**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)**

**Российское минералогическое общество**

# ТРУДЫ

# ВСЕРОССИЙСКОГО ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ, ПЕТРОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

# (ВЕСЭМПГ-2019)

## Москва, 16–17 апреля 2019 г.

Москва

**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 mineralogical society**

# PROCEEDINGS
# OF RUSSIAN ANNUAL SEMINAR ON EXPERIMENTAL MINERALOGY, PETROLOGY AND GEOCHEMISTRY
# (RASEMPG - 2019)

## Moscow, 16–17 April 2019

Moscow

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

**Ответственный редактор**
проф. дгмн О.А. Луканин

**Заместитель ответственного редактора**
проф. дгмн О.Г. Сафонов

**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
дгмн А.Р. Котельников
проф. дхн Ю.А. Литвин
дхн Е.Г. Осадчий
дгмн Ю.Н. Пальянов
дхн Б.Н. Рыженко
кгмн О.И. Яковлев

Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 16–17 апреля 2019 года. / Отв. редактор О.А. Луканин, - М: ГЕОХИ РАН, 2019, 438 с. ISBN 978-5-905049-23-1.

Представлены краткие статьи по материалам докладов Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2019 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**
Prof. Dr of Geol.-Min. Sci. O.G. Safonov

**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.R. Kotel'nikov
Prof., Dr of Chem.Sci. Yu.A. Litvin
Dr of Chem.Sci. Eu.G. Osadchii
Dr of Geol.-Min.Sci. Yu.N. Pal'yanov
Dr of Chem.Sci. B.N. Ryzhenko
Cand.of Geol.-Min.Sci. O.I. Yakovlev

Proceedings of Russian Anual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry. Moscow, 2019 April 16–17. / Ed. O.A. Lukanin, M.: GEOKHI RAS, 2019, 438 p.
ISBN 978-5-905049-23-1.

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 2019.

**ISBN 978-5-905049-23-1**

© Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), 2019

УДК 550.4.02

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФЛОГОПИТА С КАРБОНАТОМ ПРИ *P* = 4 ГПа, *T* = 1200-1300°C: ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ И СТАБИЛЬНОСТЬ ФЛОГОПИТА**

**Горбачев Н.С., Костюк А.В., Некрасов А.Н., Горбачев П.Н., Султанов Д.М.**
*Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН* (ИЭМ РАН), *Черноголовка, Московская область* (*gor@iem.ac.ru, nastya@iem.ac.ru)*

**INTERACTION OF PHLOGOPITE WITH CARBONATE AT *P* = 4 GPa, *T* = 1200-1300°C: PHASE RELATIONS AND STABILITY OF PHLOGOPITES**

**Gorbachev N.S., Kostyuk A.V., Nekrasov A.N., Gorbachev P.N., Soultanov D.M.**
*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district.* (*gor@iem.ac.ru, nastya@iem.ac.ru*)

**Abstract.** The phase relations in the phlogopite-carbonate system were studied at *P* = 4 GPa, *T* = 1200 and 1300°C. Quenched samples had a zonal structure. The central part was characterized by a massive texture formed by the mineral association of Phl – Grt – Cpx – MgSp – Ap. Table-form of phlogopite contained the inclusion of clinopyroxene. The outer part of the experimental sample consisted of a disintegrated aggregate consisting of varying degrees of oriented elongated Phl crystals overgrown with Ca-carbonate. The peculiarities of the texture and phase composition indicate that under the experimental conditions the phlogopite-carbonate association melted with the formation of a silicate-carbonate melt containing components of phlogopite, as well as restite, the phase composition of which was determined by the reactions of phlogopite with carbonate and melt. *T* of the solidus of the association Phl-Cb is less than 1200°C. The stability of phlogopite and carbonate is limited by closely solidary reactions like Phl + Cb + melt = Grt, Phl + Cb + melt = Cpx, Phl + Cb + melt = MgSp.

*Keywords: phlogopite, carbonate, phase relationships, experiment*

**Введение.** Флогопит (Phl) – самый распространенный темноцветный калий-содержащий силикат в земной коре и верхней мантии. Он является концентратором калия, а также хлора, фтора, воды. Как акцессорный 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 чем свидетельствует широкое его развитие в ксенолитах метасоматизированных перидотитов и эклогитов (O'Reilly, Griffin, 2013; Konzett et al., 2000). Появление флогопита в таких ксенолитах объясняется его образованием в результате взаимодействия с калиевыми водными флюидами (Misra et al., 2004). Обзор реакций, протекающих при таком взаимодействии по природным и экспериментальным данным сделан в работе (Safonov, Butvina, 2016). Экспериментальное моделирование образования флогопита при взаимодействии перидотита с калийными флюидами при высоких давлениях приводится в ряде работ (Brey et al., 2011; Sokol et. al., 2017). Установлено, что при 3 ГПа главной фазой, разложение которой приводит к образованию флогопита, является гранат. В модельных и природных системах с $H_2O$ или $H_2O + CO_2$ флюидом в интервале $T = 1250–1300°C$ при $P > 4$ ГПа стабильность флогопита и карбоната ограничена близсолидусными 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 большем чем 7 ГПа. Фазовые соотношения флогопита с некоторыми минералами метасоматизированной верхней мантии (такими как энстатит, диопсид, гранат, магнезит, диопсид+энстатит) рассмотрены в работах (Frost, 2006; Enggist, Luth, 2016; Girnis et al., 2006). Целью данной работы является экспериментальное изучение фазовых соотношений и геохимии взаимодействия флогопита с карбонатными расплавами в сухих условиях и при $H_2O + CO_2$ флюиде в интервале 1200–1300°C, 3–4 ГПа.

**Методика**. Эксперименты проводились 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 флогопита (Phl) и карбонатной фракции (Cb), состава 90 мас.% кальцитового карбонатита из интрузивного комплекса ультраосновных, основных и щелочных пород Ковдор с добавлением 5 мас.% $Na_2CO_3$ и 5 мас.% $K_2CO_3$ помещались в Pt ампулу, которая герметически заваривалась. Исходное отношение в Cb Na/K = 0,74, весовые соотношения Phl–Cb 1:1 Температура измерялась Pt30Rh/Pt6Rh термопарой, давление при высоких температурах калибровалось по равновесию кварц–коэсит. Точность определения температуры и давления в опытах

оценивается в ± 5°С и ± 1 кбар (Литвин, 1991). Длительность эксперимента составляла 6–8 часов. Полированные препараты закаленных образцов изучались и анализировались на электронном сканирующем микроскопе TESCAN VEGA II XMU, оснащенном детектором вторичных и отраженных электронов и энерго-дисперсионным спектрометром INCA Energy 450 и волно-дисперсионным спектрометром INCA WEVE В ИЭМ РАН с типичной погрешностью менее 2 отн.%.

**Результаты.** По текстуре и фазовому составу закаленных при 1200 и 1300°С образцов выделяются центральная и краевая зоны с отчетливой границей между ними (рис. 1а, 2а). Центральная зона (I) – реакционная, слагает матрицу образца с массивной текстурой, состоит из сростков кристаллов флогопита, клинопироксена, карбоната, с включениями единичных кристаллов шпинели, граната и апатита (рис. 1б, 2б). В матрице встречаются крупные (100х200 мкм), таблитчатого облика реликты исходного флогопита с включениями клинопироксена. Клинопироксен авгитового состава с высоким содержанием $Al_2O_3$ (до 13 мас.%) содержит примеси $Na_2O$, до 0,8, SrO до 0,4, $TiO_2$ до 0,5 мас.%, $X_{Mg} = 0,59$. Гранат пироп-альмандин-гроссулярового состава $X_{Mg} = 0,31$, $X_{Ca} = 0,58$, $X_{Fe} = 0,11$, образует срастания с клинопироксеном и карбонатом. Шпинель встречается в виде идиоморфных включений в основной массе образца, содержит FeO 4–5 мас.%.

Краевая, закалочная зона (II) образца, приуроченная к контактам с Pt ампулой, образованная продуктами закалки карбонатного расплава, состоит из изолированных, удлиненных пластин, размером порядка 20х300 мкм, с параллельной ориентировкой, местами образующих решетчатую текстуру. Их фазовый состав зависит от температуры. При 1200°С пластины состоят из обогащенного Са карбоната, краевые части которых обрастают микрокристаллами флогопита игольчатой формы и изолированными кристаллами апатита (рис. 1в). При 1300°С при сходной текстуре в краевой зоне преобладает флогопит, в интерстициях которого локализован карбонат с кристаллами апатита (рис. 2в).

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

$2KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2^{Phl} + 3(CaCO_3)^L = 3CaMgSi_2O_6^{Cpx} + MgAl_2O_4^{Sp} + (2MgCO_3 + K_2CO_3)^L + 2H_2O^{Fl}$.

$4KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2^{Phl} + 4,5(CaCO_3)^L = 4,5CaMgSi_2O_6^{Cpx} + MgAl_2O_4^{Sp} + Mg_3Al_2Si_3O_{12}^{Grt} + (3,5MgCO_3 + 2K(OH))^L + 3H_2O^{Fl} + K_2CO_3^L$.

**Таблица 1.** Химические составы сосуществующих фаз в системе флогопит- при 1200–1300°С

| | $SiO_2$ | $TiO_2$ | $Al_2O_3$ | FeO | MgO | CaO | $Na_2O$ | $K_2O$ | SrO | $P_2O_5$ | Сумма |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1200°С, сухая система | | | | | | | | | | | |
| 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, сухая система | | | | | | | | | | | |
| 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 | 101,8 |
| 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.* Римскими цифрами у индекса фаз обозначены ее принадлежность к центральной реакционной зоне (I) и закаленному расплаву (II). Phl-флогопит, Cpx-клинопироксен, Spl-шпинель, Ap-апатит, Cb-карбонат, L-расплав.

Во время эксперимента карбонатный расплав мигрирует из кристаллической матрицы и концентрируется на границе со стенками Pt ампулы. При закалке расплава образуются удлиненной

формы кристаллы, представленные при 1200С преимущественно карбонатом, при 1300°С – флогопитом и карбонатом. Путем сканирования по площади образца оценены составы расплавов (таблица 1). С увеличением температуры от 1200 до 1300°С и степени плавления расплав обогащается компонентами флогопита – Si, Ti, Al, Mg, K, и обедняется Ca, компонентом карбоната, при этом отношение $K_2O/Na_2O$ возрастает от 2 до 5,4.

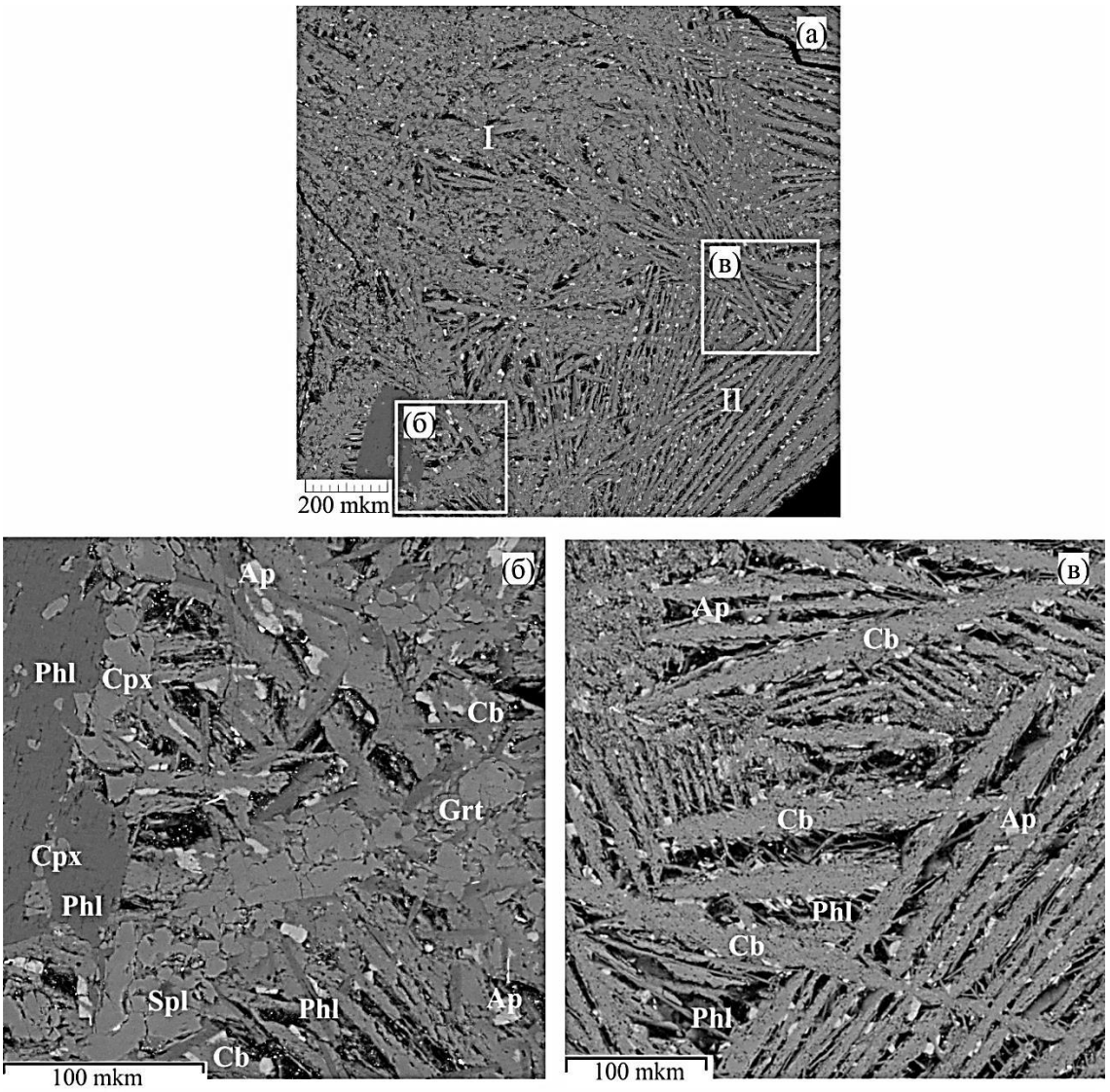


**Рис. 1.** Микрофотографии экспериментального образца в отраженных электронах в системе флогопит-карбонат при 1200°С.

(а) - общий вид экспериментального образца, I – центральная реакционная зона, II – краевая, закалочная зона; (б) – на рис. (а) и на отдельной врезке участок центральной зоны, реликтовый флогопит (Phl) с включениями клинопироксена (Cpx) в полиминеральной матрице; (в) - на рис. (а) и на отдельной врезке краевая зона, закаленный расплав. Ксеноморфные удлиненные кристаллы карбоната (Cb), обрастающие игольчатыми кристаллами флогопита и микрокристаллами апатита (Ap).

Таким образом, в системе флогопит–карбонат в процессе перитектического плавления при взаимодействии флогопита с карбонатным расплавом образуется полиминеральная ассоциация состава флогопит+карбонат+диопсид±гранат+шпинель и карбонатный расплав. При P-T, близких к мантийной адиабате (4 ГПа, 1300°С) флогопит остается стабильным в присутствии щелочно-карбонатных флюидов и силикатно-карбонатных расплавов.

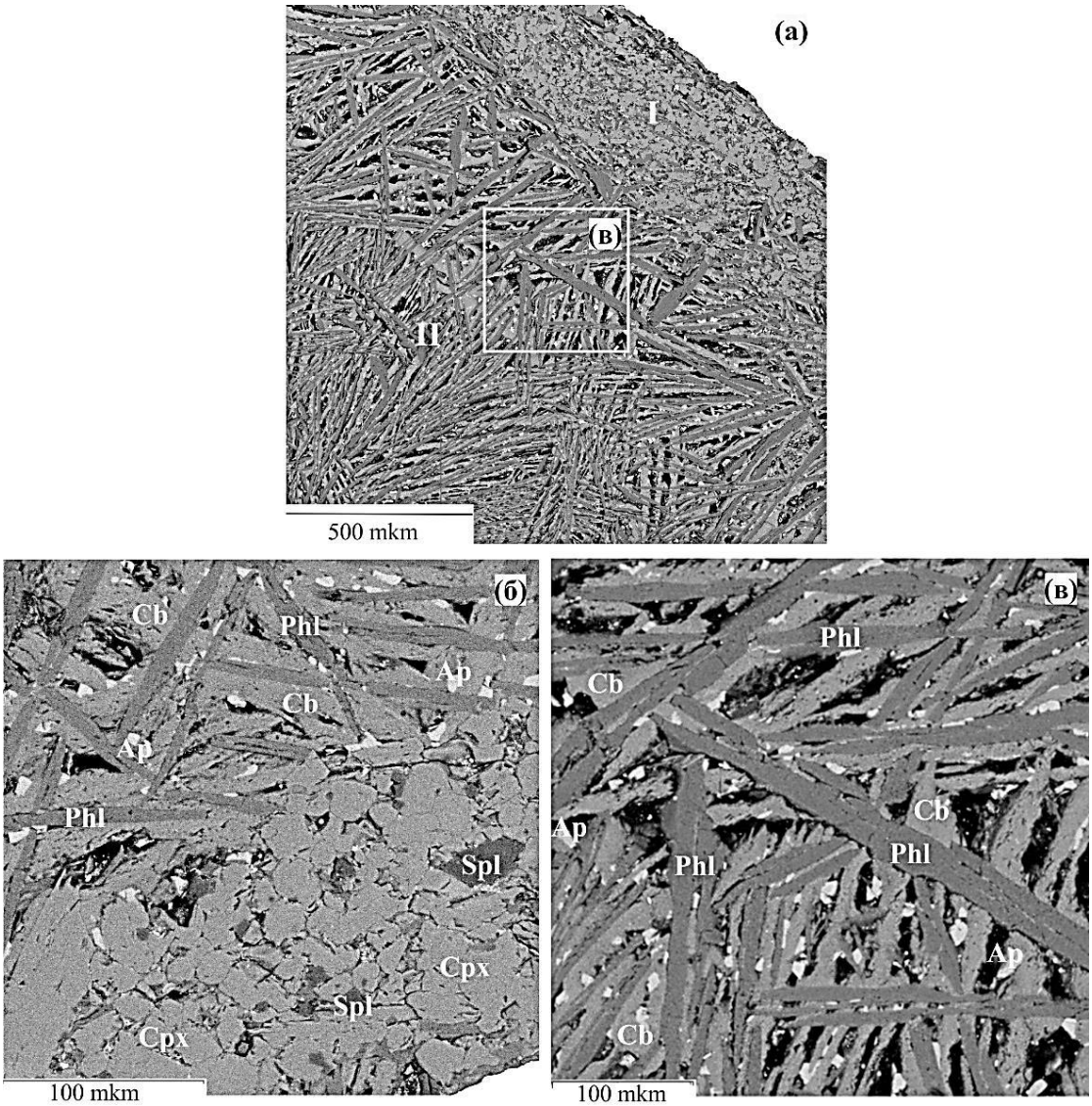


**Рис. 2.** Микрофотографии экспериментального образца в отраженных электронах в системе флогопит-карбонат при 1300°С.

(а) общий вид экспериментального образца, I – центральная, реакционная зона; II – краевая зона, закаленный расплав; (б) зернистая текстура центральной зоны на контакте с закаленным расплавом краевой зоны; (в) краевая зона, закаленный расплав, удлиненные кристаллы флогопита (Phl), обрастающие карбонатом (Cb).

*Работа выполнена в ИЭМ РАН по теме НИР АААА-А18-118020590151.*

**Литература**

Brey G.P., Bulatov V.K., Girnis A.V. Chem. Geol. 2011. V. 281. P. 333–342.
Enggist A., Luth R.W. Contrib Miner Petrol. 2016. 171(11):88.
Frost D.J. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2006. V. 62(1). P. 243–271.
Girnis A., Bulatov V., Lahaye Y., Brey G. Petrology. 2006. V. 14. P. 492–514.
Konzett J., Armstrong R.A., Günther D. Contrib.Mineral.Petrol. 2000. V. 139. P. 704-719.
Misra K.C., Anand M., Taylor L.A., Sobolev N.V. Contrib.Mineral.Petrol. 2004. V. 146. P. 696-714.
O'Reilly S.Y., Griffin W.L. Metasomatism and the chemical transformation of rock. 2013. Berlin Heidelberg: Springer. P. 471-533.
Safonov O.G., Butvina V.G. Geochem. Intern. 2016. V. 54. P. 858–872.
Sokol A.G., Kruk A.N., Palyanov Yu.N, Sobolev N.V. Contrib. Mineral. Petrol. 2017. DOI:10.1007/s00410-017-1341-5
Литвин Ю.А. Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. 1991. М. Изд. Наука.