ТРУДЫ

ВСЕРОССИЙСКОГО ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ, ПЕТРОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

(ВЕСЭМПГ-2017)

Москва, 18–19 апреля 2017 г.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ

Российская академия наук
Отделение наук о Земле

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина
и Ордена Октябрьской революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского
(ГЕОХИ РАН)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт экспериментальной минералогии
(ИЭМ РАН)

Российский фонд фундаментальных исследований

Российское минералогическое общество

ТРУДЫ

ВСЕРОССИЙСКОГО ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ, ПЕТРОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

(ВЕСЭМПГ-2017)

Москва, 18–19 апреля 2017 г.

FEDERAL AGENCY FOR SCIENTIFIC ORGANIZATIONS

Russian Academy of Sciences
Branch of Earth Sciences

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry
of the Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS)

Institute of Experimental Mineralogy (IEM RAS)

Russian Foundation for Basic Research

Russian mineralogical society

PROCEEDINGS

OF RUSSIAN ANNUAL SEMINAR ON EXPERIMENTAL MINERALOGY, PETROLOGY AND GEOCHEMISTRY

(RASEMPG - 2017)

Moscow, 18–19 April 2017

ГЕОХИ

Москва

УДК 550.4:550.4.02:550.426:550.3:552.6:523.3:502.1
ББК 26.30 26.31
Т782

Ответственный редактор
дгмн О.А. Луканин

Заместитель ответственного редактора
дхн Е.Г. Осадчий

Ответственный секретарь
Е.Л. Тихомирова

Редакционная коллегия

академик Л.Н. Когарко
чл.-корр. дхн О.Л. Кусков
чл.-корр. дгмн Ю.Б. Шаповалов
проф., дгмн А.А. Арискин
проф. дгмн А.В. Бобров
кхн Е.В. Жаркова
дгмн А.Р. Котельников
проф. дхн Ю.А. Литвин
дгмн Ю.Н. Пальянов
дхн Б.Н. Рыженко
дгмн.О.Г. Сафонов
кгмн О.И. Яковлев

Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 18–19 апреля 2017 года. /Отв. редактор О.А. Луканин, - М: ГЕОХИ РАН, 2017, 346 с. ISBN 978-5-905049-16-3.

Представлены краткие статьи по материалам докладов Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2017 года с описанием результатов оригинальных научных исследований, новых методов и идей, ориентированных на практическое решение широкого спектра проблем современной экспериментальной геохимии.

Editor-in-Chief
prof. Dr of Geol.-Min. Sci. O.A.Lukanin

Deputy Editor-in-Chief
Dr of Chem.Sci. Eu.G. Osadchii

Executive Secretary
E.L. Tikhomirova

Editorial Board

Academician, Dr of Geol.-Min.Sci. L.N. Kogarko
Corr.memb, Dr of Chem.Sci. O.L. Kuskov
Corr.memb, Dr of Geol.-Min.Sci. Yu.B. Shapovalov
Prof., Dr of Geol.-Min.Sci. A.A. Ariskin
Prof. Dr of Geol.-Min. Sci. A.V. Bobrov
Cand.of Chem.Sci E.V. Zharkova
Prof., Dr of Geol.-Min.Sci. A.R. Kotel'nikov
Prof., Dr of Chem.Sci. Yu.A. Litvin
Dr of Geol.-Min.Sci. Yu.N. Pal'yanov
Dr of Chem.Sci. B.N. Ryzhenko
Dr of Geol.-Min.Sci. O.G. Safonov
Cand.of Geol.-Min.Sci. O.I. Yakovlev

Proceedings of Russian Anual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry. Moscow, 2017 April 18–19. / Ed. O.A. Lukanin, M.: GEOKHI RAS, 2017, 346 p.
ISBN 978-5-905049-16-3.

The results of original research, new methods and idea focused on practiciable decides of wide specra of problems of modern experimental geochemistry are presented in short papers on materials of Russian Annual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology, and Geochemistry 2017.

ISBN 978-5-905049-16-3

© Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), 2017

УДК 552.11

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АМФИБОЛИТА С КАРБОНАТНО-ЩЕЛОЧНЫМ ФЛЮИДОМ ПРИ 900^{O}С, 6.5 КБАР.

Ходоревская Л.И., Варламов Д.А.
Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка (khodorevskaya@mail.ru, dima@iem.ac.ru)

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF INTERACTION OF AMPHIBOLITES WITH CARBONATE-ALKALINE FLUID AT 900 ° C, 6.5 KBAR. Khodorevskaya L.I., Varlamov D.A.

Institute of Experimental Mineralogy, Chernogolovka (khodorevskaya@mail.ru, dima@iem.ac.ru)

Abstract. The results of studying the compositions of melts and mineral phases formed during the interaction of amphibolite, according to geochemical characteristics close to E-MORB, with H_2O-NaCl±CO_2 at 5-7 kbar, 900^{o}C. The main phases after experiences are presented by amphibole and a quenching melt; the tiny crystals of Fe oxide with Ti impurity are sometimes noticeable. It is shown that increase in molar fractions of NaCl in an initial fluid leads to growth of contents of SiO_2 and (Na_2O+K_2O) in the resulting melts. Andesite-dacites, melted during the dehydration melting of amphibolite, are replaced by trachydacites and trachytes. The compositions of the melts, obtained both in the presence of the H_2O-NaCl fluid and the H_2O-NaCl-CO_2 fluid, are identical in the contents of the petrogenic components, however, among the mineral phases, a phase $(Ca_{0.25}Fe_{0.75})CO_3$ appears along with the amphibole. The results of the experiments are applicable to models of the formation of alkaline melts in rocks of the oceanic crust.

Keywords: amphibolite, Na-K chlorides, fluid interaction, experimental modeling, metasomatism

В условиях нижней коры хлориды наряду с H_2O и CO_2 являются важнейшими составляющими флюидной фазы. Вне зависимости от генезиса (ювенильные или связанные с ремобилизацией поровых) подобные флюиды влияют на минеральный состав пород и определяют состав выплавляющихся расплавов. Высокие концентрации солей во флюиде способствуют изменению температуры плавления пород (Aranovich, Newton, 1996 и др.), оказывают влияние на составы сосуществующих фаз, растворимость породообразующих минералов, перенос редких и редкоземельных элементов (Newton, Manning, 2010 и др.).

В настоящей работе представлены результаты изучения составов расплавов и минеральных фаз, образующихся при взаимодействии амфиболита, по геохимическим характеристикам близкого к E-MORB, с флюидами H_2O–NaCl±CO_2 при 6.5 кбар, 900^{o}C. Химический состав амфиболита (в мас. %): SiO_2 47.59, TiO_2 1.37, Al_2O_3 13.39, FeO 12.43, MnO 0.06, MgO 7.67, CaO 11.21, Na_2O 3.06, K_2O 0.92, P_2O_5 0.49, Cl 0.13, сумма 98.32 мас.%. Порода состоит из амфибола (SiO_2 40.80, TiO_2 2.17, Al_2O_3 11.47, FeO# 17.22, MnO 0.19, MgO 9.57, CaO 11.25, Na_2O 2.62, K_2O 1.46, Cl 0.80, H_2O - потери при прокаливании -1.8, сумма 99.35 мас. %), в количестве 70-75 об.% и плагиоклаза An_{46} (SiO_2 56.61, TiO_2 0.04, Al_2O_3 26.51, CaO 9.46, Na_2O 6.40, K_2O 0.08, сумма 99.10 мас. %), в количестве 25-30 об.%. Состав исходной флюидной фазы задавался варьирующим соотношением соли NaCl (х.ч.), дистиллированной воды и щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$ х $2H_2O$ (х.ч.), NaCl и H_2O.

В вертикально расположенную ампулу (диаметром 5 мм и высотой 50 мм) последовательно засыпались навеска исходного амфиболита в количестве 25–40 мг, навеска NaCl ± щавелевая кислота, затем заливалась дистиллированная вода. В ампулах создавался избыток флюида по отношению к породе. После заполнения ампулы заваривались, переворачивались и хорошо встряхивались для более равномерного распределения компонентов. Все эксперименты проводились в золотых ампулах во избежание потерь железа. Летучесть кислорода не контролировалась, принималась близкой к буферу Ni-NiO (Helz, 1976). Продолжительность опытов – четверо суток, после чего проводилась закалка. Погрешность регулировки и измерения температуры оценивалась в ±7^{o}, погрешность измерения давления – ±10 МПа, скорость закалки – 100°/мин. После опытов ампулы вскрывались, твердая навеска извлекалась и промывалась дистиллированной водой для того, чтобы смыть соль с поверхности образцов. Затем каждый из образцов помещался в контейнер, заливался эпоксидным клеем, полировался и анализировался. Составы фаз определялись методом локального рентгеноспектрального микроанализа с

применением сканирующего электронного микроскопа “CamScan MV2300” (VEGA TS 5130MM), оснащенного ЭДС INCA Energy-350, и на сканирующем микроскопе TESCAN VEGA-II XMU, оснащенном ЭДС INCA Energy 450 (ИЭМ РАН). Ускоряющее напряжение – 20 кВ, ток пучка – до 400 пА, время набора спектра – 70 с для разных фаз, размеры зоны возбуждения 3-4 мкм.

Проведено две серии опытов. Результаты экспериментов по взаимодействию амфиболита с однофазным (водно-солевым, H_2O-NaCl) флюидом, где X_{NaCl}=0.06-0.33, представлены в опытах серии L, с двухфазным флюидом (H_2O-NaCl-CO_2) – в опытах серии N, Соотношение H_2O-NaCl±CO_2 , задаваемое в исходном флюиде, показано на Рис. 1.

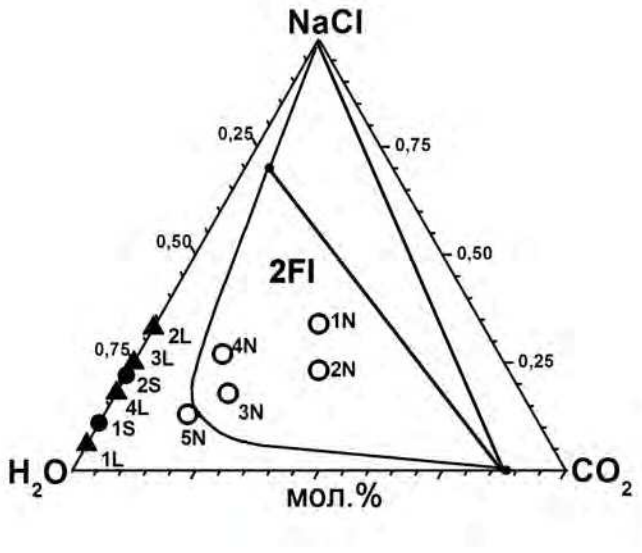

Рис. 1. Состав флюидной фазы, задаваемой в экспериментах на фазовой диаграмме H_2O-CO_2-NaCl при 800°C и 9 кбар (Shmulovich,Graham, 2004). Треугольники (серия L) и кружки (серия N) на рисунке - номера опытов.

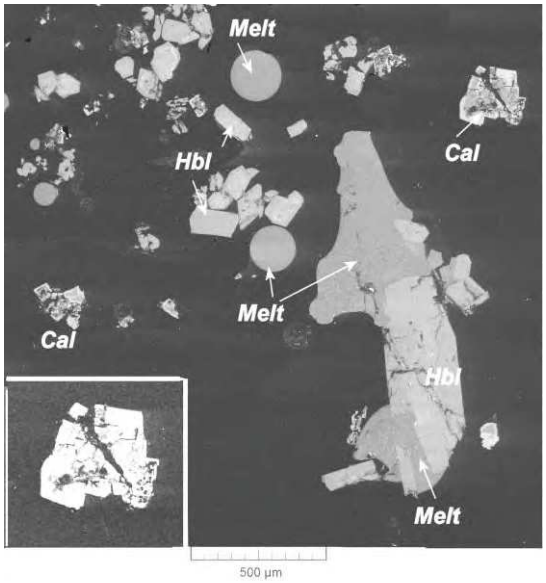

Рис. 2. Фотографии продуктов опыта N-5 в обратно-рассеянных электронах, Hbl – амфибол, Cal – карбонат, расплав (Melt) вокруг кристалла амфибола, а также его сферические формы. Во врезке – зональный карбонат.

Результаты экспериментов

Основные фазы после опытов серии L (исходный флюид - H_2O-NaCl) представлены амфиболом, расплавом, биотитом и оксидами Fe. В серии N (исходный флюид - H_2O-NaCl-CO_2) наряду с амфиболом расплавом и редким биотитом отмечаются карбонаты (Рис. 2).

При заданных параметрах амфибол остается основной фазой после опытов. Все амфиболы относятся к группе кальциевых амфиболов, в которых (Ca+Na)B > 1.50 и Na_B < 0.50, близки к паргаситам (Расчет распределения катионов амфиболов по позициям и отношения Fe^{3+}/Fe^{2+} выполнялись по программе (Schumaher, 1997). железистость минерала ($f \approx 0.1$). Низкая железистость минерала обусловлена предпочтительным перераспределением Fe относительно Mg во флюид и/или расплав, а также в карбонаты в серии N. Как видно на рис. 3, амфиболы из серии L характеризуются более высоким отношением Ca/(Ca+Na+K), чем амфиболы из серии N, что связано с выносом части Ca из амфибола в карбонаты.

Помимо амфиболов после опытов отмечены единичные кристаллы вонзита *(Mca)* – триоктаэдрической слюды, аналогичной по структуре флогопиту, в котором K почти целиком замещен на Na (с незначительной примесью кальция) (Spear et al., 1981). В состав минерала входит от 0 до 0.3–0,5 мас. % хлора, TiO_2 = 0.20 форм. ед., $f \approx$ 0.05-0,20.

Во всех опытах наряду с *Hbl* и *Mca* появляется расплав, обтекающий амфиболы и развивающийся по трещинам в минералах. Другая форма расплава – сферические образования размером до 200 мкм (Рис. 2). Образование подобных сферул является весьма характерным для опытов по плавлению алюмосиликатов в водно-солевых растворах из-за того, что две жидкости (расплав и флюид) не смачиваются (Newton, Manning, 2008). Химический состав сферических форм и межзернового расплава одинаков, что доказывает его появление вследствие инконгруэнтного плавления амфиболита. В подобных расплавах содержание SiO_2 составляет 57-65 мас. %. В редких случаях наряду с хорошо заметными сферическими формами расплава отмечаются еще мельчайшие (< 10 мкм) капельки среди амфиболов либо на их поверхности.

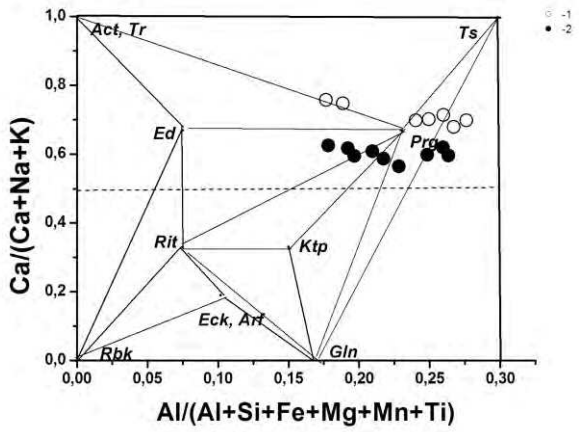

Рис. 3. Соотношение Al/(Al + Si + Fe + Mg + Mn + Ti) – Ca/(Ca + Na + K) в амфиболах: 1 – опыты с исходным флюидом H_2O-NaCl, 2 – с флюидом H_2O-NaCl-CO_2.

Подобные мельчайшие капельки представляют собой закалочный флюид, т.е., осаждение растворенных элементов амфибола из флюидной фазы при закалке. Состав подобного закалочного флюида характеризуется гораздо более высоким содержанием SiO_2 (68-97 мас.%).

Соотношения SiO_2 – (Na_2O+K_2O) в расплавах, получаемые в экспериментах, показаны на Рис. 3. Как видно из рисунка, содержание Na_2O+K_2O и SiO_2 в расплавах увеличивается с ростом NaCl во флюиде (серия L стрелка на Рис. 4). Андезито-дациты, выплавляемые при дегидратационном плавлении амфиболита, сменяются трахидацитами и трахитами. Расплавы, полученные при варьирующем соотношении H_2O-CO_2-NaCl (серия N) попадают в поле трахидацитов и трахитов. Все расплавы – кварц-нормативные. По данным (Kazuba, Wendlandt, 2000) расплавы, полученные при взаимодействии щелочного базальта с флюидом H_2O-CO_2 (X_{CO2}=0.22-0.49) при = 1025°C, 7-10 кбар, также попадают в поле трахитов (треугольники на Рис. 4). Таким образом, как видно на Рис. 4, расплавы, полученные при частичном плавлении метабазитов в присутствии H_2O-NaCl±CO_2 флюидов, отличаются более высоким содержанием щелочей и несколько меньшим содержанием SiO_2, чем расплавы, полученные в условиях дегидратационного плавления метабазитов, а также плавления с избытком H_2O (Helz, 1976, Beard, Lofgren 1991).

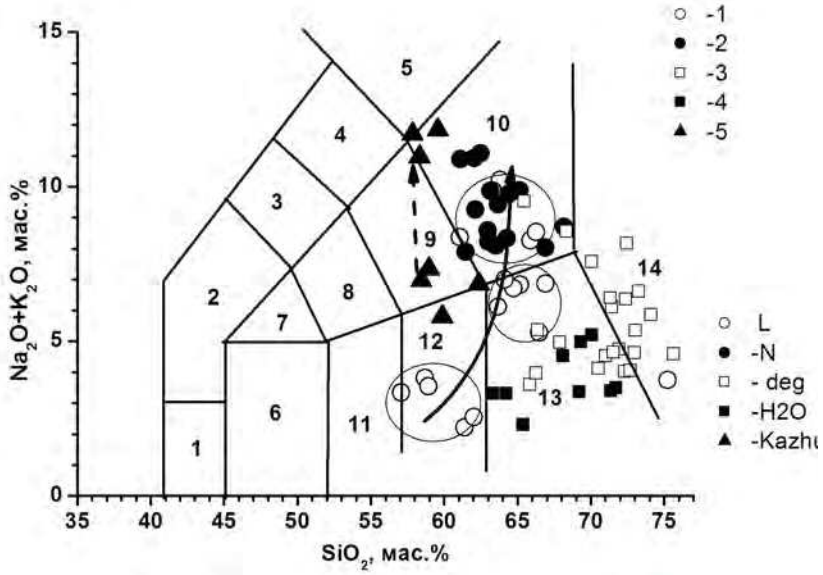

Рис. 4. Соотношение SiO_2 – (Na_2O+K_2O) в расплавах, полученных в экспериментах.
Условные обозначения: 1–2 соответственно опыты серии L и N, 3–4 дегидратационное и водонасыщенное плавление метабазитов (Helz, 1976, Beard, Lofgren 1991); 5– плавление щелочного базаль при взаимодействии с H_2O-CO_2 флюидом (Kazuba, Wendlandt, 2000).
Цифрами на Рис.4 обозначены поля составов: 1 – пикробазальт, 2 – базанит и тефрит, 3 - фонотефрит, 4- тефрифонолит, 5 – фонолит, 6 – базальт, 7 – трахибазальт, 8 – базальтовый трахиандезит, 9 – трахиандезит, 10 – трахидацит и трахит, 11 – базальтовый андезит, 12 – андезит, 13 – дацит, 14 - риолит. Классификационная диаграмма TAS (Le Bas et al., 1986).

В опытах серии N наряду с амфиболом и расплавом отмечались Fe- Ca карбонаты. Как правило, карбонаты представлены четко выраженными прямоугольниками размером от 50 до 200 (редко) мкм. Как правило, карбонаты неоднородны по составу: на рис. 2 во врезке видно, что края минерала более светлые, что свидетельствует о его более железистых краях вплоть до сидерита $FeCO_3$ относительно центра зерен. Карбонаты в средней части зерен имеют состав $(Ca_{0.25}Fe_{0.75})CO_3$.

Таким образом, результаты экспериментов показывают, что в опытах серии N, проведенных в условиях двухфазного H_2O-CO_2-NaCl флюида при 900°C, P= 6.5 кбар, образуются алюмосиликатный расплав, отвечающим трахитам, Fe-Ca карбонаты и остаточный раствор. По данным (Safonov et al., 2009 и др.) в области двухфазного флюида происходит сепарация карбонатно-силикатных и хлоридно-карбонатных расплавов. Из карбонатно-силикатного расплава при снижении температуры кристаллизуется твердая фаза силикатного состава (в наших опытах трахидациты и трахиты). Из хлоридно-карбонатного расплава отлагаются твердые фазы карбонатного состава $(Ca_{0.25}Fe_{0.75})CO_3$. Доказательством кристаллизации данных карбонатов из расплава, а не из раствора служит высокое содержание Fe относительно Ca в карбонатах. При переосаждение карбонатов из раствора, в них наблюдалось бы более высокое содержание Ca относительно Fe (Budanov, Shmulovich, 2000*)*. Таким образом, подтверждается генетическая связь карбонатитов, в частности сидеритовых карбонатитов и щелочно-базитовых магматических пород, которые описаны в природных комплексах.

Литература

Aranovich L.Ya., Newton R.C. H_2O activity in concentrated NaCl solutions at high temperatures and pressures measured by the brucite-periclase equilibrium // Contrib. Mineral. Petrol. 1996. V. 125. P. 200-212.

Beard J.S., Lofgren G.E. Dehydration Melting and Water-Saturated Melting of Basaltic and Andesitic Greenstones and Amphibolites at 1, 3, and 6. 9 kb// J Petrology (1991) 32 (2): 365-401.

Budanov S. V., Shmulovich, K.I. Experimental measurement of diopside solubility in H_2O-NaCl fluids at 650°C and pressures of 2-7.5 kbar// Geochemistry International. 2000. V.30. № 2. P.237

Helz R.T. Phase relations of basalts in their melting ranges at P_{H2O}= 5 kb. Part II. Melt compositions // J. Petrology, 1976. 17(2). P. 139-193.

Kazuba J.P., Wendlandt R.F. Effect of Carbon Dioxide on Dehydration Melting Reactions and Melt Compositions in the Lower Crust and the Origin of Alkaline Rocks// J. Petrology 2000. V. 41, № 3. P. 363-386.

Newton R.C., Manning C.E. Solubilities of corundum, wollastonite and quartz in H2O–NaCl solutions at 800°C and 10 kbar: Interaction of simple minerals with brines at high pressure and temperature // Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. V. 70. P. 5571-5582.

Safonov O.G., Chertkova N.V., Perchuk L.L., Litvin Yu.A. Experimental model for alkalic chloride-rich liquids in the upper mantle // Lithos. 2009. v.112 Suppl.1 . P. 260-273

Schumacher, J.C. The estimation of ferric iron in electron microprobe analysis of amphiboles // Eur.J.Min., 1997. Vol. 9. P. 643-651.

Shmulovich K.I., Graham K.M. An experimental study of phase equilibria in the systems H_2O–CO_2–CaCl2 and H_2O–CO_2–NaCl at high pressures and temperatures (500-800°C, 0.5-0.9 GPa): geological and geophysical applications// Contrib. Mineral. Petrol. 2004. V. 146: P. 450-462

Spear F.S., Hazen R.M., Rumble D. Wonesite: a new rock forming silicate from the Post Pond volcanics, Vermont //Amer. Mineral. 1981. V. 66. P. 100-105.