

Образование флогопита в системе ортопироксен–гранат в присутствии флюида H_2O-KCl при 5 ГПа

Лиманов Е.В., Бутвина В.Г., Сафонов О.Г.

Институт экспериментальной минералогии (ИЭМ) имени Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка, limanov.ev@iem.ac.ru

Аннотация. В работе представлены результаты экспериментального исследования реакций образования флогопита в присутствии водно-солевого флюида H_2O-KCl при давлении 5 ГПа и температурах 900–1250 °С в системах пироп–энстатит + H_2O-KCl , гроссуляр–пироп–энстатит + H_2O-KCl , кноррингит–пироп–энстатит + H_2O-KCl . Установлено, что увеличение солевой составляющей во флюиде приводит к разложению алюминий содержащих минералов, таких как энстатит и гранат, а также к образованию флогопита. С увеличением X_{KCl} во флюиде происходит уменьшение количества алюминия в ортопироксене и увеличение количества хлора во флогопите. Установленные эффекты являются хорошими показателями активности KCl во флюиде в ходе процесса модального мантийного метасоматоза.

Ключевые слова: мантийный метасоматоз, эксперимент, флогопит, хлорид, флюид, KCl .

Formation of phlogopite in the orthopyroxene–garnet system in the presence of H_2O-KCl fluid at 5 GPa

Limanov E.V., Butvina V.G., Safonov O.G.

Korzhinsky's Institute of experimental mineralogy (IEM) RAS, Chernogolovka, limanov.ev@iem.ac.ru

Abstract. The paper presents the results of an experimental study of the reactions of phlogopite formation in the presence of aqueous-salt fluid H_2O-KCl at a pressure of 5 GPa and temperatures of 900–1250 °C in the systems of pyrope–enstatite + H_2O-KCl , grossular–pyrope–enstatite + H_2O-KCl , knorringite–pyrope–enstatite + H_2O-KCl . It was established that an increase in the salt component in the fluid leads to the decomposition of aluminum-containing minerals, such as enstatite and garnet, as well as the formation of phlogopite. With increasing X_{KCl} in the fluid, there is a decrease in the amount of aluminum in orthopyroxene and an increase in the amount of chlorine in the phlogopite. The established effects are good indicators of KCl activity in the fluid during the process of modal mantle metasomatism.

Key words: mantle metasomatism, experiment, phlogopite, chloride, fluid, KCl .

Введение

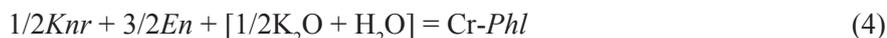
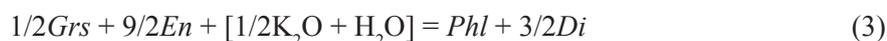
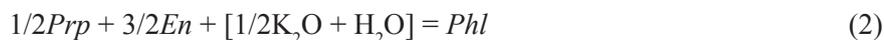
Ксенолиты мантийных пород претерпевают многочисленные изменения в ходе их взаимодействия с флюидами и расплавами различного состава и происхождения. Помимо позднего кимберлитового метасоматоза ксенолиты подвергаются влиянию раннего, мантийного метасоматоза, в результате которого образуются минералы нехарактерные для первичного перидотитового парагенезиса (например, флогопит, амфибол, титанит, ильменит, апатит, карбонаты, сульфиды и др.). Наложение различных стадий мантийного метасоматоза, приводит к формированию гетерогенного состава мантии, о чём свидетельствуют многочисленные исследования ксенолитов, выведенных на поверхность расплавами кимберлитов и щелочных базальтов на всех континентах (Соболев, 1974; Dawson, 1980).

Активности вполне подвижных компонентов (Коржинский, 1973) играют роль интенсивных параметров, контролирующих протекающие в ходе метасоматоза реакции. Помимо H_2O и CO_2 в роли вполне подвижных компонентов в модальном мантийном метасоматозе могут выступать K и Na об активной участии которых свидетельствуют многочисленные минералогические и геохимические данные (Kamenetsky et al., 2013). Щелочные компоненты растворяются во флюидах в виде различных солей, среди которых особенно важную роль играют хлориды (Сафонов и Бутвина, 2016). В ходе взаимодействия мантийных пород с щелочными флюидами, помимо изменения составов первичных минералов, происходит новообразование K и Na -содержащих минералов, например, флогопита — типичного минерального индикатора модального мантийного метасоматоза. образо-

вание флогопита в мантийных породах в ходе их взаимодействия с К-содержащими флюидами может объясняться следующей реакцией (Сафонов и Бутвина, 2013; 2016):



или $5En + Grt + [\text{K}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}] = Phl + Di$, которая представляет собой комбинацию трёх граничных реакций



В данных модельных реакциях щелочной компонент представлен в виде оксида K_2O . В природных же флюидах калий присутствует в виде других соединений, в виде различных солей (хлоридов, карбонатов и др). Указанные реакции воспроизводят процесс постепенного преобразования верхнемантийных гранатовых лерцолитов и гарцбургитов через бессвинцовые флогопит-содержащие перидотиты в флогопитовые верлиты. Подобные ксенолиты хорошо известны в кимберлитах (напр. van Achterbergh et al., 2001).

Исследование реакций, ответственных за образование флогопита в породах мантии в ходе модального мантийного метасоматоза является ключом к пониманию механизма данного процесса. Экспериментально установленные закономерности изменения минеральных ассоциаций и составов минералов от активностей К и Na во флюидах, могут быть применимы для оценки активностей К и Na, а также составов самих флюидов.

Стартовые материалы и методика

Нами были проведены экспериментальные исследования в системах пироп–энстатит + H_2O –KCl (соответствует реакции 2), гроссуляра–пироп–энстатит + H_2O –KCl (соответствует реакции 3) и кноррингит–пироп–энстатит + H_2O –KCl (соответствует реакции 4). В качестве стартового состава были использованы гелевые смеси пироба, гроссуляра, кноррингита, а также порошки брусита и кварца. KCl вводился в расчёте на необходимые в эксперименте значения $X_{\text{KCl}} = \text{KCl}/(\text{KCl} + \text{H}_2\text{O})$ (0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4). Все эксперименты проводились при давлении 5 ГПа и температуре 1000 °С. В системе пироп–энстатит + H_2O –KCl проведены также эксперименты при температурах 900 °С и 1250 °С. Для моделирования в физико-химическом эксперименте Р-Т-условий верхней мантии использовался аппарат высокого давления «наковальня с лункой» НЛ-13Т. Аналитические исследования продуктов экспериментов выполнялись с помощью электронного микроскопа CamScan MV2300 (VEGA TS 5130MM), оснащенного EDS INCA Energy 350, и микроскопа Tescan VEGA-II XMU, оснащенного EDS INCA Energy 450 и WDS Oxford INCA Wave 700. Работа выполнена в Институте экспериментальной минералогии им. Д. С. Коржинского РАН (ИЭМ РАН).

Результаты

В системе пироп–энстатит + H_2O –KCl при температуре 1250 °С в системе присутствует большое количество расплава, флогопит не образуется, что говорит о невозможности воспроизведения метасоматических процессов в данных условиях. При температурах 900 °С и 1000 °С, при $X_{\text{KCl}} = 0$ в системе образуются пироп и алюминий-содержащий энстатит. При $X_{\text{KCl}} = 0.05$ в исходном флюиде среди продуктов опытов появляются продукты закалки, свидетельствующие о присутствии в системе небольшого количества расплава. При $X_{\text{KCl}} = 0.1$ начинает образовываться флогопит. При $X_{\text{KCl}} = 0.1$ и температуре 900 °С, а также при $X_{\text{KCl}} = 0.2$ и температуре 1000 °С в системе обнаружен кианит. С увеличением X_{KCl} во флюиде в системе уменьшается количество пироба и энстатита (согласно реакции 2) так, что при $X_{\text{KCl}} = 0.4$ флогопит доминирует среди продуктов экспериментов, а пироп и энстатит редки (при 900 °С) или отсутствуют (при 1000 °С).

В системе гроссуляра–пироп–энстатит + H_2O –KCl при $X_{\text{KCl}} = 0$ образуются гранат с $X_{\text{Grs}} \sim 0.03$ –0.04, алюминий-содержащий энстатит и диопсид. При $X_{\text{KCl}} = 0.05$ из продуктов опытов исчезает диопсид, что отражается на составе граната, повышая его X_{Grs} до 0.24–0.26 (рис. 1). В системе также появля-

ется небольшое количество расплава. При $X_{\text{KCl}} = 0.1$ среди продуктов опытов вновь появляется диопсид, а также новообразованный флогопит. С увеличением X_{KCl} во флюиде количество энстатита и граната в системе уменьшается (согласно реакции 3) так, что при $X_{\text{KCl}} = 0.4$ энстатит и гранат отсутствуют, а в системе доминируют флогопит и диопсид.

Составы гранатов в данной системе контролируются двумя одновременно-протекающими реакциями:



При малых количествах солевой составляющей во флюиде в системе преобладает реакция 5, что приводит к исчезновению диопсида, а также к увеличению X_{Grs} в гранате. С ростом X_{KCl} во флюиде в системе начинает доминировать реакция 6, в результате которой количество граната в системе, а также его X_{Grs} снижается (рис. 1).

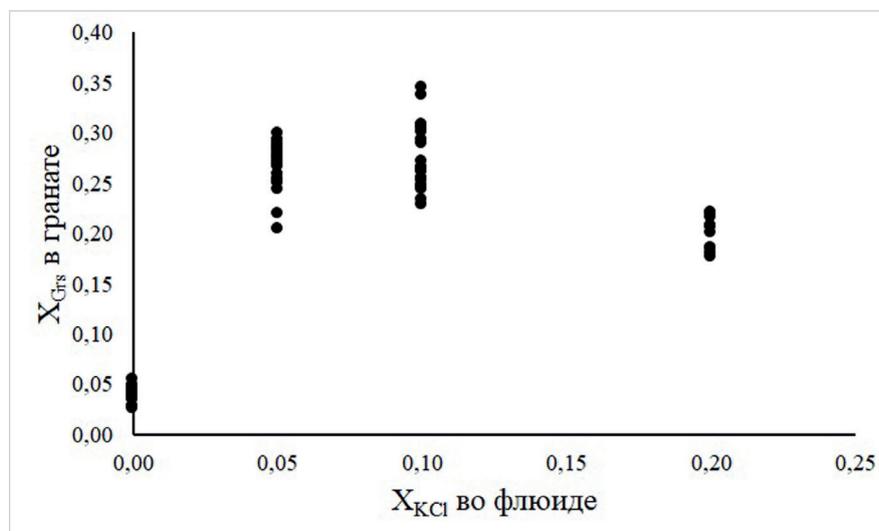


Рис. 1. График зависимости X_{Grs} в гранате от X_{KCl} во флюиде в системе гроссуляр–пироп–энстатит + H_2O –KCl.

Fig. 1. A plot of X_{Grs} in the garnet versus X_{KCl} in the fluid in the grossular–pyrope–enstatite + H_2O –KCl system.

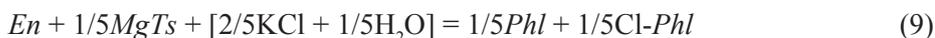
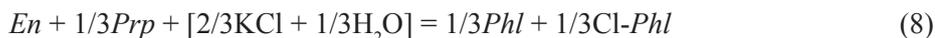
В системе кноррингит–пироп–энстатит + H_2O –KCl при $X_{\text{KCl}} = 0$ образуются гранат с $X_{\text{Knr}} \sim 0.08 - 0.09$ и алюминий-содержащий энстатит. При $X_{\text{KCl}} = 0.05$ в системе встречаются продукты закалки, свидетельствующие о наличии в ней небольшого количества расплава. При $X_{\text{KCl}} = 0.1$ среди экспериментальных продуктов появляется флогопит. При $X_{\text{KCl}} = 0.2$ в системе присутствует хром-содержащий кианит (содержание Cr_2O_3 до 7 мас. %). Появление кианита сопровождается уменьшением X_{Knr} в гранате до значений 0.04-0.05. Хром-содержащая шпинель не образуется. С увеличением X_{KCl} содержание Cr_2O_3 в энстатите увеличивается от 0.58 до 1.44 мас. %, что приводит к уменьшению его глинозёмистости, а содержание Cr_2O_3 в сосуществующем с энстатитом флогопите снижается с 2.1 до 1.2 мас. %. При $X_{\text{KCl}} = 0.4$ в системе доминирует флогопит, энстатит и гранат отсутствуют.

Кианит, встречающийся среди экспериментальных продуктов в системах пироп–энстатит + H_2O –KCl и кноррингит–пироп–энстатит + H_2O –KCl, образуется в ходе разложения пироба по реакции



Наличие SiO_2 во флюиде объясняется либо изначально небольшим избытком данного компонента в стартовых смесях, либо повышенной растворимостью SiO_2 во флюиде в равновесии с $Phl + En$ (Schneider and Eggler, 1986). Отсутствие среди экспериментальных продуктов форстерита, типичного продукта инконгруэнтного растворения флогопита в водном флюиде, является косвенным признаком повышенной активности SiO_2 во флюиде.

Увеличение X_{KCl} во флюиде во всех трёх системах сопровождается последовательным разложением богатых алюминием фаз, таких как гранат и энстатит. Полученные взаимоотношения указывают на последовательное осуществление следующих реакций



Реакция 9 проявляется в снижении содержания алюминия в энстатите с увеличением X_{KCl} в стартовом флюиде (рис. 2).

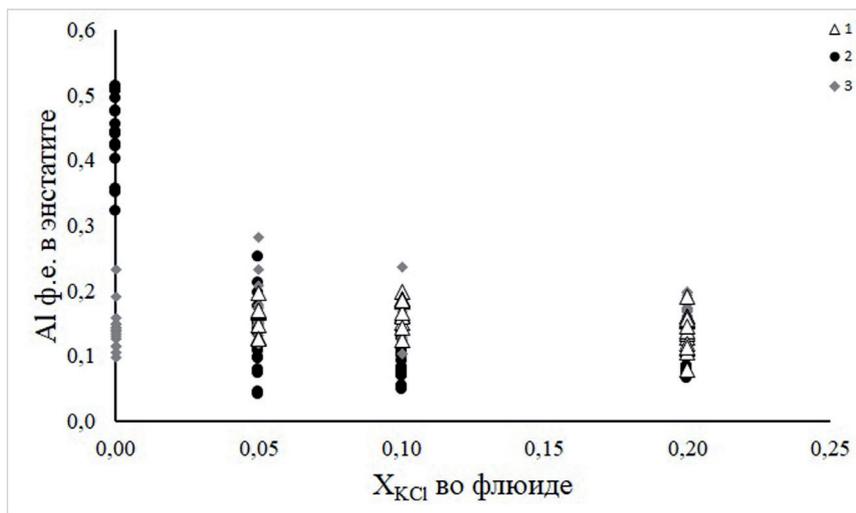


Рис. 2. График зависимости содержания алюминия (ф.е.) в энстатите от X_{KCl} во флюиде в системах: 1 – пироп-энстатит + H_2O -KCl при 900°C ; 2 – гроссуляр-пироп-энстатит + H_2O -KCl; 3 – кноррингит-пироп-энстатит + H_2O -KCl.

Fig. 2. A plot of aluminum content (f.u.) in enstatite versus X_{KCl} in the fluid in the systems: 1 – pyrope-enstatite + H_2O -KCl at 900°C ; 2 – grossular-pyrope-enstatite + H_2O -KCl; 3 – knorringite-pyrope-enstatite + H_2O -KCl.

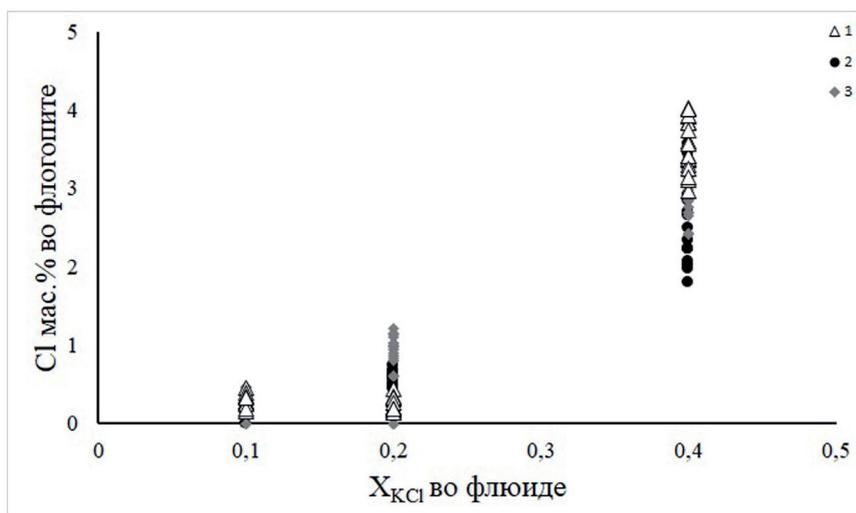


Рис. 3. График зависимости содержания хлора (мас. %) во флогопите от X_{KCl} во флюиде в системах: 1 – пироп-энстатит + H_2O -KCl при 900°C ; 2 – гроссуляр-пироп-энстатит + H_2O -KCl; 3 – кноррингит-пироп-энстатит + H_2O -KCl.

Fig. 3. A plot of chlorine content (wt. %) in phlogopite versus X_{KCl} in the fluid in the systems: 1 – pyrope-enstatite + H_2O -KCl at 900°C ; 2 – grossular-pyrope-enstatite + H_2O -KCl; 3 – knorringite-pyrope-enstatite + H_2O -KCl.

С увеличением солевой составляющей во флюиде количество флогопита в системах увеличивается, а в самом минерале возрастает содержание Cl, достигая в некоторых случаях значений 4.03 мас. % (в системе пироп-энстатит + H₂O-KCl при 900 °C) при X_{KCl} = 0.4 (рис. 3).

Подобные «ураганные значения» могут быть обусловлены тем, что при X_{KCl} = 0.4 в системе присутствует не водно-солевой флюид, а расплав KCl с растворённой в нём водой.

Из результатов экспериментов видно, что богатые алюминием энстатит и гранат становятся нестабильными в присутствии щелочного флюида H₂O-KCl. В системе начинает образовываться флогопит, воспроизводя процесс трансформации мантийных пород во флогопит-содержащие комплексы. Изменение количества алюминия в энстатите и хлора во флогопите по реакции 9 являются хорошими показателями активности KCl во флюиде. Данные эффекты могут быть использованы в последствии для количественного определения активности и концентрации KCl во флюиде в процессах модалного мантийного метасоматоза.

Литература

1. Коржинский Д.С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука. 1973. 288 с.
2. Сафонов О.Г., Бутвина В.Г. Реакции – индикаторы активности K и Na в верхней мантии: природные и экспериментальные данные, термодинамическое моделирование // *Геохимия*. 2016. № 10. С. 893–908.
3. Сафонов О.Г., Бутвина В.Г. Взаимодействие модельного перидотита с флюидом H₂O-KCl: эксперимент при давлении 1.9 ГПа и его приложение к процессам верхнемантийного метасоматоза // *Петрология*. 2013. 21 (6). С. 654–672.
4. Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука. 1974. 264 с.
5. Dawson J. B. Kimberlites and their xenoliths. Berlin: Springer. 1980. 252 p.
6. Kamenetsky V.S., Grutter H., Kamenetsky M.B., Goman K. Parental carbonatitic melt of the Koala kimberlite (Canada): Constraints from melt inclusions in olivine and Cr-spinel, and groundmass carbonate // *Chem. Geol.* 2013. V. 353. P. 96-111.
7. Schneider M. E., Eggler D. H. Fluids in equilibrium with peridotite minerals: implications for mantle metasomatism // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1986. 50(5). P. 711–724.
8. Van Achterbergh E, Griffin WL, Stiefenhofer J. Metasomatism in mantle xenoliths from the Letlhakane kimberlites: estimation of element fluxes // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2001. V.141. P. 397–414.