

УДК 550.42

НИЗКОБАРИЧЕСКОЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ МЕРГЕЛИСТОГО ИЗВЕСТНЯКА ИЗ ПИРОМЕТАМОРФИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА МОНГОЛИИ (ПЕРВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ)

Чевычелов В.Ю.¹, Котельников А.Р.¹, Перетьяжко И.С.², Вирюс А.А.¹, Сук Н.И.¹, Савина Е.А.²
¹ИЭМ РАН, Черноголовка, Московская область; ²ИГХ СО РАН, г. Иркутск (chev@iem.ac.ru)

LOW-PRESSURE HIGH-TEMPERATURE MELTING OF MARLY LIMESTONE FROM THE PYROMETAMORPHIC COMPLEX OF MONGOLIA (FIRST RESULTS)

Chevychelov V. Yu.¹, Kotelnikov A.R.¹, Peretyazhko I.S.², Viryus A.A.¹, Suk N.I.¹, Savina E.A.²
¹IEM RAS, Chernogolovka, Moscow district; ²IGC SB RAS, Irkutsk (chev@iem.ac.ru)

Abstract. The experiments were carried out at $T = 1300^{\circ}\text{C}$, $P = 10\text{--}12\text{ MPa}$, and an increased partial pressure of CO_2 . Our task was to determine the conditions for the formation of melilite-nepheline paralava and carbonate melt formed as a result of the melting of limestone containing 40 wt.% of pelitic material. Chemical composition of the rock used in the experiments (wt.%): 16.3 SiO_2 , 0.3 TiO_2 , 9.1 Al_2O_3 , 0.8 Fe_2O_3 , 0.4 FeO , 0.1 MnO , 1.9 MgO , 39.9 CaO , 2.6 Na_2O , 0.3 K_2O , 0.2 P_2O_5 , 26.2 CO_2 , 1.5 H_2O^+ , 0.5 H_2O^- , 0.2 S_{tot} , 0.2 SrO , 100.6 Σ .

The first results show the presence of the following phases in the run products (microprobe analysis, wt.%): (?) larnite Ca_2SiO_4 - 64.1-65.0 CaO , 25.5-31.4 SiO_2 , 1.8-2.8 Na_2O , 0.7-2.0 MgO , 0.3-1.1 TiO_2 , 96.8-101.3 Σ ; (?) helenite $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ - 43.2-45.2 CaO , 35.5-40.6 Al_2O_3 , 14.5-19.6 SiO_2 , 0.5-1.1 MgO , 99.6-103.2 Σ ; calcite $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ - 57.8-58.2 CaO , 0.4-0.6 SrO , 60.0-61.5 Σ and quench products of two melts: alkaline-carbonate - 33.9-34.8 CaO , 11.6-12.2 Na_2O , 3.7-3.9 K_2O , 1.8-4.1 SO_3 , 53.4-56.0 Σ and carbonate-silicate - 43.3-48.4 CaO , 13.7-14.9 SiO_2 , 9.4-10.9 Al_2O_3 , 2.6-3.6 Na_2O , 2.3-2.9 MgO , 0.4-0.8 TiO_2 , 0.3-0.6 K_2O , 0-0.8 SrO , 73.6-83.0 Σ . The phases similar in composition were obtained in the experiment without increased CO_2 pressure, excluding the carbonate-silicate melt.

Keywords: low-pressure, high-temperature, experiment, melting, marly limestone, melilite-nepheline paralava, carbonate melt, pelitic material

Представлены результаты низкобарических высокотемпературных экспериментов по плавлению мергелистого известняка из пирометаморфического комплекса Хамарин-Хурал-Хид при $T=1300^{\circ}\text{C}$, $P=10\text{--}12\text{ МПа}$. Такие комплексы в Монголии формировались в процессах пирогенного метаморфизма и частичного плавления карбонатно-силикатных осадочных пород, вызванных природными подземными угольными пожарами (Peretyazhko et al., 2017; Перетьяжко и др., 2018; Савина и др., 2020; Peretyazhko et al., 2021). Задачей наших экспериментальных исследований являлось определение условий образования мелилит-нефелиновой паралавы и карбонатного расплава, формирующихся в результате инконгруэнтного плавления мергелистого известняка, содержащего около 40 мас. % пелитового материала. Химический состав, использованной в экспериментах карбонатно-силикатной породы MN-1423 (реликта мергелистого известняка, мас. %): 16.3 SiO_2 , 0.3 TiO_2 , 9.1 Al_2O_3 , 0.8 Fe_2O_3 , 0.4 FeO , 0.1 MnO , 1.9 MgO , 39.9 CaO , 2.6 Na_2O , 0.3 K_2O , 0.2 P_2O_5 , 26.2 CO_2 , 1.5 H_2O^+ , 0.5 H_2O^- , 0.2 S_{tot} , 0.2 SrO , 100.6 Σ .

Опыты были проведены в платиновых ампулах. В одну малую ампулу с наружным диаметром 4 мм, толщиной стенок 0.2 мм и длиной 18-20 мм помещали порошок исследуемой карбонатно-силикатной породы (20-50 мг), а в другую такую же ампулу загружали свежеприготовленный оксалат серебра $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (30-40 мг), который синтезировали по реакции $2\text{AgNO}_3 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4\downarrow + \text{NaNO}_3$ путем сливания растворов солей и высушивания осадка. После этого обе малые ампулы пережимали на 2/3 длины, но не заваривали и помещали внутри большой ампулы (10 мм $\times$ 0.2 мм $\times$ 50 мм), которую затем заваривали. Собранную таким образом конструкцию из трех ампул выдерживали при 120-130 $^{\circ}\text{C}$ в течение 2-4 часов для разложения оксалата серебра по реакции $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{CO}_2\uparrow$. Эксперименты были проведены на установке высокого газового давления с внутренним нагревом (ИНПВ), в которой давление внутри ампулы уравнивалось с наружным давлением на ампулу, задаваемым инертным газом аргоном. Для сравнения также был проведен опыт без оксалата серебра (т. е. без исходно повышенного парциального давления CO_2 в системе). Длительность опытов была 6 часов. Условия закалки были близки к изохорическим (одновременное уменьшение температуры и давления).

После опыта большая ампула была «раздута». Опыт вскрывали следующим образом: (1) ампулу взвешивали, затем ампулу замораживали в жидком азоте в течение 3 мин., потом прокалывали в ампуле несколько дырок и выдерживали 3 мин на воздухе для нагрева до комнатной температуры, при этом из ампулы через дырки удалялась избыточная газовая фаза (преимущественно CO_2), ампулу взвешивали, (2) затем ампулу нагревали при 100°C в сушильном шкафу в течение 3 мин., при этом из ампулы через дырки удалялась жидкая фаза, потом ампулу выдерживали 3 мин на воздухе для охлаждения до комнатной температуры и взвешивали. При вскрытии опыта PRT-2b из ампулы выделилось 15.5 мг газовой и менее 0.5 мг жидкой фазы. Можно предположить, что 11.5 мг газовой фазы образовалось предварительно за счет разложения оксалата серебра при низкой температуре $120\text{--}130^\circ\text{C}$, а остальные 4 мг образовались в опыте при высокой температуре за счет разложения кальцита исследуемой породы. После опыта карбонатно-силикатная порода по бинокулярю представляла собой агрегат беловатых зерен и их обломков с разной степенью прозрачности и гомогенности. Эти полученные твердые продукты запрессовывали в полистирол и затем анализировали методом локального рентгеноспектрального анализа с использованием ЭДС.

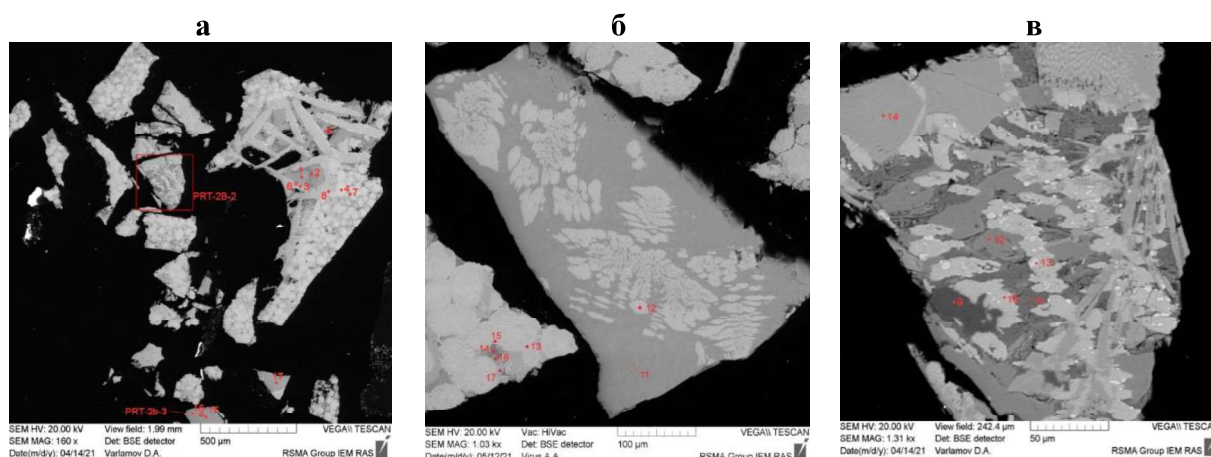


Рис. 1а, 1б, 1в. Продукты опыта PRT-2b, система с $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $P_{\text{CO}_2} \approx 11.6$ МПа, $T = 1300^\circ\text{C}$, $P_{\text{to}} = 12.5$ МПа, длительность 6 часов. Изображение в обратно-рассеянных электронах (BSE).

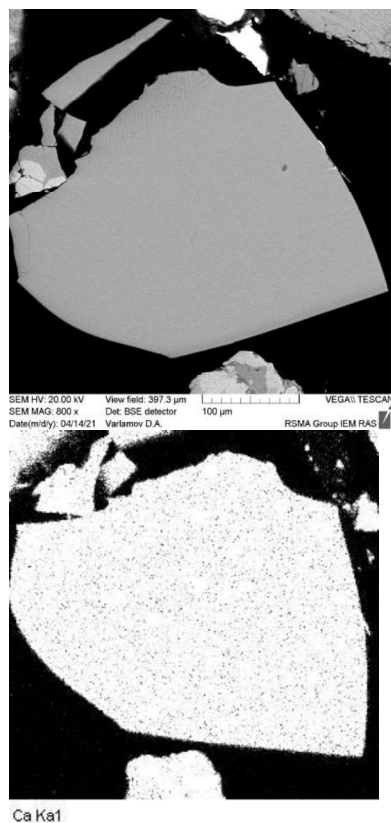
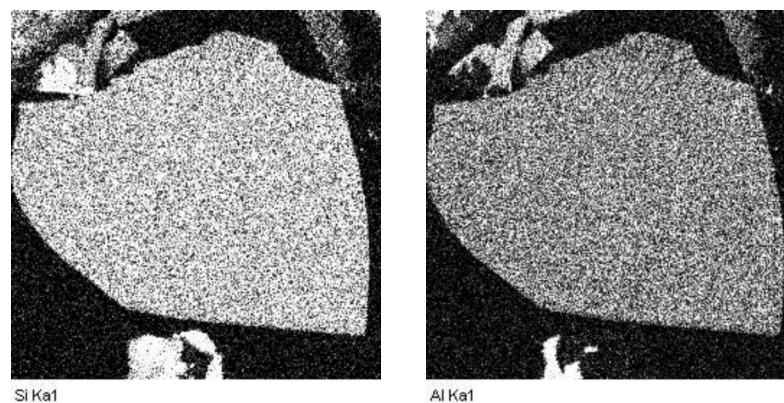


Рис. 2. Закалочное карбонатно-силикатное стекло. Изображение в обратно-рассеянных электронах (BSE) и картирование по площади ($\text{CaK}\alpha_1$, $\text{SiK}\alpha_1$, $\text{AlK}\alpha_1$). Продукты опыта PRT-2b.



В продуктах опыта были определены следующие фазы:

(?) ларнит Ca_2SiO_4 (мас.%) – 62.0-65.6 CaO, 22.3-31.4 SiO_2 , 1.8-3.3 Na_2O , 0.7-2.0 MgO, 0-2.4 Al_2O_3 , 0-1.1 TiO_2 , 91.3-101.2 Σ . Светлые округлые (шарообразные) образования. По ним часто видна закалочная раскristаллизация (удлиненные, игольчатые кристаллы). Также выделяются отдельные призматические и удлиненные кристаллы (рис. 1а. 4; рис. 1б. 12, 13; рис. 1в. 10).

(?) геленит $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (мас.%) – 43.2-45.2 CaO, 35.5-40.6 Al_2O_3 , 14.5-19.6 SiO_2 , 0-1.1 MgO, 98.8-103.2 Σ . Серая, более темная, чем ларнит фаза, вмещающая ларнит. Геленит также образует удлиненные, таблитчатые и скелетные, дендритовые кристаллы (рис. 1а. 3, 7, 8; рис. 1б. 17; рис. 1в. 14).

кальцит $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ или продукты закаливания кальцитового расплава (мас.%) – 57.6-58.2 CaO, 0.5-0.6 SrO, 58.3-61.5 Σ , + CO_2 . Более светлая фаза среди щелочно-карбонатного расплава (Рис. 1а. 1; Рис. 1в. 12).

продукты закаливания щелочно-карбонатного расплава (мас.%) – 33.8-34.8 CaO, 11.6-12.3 Na_2O , 3.7-4.3 K_2O , 1.7-4.1 SO_3 , 0-0.6 SrO, 52.4-56.0 Σ , + CO_2 . Визуально более темная фаза по сравнению с кальцитом (рис. 1а. 2; рис. 1б. 14; рис. 1в. 11).

периклаз MgO (мас.%) - 74.9 MgO, 10.9 Al_2O_3 , 2.6 CaO, 1.3 TiO_2 , 1.0 SiO_2 , 0.5 Cr_2O_3 , 92.7 Σ . Наиболее темная по цвету фаза в образце (рис. 1в. 9).

фаза Ca-Ti-Si-Al-O (мас.%) - 44.8-52.9 CaO, 26.0-42.6 TiO_2 , 6.6-13.0 SiO_2 , 1.6-3.6 Al_2O_3 , 1.8-2.9 MgO, 1.5-2.8 $\text{PtO}_2(\text{ZrO}_2)$, 0.6-1.8 Na_2O , 0-0.5 K_2O , 99.2-105.3 Σ . Наиболее яркая по цвету фаза в образце (рис. 1а. 5; рис. 1б. 15; рис. 1в. 13).

закалочное карбонатно-силикатное стекло **рис. 2** (мас.%) – 43.3-48.4 CaO, 13.7-14.9 SiO_2 , 9.4-10.9 Al_2O_3 , 2.6-3.6 Na_2O , 2.2-2.9 MgO, 0.4-1.1 TiO_2 , 0.3-0.6 K_2O , 73.6-83.0 Σ , + CO_2 . Выделяется в виде отдельных плоских зерен, абсолютно прозрачных и гомогенных на вид (рис. 1а. 15, 16, 17). Составы разных стекол отличаются по соотношению $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

В опыте без оксалата серебра и при $P_{\text{tot}} \approx 10$ МПа были получены близкие по составу фазы, исключая карбонатно-силикатное стекло.

Литература

- Peretyazhko I.S., Savina E.A., Khromova E.A. Minerals of the rhonite-kuratite series in paralavas from a new combustion metamorphic complex in the Choir-Nyalga basin (Central Mongolia): composition, mineral assemblages and formation conditions // Mineralogical Magazine. 2017. V. 81. No 4, p. 949-974.
- Перетяжко И.С., Савина Е.А., Хромова Е.А., Карманов Н.С., Иванов А.В. Уникальные клинкеры и паралавы нового Нилгинского пирометаморфического комплекса в Центральной Монголии: минералого-геохимические особенности, условия формирования // Петрология. 2018. Т. 26. № 2. с. 178-210.
- Савина Е.А., Перетяжко И.С., Хромова Е.А., Глушкова В.Е. Плавленные породы (клинкеры и паралавы) пирометаморфического комплекса Хамарин-Хурал-Хид, Восточная Монголия: минералогия, геохимия, процессы образования // Петрология. 2020. Т. 28. № 5. с. 482-510.
- Peretyazhko I.S., Savina E.A., Khromova E.A. Low-pressure (> 4 МПа) and high-temperature ($> 1250^\circ\text{C}$) incongruent melting of marly limestone: formation of carbonate melt and melilite-nepheline paralava in the Khramaryn-Khural-Khiid combustion metamorphic complex, East Mongolia // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2021. V. 176. No 5. p. 28