о крупномасштабном обмене веществом между корой и мантией. Важнейшим его механизмом является субдукция океанической коры, приводящая к эклогитизации базальтов, формированию в мантии обогащённых летучими компонентами резервуаров с протолитами субдуцированной океанической коры. Важной особенностью флюидсодержащих силикатных систем при высоких давлениях и температурах является существование критических соотношений между силикатным расплавом и флюидом, обусловленных их высокой взаимной растворимостью. При сверхкритических давлениях  $P_K$  и температурах  $T_K$  наблюдается полная смесимость между расплавом и флюидом с образованием надкритической жидкости, содержащей кластеры, свойственные как расплаву, так и флюиду [1]. Главным компонентом флюидов, поступающим в мантию при субдукции, является вода. Критические соотношения в  $\text{H}_2\text{O}$ -содержащих системах зависят от состава, в простых (кварц Q, нефелин Ne, альбит Ab, жадеит Jd) и гранитных системах наблюдались в интервале  $P = 0,7\text{--}2,3$  ГПа, возрастая в последовательности Q, Ne, Ab, Jd, гранит [2]. В системах основного и ультраосновного состава  $P_K$

имеют более высокие значения, в системе базальт–перидотит– $\text{H}_2\text{O}$   $P_K$  оценивается в 3,8–4,0 ГПа [3], перидотит– $\text{H}_2\text{O}$  в 3,8 ГПа [4, 5], в системе форстерт–энстатит– $\text{H}_2\text{O}$  в 12–13 ГПа [6], базальт– $\text{H}_2\text{O}$  в 5–6 ГПа [7]. Присутствие во флюиде летучих, таких как Cl, F, увеличивающих взаимную растворимость расплава и флюида, снижает  $P_K$  [8], а таких как  $\text{CO}_2$ , уменьшающих взаимную растворимость, увеличивает  $P_K$  [1]. Для получения новых данных о фазовом составе и критических соотношениях при эклогитизации базальта и плавлении эклогита система базальт– $\text{H}_2\text{O}$  изучена экспериментально в интервале  $P = 3,7\text{--}4,0$  ГПа,  $T = 1000\text{--}1300$  °С.

Эксперименты проводились в ИЭМ РАН на аппаратуре типа НЛ при 1000 и 1100 °С в золотых ампулах, при 1200 и 1300 °С в ожелезнённых платиновых ампулах. Исходным материалом служили тонкие порошки эталонного образца толеитового базальта СТ-1, химического аналога среднего Сибирского траппа состава (в мас.%):  $\text{SiO}_2$  50,02;  $\text{TiO}_2$  1,85;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  14,51;  $\text{FeO}$  14,03;  $\text{MnO}$  0,20;  $\text{MgO}$  5,85;  $\text{CaO}$  10,40;  $\text{Na}_2\text{O}$  2,50;  $\text{K}_2\text{O}$  0,72. Источником флюида (20 мас.% по отношению к силикату) служил дистиллят  $\text{H}_2\text{O}$ . Температура измерялась Pt30Rh/Pt6Rh-термопарой, давление калибровалось по равновесию кварц–коэзит. Точность определения температуры и давления в опытах оценивается в  $\pm 5$  °С и  $\pm 1$  кбар [9]. Длительность эксперимента составляла 6–8 ч. Полированные препараты закалочных образцов анализировались на электронном сканирующем микроскопе с детектором вторичных (SE) и отражённых (BSE)

*Институт экспериментальной минералогии  
им. Д.С. Коржинского Российской Академии наук,  
Черноголовка Московской обл.*

\*E-mail: gor@iem.ac.ru

\*\*E-mail: nastya@iem.ac.ru

\*\*\*E-mail: shap@iem.ac.ru

электронов и энергодисперсионным спектрометром в ИЭМ РАН.

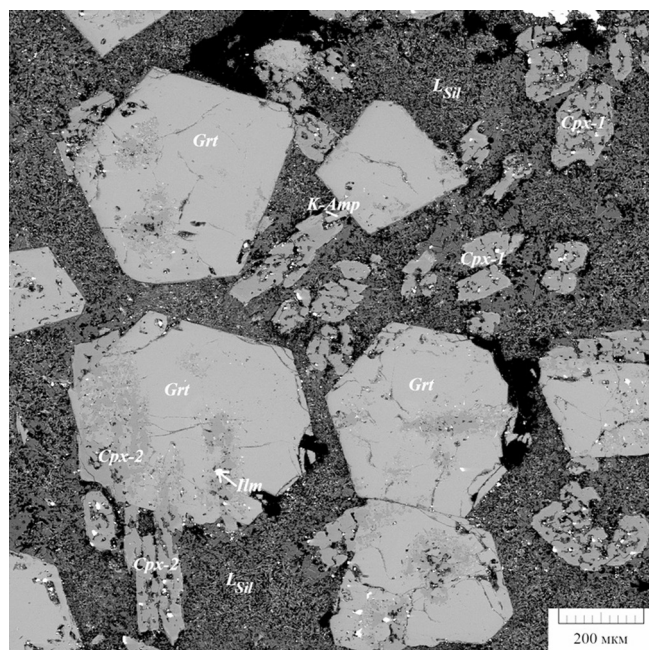
BSE-микротографии закалочных образцов, характеризующие фазовый состав, приведены на рис. 1–3, составы сосуществующих фаз — в табл. 1.

При 1000 °С (рис. 1, табл. 1) закалённые образцы состояли из изолированных кристаллов крупнокристаллического граната (Grt), являющегося доминирующей фазой, клинопироксена (Cpx) и единичных кристаллов калийсодержащего амфибола (K-Amp), локализованных в мелкокристаллической матрице, образованной при закалке водно-силикатной жидкости ( $L_{\text{Sil}}$ ). Кристаллы граната идиоморфной формы, размером до 500 мкм, пироп-гроссуляр-альмандинового состава,  $X_{\text{Mg}} = 0,14$ ,  $X_{\text{Ca}} = 0,25$ ,  $X_{\text{Fe}} = 0,61$ , содержат включения ильменита (Ilm) и следы реликтового клинопироксена. Гранаты характеризуются повышенными (до 2,9 мас.%) содержаниями  $\text{TiO}_2$ , что указывает на наличие шорломитового минала ( $\text{Ca}_3\text{Ti}_2(\text{Si, Fe})_3\text{O}_{12}$ ), доля которого в гранате достигает 10 мол.% и более.

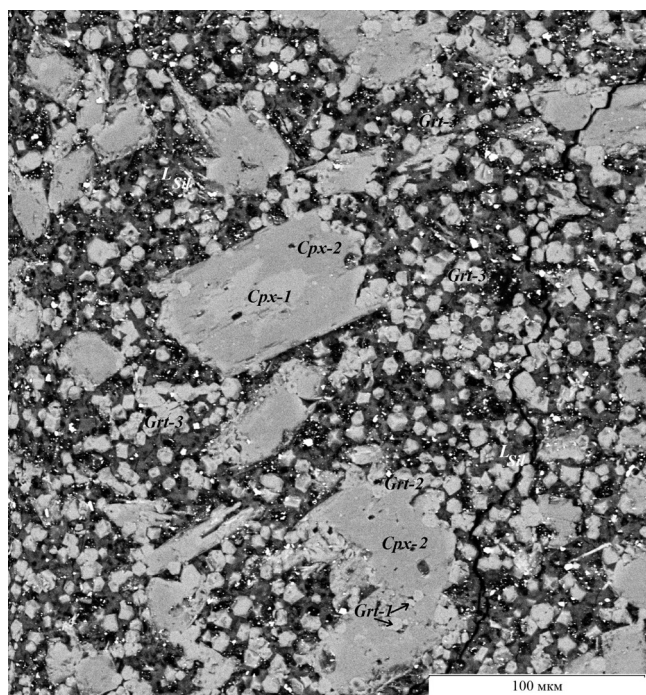
Клинопироксены (рис. 1) встречаются преимущественно в виде изолированных резорбированных

кристаллов размером до 150 мкм в матрице (Cpx-1), реже они образуют сростания с гранатом (Cpx-2). Наблюдаются также включения реликтового клинопироксена в гранате с отчётливыми признаками растворения и дезинтеграции первичных кристаллов. Cpx-1 содержит до 1,9 мас.%  $\text{Na}_2\text{O}$ , до 7,6 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $X_{\text{Mg}} = 0,38$ . Реликтовые Cpx-2 характеризуется более высокой магниальностью  $X_{\text{Mg}} = 0,50$ , низкой концентрацией  $\text{Na}_2\text{O}$  (до 1,1 мас.%) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (до 3,5 мас.%), табл. 1.

Матрица экспериментального образца, занимающая более 30% его поверхности, в виде спрессованного порошка сложена микрозернистым агрегатом, состоящим из микрокристаллов клинопироксена с магниальностью  $X_{\text{Mg}} = 0,19$ , содержащих до 11 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , и микронных частичек силикатного стекла трахидацитового состава. Дезинтеграция, отсутствие сплошного межзернового силикатного стекла, а также состав закалочных фаз свидетельствуют о существовании критических соотношений между силикатным расплавом и водным флюидом с полной смесимостью между ними, сформировавшими надкритическую жидкость, закалка которой определила структуру и фазовый состав



**Рис. 1.** Система базальт– $\text{H}_2\text{O}$ ,  $T = 1000$  °С,  $P = 3,7$  ГПа. Критические соотношения и гранатизация эклогита: Grt — “мегакристы” новообразованного граната; K-amf — калийсодержащий амфибол; Cpx-1 — реликты клинопироксена в силикатной матрице. Включения в гранате: Cpx-2 — реликты клинопироксена; Ilm — ильменит;  $L_{\text{Sil}}$  — микрозернистая структура матрицы, состоящей из кристалликов Cpx и частичек силикатного стекла, образованной при закалке надкритической жидкости.



**Рис. 2.** Система базальт– $\text{H}_2\text{O}$ ,  $T = 1100$  °С,  $P = 3,7$  ГПа. Гранатизация эклогита. Выделения зонального клинопироксена (Cpx-1 — центр, Cpx-2 — край) и граната: Grt-1 — включения в клинопироксене, Grt-2 — замещает клинопироксен, Grt-3 — новообразованные идиоморфные кристаллы и их сростки в матрице.  $L_{\text{Sil}}$  — матрица, стекло закалённого силикатного расплава.



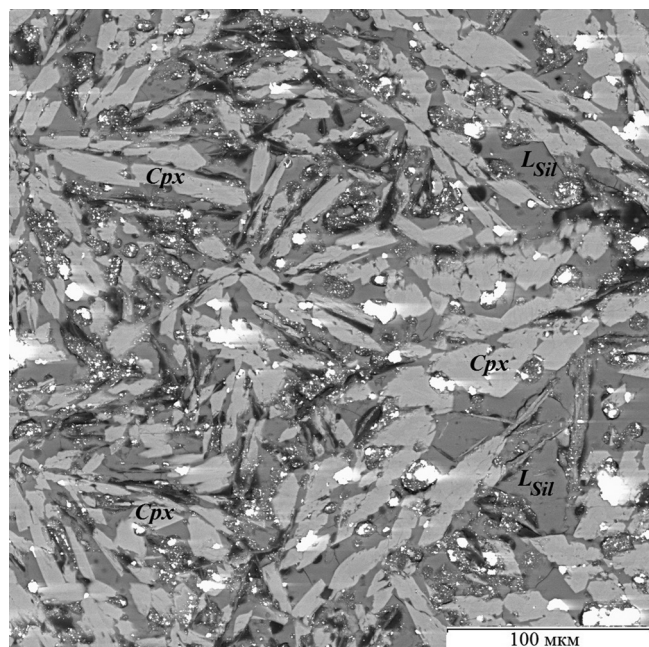


Рис. 3. Система базальт–H<sub>2</sub>O,  $T = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 3,7\text{ ГПа}$ . Клинопироксенизация эклогита. Cpx — кристаллический остаток от частичного плавления, L<sub>Sil</sub> — стекло закалённого силикатного расплава.

матрицы. Химический состав надкритической жидкости, который оценивался по составу матрицы, определённого расфокусированным зондом, на TAS (Total Alkali Silica)-диаграмме отвечает (здесь и далее в пересчёте на 100% без водного остатка) риодацитам с отношением Na/K = 3,6 (табл. 1, рис. 1).

В экспериментах при 1100 °C образцы представлены гранатом и единичными изолированными кристаллами клинопироксена, локализованными в матрице, состоящей из силикатного стекла. Как и при 1000 °C, гранаты преобладают среди кристаллических фаз, однако в отличие от крупнозернистых гранатов из экспериментов при 1000 °C гранаты при 1100 °C встречаются в виде многочисленных идиоморфных микрокристаллов или их сростков в силикатной матрице (Grt-3), реже в виде включений (Grt-1) в клинопироксенах или сростков с ними (Grt-2), рис. 2. Все разновидности гранатов являются твёрдыми растворами пироп-альмандин-гроссулярового ряда, характеризуются низким содержанием Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (<0,1 мас.%), высоким содержанием TiO<sub>2</sub> (до 1,5 мас.%), MnO (до 0,65 мас.%). Несмотря на различные формы выделения, гранаты однородны

Таблица 1. Представительный состав сосуществующих фаз системы базальт–H<sub>2</sub>O при  $P = 3,7\text{--}4,0\text{ ГПа}$ ,  $T = 1000\text{--}1300\text{ }^{\circ}\text{C}$

Фаза	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Сумма
$T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$										
Grt	37,87	2,89	19,76	22,96	0,71	6,61	10,38	0,30	0,00	101,48
Cpx-1	47,76	3,25	7,64	11,17	0,26	8,88	18,16	1,89	0,11	99,95
Cpx-2	53,34	0,38	3,49	9,75	0,15	12,75	19,96	1,06	0,00	100,89
K-Amp	37,75	3,70	11,84	20,92	0,04	3,83	8,65	2,38	1,04	90,42
Plm	4,90	46,92	3,23	38,77	0,38	3,06	1,72	0,17	0,08	99,24
L <sub>Sil</sub>	58,31	0,19	12,91	0,62	0,03	0,21	1,81	4,94	1,28	80,30
$T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$										
Grt-1	38,90	1,00	21,17	19,16	0,46	8,28	10,42	0,06	0,00	99,59
Grt-2	38,90	1,40	20,70	19,73	0,52	7,47	11,13	0,16	0,04	100,13
Grt-3	38,68	1,40	20,77	19,67	0,50	7,09	11,76	0,16	0,03	100,38
Cpx-1	51,20	0,79	1,91	13,77	0,26	13,33	18,49	0,24	0,00	99,99
Cpx-2	52,76	0,53	4,78	7,74	0,16	12,42	19,32	1,82	0,00	99,74
L <sub>Sil</sub>	60,03	1,33	15,88	1,67	0,05	0,20	3,35	4,89	0,77	88,18
$T = 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$										
Cpx	45,06	2,72	11,42	12,11	0,07	8,54	18,05	0,92	0,09	98,99
K-Amp	43,67	2,53	12,6	16,07	0,24	10,53	9,67	2,18	0,73	98,21
L <sub>Sil</sub>	61,02	0,13	15,9	0,41	0,00	0,06	4,93	3,68	1,43	87,56
$T = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$										
Cpx	49,18	2,43	13,87	7,13	0,02	8,95	19,83	2,30	0,37	104,19
Bt	45,87	2,53	13,28	7,43	0,20	17,00	8,77	1,09	4,67	100,84
L <sub>Sil</sub>	60,15	0,29	17,72	0,46	0,00	0,00	1,97	5,60	2,69	88,90
$T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $P = 12\text{ ГПа}^*$										
Grt	41,2	1,8	18,4	16,6	0,00	7,9	14,0	0,5	0,01	100,41
Cpx	56,4	0,76	13,1	5,12	0,00	7,6	10,1	6,2	0,06	99,34

Примечание. \* — данные [15].

по составу  $X_{Mg} = 0,15-0,18$ ;  $X_{Ca} = 0,27-0,28$ ;  $X_{Fe} = 0,54-0,55$  и сформировались одновременно.

Кристаллы клинопироксена размером до 100 мкм зональны. Внутренняя зона кристаллов (Cpx-1), представленная реликтами исходного клинопироксена, с низкими содержаниями  $Na_2O$  (до 0,24 мас.%) ,  $Al_2O_3$  (до 1,9 мас.%) и высоким содержанием  $FeO$  (до 13,8 мас.%) характеризуется низкой магниальностью  $X_{Mg} = 0,43$ . Внешняя зона (Cpx-2) реакционная, контактирующая с силикатной матрицей, имеет высокие содержания  $Al_2O_3$  (до 5 мас.%) и  $Na_2O$  (до 2 мас.%) , низкие содержания  $FeO$  (до 7,7 мас.%) , высокую магниальность  $X_{Mg} = 0,55$ . Отдельные кристаллы клинопироксена содержат включения граната размером до 5 мкм (рис. 2).

Матрица представлена силикатным стеклом дацитового состава, заполняющим промежутки между зёрнами клинопироксена и граната с высоким отношением  $Na/K = 6$  (табл. 1).

При 1150 и 1300 °C закалочные образцы обладают массивной текстурой, состоят из реликтового клинопироксена ( $X_{Mg} = 0,36$  при 1150 и  $X_{Mg} = 0,49$  при 1300 °C) и калийсодержащего амфибола, сцементированных силикатным стеклом риодацитового ( $Na/K = 2,36$  при 1150 °C) и трахидацитового ( $Na/K = 1,9$  при 1300 °C) состава (рис. 3, табл. 1).

Как видно из приведённых данных, в системе базальт– $H_2O$  температура солидуса меньше 1000 °C, а ликвидуса — больше 1300 °C. Фазовые соотношения в наших экспериментах и в “эталонной” системе оливиновый базальт —  $H_2O$  (рис. 4) при том же давлении и температуре сходны. Главное отличие — более низкие надсолидусные температуры в нашей системе. Эти различия можно объяснить тем, что в водосодержащих системах базитового состава фазовые равновесия сильно варьируются в зависимости от особенностей состава системы, смещаясь в более высокотемпературную область с увеличением основности базальта. Так, температура солидуса водонасыщенного эклогита состава базальта СОХ в интервале 3–4 ГПа лежит в интервале 700–750 °C [10].

Фазовые соотношения зависят от температуры. При 1000 °C и 3,8 ГПа в процессе эклогитизации исходного базальта и частичного плавления эклогита в присутствии водного флюида образуется надкритическая жидкость трахиандезитового состава. Она обладает низкой вязкостью, высокой реакционной способностью, следствием которой являются образование обогащённых титаном крупнозернистых гранатов, калийсодержащего амфибола, ильменита, растворение клинопироксена. При повышении температуры от 1100 до 1300 °C и давления от 3,8

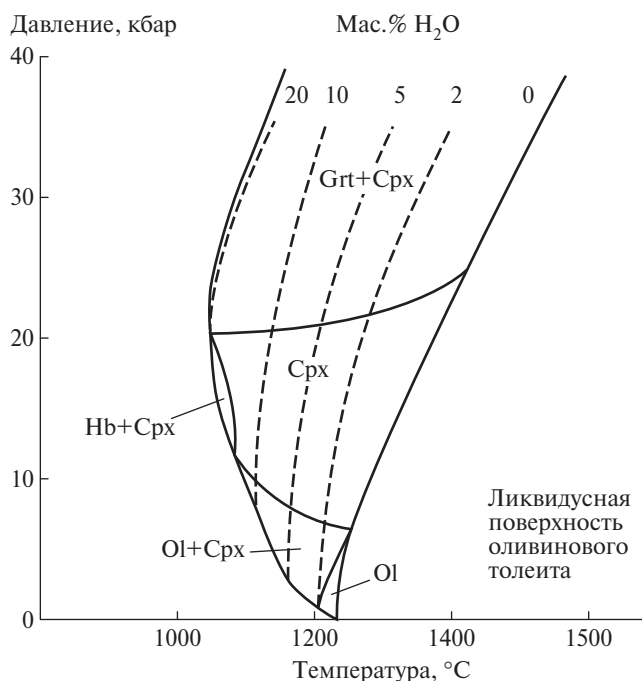


Рис 4. Обобщённые *PT*-ликвидусные кривые и поля устойчивости фаз на ликвидусе для оливин-толеитового состава при различных концентрациях воды [11]. Ol — оливин, Cpx — клинопироксен, Grt — гранат, Hb — роговая обманка.

до 4,0 ГПа отсутствовали признаки критических соотношений, происходило частичное плавление эклогита с образованием  $Na$ -щелочного силикатного расплава, сосуществующего при 1100 °C с кристаллическим остатком, состоящим из гранатита — минеральной ассоциации существенно гранатового состава. При 1150 и 1300 °C исчезает гранат,  $Na$ -щелочной силикатный расплав сосуществует с клинопироксеном. Обращает на себя внимание сходство составов расплавов в экспериментах. По соотношению  $SiO_2 - Na_2O + K_2O$  в пересчёте на 100% без водного остатка на TAS-диаграмме при 1000–1150 °C они лежат в поле дацитов–риодацитов, а при 1300 °C — в поле трахидацитов. При плавлении без калиевого водосодержащего базальта при 4 ГПа, 1000–1200 °C формируются расплавы андезит-дацитового состава, а при 1300 °C — андезибазальтового состава [7].

Таким образом, при эклогитизации водосодержащего базальта и частичном плавлении эклогита формирование надкритической жидкости происходит при 1000 °C, 3,7 ГПа, эклогит-гранатит-превращение наблюдалось в интервале  $T = 1000-1100$  °C, 3,7–3,9 ГПа, а образование клинопироксенита — при  $T \geq 1150$  °C,  $P \geq 3,9$  ГПа.

Природные верхнемантийные гранатиты приурочены к метаморфическим породам [12]. Переход

эклогита в гранатит, наблюдаемый в наших экспериментах в системе базальт–H<sub>2</sub>O, свидетельствует о возможности формирования гранатитов при надсолидусных температурах. Образование гранатита здесь связано с реакциями докритических и надкритических водосодержащих расплавов с Срх, реликтовым или новообразованным при эклогитизации базальта и частичном плавлении эклогита. В ходе этого процесса формируются гранаты с повышенным (>10 мол.%) содержанием шорломитового компонента Ca<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>(Si, Fe)<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, отвечающего изоморфизму 2Al + Si ← 2Ti + Fe. Гранатиты, полученные в экспериментах в системе базальт–H<sub>2</sub>O при верхнемантийных *PT*-условиях (3,7–3,9 ГПа, 1000–1100 °С), отличаются от гранатитов переходной зоны мантии, где превращение эклогита в гранатит связано с увеличением растворимости клинопироксенового компонента в гранате с образованием мэйджоритового граната за счёт изоморфного замещения 2Al ← Mg + Si [13, 14]. Сравнение составов гранатов из экспериментов при верхнемантийных *PT*-условиях и гранатов переходной зоны при 12 ГПа, 900 °С [15] показывает, что гранаты переходной зоны по сравнению с верхнемантийными гранатами обогащены Si, Ti, Ca, обеднены Al, Fe, имеют сходное соотношение Mg и Na. Типоморфными признаками плавления водосодержащего базальта при *PT*-параметрах, близких к мантийной адиабате, являются эклогитизация базальтов, Na-щелочной состав надкритических и докритических водосодержащих силикатных расплавов, обогащение гранатов Ti, превращение эклогита в гранатит при взаимодействии с расплавами.

**Благодарности.** Работа выполнена на базе Института экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН.

**Источник финансирования.** Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17–05–00930а.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Willy P.J., Rhybchikov I.D. // *J. Petrol.* 2000. V. 41. P. 1195–1206.
2. Bureau H., Keppler H. // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1999. V. 165. P. 187–196.
3. Горбачев Н.С. // *ДАН.* 2000. Т. 371. № 3. С. 362–365.
4. Mibe K., Kanzaki M., Kawamoto T., Matsukage K.N., Fei Y., Ono S. // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. B03201.
5. Горбачев Н.С., Костюк А.В., Шановалов Ю.Б. // *ДАН.* 2015. Т. 464. № 4. С. 452–456
6. Stalder R., Ulmer P., Thompson A.B., Gunther D. // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2001. V. 140. P. 607–618.
7. Kessel R., Ulmer P., Pettke T., Schmidt M.W., Thompson A.B. // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 2005. V. 237. P. 873–892.
8. Sowerby J.R., Keppler H. // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2002. V. 143. P. 32–37.
9. Лутвин Ю.А. Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. М.: Наука, 1991.
10. Poli S., Schmidt M.W. // *Annual Review of Earth and Planetary Sciences.* 2002. V. 30. P. 207–235.
11. Hodges F.N. // *Carnegie Inst. Wash. Year Book.* 1974. V. 73. P. 251–255
12. Селятицкий А.Ю., Ревердатто В.В. // *ДАН.* 2014. Т. 459. № 2. С. 208–214.
13. Collerson K.D., Williams Q., Kamber B.S., Omori S., Arai H., Ohtani E. // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 2010. V. 74. P. 5939–5957.
14. Gasparik T. // *Contrib. Miner. Petrol.* 1989. V. 102. P. 389–405.
15. Okamoto K., Maruyama S. // *Phys. Earth Planet. Int.* 2004. V. 146. P. 283–296.

## CRITICAL PHENOMENA AND GRANATIZATION OF WATER-CONTAINING ECLOGITE AT $P = 3,7\text{--}4,0$ GPa, $T = 1000\text{--}1300$ °C

**N. S. Gorbachev, A. V. Kostyuk, Corresponding Member of the RAS Yu. B. Shapovalov,  
P. N. Gorbachev, A. N. Nekrasov, D. M. Soultanov**

*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences,  
Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation*

Received June 24, 2019

The phase relationships have been experimentally studied at eclogitization of basalts and the melting of H<sub>2</sub>O-containing eclogite in the basalt–H<sub>2</sub>O system at  $P = 3,7\text{--}4,0$  GPa,  $T = 1000\text{--}1300$  °C. It is established that the phase relationships depend on temperature. The formation of a supercritical fluid-melt occurs at  $T = 1000$  °C,  $P = 3,7$  GPa, conversion eclogite-granatite occurs at  $T = 1000\text{--}1100$  °C,  $P = 3,9$  GPa, partial melting of eclogite with the formation of Na-alkali silicate melt and clinopyroxenite restite at 1150 °C and 1300 °C. The supercritical fluid-melt has a high reactivity, resulting in the formation of mega-crists of garnet, its enrichment with Ti, the replacement of garnet with clinopyroxene, the formation of ilmenite, K-containing amphibole, the conversion of eclogite into garnetite as a result of mass crystallization of garnet.

*Keywords:* critical relations, granatite, eclogite, experiment.