ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. НАУКИ О ЗЕМЛЕ, 2020, том 494, № 1, с. 60–65

ПЕТРОЛОГИЯ

УДК 552.13

ОБРАЗОВАНИЕ ФЛОГОПИТА В СИСТЕМЕ ОРТОПИРОКСЕН–ГРАНАТ В ПРИСУТСТВИИ ФЛЮИДА H_2O–KCl В ПРИЛОЖЕНИИ К ПРОЦЕССАМ МАНТИЙНОГО МЕТАСОМАТОЗА

© 2020 г. Е. В. Лиманов[1,*], В. Г. Бутвина[1], О. Г. Сафонов[1,2], К. В. Ван[1], член-корреспондент РАН Л. Я. Аранович[3,1]

Поступило 14.05.2020 г.
После доработки 26.06.2020 г.
Принято к публикации 26.06.2020 г.

Приведены результаты экспериментального исследования реакций в системе ортопироксен–гранат–флогопит в присутствии флюида H_2O–KCl при 3–5 ГПа и 900–1000°C, моделирующих процессы флогопитизации в гранатовых перидотитах и пироксенитах в ходе щелочного метасоматоза в верхней мантии. Эксперименты продемонстрировали закономерности изменения состава граната, пироксенов и флогопита в зависимости от концентрации KCl во флюиде. С увеличением концентрации KCl во флюиде энстатит и гранат становятся нестабильными, содержание Al_2O_3 в энстатите уменьшается, а содержания гроссуляровой и кнорингитовой составляющих в гранате проявляют максимумы при концентрации KCl порядка 10 мол%. Полученные результаты хорошо иллюстрируют закономерности изменения составов сосуществующих минералов и их зональности в флогопит содержащих перидотитах литосферной мантии.

Ключевые слова: модальный мантийный метасоматоз, гранатовые перидотиты, эксперимент, флогопит, водно-солевой флюид

DOI: 10.31857/S268673972009011X

Модальный мантийный метасоматоз – это вид мантийного метасоматоза, в ходе которого в породах образуются новые минеральные фазы, обычно не типичные для мантийных перидотитов, такие как флогопит, амфиболы, апатит, ильменит, титанит, карбонаты, сульфиды и другие более редкие минералы [1]. В качестве ведущих факторов мантийного метасоматоза рассматриваются обычно активности H_2O и/или CO_2 ([1] и ссылки в этой работе). Тем не менее минералогические и геохимические данные свидетельствуют об активном участии в данном процессе щелочных компонентов, которые переносятся в мантийных флюидах в виде разнообразных солей.

Флогопит – один из наиболее ярких минеральных индикаторов модального мантийного метасоматоза как в перидотитах, так и в пироксенитах и эклогитах [1, 2]. Его появление в мантийных породах в результате их взаимодействия с калиевыми водными флюидами объясняется реакцией [2]:

$$5MgSiO_3 + CaMg_2Al_2Si_3O_{12} + [K_2O + 2H_2O] = K_2Mg_6Al_2Si_6O_{20}(OH)_4 + CaMgSi_2O_6, \quad (1)$$

т.е. 5En + Grt + [K_2O + 2H_2O] = Phl + Di, которая, по сути, является комбинацией двух краевых реакций:

$$1/2Prp + 3/2En + [1/2K_2O + H_2O] = Phl, \quad (2)$$

$$1/2Grs + 9/2En + [1/2K_2O + H_2O] = Phl + 3/2Di. \quad (3)$$

Наличие кнорингитового $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ компонента в гранате, типичном для гранатовых перидотитов, позволяет ввести еще одну краевую реакцию:

$$Prp + 1/2Knr + [1/2K_2O + H_2O] = Cr\text{-}Phl + 5/2En, \quad (4)$$

где Cr-Phl – гипотетический компонент хромсодержащего флогопита $KMg_2CrAl_2Si_2O_{10}(OH)_2$, в котором Cr расположен в октаэдрической позиции структуры. В указанных реакциях щелочной компонент показан для наглядности в виде K_2O, но в реальных флюидах калий присутствует в виде

[1] *Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского Российской академии наук, Черноголовка, Россия*
[2] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[3] *Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, Москва, Россия*
**E-mail: limanov.ev@iem.ac.ru*

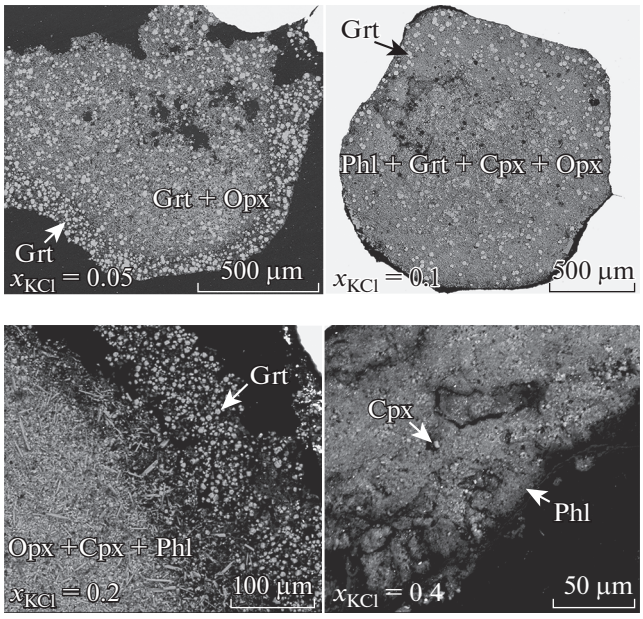

Рис. 1. Фотографии в отраженных электронах продуктов опытов в системе гроссуляр-пироп-энстатит-H_2O-KCl при 5 ГПа и 1000°C, иллюстрирующие постепенное исчезновение граната (изометричные светлые зерна) с увеличением концентрации KCl во флюиде. Зональное распределение фаз связано с температурным градиентом в ячейке, используемой в аппарате НЛ-13Т.

солевых компонентов – хлоридов, карбонатов и т.д. В гранатовых перидотитах реакции (2)–(4) выражены в виде флогопитсодержащих реакционных структур вокруг граната [1–6]. Благодаря реакции (3) эти каймы нередко сопровождаются новообразованным клинопироксеном, причем даже в гарцбургитах, изначально не содержавших этот минерал [3, 4]. Реакции показывают, что в зависимости от активности калиевого компонента во флюиде составы минералов, сосуществующих с флогопитом, закономерно меняются, отображая различные стадии и этапы мантийного метасоматоза.

Экспериментальные данные по изучению реакций образования флогопита с участием водно-солевых флюидов и расплавов немногочисленны [7–9]. Они не позволяют выявить закономерности вариаций состава сосуществующих минералов в зависимости от концентрации (активности) щелочных компонентов во флюидах. В данной работе приведены результаты экспериментального изучения реакций (2)–(4) при давлениях в модельных системах Prp–En (далее по тексту PEH), Grs–Prp–En (далее по тексту GPEH) и Knr–Prp–En (далее по тексту KPEH) в присутствии флюидов H_2O–KCl с исходными X_{KCl} = мол. KCl/(KCl + + H_2O) в интервале от 0 до 0.4. Эксперименты проводились при 3 и 5 ГПа и температурах 900° и 1000°C, условиях, характерных для “горячих” зон субдукции.

В качестве стартовых использовались смеси пиропа (гелевая смесь), синтетического брусита и кварца в расчете на $MgSiO_3 + H_2O$. В них добавлялись гроссуляр или кнорингит (гелевые смеси). KCl вводился в расчете на указанные значения X_{KCl}. Эксперименты проводились на аппаратах высокого давления “наковальня с лункой” НЛ-13Т (при 5 ГПа) и НЛ-40 (при 3 ГПа) [10] в ИЭМ РАН. Длительность экспериментов на установке НЛ-13Т варьировала от 24 до 54 ч, а на установке НЛ-40 – 6 ч (табл. 1). Тем не менее предварительные опыты показали, что 6 ч вполне достаточно для достижения равновесия в данных системах, о чем свидетельствуют относительно малый разброс составов и химическая однородность идиоморфных кристаллов фаз. Из-за градиента (порядка 10°C/мм) в экспериментальной ячейке (рис. 1) составы относительно гомогенных идиоморфных кристаллов, наиболее близких к центральным зонам образцов, принимались в качестве равновесных. Химический состав продуктов опытов определялся посредством рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 400 пА), оснащенного аналитической системой INCA Energy 450.

Последовательности фазовых ассоциаций, возникающих с увеличением X_{KCl} в стартовом флюиде, в продуктах всех опытов в общем похожи и, главным образом, выражаются в закономерном уменьшении содержания граната и ортопироксена при образовании флогопита (рис. 1).

СИСТЕМА ПИРОП–ЭНСТАТИТ–H_2O-KCL (PEH)

В этой системе флогопит наиболее активно образуется в виде относительно крупных кристаллов при $X_{KCl} > 0.1$ (табл. 1).

При более низких концентрациях соли в системе присутствует небольшое количество флогопитоподобной фазы, вероятно, представляющей собой продукты закалки флюидонасыщенного богатого K_2O силикатного расплава. Объем таких закалочных агрегатов в продуктах опытов при 1000°C заметно больше. При этой температуре гранат полностью пропадает при $X_{KCl} = 0.2$, а при $X_{KCl} = 0.4$ исчезает ортопироксен (табл. 1). При 900°C гранат и ортопироксен присутствуют в продуктах опытов вплоть до $X_{KCl} = 0.2$, исчезая при более высоком X_{KCl} (табл. 1). В продуктах некоторых опытов отмечено образование кианита. При температуре 900°C наиболее четко проявлена тенденция снижения содержания Al_2O_3 в орто-

Таблица 1. Условия проведения и продукты опытов

Система	X_{KCl}	T, °C	P, ГПа	Время, часы	Фазовый состав продуктов опытов
Пироп–энстатит + H_2O–KCl	0	1000	5	24	Grt + Opx + L
	0.05	1000	5	24	Grt + Opx + L
	0.1	1000	5	24	Grt + Opx + Phl + L
	0.2	1000	5	24	Opx + Phl + Ky + L
	0.4	1000	5	24	Phl + L
	0	900	5	48	Grt + Opx + L
	0.05	900	5	48	Grt + Opx + L
	0.1	900	5	48	Grt + Opx + Phl + Ky + L
	0.2	900	5	48	Grt + Opx + Phl + L
	0.4	900	5	48	Phl + L
Гроссуляр–пироп–энстатит + + H_2O–KCl	0	1000	5	54	Grt + Opx + Cpx + L
	0.05	1000	5	45	Grt + Opx + L
	0.1	1000	5	48	Grt + Opx + Cpx + Phl + L
	0.2	1000	5	44	Grt + Opx + Cpx + Phl + L
	0.4	1000	5	48	Phl + Cpx + L
	0	900	3	6	Grt + Opx + Cpx + L
	0.05	900	3	6	Grt + Opx + Cpx + L
	0.1	900	3	6	Grt + Opx + Cpx + Phl + L
	0.2	900	3	6	Grt + Opx + Cpx + Phl + L
	0.4	900	3	6	Opx + Cpx + Phl + L
Кноррингит–пироп–энстатит + + H_2O–KCl	0	1000	5	29	Grt + Opx + L
	0.05	1000	5	48	Grt + Opx + L
	0.1	1000	5	48	Grt + Opx + Phl(*1.76) + L
	0.2	1000	5	49	Grt + Opx + Phl(*1.51) + Ky + L
	0.4	1000	5	45	Phl(*1.33)+ L

L – продукты закалки расплава; *среднее содержание Cr_2O_3 во флогопите (мас. %).

пироксене с ростом X_{KCl} (рис. 2), что позволяет дополнить реакцию (2) еще одной:

$$1/2\text{Mg-Ts} + 5/2\text{En} + [1/2K_2O + H_2O] = \text{Phl}, \quad (5)$$

где Mg-Ts – Mg-молекула Чермака ($MgAl_2SiO_6$) в твердом растворе ортопироксена.

СИСТЕМА ГРОССУЛЯР–ПИРОП–ЭНСТАТИТ–H_2O–KCL (GPEH)

Фазовые отношения в этой системе осложняются присутствием клинопироксена. При 1000°C и 5 ГПа он появляется совместно с ортопироксеном в продуктах опыта в чисто водном флюиде ($X_{KCl} = 0$; табл. 1), но отсутствует в продуктах опыта с флюидом $X_{KCl} = 0.05$ (табл. 1). Это сопровождается резким увеличением кальциевости граната (рис. 3), что, вероятно, указывает на преобладание реакции (2) над реакцией (3) при относительно малой интенсивности образования флогопита. Тем не менее дальнейшее увеличение X_{KCl} снова ведет к образованию клинопироксена совместно с флогопитом и приводит к снижению содержания гроссуляровой составляющей в гранате (рис. 3), указывая на реакцию (3). Содержание Al в сосуществующем ортопироксене снижается во всем интервале концентраций KCl во флюиде согласно с реакцией (5) (рис. 2). Похожие взаимоотношения наблюдаются при температуре 900°C и давлении 3 ГПа. При этих *PT*-условиях оба пироксена присутствуют в продуктах всех экспериментов (табл. 1), и состав сосуществующего граната, по-видимому, определяется их количественными взаимоотношениями. Но опять же, снижение содержания гроссуляровой составляющей в гранате при $X_{KCl} = 0.2$ обусловлено преобладанием клинопироксена над ортопироксеном.

СИСТЕМА КНОРРИНГИТ–ПИРОП–ЭНСТАТИТ–H_2O–KCL (KPEH)

Также, как и в предыдущих системах, в Cr-содержащей системе при температуре 1000°C и дав-

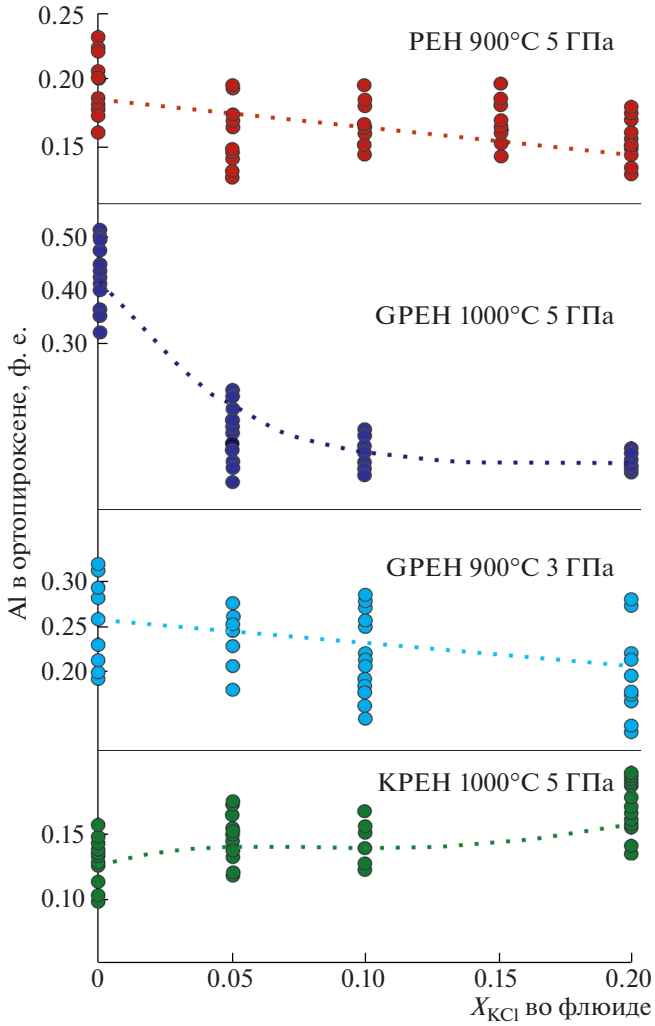

Рис. 2. Зависимости содержания Al в ортопироксене (ф.е.) в продуктах опытов от стартового X_{KCl} во флюиде.

лении 5 ГПа флогопит активно начинает кристаллизоваться при $X_{KCl} = 0.1$. Ниже этого значения содержание Cr_2O_3 в гранате варьирует в пределах 8–14 мас. %, проявляя слабую тенденцию к росту (рис. 3), свидетельствующую о реакции (2). Увеличение солевой составляющей во флюиде приводит к снижению количества граната и ортопироксена, также, как и в системе GPEH (рис. 1), так что при $X_{KCl} = 0.4$ в продуктах эксперимента другие фазы, кроме флогопита, отсутствуют. При $X_{KCl} = 0.2$ содержание Cr_2O_3 в реликтовом гранате снижается до ~4 мас. % (рис. 3), тогда как содержания Cr и Al в сосуществующем ортопироксене имеют слабую тенденцию к росту с увеличением X_{KCl} во флюиде (рис. 2, 3). Вероятно, эта тенденция также отражает реакцию (4), согласно которой энстатит стабилизируется в ассоциации с хромсодержащим флогопитом. Содержание Cr_2O_3 во флогопите снижается с увеличением концентрации солевой составляющей во флюиде (табл. 1), что, по-видимому, связано с ростом объемного количества этой фазы. В продуктах некоторых опытов, как и в системе PEH, отмечено образование кианита.

Таким образом, эксперименты подтверждают, что закономерные вариации состава граната и пироксенов, сосуществующих с флогопитом, являются индикаторами различных стадий или ступеней мантийного метасоматоза, обусловленных различными концентрациями (активностями) калиевого компонента во флюиде. Действительно, в ряде случаев [3, 5] в перидотитах в зернах граната, окруженных флогопитовыми реакционными структурами, возникает зональность с увеличением содержания CaO к краям. Эксперименты показывают, что такую зональность можно объяснить доминированием реакции (2) над реакцией (3) на начальных стадиях взаимодействия с калиевым флюидом (рис. 3). Одновременно с ростом содержания CaO в гранатах отмечено не-

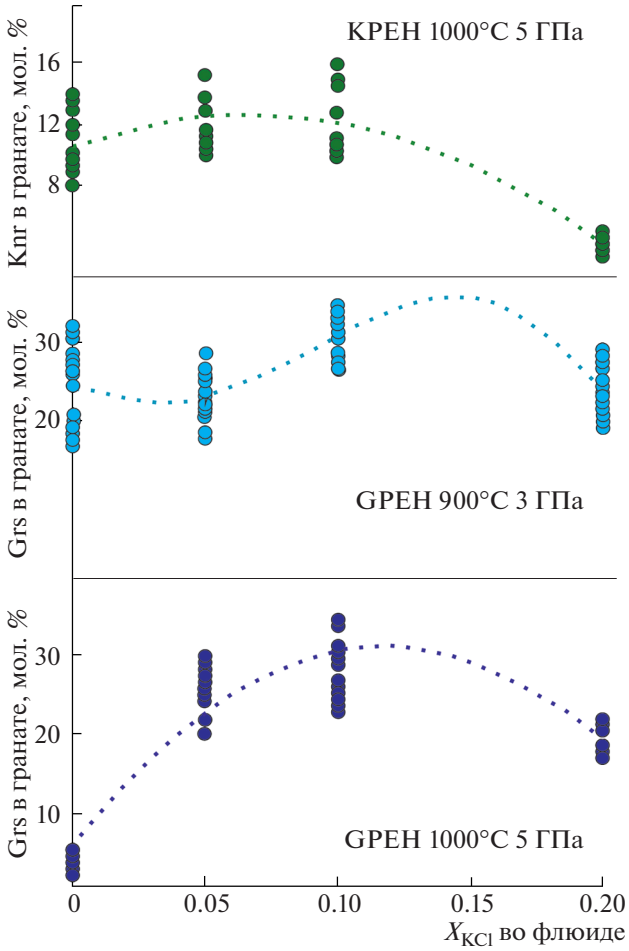

Рис. 3. Зависимости содержания кноррингитовой и гроссуляровой составляющих в гранате (мол. %) в продуктах опытов от стартового X_{KCl} во флюиде.

большое снижение содержания Cr_2O_3 [3, 5], что также воспроизведено в экспериментах, но при более высоких значениях X_{KCl} во флюиде (рис. 3). Следует отметить, что зональность в гранате в ходе реакций образования флогопита появляется не всегда. Например, в различной степени метасоматизированных перидотитовых ксенолитах из кимберлитовой трубки Летлакане, Ботсвана [4], где зерна граната в контактах с флогопитовыми каймами гомогенны в отношении главных компонентов. Тем не менее анализ данных [4] показывает, что в гранатах из ксенолитов в ряде гранатовый гарцбургит– гранатовый гарцбургит с небольшим количеством флогопита – гранат–флогопитовый-перидотит, отражающих увеличивающуюся степень метасоматических преобразований, наблюдается тенденция к росту содержания CaO, но снижению содержания Cr_2O_3.

Указанные закономерности являются хорошими показателями активности калиевого компонента во флюиде в ходе модального мантийного метасоматоза и могут быть использованы при оценке термодинамических параметров этого процесса на основе минеральных реакций [2].

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках тем АААА–А18–118020590140–7 и АААА–А18–118020590148–3 государственного задания ИЭМ РАН на 2019–2021 гг., а также гранта РФФИ 18–05–00058.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Metasomatism and the Chemical Transformation of Rock / Harlov D.E., Austerheim H. (eds.). Springer: Berlin-Heidelberg, 2013. P. 806.
2. *Safonov O.G., Butvina V.G., Limanov E.V.* Phlogopite-Forming Reactions as Indicators of Metasomatism in the Lithospheric Mantle // Minerals. 2019. V. 9. P. 685–703.
3. *Schulze D.J.* Low-Ca Garnet Harzburgites from Kimberley, South Africa: Abundance and Bearing on the Structure and Evolution of the Lithosphere. // J. Geophys. Res.: Solid Earth. 1995. V. 100. №B7. P. 12513–12526.
4. *van Achterbergh E., Griffin W.L., Stiefenhofer J.* Metasomatism in Mantle Xenoliths from the Letlhakane Kimberlites: Estimation of Element Fluxes // Contrib. Mineral. Petrol. 2001. V. 141. № 4. P. 397–414.
5. *Griffin W.L., Shee S.R., Ryan C.G., Win T.T., Wyatt B.A.* Harzburgite to Lherzolite and Back Again: Metasomatic Processes in Ultramafic Xenoliths from the Wesselton Kimberlite, Kimberley, South Africa // Contrib. Mineral. Petrol. 1999. V. 134. № 2–3. P. 232–250.
6. *Kargin A.V., Sazonova L.V., Nosova A.A., Lebedeva N.M., Kostitsyn Yu A., Kovalchuk E.V., Tretyachenko V.V., Tikhomirova Ya S.* Phlogopite in Mantle Xenoliths and Kimberlite Rocks from the Grib Pipe (Arkhangelsk, Russia): Multi-stage Mantle Metasomatism and the Origin of Phlogopite. // Geosci. Front. 2019. V. 10. № 5. P. 1941–1959.
7. *Edgar A.D., Arima M.* Experimental Studies on K-metasomatism of a Model Pyrolite Mantle and their Bearing on the Genesis of Ultrapotassic Magmas // Proc. 27th Int. Geol. Congr. 1984. V. 9. P. 509–541.
8. *Сафонов О.Г., Бутвина В.Г.* Взаимодействие модельного перидотита с флюидом H_2O-KCl: эксперимент при давлении 1.9 ГПа и его приложение к процессам верхнемантийного метасоматоза // Петрология. 2013. Т. 21. № 6. С. 599–615.
9. *Сокол А.Г., Крук А.Н., Чеботарев Д.А., Пальянов Ю.Н., Соболев Н.В.* Условия образования флогопита при взаимодействии карбонатитовых расплавов с перидотитами субкратонной литосферы // ДАН. 2015. Т. 462. № 6. С. 696–700.
10. *Литвин Ю.А.* Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. М: Наука. 1991. 312 с.

FORMATION OF PHLOGOPITE IN THE ORTHOPYROXENE-GARNET SYSTEM IN THE PRESENCE OF THE H_2O-KCl FLUID IN APPLICATION TO THE PROCESSES OF MANTLE METASOMATISM

E. V. Limanov[a,#], V. G. Butvina[b], O. G. Safonov[a,b], K. V. Van[a], and Corresponding Member of the RAS L. Y. Aranovich[c,a]

[a] *D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russian Federation*

[b] *Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation*

[c] *Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

[#] *E-mail: limanov.ev@iem.ac.ru*

Paper present results of experimental study of reactions in the system orthopyroxene-garnet-phlogopite in presence of the H_2O-KCl fluid at 3–5 GPa and 900–1000°C, which models processes of phlogopite formation in garnet peridotites and pyroxenites in the course of alkali metasomatism in the upper mantle. The experiments demonstrate regularities in variations of garnet, pyroxenes and phlogopite compositions in dependence on the KCl content in the fluid. Garnet and enstatite become unstable with an increase of the KCl concentration. The Al_2O_3 content in enstatite decreases, while grossular and knorringite contents in garnet show maxima at the KCl concentration of about 10 mol. %. The results well illustrate regularities in variation of mineral compositions and zoning of coexisting minerals in phlogopite-bearing peridotites of the lithospheric mantle.

Keywords: modal mantle metasomatism, garnet peridotites, experiment, phlogopite, water-carbon dioxide-salt fluid