

## 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

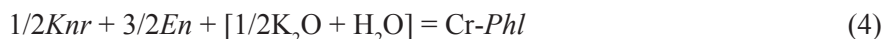
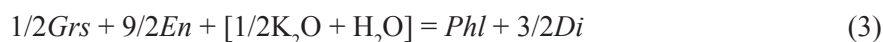
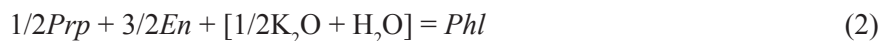
Ксенолиты мантийных пород претерпевают многочисленные изменения в ходе их взаимодействия с флюидами и расплавами различного состава и происхождения. Помимо позднего кимберлитового метасоматоза ксенолиты подвергаются влиянию раннего, мантийного метасоматоза, в результате которого образуются минералы нехарактерные 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  $\text{K}_2\text{O}$ . 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 модалного 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 +  $\text{H}_2\text{O}$ –KCl (соответствует реакции 2), гроссуляра–пироп–энстатит +  $\text{H}_2\text{O}$ –KCl (соответствует реакции 3) и кноррингит–пироп–энстатит +  $\text{H}_2\text{O}$ –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 +  $\text{H}_2\text{O}$ –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 +  $\text{H}_2\text{O}$ –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  $X_{\text{KCl}}$  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 +  $\text{H}_2\text{O}$ –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  $X_{\text{Grs}}$  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  $X_{\text{KCl}}$  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  $X_{\text{Grs}}$  в гранате. С ростом  $X_{\text{KCl}}$  во флюиде в системе начинает доминировать реакция 6, в результате которой количество граната в системе, а также его  $X_{\text{Grs}}$  снижается (рис. 1).

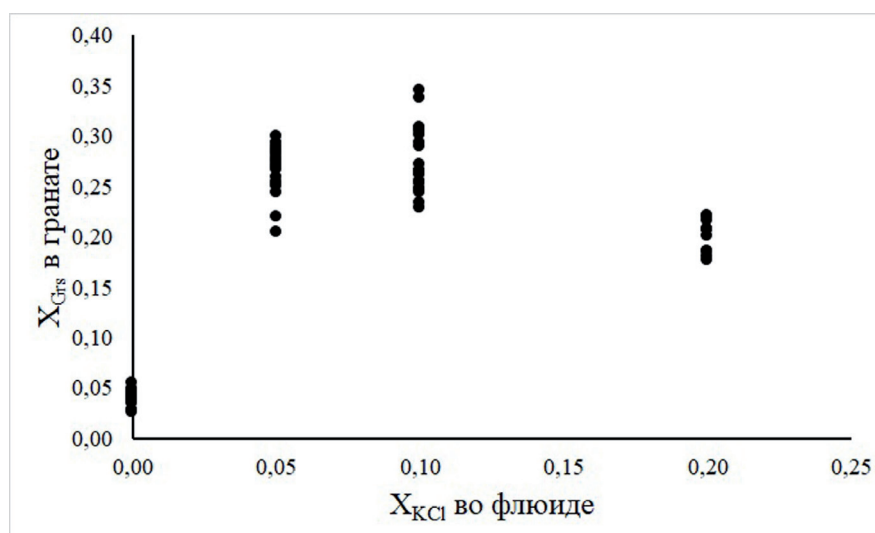


Рис. 1. График зависимости  $X_{\text{Grs}}$  в гранате от  $X_{\text{KCl}}$  во флюиде в системе гроссуляр–пироп–энстатит +  $H_2O$ –KCl.

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

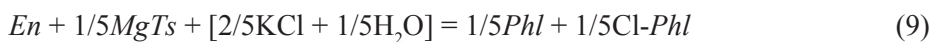
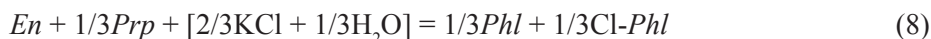
В системе кноррингит–пироп–энстатит +  $H_2O$ –KCl при  $X_{\text{KCl}} = 0$  образуются гранат с  $X_{\text{Knr}} \sim 0.08 - 0.09$  и алюминий-содержащий энстатит. При  $X_{\text{KCl}} = 0.05$  в системе встречаются продукты закалки, свидетельствующие о наличии в ней небольшого количества расплава. 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  $X_{\text{Knr}}$  в гранате до значений 0.04-0.05. Хром-содержащая шпинель не образуется. С увеличением  $X_{\text{KCl}}$  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  $X_{\text{KCl}}$  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  $X_{\text{KCl}}$  в стартовом флюиде (рис. 2).

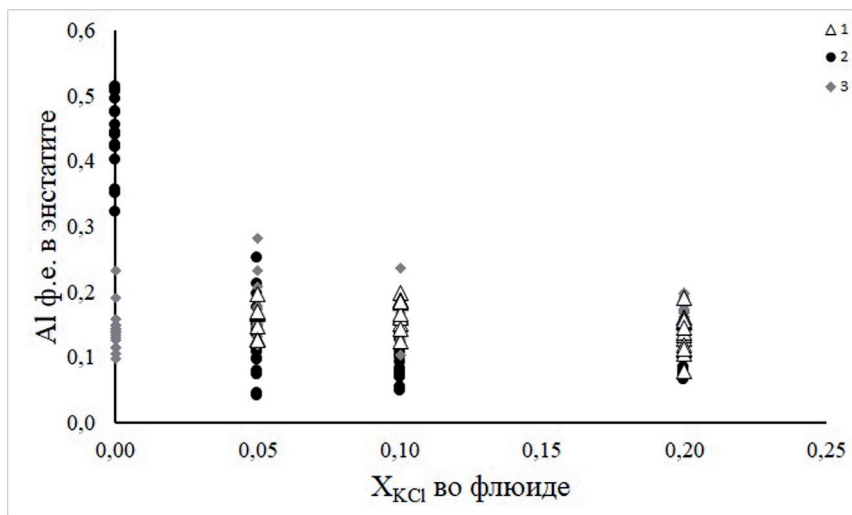


Рис. 2. График зависимости содержания алюминия (ф.е.) в энстатите от  $X_{\text{KCl}}$  во флюиде в системах: 1 – пироп-энстатит +  $\text{H}_2\text{O}$ -KCl при  $900^\circ\text{C}$ ; 2 – гроссуляр-пироп-энстатит +  $\text{H}_2\text{O}$ -KCl; 3 – кноррингит-пироп-энстатит +  $\text{H}_2\text{O}$ -KCl.

Fig. 2. A plot of aluminum content (f.u.) in enstatite versus  $X_{\text{KCl}}$  in the fluid in the systems: 1 – pyrope-enstatite +  $\text{H}_2\text{O}$ -KCl at  $900^\circ\text{C}$ ; 2 – grossular-pyrope-enstatite +  $\text{H}_2\text{O}$ -KCl; 3 – knorringite-pyrope-enstatite +  $\text{H}_2\text{O}$ -KCl.

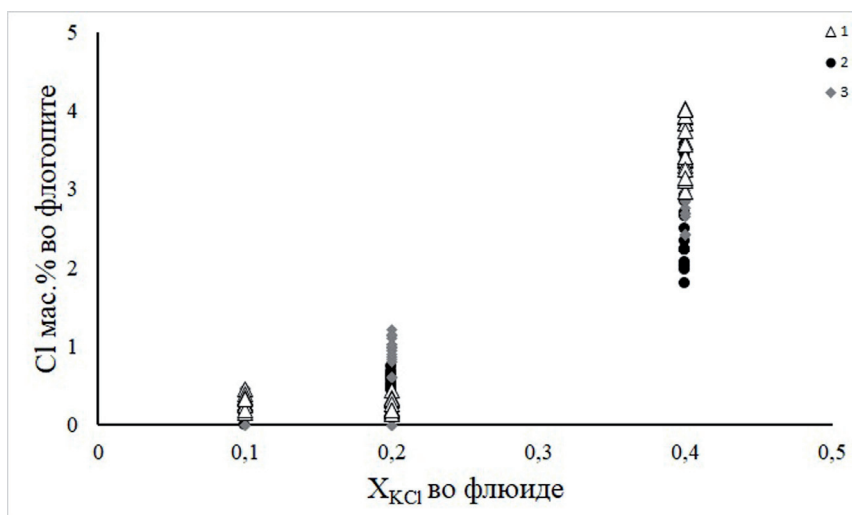


Рис. 3. График зависимости содержания хлора (мас. %) во флогопите от  $X_{\text{KCl}}$  во флюиде в системах: 1 – пироп-энстатит +  $\text{H}_2\text{O}$ -KCl при  $900^\circ\text{C}$ ; 2 – гроссуляр-пироп-энстатит +  $\text{H}_2\text{O}$ -KCl; 3 – кноррингит-пироп-энстатит +  $\text{H}_2\text{O}$ -KCl.

Fig. 3. A plot of chlorine content (wt. %) in phlogopite versus  $X_{\text{KCl}}$  in the fluid in the systems: 1 – pyrope-enstatite +  $\text{H}_2\text{O}$ -KCl at  $900^\circ\text{C}$ ; 2 – grossular-pyrope-enstatite +  $\text{H}_2\text{O}$ -KCl; 3 – knorringite-pyrope-enstatite +  $\text{H}_2\text{O}$ -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 + H<sub>2</sub>O-KCl при 900 °C) при X<sub>KCl</sub> = 0.4 (рис. 3).

Подобные «ураганные значения» могут быть обусловлены тем, что при X<sub>KCl</sub> = 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 H<sub>2</sub>O-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 модального 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 H<sub>2</sub>O-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.