

## Взаимодействие модельного перидотита с расплавами $(Ca, Na_2)CO_3$ –KCl и флюидами $H_2O$ –KCl при 1.0–2.5 ГПа

О. Г. Сафонов

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка  
[oleg@iem.ac.ru](mailto:oleg@iem.ac.ru), факс: 8 (496) 524 4425, тел.: 8 (496) 524 4425

*Ключевые слова:* мантия, эксперимент, перидотит, плавление, водно-хлоридный флюид, метасоматизм

**Ссылка:** Сафонов О.Г. (2011), Взаимодействие модельного перидотита с расплавами  $(Ca, Na_2)CO_3$ –KCl и флюидами  $H_2O$ –KCl при 1.0–2.5 ГПа, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6086, doi:10.2205/2011NZ000216.

### Введение

Петрологические и геохимические данные последних 20–30 лет показывают, что KCl и NaCl являются важными составляющими концентрированных водных растворов (водно-солевых флюидов) и карбонатных расплавов, циркулирующих в верхней мантии, а, возможно, и переходной зоне мантии. Включения Cl-содержащих расплавов в алмазах [Israeli, et al., 2001; Klein-BenDavid, et al., 2004, 2007; Tomlinson, et al., 2006; Wirth, et al., 2009], в фенокритах и ксенокритах из кимберлитов [Kamenetsky, et al., 2004, 2009], в минералах нодулей в кимберлитах [Зедгенизов и др., 2007; Golovin, et al., 2008] указывают на присутствие хлоридов в зонах генерации кимберлитовых магм на глубинах более 100 км. Находки Cl-содержащих апатитов и амфиболов, а также водно-солевых включений в минералах перидотитовых нодулей в базальтоидах [Smith, et al., 1981; Exley and Smith, 1982; Ionov, et al., 1997; O'Reilly and Griffin, 2000; Frezzotti, et al., 2002, 2010] дают основание предполагать, что хлориды также активны в процессах преобразования перидотитовой мантии на глубинах 30–60 км. Все эти данные побуждают к экспериментальным исследованиям роли хлоридных компонентов в преобразовании перидотитов верхней мантии.

В данной работе приведены результаты двух серий экспериментов. Эксперименты по взаимодействию модельного гранатового лерцолита  $Fo_{63}En_{30}Prp_5Di_2$  с расплавом  $[CaCO_3]_{25}[Na_2CO_3]_{25}[KCl]_{50}$  при 1.0 и 2.0 ГПа были направлены на исследование относительной роли хлоридных и карбонатных компонентов в преобразовании и частичном плавлении перидотита. В экспериментах по взаимодействию модельного пиролита  $Fo_{57}En_{17}Prp_{14}Di_{12}$  (+0.3 мас. %  $Na_2O$ ) с флюидом  $H_2O$ –KCl при 2.5 ГПа исследовалось влияние KCl на преобразование богатого  $Al_2O_3$ , CaO,  $Na_2O$  водосодержащего перидотита и, в частности, на стабильность граната, пироксенов и амфибола в присутствии KCl.

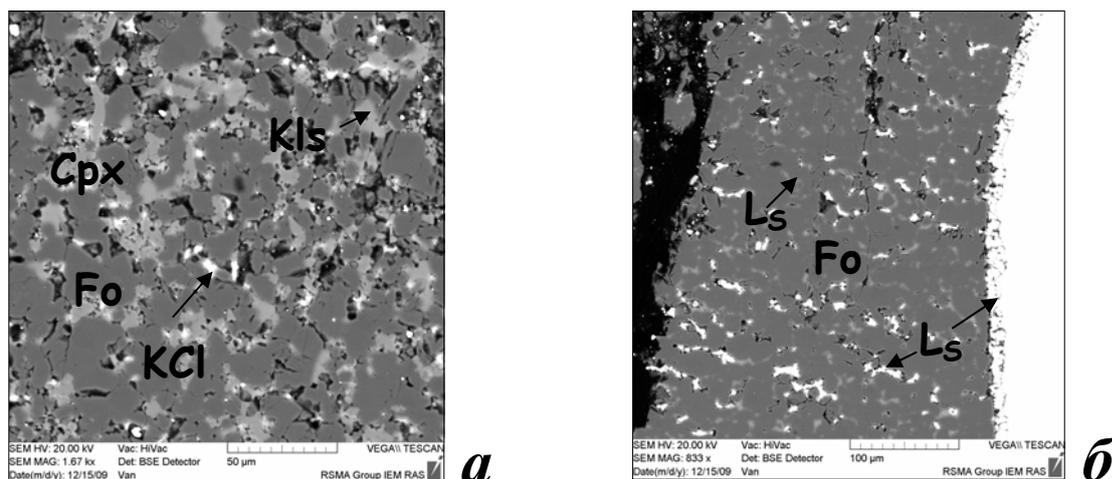
### Техника экспериментов и анализа

В качестве силикатной части стартовых материалов для экспериментов использовались смеси синтетического форстерита ( $Mg_2SiO_4$ ), геля состава энстатита ( $MgSiO_3$ ), пиропового ( $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ ) стекла и синтетического диопсида ( $CaMgSi_2O_6$ ) в указанных выше соотношениях. В первой серии экспериментов к силикатной части добавлялось 20 мас. % смеси, состоящей из  $Na_2CO_3$  (25 мас. %),  $CaCO_3$  (25 мас. %) и KCl (50 мас. %). В экспериментах с модельным пиролитом к силикатной части добавлялись 14 мас. %  $Mg(OH)_2$ , обусловившие присутствие 4.4 мас. %  $H_2O$  в системе, и KCl (2.4, 3.7 и 5.0 мас. %). Эксперименты проводились на установке «цилиндр-поршень» с использованием тальковых ячеек диаметром ½ дюйма, оснащенных графитовыми нагревателями и вставками из мягкой керамики в качестве передающей давление среды. Давление в ячейках при повышенных температурах калибровалось на основе равновесий брусит = периклаз +  $H_2O$  и альбит = жадеит + кварц. Температура контролировалась с точностью  $\pm 1^\circ C$  с помощью термопары  $W_{95}Re_5/W_{80}Re_{20}$ . В экспериментах использовались сферические и трубчатые платиновые ампулы с толщиной стенки 0.2 мм. Продукты опытов изучались на электронном микроскопе CamScan MV2300 (VEGA TS 5130MM) с энергодисперсионным микроанализатором INCA-Energy-250.

### Результаты экспериментов

## САФОНОВ: ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРИДОТИТА С РАСПЛАВАМИ И ФЛЮИДАМИ

Реакции гранатового лерцолита с расплавом  $[CaCO_3]_{25}[Na_2CO_3]_{25}[KCl]_{50}$  при 2.0 и 1.0 ГПа ведут к уничтожению гранатовый и ортопироксеновой составляющих перидотита. Так при 2.0 ГПа и температурах  $<1200^{\circ}C$  гомогенный карбонатно-хлоридный расплав ( $L_{CC}$ ) сосуществует с форстеритом ( $Fo$ ), мервинитом ( $Mrw$ ) и/или монтичеллитом ( $Mtc$ ), что обусловлено реакциями пироксеновой составляющей исходного перидотита с Ca-карбонатным компонентом  $L_{CC}$ :  $3En + \{3CaCO_3\} = Mrw + Fo + \{3CO_2\}$ . При  $1200^{\circ}C$  была выявлена ассоциация  $Fo+Cpx+Kls$  (рис. 1а), сформировавшаяся по реакции:  $Prp + 2En + \{2KCl + Na_2CO_3 + 1/3CaCO_3\} = 2Kls + 7/3Fo + 1/3Di + \{2NaCl + 4/3CO_2\}$ . Ассоциация, сосуществующая с  $L_{CC}$  при 1 ГПа и  $1050^{\circ}C$ , включает форстерит, мелилит (содержащий до 0.5 мас. %  $K_2O$  и 2.0 мас. %  $Na_2O$ ) и монтичеллит. Эти фазы также образуются за счет энстатитовой и пироповой составляющих исходного лерцолита:  $Prp + 3En + \{5CaCO_3\} = Ak + Geh + Mtc + 2Fo + \{5CO_2\}$ .



**Рис. 1.** Ассоциации, возникшие при взаимодействии модельного гранатового лерцолита с расплавом  $[CaCO_3]_{25}[Na_2CO_3]_{25}[KCl]_{50}$  при 2.0 ГПа. (а) Ассоциация  $Fo+Cpx+Kls$ , сосуществующая с продуктами закалки хлоридного расплава в продуктах опыта при  $1200^{\circ}C$ ; (б) Несмешиваемые силикатный ( $L_S$ ) и хлоридный ( $L_C$ ) расплавы, сосуществующие с  $Fo$ , в продуктах опыта при  $1300^{\circ}C$ . Поры в стекле указывают на активную дегазацию ( $CO_2$ ) расплава в эксперименте

Как видно, реакции лерцолита с хлоридно-карбонатной жидкостью управляются, главным образом, активностью карбонатных компонентов хлоридно-карбонатной жидкости, а роль хлоридных компонентов в этих реакциях не столь значительна. Лишь в иногда хлориды обуславливают образование новых фаз, таких как кальсилит и К-содержащий мелилит. Вместе с тем, хлориды расширяют область стабильности карбонатных расплавов с силикатами в область более низких температур, что, вероятно, связано с резким понижением температуры карбонатно-хлоридных эвтектик по отношению к температурам плавления карбонатов и хлоридов. Наибольшее влияние хлоридов проявляется в интервале температур  $1200-1300^{\circ}C$ , где формируются карбонат и/или ларнит нормативные силикатные расплавы (таблица 1). Эти расплавы сосуществуют с  $CO_2$  флюидом и хлоридной жидкостью (рис. 1б). Разделение К и Сl между несмешиваемыми силикатными и хлоридными жидкостями ведет к обогащению первых  $K_2O$  [Safonov, et al., 2009], приближая их состав к камафугитовым расплавам (таблица 1).

**Таблица 1.** Составы расплавов, возникших при взаимодействии модельного гранатового лерцолита с расплавом  $[CaCO_3]_{25}[Na_2CO_3]_{25}[KCl]_{50}$  при 2.0 и 1.0 ГПа

Р, ГПа	Т, $^{\circ}C$	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cl	Сумма
1	1200	44.84	9.98	8.84	18.57	6.00	10.22	1.19	99.63
2	1200	38.24	10.97	8.44	11.63	8.66	11.74	1.37	91.04
2	1300	38.94	10.47	5.44	14.66	8.79	12.48	1.60	92.38

В субсолидусе модельного пиролита ( $< 1025^{\circ}C$ ), содержащего 4.4 мас. %  $H_2O$ , при 2.5 ГПа сосуществуют форстерит с клинопироксеном ( $Cpx$ ), ортопироксеном ( $Opx$ ), паргасит-чермакитовым

## САФОНОВ: ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРИДОТИТА С РАСПЛАВАМИ И ФЛЮИДАМИ

амфиболом (*Amp*) и небольшим количеством пироп-гроссулярового граната (*Grt*) и шпинели. Начало плавления, вероятно, совпадает с реакцией  $3/2Opx + 1/2Fo + 1/2Amp = Grt + Cpx + 1/2H_2O + (L)$  в соответствии с результатами экспериментов с амфибол содержащими перидотитами [Niida and Green, 1999]. Эти взаимоотношения в целом сохраняются в присутствии 2.4 мас. % KCl (рис. 2а). Однако реакция  $6Opx + Fo + Amp + KCl = [Cl-Phl + Phl] + Grt + 2Cpx + (L)$  в этом случае ведет к образованию Cl-содержащего флогопита (до 1 мас. % Cl) (рис. 2а). Уже при содержании KCl в системе 3.7 мас. % взаимодействие пиролита с флюидом H<sub>2</sub>O-KCl ведет к исчезновению граната, ортопироксена и амфибола исходной ассоциации с образованием Cl-содержащего флогопита в ассоциации с клинопироксеном и оливином (рис. 2б).

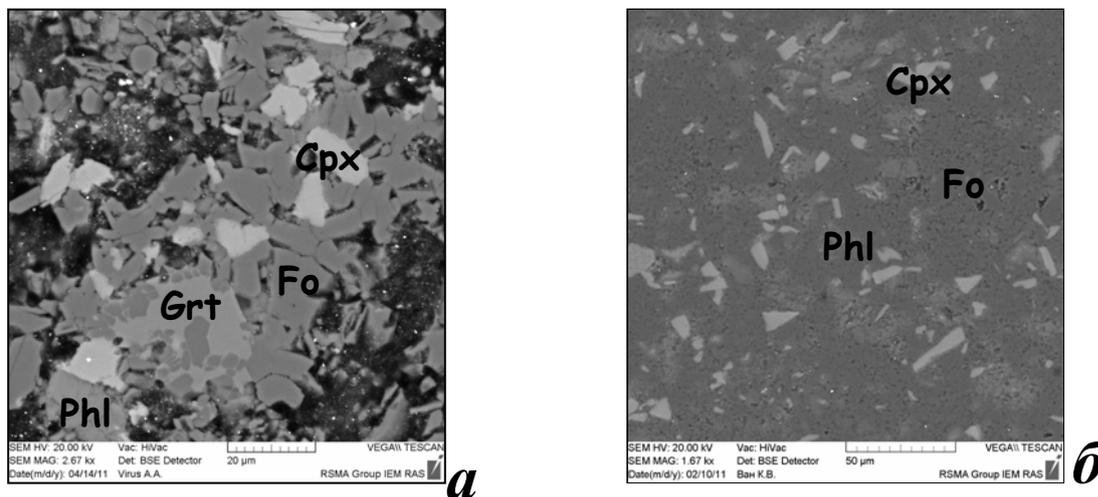


Рис. 2. Ассоциации, возникшие при взаимодействии модельного пиролита с флюидом H<sub>2</sub>O-KCl при 2.0 ГПа. (а) Ассоциация *Fo+Grt+Cpx+Phl*, сосуществующая с продуктами закалки силикатного расплава в продуктах опыта при 1000<sup>o</sup>C и содержании KCl в системе 2.4 мас. %; реакционные отношения *Grt* с другими фазами аналогичны таковым в системе без KCl; (б) Конечная стадия преобразования пиролита: ассоциация *Fo+Cpx+Phl*, сосуществующая с продуктами закалки силикатного расплава в продуктах опыта при 1000<sup>o</sup>C и содержании KCl в системе 5.0 мас. %

Образующийся флогопит оказывается стабильным при более высоких температурах (вероятно, >1200<sup>o</sup>C) по отношению к амфиболу, что согласуется с экспериментальными данными по плавлению флогопит и амфибол содержащих перидотитов при давлениях >1.5 ГПа [Modreski and Boettcher, 1973; Mysen and Boettcher, 1975; Mengel and Green, 1989]. Тем не менее, температура солидуса водосодержащего пиролита при добавлении KCl опускается ниже 900<sup>o</sup>C, что более чем на 100<sup>o</sup>C ниже начальной температуры плавления H<sub>2</sub>O-содержащего пиролита без KCl. Вероятно, понижение температуры связано с как образованием флогопита, образующего низкотемпературные эвтектики с другими силикатами, так и с растворимостью Cl в расплавах. К сожалению, составы образующихся расплавов в продуктах опытов трудно определить. Однако на основе состава продуктов закалки, что главную роль в составе этих расплавов играет именно «флогопитовая составляющая». При 3.7–5.0 мас. % KCl в системе выявлены признаки отделения хлоридного расплава. Этот расплав экстрагирует хлор из сосуществующего силикатного расплава, который обогащается K<sub>2</sub>O.

### Выводы

На основе проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы, касающиеся роли хлоридных компонентов в преобразовании перидотитовых ассоциаций при участии хлоридно-карбонатных расплавов и водно-солевых флюидов. Очевидно, что влияние KCl на фазовые преобразования перидотитов различного состава проявляется только в присутствии карбонатных компонентов или H<sub>2</sub>O. Сами хлориды в большинстве случаев инертны по отношению к силикатным фазам.

1. При 1.0–2.5 ГПа реакции, управляемые, главным образом, активностями карбонатных компонентов в хлоридно-карбонатной жидкости или H<sub>2</sub>O в водно-солевых флюидах, приводят к исчезновению ортопироксена, граната и амфибола. В присутствии KCl возможно образование

## САФОНОВ: ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРИДОТИТА С РАСПЛАВАМИ И ФЛЮИДАМИ

дополнительных фаз: кальсилита, Cl-содержащего флогопита, а также щелочной обмен между силикатами и хлоридами с обогащением некоторых фаз калием.

2. Хлориды понижают температуры солидусов как карбонатсодержащего, так и водосодержащего перидотитов. В отношении карбонатсодержащего перидотита этот вывод согласуется с данными экспериментов при высоких давлениях [Litasov and Ohtani, 2009; Safonov, et al., 2010]. В отношении же водосодержащего перидотита этот вывод сделан впервые и противоречит экспериментам по плавлению ассоциации  $Fo+En$  в присутствии  $H_2O+KCl$  при 5 ГПа [Chu, 2010], которые показали, что температура начала плавления этой ассоциации повышается с увеличением концентрации  $KCl$  в системе, что связано с понижением активности воды во флюиде. Однако эти эксперименты не учитывали присутствие  $Al_2O_3$  в перидотите. Результаты экспериментов в данной работе указывают на важнейшую роль глинозема как компонента, формирующего флогопит – фазу, обуславливающую понижение температуры солидуса.

3. На стадии плавления перидотитов жидкостная несмесимость, обусловленная присутствием хлоридов, способствует обогащению силикатных (карбонатно-силикатных) расплавов калием, тогда как хлор большей частью остается в либо в сосуществующем хлоридном (хлоридно-карбонатном) расплаве или в водно-солевом флюиде.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (10-05-00040) и гранта Президента РФ для молодых ученых (МД-380.2010.5).*

### Литература

Зедгенизов, Д. А., А. Л. Рагозин, В. С. Шацкий (2007), Хлоридно-карбонатный флюид в алмазах из эклогитового ксенолита. *Доклады РАН, том 415*, сс. 961–964.

Chu, L. (2010) Effect of chlorine on the melting of the subcratonic lithospheric mantle, *Master Science Theses, University of Alberta*.

Exley, R. A., J. V. Smith (1982), The role of apatite in mantle enrichment processes and in the petrogenesis of some alkali basalt suites, *Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 46*, pp. 1375–1384.

Frezzotti, M. L., T. Andersen, E. R. Neumann, S. L. Simonsen (2002), Carbonatite melt– $CO_2$  fluid inclusions in mantle xenoliths from Tenerife, Canary Islands: a story of trapping, immiscibility and fluid–rock interaction in the upper mantle, *Lithos, vol. 64*, pp. 77–96.

Frezzotti M.L., S. Ferrando, A. Peccerillo, M. Petrelli, F. Tecce, A. Perucchi (2010), Chlorine-rich metasomatic  $H_2O$ – $CO_2$  fluids in amphibole-bearing peridotites from Injibara (Lake Tana region, Ethiopian plateau): Nature and evolution of volatiles in the mantle of a region of continental flood basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 74*, 3023–3039.

Golovin, A. V., I. S. Sharygin, A.V. Korsakov, V. S. Kamenetsky, N. P. Pokhilenko (2008), Alkali- and Cl-enriched carbonate-silicate melt inclusions in sheared lherzolite xenoliths from unaltered kimberlites of the Udachnaya-East pipe (Yakutia), *9<sup>th</sup> International Kimberlite Conference, Extended Abstracts*, A-00061.

Ionov, D. A., W. L. Griffin, S. Y. O'Reilly (1997), Volatile-bearing minerals and lithophile trace elements in the upper mantle, *Chemical Geology, Vol. 141*, pp. 153–184.

Izraeli E. S., J.W. Harris, O. Navon (2001) Brine inclusions in diamonds: a new upper mantle fluid. *Earth Planetary Science Letters, vol. 187*, pp. 323–332.

Kamenetsky, M. B., A. V. Sobolev, V. S. Kamenetsky, R. Maas, L. V. Danyushevsky, R. Thomas, N. P. Pokhilenko, N. V. Sobolev (2004), Kimberlite melts rich in alkali chlorides and carbonates: a potent metasomatic agent in the mantle, *Geology, vol. 32*, pp. 845–848.

Kamenetsky, V., S., M., B. Kamenetsky, Y. Weiss, O. Navon, T. D. F. Nielsen, T. P. Mernagh (2009), How unique is the Udachnaya-East kimberlite? Comparison with kimberlites from the Slave Craton (Canada) and SW Greenland, *Lithos, vol. 112S*, pp. 334–346.

Klein-BenDavid, O., E. S. Izraeli, E. Hauri, O. Navon (2004), Mantle fluid evolution – a tale of one diamond, *Lithos, vol. 77*, pp. 243–253.

Klein-BenDavid, O., E. S. Izraeli, E. Hauri, O. Navon (2007), Fluid inclusions in diamonds from the Diavik mine, Canada and the evolution of diamond-forming fluids, *Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 71*, pp. 723–744.

Litasov, K. D., E. Ohtani (2009), Phase relations in the peridotite-carbonate-chloride system at 7.0–16.5 GPa and the role of chlorides in the origin of kimberlite and diamond, *Chemical Geology, vol. 262*, pp. 29–41, doi: 10.1016/j.chemgeo.2008.12.027

## САФОНОВ: ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРИДОТИТА С РАСПЛАВАМИ И ФЛЮИДАМИ

Mengel, K., D. H. Green (1989), Stability of amphibole and phlogopite in metasomatized peridotite under water-saturated and water-undersaturated conditions, *Fourth International Kimberlite Conference, Geological Society of Australia Special Publications*, vol. 14, pp. 571–581.

Modreski, P. J., A. L. Boettcher (1973), Phase relationships of phlogopite in the system  $K_2O-MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  to 35 kilobars: a better model for micas in the interior of the Earth, *American Journal of Science*, vol. 273, pp. 385–414

Mysen, B. O., A. L. Boettcher (1975), Melting of hydrous mantle. I. Phase relations of natural peridotite at high pressure and temperature with controlled activities of water, carbon dioxide, and hydrogen. *Journal of Petrology*, vol. 16, pp. 520–548

Niida, K., D. H. Green (1999), Stability and chemical composition of pargasitic amphibole in MORB pyrolite under upper mantle conditions, *Contribution to Mineralogy and Petrology*, vol. 135, pp. 18–40.

O'Reilly, S. Y., W. L. Griffin (2000), Apatite in the mantle: implications for metasomatic processes and high heat production in Phanerozoic mantle, *Lithos*, vol. 53, pp. 217–232.

Safonov, O. G., N. V. Chertkova, L. L. Perchuk, Yu. A. Litvin (2009), Experimental model for alkalic chloride-rich liquids in the upper mantle, *Lithos*, vol. 112S, pp. 260–273, doi:10.1016/j.lithos.2009.03.021.

Safonov, O. G., V. S. Kamenetsky, L. L. Perchuk (2010), Links between carbonatite and kimberlite melts in chloride-carbonate-silicate systems: experiments and application to natural assemblages, *Journal of Petrology*, doi:10.1093/petrology/egq034.

Smith, J. V., J. S. Delaney, R. L. Hervig, J. B. Dawson (1981), Storage of F and Cl in the upper mantle: geochemical implications, *Lithos*, vol. 14, pp. 133–147.

Tomlinson, E. L., A. P. Jones, J. W. Harris (2006), Co-existing fluid and silicate inclusions in mantle diamond, *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 250, pp. 581–595.

Wirth, R., F. Kaminsky, S. Matsyuk, A. Schreiber (2009), Unusual micro- and nano-inclusions in diamonds from the Juina Area, Brazil, *Earth Planetary Science Letters*, vol. 286, pp. 292–303.