

УДК 552.13

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ХРОМИСТОГО ПРАЙДЕРИТА И ИМЭНГИТА — ПРОДУКТОВ МОДАЛЬНОГО МАНТИЙНОГО МЕТАСОМАТОЗА

В. Г. Бутвина^{1,*}, С. С. Воробей², О. Г. Сафонов¹, Д. А. Варламов¹,
Г. В. Бондаренко¹, член-корреспондент РАН Ю. Б. Шаповалов¹

Поступило 12.11.2018 г.

В статье приводятся данные серий экспериментов по синтезу экзотических титанатов (прайдерита и имэнгита) в результате воспроизведения метасоматических условий преобразования мантийных минералов (хромита, ильменита). Впервые был синтезирован хромистый прайдерит, не содержащий Ва. Проведённые эксперименты показали возможность кристаллизации этого минерала в качестве продукта реакции высокохромистой шпинели и рутила с калиевым водно-карбонатным флюидом (расплавом) в условиях верхней мантии. В частности, полученные экспериментальные данные позволяют интерпретировать взаимосвязь К–Сг-прайдерита с карбонатно-силикатными включениями в хромитах гранатовых перидотитов Богемского массива. При экспериментальном изучении реакции хромита и ильменита с калиевым водно-карбонатным флюидом (расплавом) получены обе фазы титанатов (прайдерит и имэнгит) — минералов-индикаторов мантийного метасоматоза, что напрямую подтверждает возможность образования имэнгита и К–Сг-прайдерита, а также других титанатов, в результате мантийного метасоматоза верхнемантийных перидотитов в условиях наиболее высоких активностей калия.

Ключевые слова: эксперимент при высоких *TP*-параметрах, К-карбонатный флюид, К–Сг-титанат, имэнгит, прайдерит, мантийный метасоматоз.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524866709-713>

Модальный метасоматоз является важным процессом в верхней мантии и выражается в образовании нехарактерных для перидотитов и эклогитов фаз. Среди них особое место занимают минералы групп кричтонита, магнетоплюмбита и голландита [1]. Образование К–Ва-титанатов характеризует наивысшие степени метасоматических изменений в условиях высоких активностей калия, больших, чем необходимо для образования флогопита и калиевого рихтерита [2]. Хромит и ильменит являются наиболее типичными минералами перидотитов, ассоциирующими с К–Ва-титанатами. Образование этих фаз связывают с реакциями хромита с богатыми щелочами флюидами (расплавами) с низкой активностью SiO₂ [3]. Прайдерит описан как типоморфный минерал лейцитовых лампроитов [4], известен в метасоматизированных перидотитовых ксенолитах из кимберлитов [3–6], а также в виде включений в алмазах [4]. Особо надо отметить, что хром-доминантная разновидность прайдерита встречается исключительно в метасоматизированных перидотитах [1, 3–6]. Имэнгит — минерал, с общей формулой K(Cr, Ti, Fe, Mg)₁₂O₁₉, продукт метасоматических измене-

ний ксенокристаллов хромита в кимберлитах [7], встречается в виде включений в алмазах в ассоциации с минералами гарцбургитового парагенезиса [8].

Стабильность прайдерита и его Fe³⁺, Fe²⁺-содержащих разновидностей исследовалась в экспериментах по синтезу этого минерала из смесей оксидов и простых титанатов при давлениях 3,5 и 5 ГПа [9]. При этих давлениях прайдерит стабилен до температур порядка 1500°C. Эксперименты [10] показали, что имэнгит стабилен при 7, 10 и 15 ГПа до температур 1400–1500°C, где он начинает разлагаться с образованием ряда Ti–Сг-оксидов. Экспериментальные данные [9, 10] свидетельствуют, что за стабильность как прайдерита, так и имэнгита в мантийных парагенезисах ответственны не столько температура и давление, а состав среды, прежде всего, активность калия — компонента, поставляемого метасоматизирующими флюидами или расплавами. В статье приведены результаты первых экспериментов по кристаллизации хромистого прайдерита и имэнгита при реакциях ассоциации хромит + ильменит/рутил с флюидом H₂O–CO₂–K₂CO₃ при 5 ГПа и 1200°C.

Эксперименты проводили в ИЭМ РАН на установке «наковальня с лункой» НЛ-13Т в ИЭМ РАН, г. Черноголовка. В качестве стартовых веществ для экспериментов использовались природный хромит и синтетический порошок TiO₂ или природный иль-

¹ Институт экспериментальной минералогии Российской Академии наук, Черноголовка, Московской обл.

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

* E-mail: butvina@iem.ac.ru

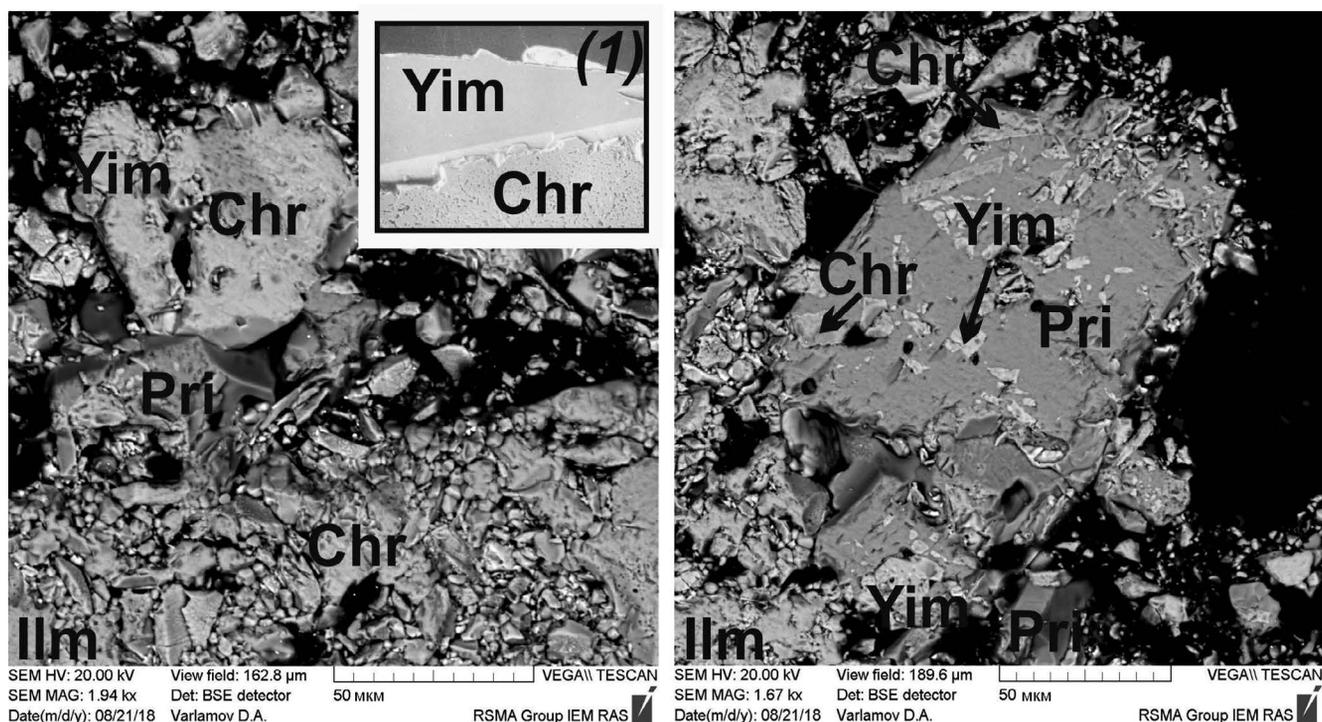


Рис. 1. Продукты эксперимента (опыт В, табл. 1) в системе хромит–ильменит– H_2O – CO_2 – K_2CO_3 при 5 ГПа и 1200 °С: хромит, ильменит, прайдерит, имэнгит; (1) срастание имэнгита и хромита из кимберлитового силла Проспект 039, Гуаньямо, провинция Боливар, Венесуэла [7].

менит. Хромит состава $(\text{Mg}_{0,49-0,54}\text{Fe}_{0,50-0,54}\text{Mn}_{0,01-0,02}\text{Zn}_{0,01-0,02})(\text{Al}_{0,17-0,20}\text{Cr}_{1,55-1,61}\text{Fe}_{0,10-0,22}\text{Ti}_{0,03-0,07})\text{O}_4$ был отобран из ксенолита гранатового лерцолита кимберлитовой трубки Пионерская, Якутия. Ильменит состава $\text{Fe}_{0,98}\text{Mg}_{0,01}\text{Mn}_{0,06}\text{Ti}_{0,93}\text{Al}_{0,01}\text{Nb}_{0,01}\text{O}_3$, представляет ксенокристалл из кимберлита трубки Удачная, Якутия. В качестве флюидной составляющей использовалась смесь K_2CO_3 и щавелевой кислоты. Условия проведения экспериментов представлены в табл. 1. Состав фаз (табл. 2) определялся методом рентгеноспектрального микроанализа на растровом электронном микроскопе Tescan Vega-II ХМУ в ИЭМ РАН. Исследования КР-спектров синтетических прайдерита и имэнгита проводились с помощью раман-спектрометра Renishaw RM1000, оснащенного микроскопом “Leica”. Использовался твердотельный лазер с диодной накачкой с длиной волны излучения 532 нм и мощностью 20 мВт. Спектры регистрировались при 50-кратном увеличении в течение 100 с.

Фугитивность кислорода в экспериментах не буферировалась. Однако присутствие хромита в продуктах опытов позволяет оценить $\log f_{\text{O}_2}$ на основе соотношения $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в этом минерале по уравнению зависимости отклонения фугитивности кислорода в системе от фугитивности кислорода для буфера QFM ($\Delta\log f_{\text{O}_2}$) от соотношения $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в хро-

Таблица 1. Условия и результаты экспериментов по синтезу хромистого прайдерита и имэнгита при 5 ГПа и 1200 °С

№№	Минеральный состав	Флюид	Содержание флюида в системе, %	Выдержка, ч	Синтез прайдерита, имэнгита
Sp1	Хромит	K_2CO_3	30	21	–,–
Sp2	Хромит: рутил (1:1)	K_2CO_3 : ш.к. (9:1)	20	23	+,–
A1	Хромит: рутил (1:1)	K_2CO_3 : ш.к. (9:1)	10	20	+,–
A2	Хромит: рутил (2:1)	K_2CO_3 : ш.к. (9:1)	10	24	+,–
B1	Хромит: ильменит (1:1)	K_2CO_3 : ш.к. (9:1)	10	22	+,+
B2	Хромит: ильменит (2:1)	K_2CO_3 : ш.к. (9:1)	10	20	+,+

мите, приведённого в работе [11]. Полученные значения $\Delta\log f_{\text{O}_2}$ указывают на фугитивность кислорода в ходе экспериментов на 1,1–1,6 логарифмическую единицу ниже буфера QFM.

В продуктах опыта с хромитом в отсутствие Ti-содержащих фаз (опыт Sp1; табл. 1) калийсодержащие

Таблица 2. Представительные анализы прайдерита и имэнгита

№ опыта	Sp2-4	Sp2-5	A1-5	A2-7	B1-12	B1-3	B1-10	B2-7
Минерал	Pri	Pri	Pri	Pri	Yim	Yim	Yim	Yim
TiO ₂	69,45	69,03	69,83	69,21	34,29	38,34	36,11	34,46
Cr ₂ O ₃	15,62	16,45	19,00	17,03	25,31	21,9	23,14	30,37
FeO	0,83	0,5	0,52	0,42	23,09	26,3	24,4	17,71
Al ₂ O ₃	0,91	0,89	0,79	0,70	1,97	1,68	1,56	2,77
K ₂ O	11,26	11,39	10,95	11,26	4,78	4,88	5,15	5,08
MnO	0,37	0,03	0,15	0,06	1,79	1,80	1,68	1,69
MgO	0,68	0,51	0,30	0,40	2,20	1,82	2,27	3,53
Nb ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,12	2,94	3,44	2,35	1,95
Сумма	99,12	98,80	101,54	99,20	96,37	100,16	96,66	97,56
	Формульные количества на 16 O				Формульные количества на 19 O			
Ti	6,23	6,22	6,13	6,22	4,04	4,34	4,23	3,97
Cr	1,47	1,56	1,75	1,61	3,14	2,60	2,85	3,67
Fe ³⁺	0,07	0,05	0,05	0,04	2,24	2,41	2,47	1,75
Fe ²⁺	-	-	-	-	0,48	0,57	0,39	0,29
Al	0,13	0,13	0,11	0,10	0,36	0,30	0,29	0,50
K	1,71	1,74	1,63	1,72	0,96	0,94	1,02	0,99
Mn	0,04	0,00	0,01	0,01	0,24	0,23	0,22	0,22
Mg	0,12	0,09	0,05	0,07	0,51	0,41	0,53	0,80
Nb	0,00	0,00	0,00	0,01	0,24	0,27	0,19	0,15

оксидные фазы не были обнаружены. Прайдерит в ассоциации с хромитом и рутилом появляется в продуктах опытов со смесью хромит + TiO₂ (опыты Sp2, A1, A2 в табл. 1). Он образует ксеноморфные или субидиоморфные зёрна размером до 40 мкм. Встречаются как отдельные зёрна прайдерита, так и его включения в рутиле. В продуктах опытов с участием ильменита (опыты B1, B2 в табл. 1) наряду с прайдеритом был идентифицирован имэнгит, который ассоциирует также с хромитом, ильменитом и небольшим количеством флогопита (образовавшегося, вероятно, благодаря присутствию каких-либо силикатных фаз – включений в стартовом ильмените). Здесь ксеноморфные или субидиоморфные зёрна прайдерита размером 10–100 мкм местами содержат включения хромита, ильменита и имэнгита (рис. 1). Помимо включений в прайдерите имэнгит образует сростания с хромитом, схожими со сростаниями, известными в природных ассоциациях [7].

Присутствие прайдерита и имэнгита было подтверждено с помощью КР-спектроскопии. КР-спектры хромсодержащего прайдерита были получены в интервале 150–1200 см⁻¹ (рис. 2). Они характеризуются тремя интенсивными пиками на 159, 359 и 692 см⁻¹ (рис. 2), близкими к пикам в спектрах природного К–Cr-прайдерита [3, 5]. Тем не менее, спектр синтетического прайдерита отличается от спектров

природного К–Cr-прайдерита тем, что главные пики заметно смещены в область более высоких волновых чисел. Это, вероятно, связано с отсутствием Ва в синтезированном прайдерите. КР-спектры имэнгита были получены в интервале 250–1200 см⁻¹ (рис. 2). В спектрах выделяются интенсивные пики на 378, 508, 682 и 757 см⁻¹, согласующиеся со спектрами синтетического твёрдого раствора хоторнеит-имэнгит [10] (рис. 2). Отличие спектра полученного имэнгита от спектра твёрдого раствора хоторнеит-имэнгит [10] состоит в заметном смещении пиков в область более высоких волновых чисел. Так же, как и в случае с прайдеритом, смещение пиков, по-видимому, связано с отсутствием Ва в составе имэнгита.

Составы титанатов в продуктах опытов приведены в табл. 2. Соотношения Fe (Fe²⁺+Fe³⁺), Ti и Cr в формулах прайдерита, синтезированных в системах с рутилом и ильменитом, мало отличаются (рис. 3). Составы имэнгита, полученного при реакции хромита и ильменита с флюидом, образуют тренд, отражающий изоморфизм (Fe²⁺+Fe³⁺) + Ti ↔ Cr при постоянстве соотношения (Fe²⁺+Fe³⁺)/Ti (рис. 3). Имэнгит характеризуется относительно низким содержанием Al₂O₃ и MgO. Он содержит до 3,5 мас.% Nb₂O₅, при том, что сосуществующий с ним прайдерит не содержит этот компонент (табл. 2).

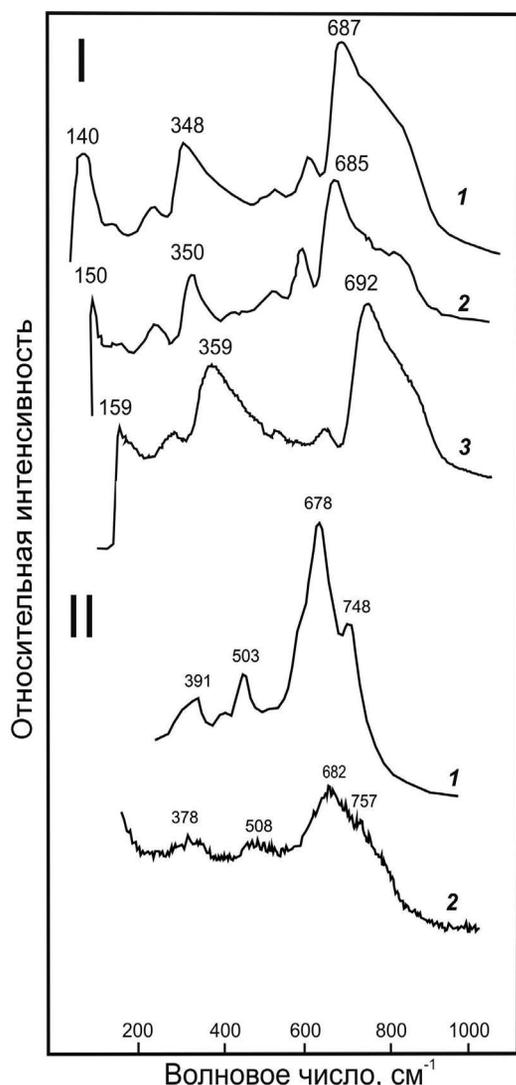


Рис. 2. КР-спектры: I-1) К–Сг прайдерит из метасоматизированных перидотитов из кимберлитов Ю. Африки [3]; I-2) К–Ва–Сг прайдерит из включений в хромитах гранатовых перидотитов Богемского Массива, Чехия [5]; в) I-3) экспериментально полученный К–Сг-прайдерит (анализ Sp2-4, табл.2); II-1) твёрдый раствор хоторнеит-имэнгит, синтезированный из окислов при 12 ГПа и 1400 °С [10]; в) II-2) экспериментально полученный имэнгит (анализ В1-12, табл. 2).

Итак, в ходе экспериментов впервые был синтезирован хромистый прайдерит, не содержащий Ва. Возможность образования этого минерала в результате реакций высокохромистой шпинели, ассоциирующейся с рутилом и/или ильменитом, с калиевым водно-карбонатным флюидом в условиях верхней мантии позволяет интерпретировать ассоциацию Сг-прайдерита с карбонатно-силикатными включениями в хромитах гранатовых перидотитов Богемского массива [5]. Соотношения Fe, Сг и Тi в синтезированных прайдеритах аналогичны соотно-

шениям этих катионов в природных Сг-содержащих прайдеритах из метасоматизированных перидотитов [5, 6] (рис. 3). Это указывает на то, что состав Сг-содержащего прайдерита, по-видимому, не зависит как от условий образования этого минерала, так и от ассоциации, в которой он образуется. Тем не менее, даже богатый хромом прайдерит не образуется по хромиту напрямую, а требует присутствия каких-либо Ti-содержащих фаз.

Экспериментально продемонстрирована совместная кристаллизация имэнгита и прайдерита в результате реакции хромита и ильменита с калиевым водно-карбонатным флюидом при высоких давлениях, что подтверждает возможность совместного образования титанатов в результате метасоматоза верхнемантийных перидотитов с участием карбонатных флюидов или расплавов [3, 10] в условиях высокой активности калия [2]. Синтезированные имэнгиты отличаются от природных большим содержанием Ti и Fe, а также Nb (табл. 2; рис. 3), что наследуется от ильменита, за счёт которого имэнгит образовывался. Природные имэнгиты обычно несут признаки наследования композиционных характеристик шпинели [7]. Так, авторы работ [8] отмечают повышенное содержание TiO_2 в шпинелях, ассоциирующихся с имэнгитом, приписывая эту особенность взаимодействию шпинелей с метасоматизирующими флюидами/расплавами. В наших экспериментах также не воспроизведены некоторые другие характерные особенности природных имэнгитов. Например, для последних характерны повышенные концентрации SiO_2 (до 1 мас.%; [8]), что указывает на важную роль силикатов в образовании этого минерала. Все эти данные указывают на специфические условия образования имэнгита, выявление которых — задача дальнейших экспериментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Haggerty S.E. Oxide mineralogy of the upper mantle. In: *Reviews in Mineralogy*. 1991. V. 25. P. 355–416.
2. Сафонов О.Г., Бутвина В.Г. // *Геохимия*. 2016. № 10. С. 893–908.
3. Konzett J., Wirth R., Hauzenberger Ch., Whitehouse M. // *Lithos*. 2013. V. 182/183. P. 165–184.
4. Jaques A.L., Hall A.E., Sheraton J.W., Smith C.B., Sun S.-S., Drew R.M., Foudoulis C., Ellingsen K. // In: *Kimberlites and Related Rocks 2: their Crust/Mantle Setting, Diamonds, and Diamond Exploration*. Melbourne. Blackwells, 1989, P. 966–989.
5. Naemura K., Shimizu I., Svojtka M., Hirajima T. // *J. of Miner. and Petrol. Sci.* 2015. V. 110. P. 20–28.
6. Haggerty S.E. // In: *Mantle xenoliths*, Ed. by P. H. Nixon (Wiley, Chichester). 1987. P. 670–691.

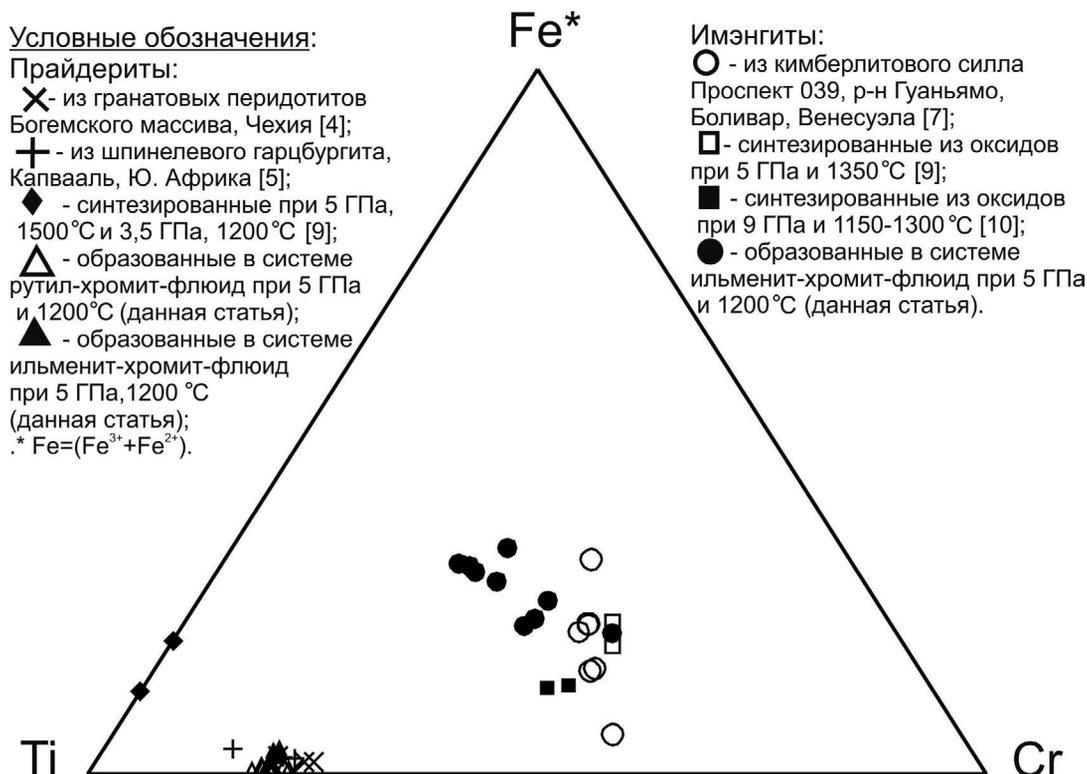


Рис. 3. Диаграмма Ti–Fe–Cr (ф.е.) вариаций состава синтетических имэнгита и прайдерита в сравнении с составами природных минералов. Индексы минералов: *Chr* – хромит, *Ilm* – ильменит, *Pri* – прайдерит, *Yim* – имэнгит.

7. Nixon P.H., Condliffe E. // Mineral. Mag. 1989. V. 53. P. 305–309.
 8. Bulanova G.P., Muchemwa D.G., Pearson B.J., Griffin S.P., Kelley S., Klemme C.B. // Lithos. 2004. V. 77. P. 181–192.
 9. Foley S., Hofer H., Brey G. // Contrib. Mineral. Petrol. 1994. V. 117. P. 164–174.
 10. Konzett J., Yang H., Frost D.J. // J. of Petrology. 2005. V. 46. № 4. P. 749–781.
 11. Nikitina L.P., Goncharov A.G., Saltykova A.K., Babushkina M.S. // Geochemistry International. 2010. V. 48. № 1. P. 15–40.

EXPERIMENTAL STUDY OF FORMATION OF CHROMIAN PRIDERITE AND YIMENGITE AS PRODUCTS OF MODAL MANTLE METASOMATISM

V. G. Butvina¹, S. S. Vorobey², O. G. Safonov¹, D. A. Varlamov¹,
 G. V. Bondarenko¹, Corresponding Member of the RAS Yu. B. Shapovalov¹

Received November 12, 2018

¹D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation

²Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

The article presents the data of a series of experiments on the synthesis of exotic titanates (priderite and yimengite) as a result of the reproduction of metasomatic conditions of transformation of mantle minerals (chromite, ilmenite). It was first synthesized chromian priderite not containing Ba. The experiments showed the possibility of crystallization of this mineral as a reaction product of high-chromium spinel and rutile with potassium aqueous carbonate fluid (melt) in the upper mantle. In particular, the obtained experimental data allow us to interpret the relationship between K–Cr-priderite and carbonate-silicate inclusions in chromites of Bohemian garnet peridotites. In the experimental study of the reaction of chromite and ilmenite with aqueous potassium-carbonate fluid (melt) obtained both phases of titanates (priderite and yimengite) – indicator minerals, mantle metasomatism, which directly confirms the possibility of formation of yimengite and K–Cr-priderite and other titanates, the result of mantle metasomatism of upper mantle peridotite under conditions of the highest activity of potassium.

Keyword: experiment at high T-P parameters, K-carbonate fluid, K–Cr titanate, yimengite, priderite, mantle metasomatism.