

УДК 550.4.02

ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ФЛОГОПИТА С КАРБОНАТНЫМ РАСПЛАВОМ ПРИ $P = 3,8$ ГПа

Н. С. Горбачев*, А. В. Костюк, член-корреспондент РАН Ю. Б. Шаповалов,
П. Н. Горбачев, А. Н. Некрасов, Д. М. Султанов

Поступило 24.06.2019 г.

Изучены фазовые соотношения в системе флогопит–карбонат при $P = 3,8$ ГПа, $T = 1200–1300$ °С. При взаимодействии флогопита с карбонатным расплавом сформировалась полиминеральная ассоциация реликтовых и новообразованных фаз состава флогопит–карбонат–клинопироксен–шпинель–гранат, сосуществующая с карбонатным расплавом. При увеличении температуры от 1200 до 1300 °С в карбонатном расплаве увеличивается растворимость флогопита и концентраций его компонентов – Si, Al, Mg, K. Фазовый состав закалочных фаз карбонатного расплава изменяется от существенно карбонатного с изолированными микрокристаллами апатита и флогопита при 1200 °С до флогопит–карбонатного с разнообразными текстурными соотношениями при 1300 °С, отражающими спонтанную кристаллизацию карбонатного расплава при закалке. При изученных $P–T$, близких к мантийной адиабате, флогопит остается стабильным в присутствии силикатно–карбонатного расплава.

Ключевые слова: флогопит, карбонат, эксперимент, распределение элементов.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524886640-644>

Флогопит (Phl) – самый распространённый темноцветный калийсодержащий силикат в земной коре и верхней мантии. Он является концентратором калия, а также хлора, фтора, воды. Как аксессуарный минерал, флогопит встречается в магматических породах различного генезиса. В породах платформенных карбонатит–содержащих интрузивных комплексов ультраосновных, основных и щелочных пород, таких как Ковдор, концентрации флогопита настолько высоки, что они представляют собой промышленные месторождения.

Флогопит является также важным индикатором мантийного метасоматоза, о чём свидетельствует широкое его развитие в ксенолитах метасоматизированных перидотитов и эклогитов [1, 2]. Появление флогопита в таких ксенолитах объясняется его образованием в результате взаимодействия с калиевыми водными флюидами [3], которое при высоких давлениях изучено экспериментально [4, 5]. Установлено, что при давлении около 3 ГПа главной фазой, разложение которой приводит к образованию флогопита, является гранат. Обзор реакций, протекающих при таком взаимодействии по природным и экспериментальным данным, сделан в работе [6]. В модельных и природных системах с H_2O или $H_2O + CO_2$ -флюидом в интервале $T = 1250–1300$ °С при $P > 4$ ГПа стабильность флогопита и карбоната

ограничена близосолидусными реакциями типа флогопит + энстатит + магнезит = форстерит + пироп + $K–C–O–H$ (силикатно–карбонатный расплав). Отмечается, что в ассоциации с карбонатами, щелочными и кимберлитовыми расплавами флогопит стабилен до давления, превышающего 7 ГПа. Экспериментально изучены фазовые соотношения и межфазовое распределение элементов флогопита с некоторыми минералами метасоматизированной верхней мантии, такими как: энстатит, диопсид, гранат, магнезит, ассоциацией диопсид + энстатит [7–11]. В меньшей степени изучены флогопит–карбонатные системы, поэтому были проведены экспериментальные исследования фазовых соотношений и взаимодействия флогопита с карбонатным расплавом при частичном плавлении системы флогопит–карбонат в интервале 1200–1300 °С, 3,8 ГПа.

Была проведена серия опытов при 1200 и 1300 °С в Pt-ампулах на твердофазовом аппарате типа “наковальня с лункой” НЛ-40 в ИЭМ РАН с использованием закалочной методики. Порошки специально приготовленных смесей, состоящих из природного флогопита Ковдора и карбонатной фракции (Сб) с весовым соотношением 1 : 1 помещались в Pt-ампулу, которая герметически заваривалась. Состав карбонатной фракции 90 мас.% кальцитового карбоната, 5 мас.% Na_2CO_3 и 5 мас.% K_2CO_3 . Состав карбоната соответствовал карбонатитам интрузивных комплексов ультраосновных, основных и щелочных пород. Исходный флогопит состава (в мас.%): SiO_2 38,23; TiO_2 1,06; Al_2O_3 13,45; FeO 6,04; MnO 0,09; MgO 23,28; CaO 0,01; Na_2O 0,44; K_2O 10,73; Cr_2O_3

Институт экспериментальной минералогии
им. Д. С. Коржинского Российской Академии наук,
Черноголовка Московской обл.

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

Таблица 1. Химические составы сосуществующих фаз в системе флогопит-карбонат флюид при 1200–1300 °С, 3,8 ГПа

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Sr ₂ O	P ₂ O ₅	Сумма
1200 °С											
Phl (I)	38,25	1,31	17,41	0,93	23,53	0,92	0,12	10,02	0,39	0,14	93,20
Phl (II)	25,14	1,40	9,00	1,79	21,91	7,66	0,57	9,06	0,59	2,26	79,35
Cb (I)	0,54	0,12	0,21	0,18	5,94	45,22	0,30	1,19	0,54	0,03	54,63
Cb (II)	3,85	0,22	1,75	0,39	6,69	40,71	0,27	1,75	0,43	0,51	56,69
Cpx (I)	47,28	0,49	12,37	1,60	12,95	23,31	0,68	0,14	0,34	0,10	99,40
Grt (I)	39,96	0,66	21,55	3,52	12,35	19,49	0,11	0,15	0,14	0,03	98,29
Spl (I)	0,87	0,02	66,85	4,66	24,87	0,38	0,20	0,03	0,21	0,00	98,58
Ap (I)	0,53	0,12	0,14	0,99	2,61	43,98	3,06	3,00	1,21	28,36	85,28
L	5,80	0,46	2,35	0,89	9,22	30,19	0,78	3,98	0,32	2,57	57,11
1300 °С											
Phl (I)	38,70	1,07	14,79	0,22	24,88	2,32	0,20	10,56	0,13	0,06	93,03
Phl (II)	38,52	0,87	16,11	0,63	24,36	1,50	0,09	10,60	0,30	0,1	93,15
Cb (I)	0,22	0,05	0,04	0,00	3,78	49,90	0,00	0,60	0,68	0,06	55,40
Cb (II)	0,42	0,04	0,12	0,21	2,78	48,80	0,47	1,17	0,61	1,35	56,11
Cpx (I)	47,42	0,44	13,17	2,64	12,84	24,19	0,75	0,03	0,17	0,07	101,85
Grt (I)	42,16	0,13	23,82	1,77	16,54	16,98	0,12	0,13	0,00	0,00	101,82
Spl (I)	0,72	0,00	68,64	3,96	26,35	0,23	0,00	0,00	0,42	0,00	100,69
Ap (I)	1,27	0,00	0,03	0,12	1,95	48,80	1,79	1,30	0,95	27,87	84,27
L	14,89	0,72	4,94	0,52	12,81	21,78	1,23	6,71	0,12	1,71	66,20

Примечание. I – центральная зона, релит; II – краевая зона, расплав, образца; L – состав расплава, определенный путём сканирования по площади.

0,16. Температура измерялась Pt30Rh/Pt6Rh-термопарой, давление при высоких температурах калибровалось по равновесию кварц–коэзит. Точность определения температуры и давления в опытах оценивается в ±5 С и ±1 кбар [12]. Длительность эксперимента составляла 6–8 часов. Полированные препараты закалённых образцов изучались и анализировались на электронном сканирующем микроскопе “TESCAN VEGA” II ХМУ, оснащённом детектором вторичных и отражённых электронов и энерго-дисперсионным спектрометром “INCA” Energy 450 и волново-дисперсионным спектрометром “INCA” WEVE в ИЭМ РАН. Главные элементы в сосуществующих фазах определялись на микрозонде с типичной погрешностью менее 2 отн. %.

Фотографии закалённых образцов приведены на рис. 1, 2, представительные составы сосуществующих фаз в табл. 1.

В системе флогопит–карбонат в закалённых образцах по текстуре и фазовому составу выделялись центральная зона, состоящая из реликтовых и новообразованных фаз, сосуществовавших с карбонатным расплавом, и краевая зона, приуроченная к контактам с Pt-ампулой, сложенная продуктами

закалки карбонатного расплава, с отчётливой границей между ними (рис. 1а, 2а).

Центральная зона (I) представлена флогопит–клинопироксен–карбонатным составом с включениями единичных кристаллов шпинели (Sp), граната (Grt) и апатита (Ap). Фазовые составы при 1200 и 1300 °С сходны (табл. 1, рис. 1б, 2б). Флогопит, наряду с клинопироксеном (Cpx), является главной кристаллической фазой. Содержание FeO в Phl не превышало 1 мас. %, TiO₂ ≤ 1,3 мас. %. Новообразованный высокоглиноземистый Cpx (до 12 мас. % Al₂O₃) встречается в сростаниях с флогопитом и карбонатом, реже образует включения в крупных (100–200 мкм), таблитчатого облика кристаллах исходного Phl. Клинопироксен Cpx с магнезиальностью X_{Mg} = 0,8–0,9 содержит (в мас. %) до 0,8 Na₂O; 0,4–0,5 SrO и 0,4–0,5 TiO₂. Кальцитовый карбонат содержит примесные элементы (в мас. %): 4–6 MgO, 0,5–1 K₂O, 0,3–0,5 Na₂O и 0,3–0,5 SiO₂. Гранат гроссуляр-пироп-альмандинового состава X_{Ca} = 0,54–0,58, X_{Mg} = 0,31–0,41, X_{Fe} = 0,06–0,11 встречается в сростании с клинопироксеном и карбонатом. Идиоморфные включения шпинели в основной массе содержат 4–5 мас. % FeO.

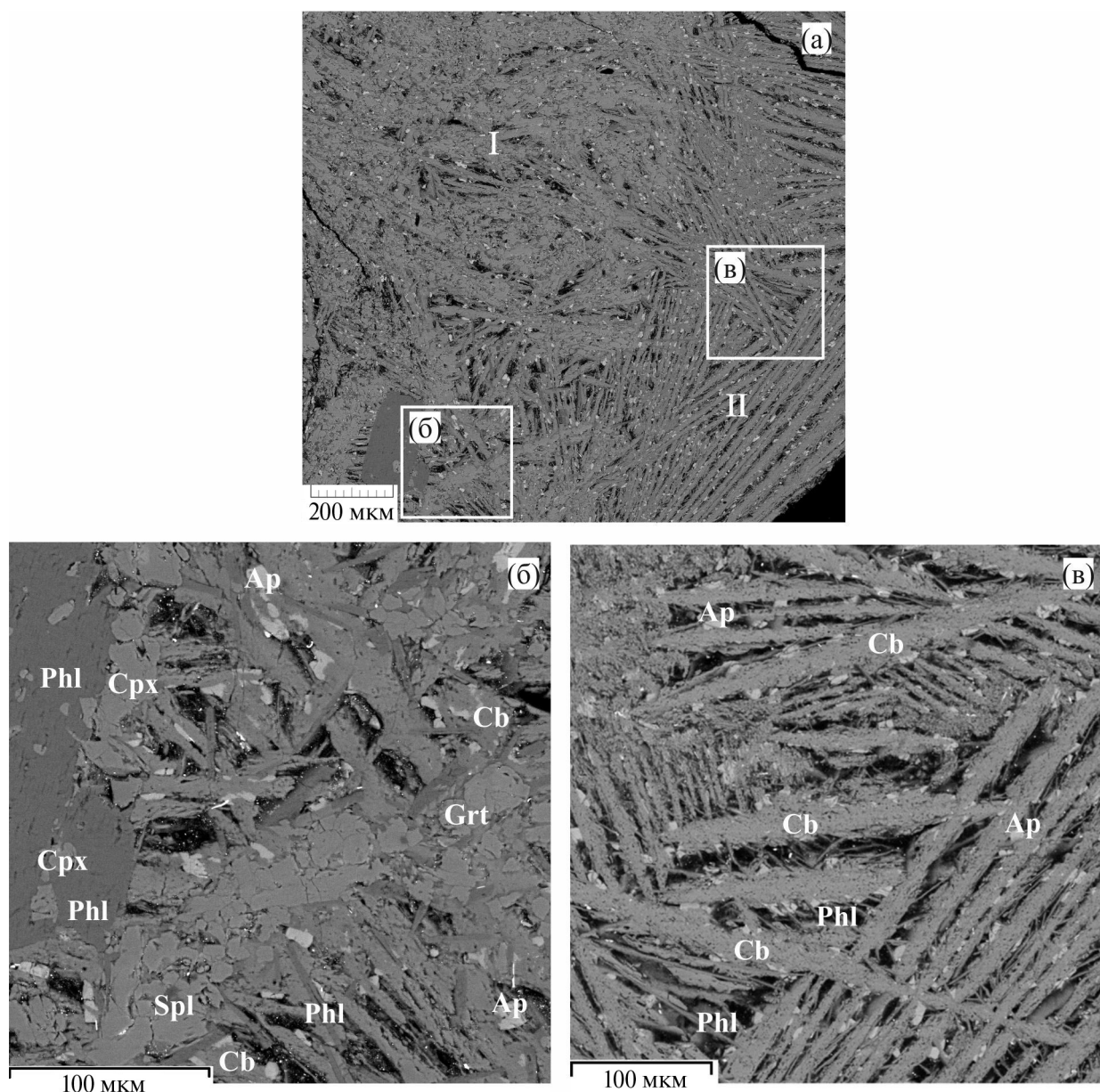


Рис. 1. Взаимодействие флогопита с карбонатным расплавом при 1200 °С. (а) общий вид экспериментального образца. I – реакционная матрица; II – закалённый расплав; квадраты (б) и (в) на отдельных рисунках: (б) полиминеральная ассоциация реститовых и новообразованных фаз центральной части образца, образованная при взаимодействии флогопита с карбонатным расплавом; (в) краевая зона, закалённый расплав, ксеноморфные, удлинённые кристаллы карбоната (Сb), обрастающие игольчатыми кристаллами флогопита (Phl) и микрокристаллами апатита (Ap).

Краевая зона (II) закалённого образца сложена крупными, удлинёнными, размером до 20–300 мкм, пластинами карбонатных и силикатных минералов с параллельной ориентировкой, местами образующих решётчатую текстуру. Состав расплава и образующихся при его закалке фаз зависят от температуры. С увеличением температуры от 1200 до 1300 °С в карбонатном расплаве увеличиваются концентрации компонентов флогопита – Si, Al, Mg, K и уменьшается концентрация Ca – главного компонента карбонатного расплава (табл. 1). Изменяется и фазовый

состав закалённых фаз. При 1200 °С пластины состоят из карбонатов кальцитового состава, корродированных изолированными кристаллами апатита и обросших микрокристаллами флогопита игольчатой формы (рис. 1в). При 1300 °С (при сходных содержаниях флогопита и карбоната) наблюдаются разнообразные текстурные соотношения между ними, включая прорастание карбоната флогопитом, замещение флогопита карбонатом, чередование пластин Phl и Cb, отражающие спонтанную кристаллизацию карбонатного расплава при закалке (рис. 2в).

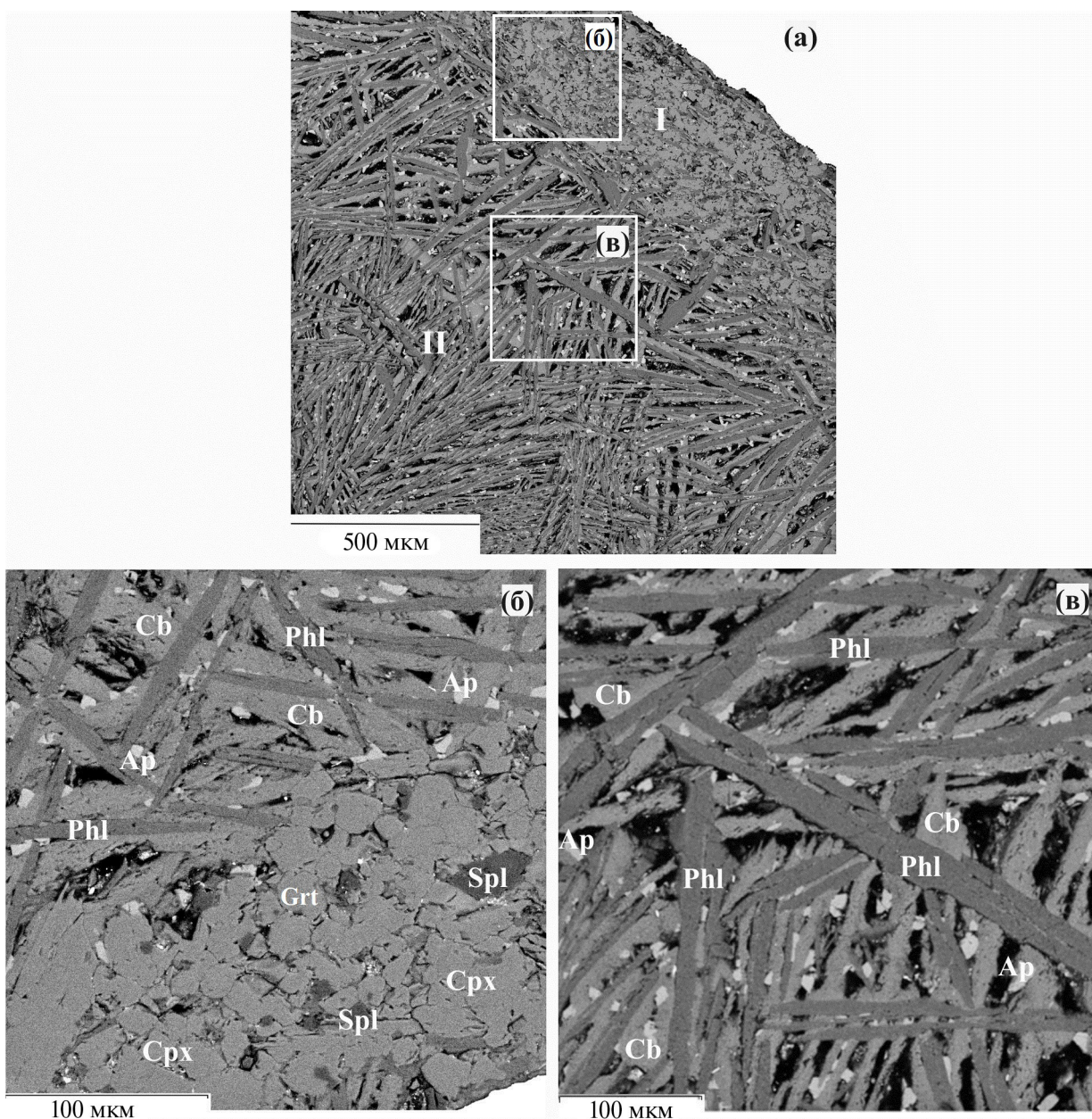
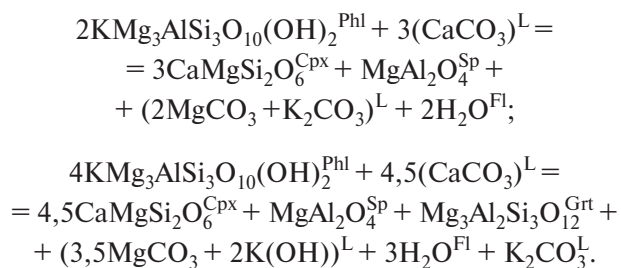


Рис. 2. Взаимодействие флогопита с карбонатным расплавом при 1300 °С. (а) общий вид экспериментального образца. I – реакционная матрица; II – закалённый расплав; квадраты (б) и (в) на отдельных рисунках: (б) контакт полиминеральной ассоциации реститовых и новообразованных фаз, образованной при взаимодействии флогопита с карбонатным расплавом с закалённым расплавом; (в) закалённый расплав, различные формы соотношений флогопита (Phl) и карбоната (Cb).

Особенности текстуры и фазового состава экспериментальных образцов свидетельствуют о том, что в ходе эксперимента в процессе перитектического плавления в результате взаимодействия флогопита с расплавом (L) и флюидом (Fl) сформировалась полиминеральная ассоциация состава: флогопит–карбонат–клинопироксен–шпинель–гранат и карбонатный расплав. Её образование можно представить реакциями:



Во время эксперимента карбонатный расплав мигрирует из кристаллической матрицы и концен-

трируется на границе со стенками Pt-ампулы. При закалке расплава образуются удлинённой формы кристаллы, представленные при 1200 °С преимущественно карбонатом, при 1300 °С – флогопитом и карбонатом. Путём сканирования по площади образца оценены составы расплавов (табл. 1). С увеличением температуры от 1200 до 1300 °С и степени плавления расплав обогащается компонентами флогопита – Si, Ti, Al, Mg, K, и обедняется Ca; при этом отношение K_2O/Na_2O возрастает от 2 до 5,4.

Таким образом, в системе флогопит–карбонат в процессе перитектического плавления при взаимодействии флогопита с карбонатным расплавом образуется карбонатный расплав, сосуществующий с многофазной матрицей, состоящей из флогопита, диопсида, граната, шпинели и карбоната.

В целом при давлении до 4 ГПа, температурах до 1300 °С в условиях, близких к мантийной адиабате, флогопит остаётся стабильным в присутствии силикатно-карбонатного расплава.

Источник финансирования. Работа выполнена на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Института экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского” РАН по теме НИР АААА–А18–118020590151.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. O'Reilly S.Y., Griffin W.L. *Metasomatism and the Chemical Transformation of Rock*. 2013. B. Heidelberg: Springer. P. 471–533.
2. Konzett J., Armstrong R.A., Günther D. // *Contribs. Mineral. Petrol.* 2000. V. 139. P. 704–719.
3. Misra K.C., Anand M., Taylor L.A., Sobolev N.V. // *Contribs. Mineral. Petrol.* 2004. V. 146. P. 696–714.
4. Brey G.P., Bulatov V.K., Girnits A.V. // *Chem. Geol.* 2011. V. 281. P. 333–342.
5. Sokol A.G., Kruk A.N., Palyanov Yu.N., Sobolev N.V. // *Contribs. Mineral. Petrol.* 2017. DOI:10.1007/s00410-017-1341-5
6. Safonov O.G., Butvina V.G. // *Geochem. Intern.* 2016. V. 54. P. 858–872.
7. Frost D.J. // *Revs in Mineral. and Geochem.* 2006. V. 62(1). P. 243–271.
8. Luth R.W. // *Amer. Miner.* 1997. V. 82. P. 1198–1209.
9. Enggist A., Luth R.W. // *Contribs. Miner. Petrol.* 2016. 171(11):88.
10. Hammouda T., Moine B., Devidal J., Vincent C. // *Physics. Earth and Planet. Inter.* 2009. V. 174. P. 60–69.
11. Girnits A., Bulatov V., Lahaye Y., Brey G. // *Petrology.* 2006. V. 14. P. 492–514.
12. Литвин Ю.А. Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. 1991. М.: Наука.

PHASE RELATIONS AT INTERACTION OF PHLOGOPITE WITH CARBONATE MELT AT $P = 3,8$ GPa

N. S. Gorbachev, A. V. Kostyuk, Corresponding Member of the RAS Yu. B. Shapovalov, P. N. Gorbachev, A. N. Nekrasov, D. M. Soultanov

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

Received June 24, 2019

The phase relations in the phlogopite-carbonate system were studied at $P = 3,8$ GPa, $T = 1200–1300$ °C. The interaction of phlogopite with carbonate melt resulted in the formation of a polymineral association of relic and newly formed phases of the phlogopite–carbonate–clinopyroxene–spinel–garnet composition coexisting with carbonate melt. By increasing the temperature from 1200 to 1300 °C in the carbonate melt increases the solubility of phlogopite and the concentrations of its components – Si, Al, Mg, K. The phase composition of the quenching phases of the carbonate melt varies from substantially carbonate with isolated microcrystals of apatite and phlogopite at 1200 °C to phlogopite-carbonate with a variety of texture ratios at 1300 °C, reflecting the spontaneous crystallization of the carbonate melt during quenching. In the studied $P–T$, close to the mantle adiabat, phlogopite remains stable in the presence of silicate-carbonate melt.

Keywords: phlogopite, carbonate, phase relations, experiment.