

УДК 552.13

ОБРАЗОВАНИЕ РИХТЕРИТА В СИСТЕМЕ ЭНСТАТИТ–ДИОПСИД В ПРИСУТСТВИИ ФЛЮИДА K_2CO_3 – Na_2CO_3 – CO_2 – H_2O В ПРИЛОЖЕНИИ К ПРОЦЕССАМ МАНТИЙНОГО МЕТАСОМАТОЗА

© 2024 г. Е. В. Лиманов^{а,*}, В. Г. Бутвина^а, О. Г. Сафонов^{а,б}, А. В. Спивак^а,К. В. Ван^а, С. С. Воробей^с^аИнститут экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН,
ул. Академика Осипяна, 4, Черноголовка, 142432 Россия^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Геологический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия^сИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*e-mail: limanov.ev@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 14.08.2023 г.

После доработки 02.11.2023 г.

Принята к публикации 15.11.2023 г.

В работе приведены результаты изучения реакции образования K–Na-рихтерита в ассоциации энстатит + диопсид при участии флюида K_2CO_3 – Na_2CO_3 – CO_2 – H_2O при 3 ГПа и 1000°C, моделирующей образование этого минерала в перидотитах верхней мантии. Образование рихтерита зависит от отношений $(H_2O + CO_2) / (K_2CO_3 + Na_2CO_3)$ и K_2CO_3 / Na_2CO_3 в исходном веществе. Высокая концентрация щелочных компонентов во флюиде приводит к разложению клинопироксена, образованию оливина, а также изменению компонентного состава пироксена и амфибола. Флюиды с высокой концентрацией калиевого компонента ответственны за образование K-рихтерита, схожего по составу с тем, который образуется в метасоматизированных перидотитах верхней мантии. В ряде случаев такой флюид приводит к разложению амфибола и стабилизации щелочного расплава. При увеличении активности натриевого компонента во флюиде образуется рихтерит, близкий по составу к рихтериту из лампроитов. Полученные закономерности могут быть использованы при оценке активностей компонентов флюида и условий образования K-рихтерита. Для пополнения банка данных КР-спектров минералов были исследованы наиболее крупные и однородные кристаллы амфибола разных составов.

Ключевые слова: модальный мантийный метасоматоз, эксперимент, K-рихтерит, водно-солевой флюид, K/Na отношение

DOI: 10.31857/S0016752524040035, EDN: KLPZKH

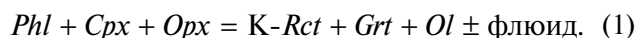
ВВЕДЕНИЕ

Под термином «мантийный метасоматоз» понимают совокупность процессов преобразования мантийных пород под воздействием внешних флюидов и/или расплавов. Если в ходе мантийного метасоматоза появляются минералы и их ассоциации, нехарактерные для первичных перидотитов и эклогитов, такая разновидность процесса носит название «модальный мантийный метасоматоз». К его типичным продуктам относятся флогопит, амфибол, ильменит, рутил, карбонат и другие минералы. Активности H_2O и/или CO_2 рассматриваются как ведущие факторы модального мантийного метасоматоза (O'Reilly, Griffin, 2013 и ссылки в этой работе). Однако очевидна также определяющая роль

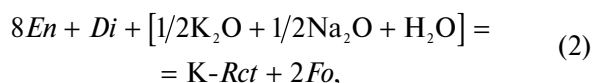
активностей щелочных компонентов, особенно калия. Мантийный метасоматоз может включать в себя несколько стадий, и усиление его влияния обычно выражается в смене минеральных ассоциаций, отражающих увеличение активностей K и Na в ходе последовательных стадий процесса. Преобразования перидотитов начинаются с реакций граната и шпинели с ортопироксеном с образованием флогопита, который формируется в широком диапазоне активностей H_2O и калия во флюиде (Сафонов, Бутвина, 2016). Усиление метасоматоза знаменуется образованием совместно с флогопитом других калиевых фаз. Одной из них является специфический низкоглиноземистый амфибол K-рихтерит $KNaCaMg_5Si_8O_{22}(OH)_2$. Данный минерал присутствует в лампроитах и в породах ксенолитов

группы MARID. Он образуется в наиболее метасоматизированных разностях ксенолитов перидотитов в кимберлитах, отражающих трансформацию изначальных гранатовых лерцолитов и гарцбургитов, через флогопит-содержащие разности с гранатом или без него в породы, где гранат нацело замещен флогопитом (Jones et al., 1982; Erlank et al., 1987; van Achterbergh et al., 2001; Gervasoni et al., 2022). Продвинутое стадии метасоматоза связывают со взаимодействием горных пород с ультращелочными флюидами и расплавами с низкой SiO_2 (напр., Konzett et al., 2013), реликты которых неоднократно описывались как включения в минералах кимберлитов и альпинотипных перидотитов.

При частичном плавлении метасоматизированных пород образуются богатые калием расплавы, которые, в свою очередь, могут быть агентами новых этапов метасоматоза. Эксперименты по плавлению систем с К-рихтеритом характеризуют его как относительно легкоплавкий минерал, который ответствен за образование щелочных расплавов с низким содержанием Al_2O_3 и высоким $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ в случаях, если амфибол в изначальной породе преобладает над флогопитом (Wagner, Velde, 1985; Tatsumi et al., 1995; Foley et al., 1999; Foley et al., 2022). Пример подобных магм присутствует в комплексе Даби-Сулу (Восточный Китай). Здесь постколлизийные магмы формировались из субстрата с участием К-рихтерита (Gao et al., 2023). В отличие от кальциевых амфиболов, стабильных в мантии до 3 ГПа (Niida, Green, 1999; Conceição, Green, 2004; Green et al., 2014), К-рихтерит стабилен до 9–10 ГПа при температурах до 1450°C как в модельных системах $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (KNCMASH), так и в природных перидотитовых (Trønnes, 2002; Konzett, Fei, 2000). В системе KCMASH К-рихтерит может сосуществовать с гранатом при давлениях выше 6–7 ГПа, образуясь в ходе реакции (Sudo, Tatsumi, 1990; Luth, 1997)



В отсутствии глиноземистых минералов образование К-рихтерита в перидотитах верхней мантии может быть представлено в виде модельной реакции:



где щелочные компоненты приведены в виде оксидов, но во флюидах они, как правило, оказываются в составе разнообразных ассоциированных и диссоциированных карбонатных, хлоридных, сульфатных, силикатных и других комплексов (напр., Manning, 2004; Connolly, Galvez, 2018).

Генерация К-рихтерита требует особых соотношений активностей К, Na, H_2O во флюидах или

расплавах. Это обуславливает его редкость в ассоциациях метасоматизированных перидотитов. Отношение K/Na в рихтерите является функцией как давления (Konzett, Ulmer, 1999; Konzett et al., 1997), так и отношения K/Na во флюиде (Zimmerman et al., 1997). Молярные отношения $\text{K}/(\text{K} + \text{Na})$ для К-рихтерита обычно находятся в диапазоне от 0.5 до 1 (Aoki, 1975; Fitzpayne et al., 2018).

В данной работе приведены результаты экспериментального исследования реакции (2) в присутствии водно-карбонатного щелочного флюида $\text{K}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$, характерного для поздних стадий мантийного метасоматоза, при температуре 1000°C и давлении 3 ГПа. Такой выбор состава флюида обусловлен важной ролью CO_2 в образовании метасоматических ассоциаций с участием К-рихтерита в верхней мантии (напр., Fitzpayne et al., 2018 и ссылки в этой работе).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕДУРЫ

Влияние общей концентрации $\text{K}_2\text{CO}_3+\text{Na}_2\text{CO}_3$ и отношения K/Na в водно-углекислом флюиде на образование и состав амфибола в ассоциации с пироксенами и оливином исследовано в трех сериях экспериментов, отличающихся молярным отношением K/Na : I – $\text{K}/\text{Na} = 50 : 50$; II – $\text{K} < \text{Na} \approx 30 : 70$; III – $\text{K} > \text{Na} \approx 70 : 30$ с переменным отношением $(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3) / (\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2)$ по массе (см. табл. 1). Эксперименты проведены при давлении 3 ГПа и температуре 1000°C. В качестве стартовых веществ использовались гелевые смеси состава энстатита MgSiO_3 и диопсида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ в пропорции 8 : 1 по молям. Преимуществом гелевых смесей является их высокая реакционная способность (Fyfe, 1960). Флюид задавался порошками синтетических Na_2CO_3 , K_2CO_3 и щавелевой кислоты $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Стартовые составы получались путем смешивания в определенных пропорциях исходных смесей в агатовой ступке под слоем этилового спирта, что исключало контакт вещества с воздухом, а их тщательное перетирание в течение часа обеспечивало высокую степень их гомогенности. Полученные составы сушили в печи при 100°C, а затем закладывались в заранее подготовленные Pt–Rh ампулы чечевицеобразной формы. Герметически заваренные ампулы помещались в экспериментальные ячейки из литографского камня с графитовым нагревателем. Эксперименты проводились на аппарате высокого давления «наковальня с лункой» НЛ-40 (Литвин, 1991) в ИЭМ РАН. Погрешности определения давления и температуры: ± 0.05 ГПа и $\pm 20^\circ\text{C}$ соответственно. Продолжительность экспериментов составила 8 часов. Незначительные вариации составов и химическая однородность идиоморфных кристаллов фаз-продуктов указывают

на то, что указанная продолжительность доста- точна для достижения равновесия в исследуемых системах. Составы относительно гомогенных иди- оморфных кристаллов принимались в качестве равновесных. Для выявления химических и струк- турных особенностей амфиболов был использован комбинированный электронно-зондовый микро- анализ и КР-спектроскопия. Химический состав фаз в продуктах опытов определялся с помощью рентгеноспектрального микроанализа с приме- нением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, ускоряющее напряже- ние 20 кВ, ток 400 пА), оснащенного аналитической системой INCA Energy 450 (аналитики: Ван К.В., Варламов Д.А.). Закалочные агрегаты снимались по площади 20×20 мкм, по 10–15 анализов на об- разец. КР-спектроскопия была выполнена в геоме- трии обратного рассеяния на установке, состоящей из спектрографа Acton SpectraPro-2500i с охлажда-

емым до –70°С детектором CCD Pixis2K и микро- скопом Olympus с непрерывным твердотельным одномодовым лазером с длиной волны излучения 532 нм и диодной накачкой в ИЭМ РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Фазовый состав продуктов экспериментов и хи- мический состав минералов приведены в табл. 1 и 2. Продукты закалки расплава присутствуют во всех опытах (5–15 об. %, в зависимости от количества щелочных компонентов в системе).

В серии экспериментов I при низкой concentra- ции солей во флюиде стабильна ассоциация двух пи- роксенов и оливина (рис. 1а). Присутствие оливина в системе при данных условиях может быть связано с распадом геля состава энстатита по реакции:



Таблица 1. Стартовые количества К и Na и продукты опытов

$(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3) / (\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2)$ мас. %	К ммоль	Na ммоль	Продукты опытов
Система I (K/Na = 50 : 50)			
10/90	0.008	0.008	Ol, Cpx, Opx, L
20/80	0.016	0.015	Ol, Cpx, Opx, L
30/70	0.024	0.023	Ol, Cpx, Opx, Amph, L
40/60	0.032	0.030	Ol, Cpx, Opx, Amph, L
50/50	0.040	0.038	Ol, Cpx, Opx, Amph, L
60/40	0.048	0.045	Ol, Cpx*, Opx, Amph, L
Система II (K < Na)			
10/90	0.005	0.011	Cpx, Opx, L
20/80	0.010	0.023	Ol, Cpx, Opx, L
30/70	0.017	0.032	Ol, Cpx, Opx, Amph, L
40/60	0.020	0.045	Ol, Cpx, Opx, Amph, L
50/50	0.027	0.054	Ol, Cpx, Opx, Amph, L
60/40	0.032	0.066	Ol, Cpx*, Opx, Amph, L
Система III (K > Na)			
10/90	0.010	0.005	Ol, Cpx, Opx, Amph, L
20/80	0.020	0.009	Ol, Cpx, Opx, L
30/70	0.031	0.013	Ol, Cpx, Opx, L
40/60	0.041	0.018	Ol, Cpx, Opx, Amph, L
50/50	0.053	0.021	Ol, Cpx, Opx, Amph, L
60/40	0.062	0.026	Ol, Cpx, Opx, Amph, L

* Фаза, сохранившаяся исключительно в виде включения.

Таблица 2. Представительные анализы фаз при $(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3) / (\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2)$ мас. % = 40/60

Фаза	SiO_2 мас. %	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Сумма	Si	Mg	Ca	Na	K	Сумма кат.
Система I ($\text{K}/\text{Na} = 50 : 50$)												
<i>Ol</i>	43.31	56.52	0.00	0.00	0.00	99.83	1.02	1.98	0.00	0.00	0.00	3.00
<i>Орх</i>	60.95	38.61	0.83	0.00	0.00	100.39	2.04	1.93	0.03	0.00	0.00	4.00
<i>Срх</i>	55.50	22.36	21.74	0.00	0.00	99.60	1.98	1.19	0.83	0.00	0.00	4.00
<i>Amph</i>	57.63	23.04	8.14	3.67	4.24	96.72	8.15	4.85	1.23	1.01	0.76	16.00
<i>L*</i>	63.09	28.05	0.41	0.36	8.10	100.00	—	—	—	—	—	—
Система II ($\text{K} < \text{Na}$)												
<i>Ol</i>	42.73	56.47	0.00	0.00	0.00	99.20	1.01	1.99	0.00	0.00	0.00	3.00
<i>Орх</i>	59.92	39.29	0.74	0.00	0.00	99.95	2.01	1.96	0.03	0.00	0.00	4.00
<i>Срх</i>	55.12	19.72	26.07	0.00	0.00	100.91	1.96	1.05	0.99	0.00	0.00	4.00
<i>Amph</i>	57.92	23.23	8.11	4.77	2.66	96.69	8.14	4.86	1.22	1.30	0.48	16.00
<i>L*</i>	74.06	12.34	5.37	4.17	4.06	100.00	—	—	—	—	—	—
Система III ($\text{K} > \text{Na}$)												
<i>Ol</i>	42.58	57.41	0.00	0.00	0.00	99.99	1.00	2.00	0.00	0.00	0.00	3.00
<i>Орх</i>	60.79	39.72	0.80	0.00	0.00	101.31	2.01	1.96	0.03	0.00	0.00	4.00
<i>Срх</i>	57.06	21.81	21.22	0.00	0.00	100.09	2.03	1.16	0.81	0.00	0.00	4.00
<i>Amph</i>	57.93	23.24	7.20	3.49	5.38	97.24	8.13	4.87	1.08	0.95	0.96	16.00
<i>L*</i>	61.96	33.21	0.53	0.04	4.26	100.00	—	—	—	—	—	—

* Составы приведены к 100% без учета доли CO_2 в расплавах.

При отношениях $(\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3) / (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ во флюиде 30/70 и 40/60 по массе амфибол в ассоциации с пироксенами и оливином образуется в виде субидиоморфных кристаллов до 200 мкм (рис. 1б). При высокой концентрации щелочей во флюиде в продуктах опытов отсутствует клинопироксен (он встречается лишь в виде включений в других фазах).

В серии экспериментов II идиоморфные кристаллы амфибола размером до 500 мкм образуются также при отношениях $(\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3) / (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}) = 30/70$ и 40/60 во флюиде (рис. 1в). Они сопровождаются крупными зернами оливина как продукта реакций (2) и (3) (рис. 1г, рис. 2а). При высоких концентрациях щелочных компонентов клинопироксен исчезает (он сохраняется лишь в виде включений).

В отличие от предыдущих серий экспериментов, в серии III идиоморфные кристаллы амфибола размером до 700 мкм образуются уже при отношении $(\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3) / (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}) = 10/90$ (рис. 2б). Он также образуется при отношениях $(\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3) / (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}) = 40/60, 50/50$ (рис. 2г),

60/40, но не обнаружен в продуктах опытов с отношением $(\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3) / (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ во флюиде 20/80 и 30/70 (рис. 2в). Вместо амфибола в III-20 и III-30 в системе присутствует богатый калием расплав, закаливающийся в агрегаты игольчатых кристаллов, иногда образующих вихреобразные скопления (рис. 2в).

ОБСУЖДЕНИЕ

Уменьшение количества клинопироксена в продуктах системы I по реакции (2) с ростом щелочных компонентов во флюиде сопровождается небольшими колебаниями CaO в нем (рис. 3а) и ростом содержания CaO в ортопироксене (рис. 3б). Появление рихтерита среди продуктов опыта воспроизводит процесс его генерации в природных образцах при поздних стадиях метасоматоза в результате взаимодействия низкоглиноземистых минералов (таких, как пироксены) с высокощелочным флюидом. Крупные (до 200 мкм) идиоморфные кристаллы амфибола при отношениях $(\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3) / (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ во флюиде 30/70 и 40/60 по массе в системах I

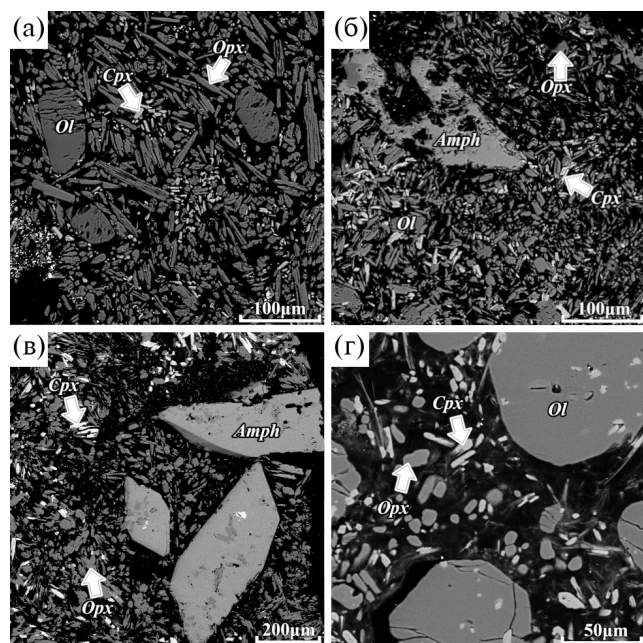


Рис. 1. Фотографии образцов в отраженных электронах: (а) I-10; (б) I-30; (в) II-40; (г) II-30. Условные обозначения: *Ol* – оливин, *Cpx* – клинопироксен, *Orpx* – ортопироксен, *Amph* – амфибол, *L* – продукты закалки расплава. Черные области – результат выкрашивания агрегата в ходе полировки. «Пятнистость» амфибола и оливина обуславливается наличием включений обоих пироксенов. Агрегаты игольчатых кристаллов, вероятно, представляют собой продукты закалки силикатного расплава.

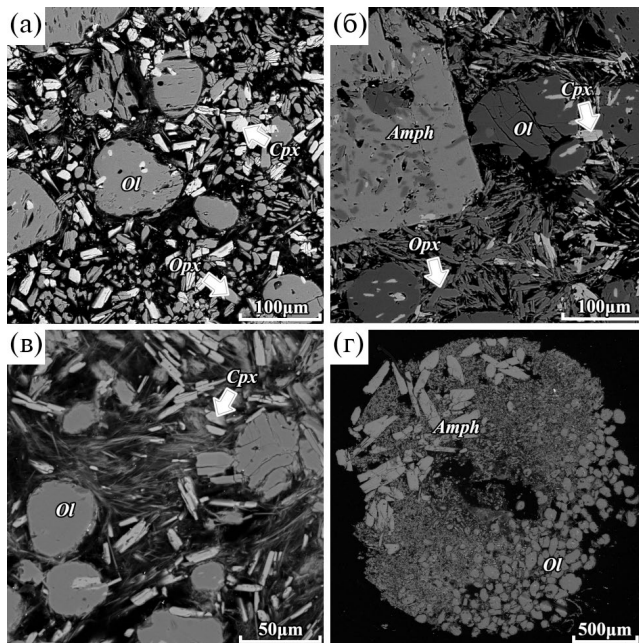


Рис. 2. Фотографии образцов в отраженных электронах: (а) II-50; (б) III-10; (в) III-60; (г) III-50. Зональное распределение фаз в последнем образце связано с температурным градиентом в ячейке, используемой на аппарате НЛ-40. Условные обозначения: см. рис. 1.

(рис. 1б) и II (рис. 1в, г), а также при $(K_2CO_3 + Na_2CO_3) / (CO_2 + H_2O)$ во флюиде 10/90 и 50/50 в системе III (рис. 2б и г соответственно) свидетельствуют о высокой скорости роста кристаллов амфибола при данных условиях.

Сравнение составов синтезированных амфиболов с природными аналогами (рис. 3в) свидетельствует о том, что амфиболы, полученные в присутствии натрового флюида ($Na \geq K$), близки по составу к рихтеритам из лампроитов, в то время как амфиболы, полученные в присутствии калиевого флюида ($K < Na$), схожи по составу с К-рихтеритами из метасоматизированных перидотитов, MARID и РКР (флогопит-К-рихтеритовые перидотиты). Сравнение синтезированных амфиболов с амфиболами из работы К. Циммерманна и др. (рис. 3г; Zimmermann et al., 1997) указывает на зависимость K/Na отношения от P - T условий. Их данные также указывают на зависимость состава амфибола от K/Na отношения во флюиде. Изменение состава амфибола в зависимости от K/Na и $(K_2CO_3 + Na_2CO_3) / (CO_2 + H_2O)$ отношений во флюиде отражено на рис. 4. Можно видеть, что при $K/Na = 1 : 1$ (рис. 4а) с увеличением

щелочности флюида состав амфибола становится более калиевым, а при $K < Na$ – натровым (рис. 4б). При $K > Na$ изменения не так яркие, а содержание обоих компонентов оказывается примерно на одном уровне (рис. 4в).

КР-СПЕКТРОСКОПИЯ К-РИХТЕРИТА

Несмотря на то что находки К-рихтерита известны давно, в базе данных КР-спектров минералов (библиотека <https://rruff.info>) присутствует только спектр рихтерита под номером R050414 с составом, близким к К-рихтериту $(Na_{0.67}K_{0.33})_{\Sigma=1}(Ca_{1.19}Na_{0.81})_{\Sigma=2}Mg_{5.00}(Si_{7.80}Al_{0.19}Ti_{0.01})_{\Sigma=8}O_{22}((OH)_{1.58}F_{0.42})_{\Sigma=2}$. Согласно последней опубликованной классификации амфиболов (Hawthorne et al., 2012), этот минерал не является К-рихтеритом. Для пополнения банка данных КР-спектров минералов наиболее крупные и однородные кристаллы амфибола разных составов – $(K_{0.44}Na_{0.32-0.24})_{\Sigma=1}(Ca_{1.18}Na_{0.82})_{\Sigma=2}Mg_5Si_8O_{22}OH_2$ (образец II-40) и $(K_{0.83}Na_{0.02-0.15})_{\Sigma=1}(Ca_{1.11}Na_{0.89})_{\Sigma=2}Mg_5Si_8O_{22}OH_2$ (образец III-60) – были исследованы данным методом (рис. 5).

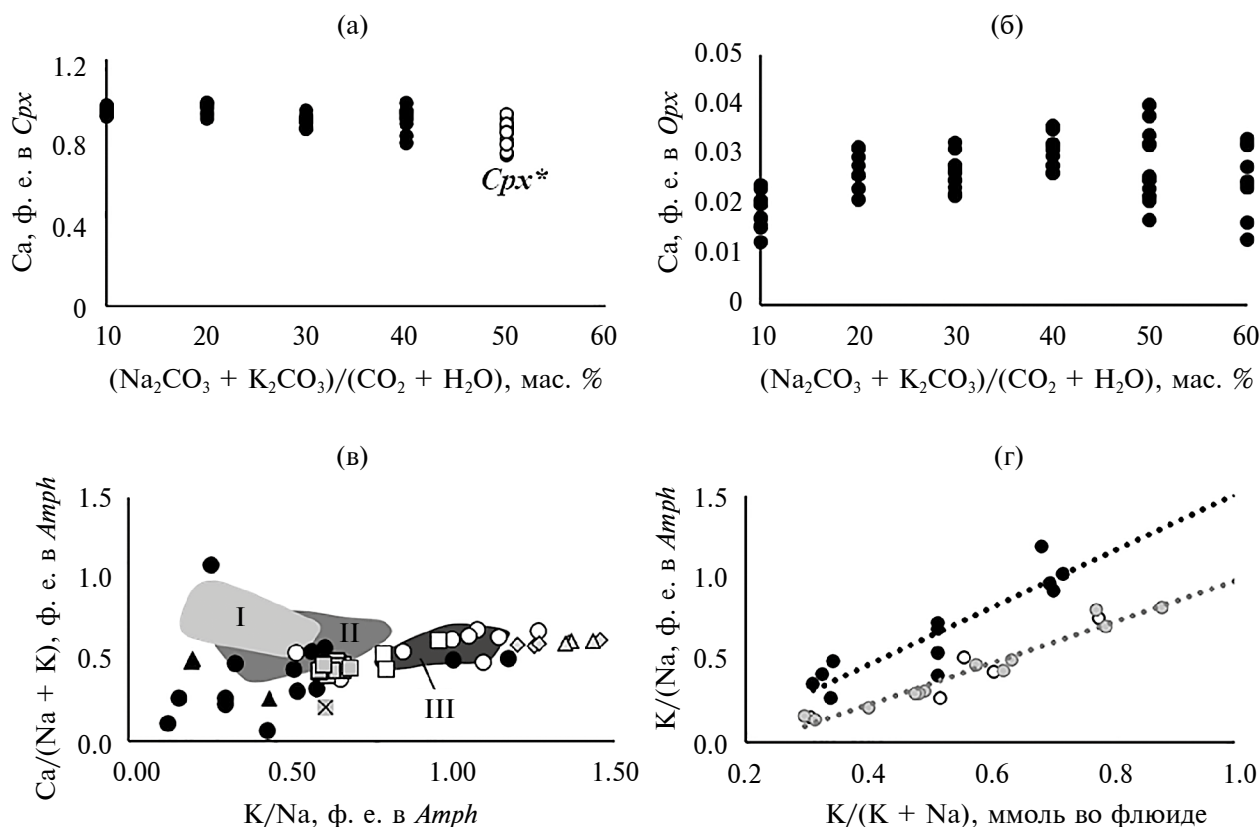


Рис. 3. Графики изменения состава минералов в зависимости от состава флюида в системе I: (а) Ca ф.е. в Cpx (Cpx^* – реликтовый клинопироксен, сохранившийся в виде включений в других фазах); (б) Ca ф.е. в Opx ; (в) сравнение синтезированных K-рихтеритов с природными аналогами: чёрные круги, серые квадраты и чёрные треугольники – рихтериты из лампроитов (Wagner, Velde, 1986), (Kaur, Mitchell, 2015) и (Downes et al., 2006) соответственно, белые круги и белые квадраты – K-рихтериты из метасоматизированных перидотитов (Jones et al., 1982) и (Erlank, 1973) соответственно, серый квадрат с крестом – рихтерит из дианита комплекса Мурун; серые ромбы – K-рихтериты из MARID (Waters et al., 1989), серые треугольники – из перидотитов РКР (Waters et al., 1989), светло-серое поле – амфиболы I системы, серое поле – II системы, темно-серое поле – III системы; (г) сравнение амфиболов с аналогами из работы Циммерманна и др. (Zimmerman et al., 1997): черные круги – настоящее исследование 1000°C, 3 ГПа, серые – 800°C, 250 МПа, белые – 700°C, 250 МПа. Черная точечная линия отражает линейную регрессию для наших данных, серая линия – для амфиболов при 800°C и 250 МПа (Zimmerman et al., 1997).

Интерпретация КР-спектров амфиболов в области частот 100–1200 см^{-1} является одним из популярных методов их исследования (Della Ventura et al., 2021 и ссылки в ней; Aropei, Buzgar, 2010), несмотря на сложности в их строении. Полученные амфиболы имеют незначительные различия в положении индивидуальных полос и их относительной интенсивности. Наличие группы полос в области 200–300 см^{-1} Шурвелл и др. (Shurvell et al., 2001) и Хуанг (Huang, 2003) приписывают колебаниям решетки. В области спектра 300–450 см^{-1} наблюдаются 3 полосы, обусловленные катионами Mg^{2+} , Ca^{2+} позиций M^1 , M^2 , M^3 . В области 450–550 см^{-1} отмечены две небольшие полосы, которые могут быть связаны с деформационными колебаниями Si_4O_{11} , а также с либрацией и трансляцией OH^- групп

(Aropei, Buzgar, 2010). Снижение относительной интенсивности полос этой области в K-рихтеритах ранее отмечалось в работе Делла Вентура и др. (Della Ventura et al., 2021). Максимум, наблюдаемый в диапазоне 650–750 см^{-1} в большинстве спектров амфиболов, связан с колебаниями Si-O-Si в тетраэдре TO_4 . Данный максимум используется для идентификации видов амфиболов (Rinaudo et al., 2004; Rinaudo et al., 2005), но следует учитывать, что изменение состава во всех положениях катионов сильно влияет на положение данного пика. Присутствие полос в области 850–1200 см^{-1} обычно обусловлено валентными колебаниями связей типа Si-O-Si и O-Si-O в кремнекислородных тетраэдрах. Полученные КР-спектры синтезированных амфиболов хорошо соотносятся с КР-спектрами

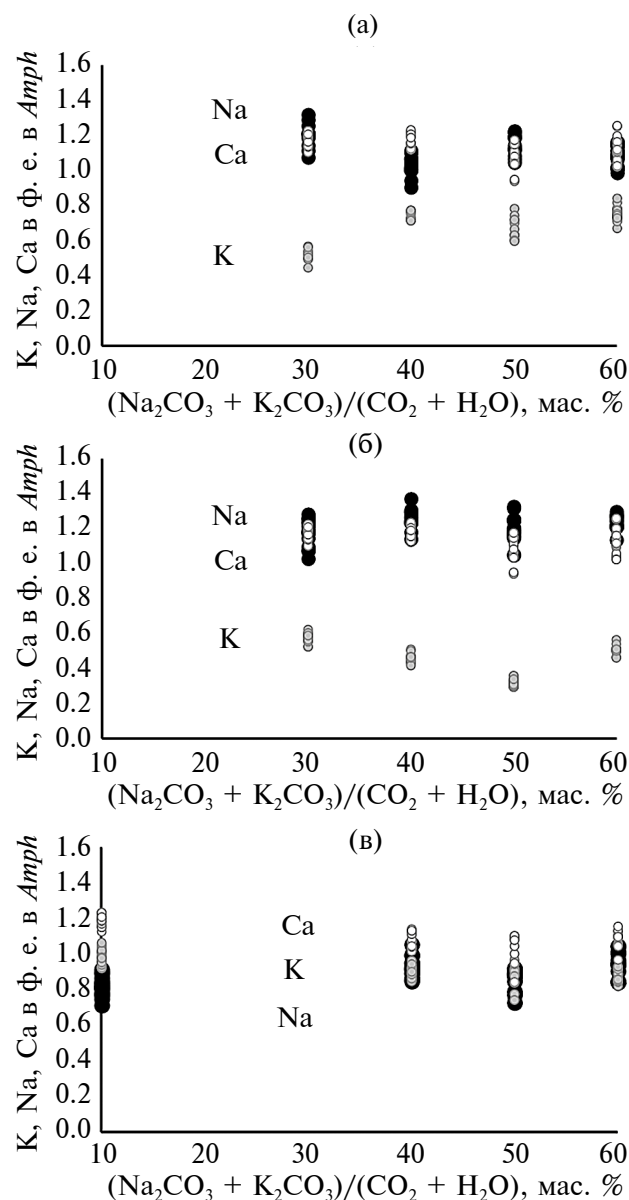


Рис. 4. Сравнение изменения состава амфибола в зависимости от K/Na и $(\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3)/(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ отношений во флюиде: (а) система I (K/Na = 50 : 50); (б) II (K < Na); (в) III (K > Na). Белые точки – Ca, серые – K, черные – Na.

природного рихтерита (рис. 5, обр. R050414), K-рихтерита из щелочного дианита (Dumanska-Słowik et al., 2022), и синтетического K-рихтерита (Della Ventura et al., 2021). K-рихтерит III-60, полученный при высоком K/Na, и его аналог из работы Делла Вентуры и др. обладают более яркими полосами в области 200–450 см^{-1} , в отличие от природных рихтеритов и K-рихтерита II-40, полученного при низком K/Na-отношении.

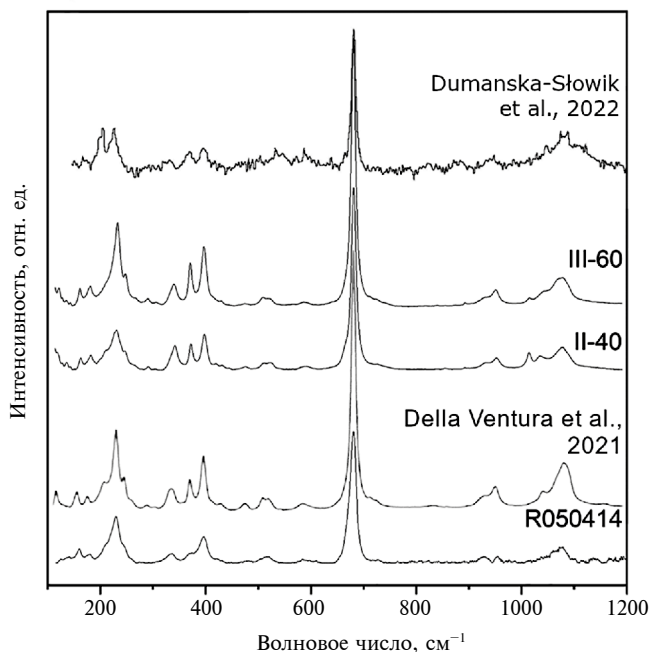


Рис. 5. Сравнение полученных КР-спектров амфиболов (III-60 и II-40) с синтетическим K-рихтеритом (Della Ventura et al., 2021), природным K-рихтеритом (Dumanska-Słowik et al., 2022), а также природным рихтеритом (R050414) из библиотеки <https://truff.info>.

ВЫВОДЫ

Эксперименты демонстрируют, что стабильность рихтеритового амфибола зависит не только от общей концентрации солевых компонентов во флюиде, но и от K/Na-отношения в нем. При относительно низких отношениях K/Na (30/70 и 50/50) K-рихтерит начинает образовываться при $(\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3)/(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}) = 30/70$ и 40/60. Флюиды с высоким содержанием калиевого компонента стабилизируют K-рихтерит в область более низкой общей концентрации солей. Образование K-рихтерита в системе III (K/Na = 70/30) при небольших и высоких содержаниях соли может быть связано с попеременным влиянием активностей воды и щелочных компонентов на его стабильность, средние значения которых приводят к образованию щелочного расплава вместо амфибола. Полученные КР-спектры синтетических амфиболов демонстрируют узкие интенсивные полосы и хорошо соотносятся со спектрами амфиболов из других работ. K-рихтерит, полученный при высоком K/Na-отношении в системе, обладает наиболее яркими полосами в области 200–450 см^{-1} . Сравнение составов амфиболов в трех системах показывает, что в системах с высоким K/Na отношением образуются более калиевые амфиболы, и они имеют схожий состав с K-рихтеритами из метасоматизированных перидотитов. В системе с низким K/Na-отношением

составы амфиболов близки к аналогам из лампроитов. Рост калиевой или натровой составляющей в полученных амфиболах напрямую зависит от отношения K/Na во флюиде. Рост щелочности флюида сопровождается изменением компонентного состава пироксенов. Закономерные вариации состава пироксенов и амфибола являются индикаторами изменения концентрации (активности) калия во флюиде в ходе метасоматоза и могут быть использованы при оценке условий образования К-рихтерита в ассоциациях верхней мантии.

Благодарность научному редактору А.В. Гирнису и рецензентам.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 23-27-00065, <https://rscf.ru/project/23-27-00065>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Литвин Ю.А. (1991) Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. М: Наука, 312 с.
- Сафонов О.Г., Бутвина В.Г. (2016) Реакции – индикаторы активности К и Na в верхней мантии: природные и экспериментальные данные, термодинамическое моделирование. *Геохимия*. **54**(10), 893–908.
- Safonov O. G., Butvina V. G. (2016) Indicator Reactions of K and Na Activities in the Upper Mantle: Natural Mineral Assemblages, Experimental Data, and Thermodynamic Modeling. *Geochem. Int.* **54**(10), 893–908.
- Aoki K. (1975) Origin of phlogopite and potassic richterite bearing peridotite xenoliths from South Africa. *Contrib. to Mineral. Petrol.* **53**(3), 145–156.
- Apopei A. I., Buzgar N. (2010) The Raman study of amphiboles. *Analele Stiintifice de Universitatii, Al. I. Cuza Iasi. Sect. 2. Geologie*. **56**(1), 57–83.
- Conceição R. V., Green, D. H. (2004) Derivation of potassic (shoshonitic) magmas by decompression melting of phlogopite + paragasite lherzolite. *Lithos*. **72**(3–4), 209–229.
- Connolly J. A. D., Galvez M. E. (2018) Electrolytic fluid speciation by Gibbs energy minimization and implications for subduction zone mass transfer. *EPSL*. **501**, 90–102.
- Della Ventura G., Hawthorne F. C., Mihailova B., Sodo A. (2021) Raman and FTIR Spectroscopy of Synthetic Amphiboles: I. The OH Librational Bands and the Determination of the OH-F Content of Richterites via Raman Spectroscopy. *Can. Mineral.* **59**(1), 31–41.
- Downes P. J., Wartho J., Griffin B. J. (2006) Magmatic evolution and ascent history of the Aries micaceous kimberlite, Central Kimberley Basin, Western Australia: evidence from zoned phlogopite phenocrysts, and UV laser 40Ar/39Ar analysis of phlogopite-biotite. *J. Petrol.* **47**(9), 1751–1783.
- Dumanska-Słowik M., Powolny T., Natkaniec-Nowak L., Stankiewicz K. (2022) Mineralogical and geochemical implications on the origin of dijanite from the alkaline Murun Complex (Eastern Siberia, Russia). *Ore Geol. Rev.* (141), 1–13.
- Erlank A. (1973) Kimberlite potassic richterite and the distribution of potassium in the upper mantle. *IKC: Extended Abstracts*. (1), 103–106.
- Erlank A. J., Waters F. G., Hawkesworth C. J., Haggerty S. E., Allsopp H. L., Rickard R. S., Menzies M. A. (1987) Evidence for mantle metasomatism in peridotite nodules from the Kimberley pipes, South Africa. *Mantle metasomatism, Academic Press*. 221–311.
- Fitzpayne A., Giuliani A., Hergt J., Phillips D., Janney P. (2018) New geochemical constraints on the origins of MARID and PIC rocks: Implications for mantle metasomatism and mantle-derived potassic magmatism. *Lithos*. (318–319), 478–493.
- Foley S. F., Musselwhite D. S., Van der Laan S. R. (1999) Melt compositions from ultramafic vein assemblages in the lithospheric mantle: A comparison of cratonic and non-cratonic settings. *Proceedings of the IKC*. **1**. Cape Town, Red Roof Design, 238–246.
- Foley S. F., Ezad I. S., van der Laan S. R., Pertermann M. (2022) Melting of hydrous pyroxenites with alkali amphiboles in the continental mantle: 1. Melting relations and major element compositions of melts. *Geosci. Front.* **13**.
- Fyfe W. S. (1960) Hydrothermal synthesis and determination of equilibrium between minerals in the subliquidus region. *J. Geol.* **68**, 553–566.
- Gao M., Xu H., Foley F. S., Zhang J., Wang Y. (2023) Ultrahigh-pressure mantle metasomatism in continental collision zones recorded by post-collisional mafic rocks. *GSA Bulletin*.
- Gervasoni F., Jalowitzki T., Peres Rocha M., Kalikowski Weska R., Novais-Rodrigues E., Antonio de Freitas Rodrigues R., Bussweiler Y., Soares Rocha Barbosa E., Berndt J., Luiz Dantas E., da Silva Souza V., Klemme S. (2022) Recycling process and proto-kimberlite melt metasomatism in the lithosphere-asthenosphere boundary beneath the Amazonian Craton recorded by garnet xenocrysts and mantle xenoliths from the Carolina kimberlite. *Geosci. Front.* **13**(5), 1–17.
- Green D. H., Hibberson W. O., Rosenthal A., Kovács I., Yaxley G. M., Falloon T. J., Brink F. (2014) Experimental study of the influence of water on melting and phase assemblages in the upper mantle. *J. Petrol.* **55**(10), 2067–2096.
- Hawthorne F. C., Oberti R., Harlow G. E., Maresch W. V., Martin R. F., Schumacher J. C., Welch M. D. (2012) Nomenclature of the amphibole supergroup. *Am. Mineral.* **97**, 2031–2048.
- Huang E. (2003) Raman Spectroscopic Study of Amphiboles. PhD thesis in Chinese.
- Jones A. P., Smith J. V., Dawson J. B. (1982) Mantle metasomatism in 14 veined peridotites from Bultfontein Mine, South Africa. *J. Geology*. **90**(4), 435–453.
- Kaur G., Mitchell R. H. (2015) Mineralogy of the P-12 K-Ti-rich-terite diopside olivine lamproite from Wajrakarur, Andhra Pradesh, India: implications for subduction-related magmatism in eastern India. *Mineral. Petrol.* **110**(2–3), 223–245.
- Konzett J. (1997) Phase relations and chemistry of Ti-rich K-rich-terite-bearing mantle assemblages: An experimental study to 8.0 GPa in a Ti-KNCMASH system. *Contrib. Mineral. Petrol.* **128**(4), 385–404.
- Konzett J., Fei Y. W. (2000) Transport and storage of potassium in the Earth's upper mantle and transition zone: An experimental study to 23 GPa in simplified and natural bulk compositions. *J. Petrology*. **41**(4), 583–603.
- Konzett J., Sweeney R. J., Thompson A. B., Ulmer P. (1997) Potassium amphibole stability in the upper mantle: an experimental study in a peralkaline KNCMASH system to 8.5 GPa. *J. Petrology*. **38**(5), 537–568.
- Konzett J., Ulmer P. (1999) The stability of hydrous potassic phases in lherzolitic mantle – an experimental study to 9.5 GPa in simplified and natural bulk compositions. *J. Petrology*. **40**(4), 629–652.

- Konzett J., Wirth R., Hauzenberger Ch., Whitehouse M. (2013) Two episodes of fluid migration in the Kaapvaal Craton lithospheric mantle associated with Cretaceous kimberlite activity: Evidence from a harzburgite containing a unique assemblage of metasomatic zirconium-phases. *Lithos*. **182–183**, 165–184.
- Luth R. W. (1997) Experimental study of the system phlogopite-diopside from 3–5 to 17 GPa. *Am. Min.* **82**, 1198–1210.
- Manning C. E. (2004) The chemistry of subduction-zone fluids. *EPSL*. **223**, 1–16.
- Niida K., Green D. H. (1999) Stability and chemical composition of pargasitic amphibole in MORB pyroxene under upper mantle conditions. *Contrib. Mineral. Petrol.* **135**(1), 18–40.
- O'Reilly S.Y., Griffin W.L. Mantle metasomatism. (2013) In *Metasomatism and the chemical transformation of rock* (Eds. Harlov D. E., Austerheim H.), Berlin Heidelberg: Springer, 471–533.
- Rinaudo C., Belluso E., Gastaldi D. (2004) Assessment of the use of Raman spectroscopy for the determination of amphibole asbestos. *Mineral. Mag.* **68**(3), 443–453.
- Rinaudo C., Gastaldi D., Belluso E., Capella S. (2005) Application of Raman Spectroscopy on asbestos fibre identification. *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen*. **182**(1), 31–36.
- Shurvell H. F., Rintoul L., Fredericks P. M. (2001) Infrared and Raman spectra of jade and jade minerals. *Int. J. Vib. Spectrosc.* (www.ijvs.com). **5**(5), 4.
- Sudo A., Tatsumi Y. (1990) Phlogopite and K-amphibole in the upper mantle: Implication for magma genesis in subduction zones. *Geophys. Res. Lett.* **17**(1), 29–32.
- Tatsumi Y., Kogiso T., Nohda S. (1995) Formation of a third volcanic chain in Kamchatka: Generation of unusual subduction-related magmas. *Contrib. Mineral. Petrol.* **120**(2), 117–128.
- Trønnes R. G. (2002) Stability range and decomposition of potassic richterite and phlogopite end members at 5–15 GPa. *Mineral. Petrol.* **74**(2–4), 129–148.
- van Achterbergh E., Griffin W. L., Stiefenhofer J. (2001) Metasomatism in mantle xenoliths from the Letlkhane kimberlites: estimation of element fluxes. *Contrib. Mineral. Petrol.* **141**(4), 397–414.
- Wagner C., Velde D. (1985) Mineralogy of two peralkaline, arfvedsonite-bearing minettes. A new occurrence of Zn-rich chromite. *Bulletin de Minéralogie*. **108**(2), 173–187.
- Wagner C., Velde D. (1986) The mineralogy of K-richterite bearing lamproites. *Am. Min.* **71**(1–2), 17–37.
- Waters F. G., Erlank A. J., Daniels L. R. M. (1989) Contact relationships between MARID rock and metasomatised peridotite in a kimberlite xenolith. *Geochem. J.* **23**(1), 11–17.
- Zimmermann R., Gottschalk M., Heinrich W., Franz G. (1997) Experimental Na-K distribution between amphiboles and aqueous chloride solutions, and a mixing model along the richterite-K-richterite join. *Contrib. Mineral. Petrol.* **126**(3), 252–264.

FORMATION OF RICHTERITE IN THE ENSTATITE–DIOPSIDE SYSTEM IN THE PRESENCE OF THE K_2CO_3 – Na_2CO_3 – CO_2 – H_2O FLUID IN APPLICATION TO THE PROCESSES OF MANTLE METASOMATISM

E. V. Limanov^{a,*}, V. G. Butvina^a, O. G. Safonov^{a,b}, A. V. Spivak^a,
K. V. Van^a, S. S. Vorobey^c

^aD.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Academician Osipyan st., 4, Chernogolovka, 142432 Russia

^bLomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, Leninskie Gory, 1, Moscow, 119991 Russia

^cVernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Kosygina st., 19, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: limanov.ev@iem.ac.ru

Received: August 14, 2023

Revised: November 2, 2023

Accepted: November 15, 2023

The paper presents results of studying the formation reaction of K–Na-richterite in the enstatite + diopside association with the participation of the K_2CO_3 – Na_2CO_3 – CO_2 – H_2O fluid at 3 GPa and 1000°C, simulating the formation of this mineral in peridotites of the upper mantle. Richterite formation depends on the $(H_2O + CO_2)/(K_2CO_3 + Na_2CO_3)$ and K_2CO_3/Na_2CO_3 ratios in the starting material. A high concentration of alkaline components in the fluid leads to the decomposition of clinopyroxene, the formation of olivine, as well as a change in the component composition of pyroxene and amphibole. Fluids with a high concentration of the potassium component are responsible for the formation of K-richterite, similar in composition to that formed in metasomatized peridotites of the upper mantle. In some cases, such a fluid leads to the decomposition of amphibole and stabilization of the alkaline melt. With an increase in the activity of the sodium component, the fluid contains richterite, which is similar in composition to richterite from lamproites. The obtained patterns can be used to assess the activities of fluid components and the conditions for the formation of K-richterite. To replenish the data bank of Raman spectra of minerals, the largest and most homogeneous amphibole crystals of different compositions were studied.

Keywords: modal mantle metasomatism, experiment, K-richterite, water-salt fluid, K/Na ratio