

Вынос и переотложение компонентов при парциальном плавлении и высокотемпературном метасоматозе габбро-анортозитов. Экспериментальные исследования

Ходоревская Л. И.^{ID}, Косова С. А., Вирюс А. А.

Институт экспериментальной минералогии им. академика Д. С. Коржинского РАН, Черноголовка, khodorevskaya@mail.ru

Аннотация. Проведено экспериментальное изучение преобразований габбро-анортозитов под воздействием флюидов состава H_2O , $H_2O-NaCl$ и $H_2O-NaCl-CO_2$ при $900^\circ C$ и 500 МПа. Целью работы являлось экспериментальное изучение условий образования метасоматических меланократовых жил, встречающихся в габбро-анортозитовых комплексах Беломорья. Эксперименты показали, что при заданных параметрах происходит частичное плавление породы с образованием кислого плагиоклаз-нормативного расплава, паргаситового амфибола, карбонатов. Частичный вынос Fe подтверждается образованием крайне железистых составов амфибола, железистых карбонатов, снижением содержания Fe в ильмените и вхождением Fe в расплав. Вынос Ti из минералов анортозитов подтверждается его отсутствием в краевых частях мафических минералов анортозита. Вынос Mg почти не наблюдался, Mg фиксировался в краевых частях амфибола, либо в хлорите. Локализованные образования Fe-Ti минералов, аналогичные отложениям ильменита-магнетита в природных меланократовых жилах, в опытах получены не были. Для этого необходимы дальнейшие экспериментальные исследования.

Ключевые слова: габбро-анортозиты, метасоматоз, гранулиты, флюид, плавление, эксперимент.

Removal and redeposition of components during partial melting and high-temperature metasomatism of gabbro-anorthosites. Experimental studies

Khodorevskaya L. I.^{ID}, Kosova S. A., Viryus A. A.

D. S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow region

Abstract. An experimental study of gabbro-anorthosite transformations under the influence of fluids of the composition H_2O , $H_2O-NaCl$ and $H_2O-NaCl-CO_2$ at $900^\circ C$ and 500 MPa was carried out. The aim of the work was an experimental study of the conditions of formation of metasomatic melanocratic veins occurring in the gabbro-anorthosite complexes of the White Sea region. The experiments showed that at the given parameters, partial melting of the rock occurs with the formation of acid plagioclase-normative melt, pargasite amphibole, carbonates. Partial removal of Fe is confirmed by the formation of extremely ferrous amphibole compositions, ferrous carbonates, a decrease in the Fe content in ilmenite and the inclusion of Fe in the melt. The removal of Ti from anorthosite minerals is confirmed by its absence in the rims of mafic anorthosite minerals. Almost no Mg removal was observed, Mg was fixed in the marginal parts of amphibole or in chlorite. Localized formations of Fe-Ti minerals similar to ilmenite-magnetite deposits in natural melanocratic veins were not obtained in the experiments. Further experimental studies are needed for this.

Keywords: gabbro-anorthosites, metasomatism, pargasite, granulites, fluid, melting, experiment.

Введение

Колвицкий массив габбро-анортозитов (Беломорский комплекс) расположен между толщей кандалакшских амфиболитов на западе и Порье-губско-Умбинским гранулитовым блоком на востоке (Юдин, 1980). Массив сложен метаморфизованными мезо- и меланократовыми габброидами и анортозитами (Шарков, 1984; Глебовицкий, 2005 и др.). В массиве наблюдается метаморфическая сланцеватость, связанная с чередованием ориентированных на северо-восток крупнозернистых массивных или гнейсовидно-полосчатых лейкократовых горизонтов и меланократовых разностей. В юго-западной части Колвицкого массива в районе губы Ильинская нами наблюдались маломощные меланократовые жилы от тонких послойных прожилков шириной 0.5–12 см вплоть до прослоев,

достигающих 50 см. Видимая протяженность меланократовых прослоев и жил достигает 20–30 м. В исследованиях (Богданова и др. 1993; Кориковский, Аранович, 2010; Ходоревская, 2012 и др.) показано, что вследствие неоднородности массива на пике метаморфизма лапландско-кольской орогении и его ретроградной стадии создавались условия для фильтрации через массив глубинных флюидов различного состава, вызывающих как локальное частичное плавление пород, в том числе габбро-анортозитов, так и их метасоматические изменения с переводом во флюиды ряда элементов. Вынесенные элементы переотлагались в массиве в виде меланократовых метасоматических жил, обогащенных мафическими минералами (гранаты, пироксены, амфиболы) и рудными компонентами (ильменит, магнетит, сульфиды). Образование подобных жил в анортозитах Колвицкого массива проходило при параметрах $T = 910\text{--}750^\circ\text{C}$, $P = 14\text{--}7$ кбар при участии Fe, CO_2 , Si, Na-содержащих растворов с низкой $a_{\text{H}_2\text{O}}$ (Ходоревская, 2012).

Целенаправленные экспериментальные исследования, моделирующие метасоматические преобразования анортозитов в ходе их частичного плавления под влиянием флюидов различного состава отсутствуют, хотя условия образования *Mag-Ilm*¹ внутренних зон в метасоматических жилах очень важны с позиций формирования магнетит-ильменитовых рудопоявлений. В данной работе представлены первые и предварительные результаты экспериментальной проверки возможности формирования метасоматических ассоциаций при взаимодействии анортозитов с однофазным (H_2O -NaCl) и двухфазным флюидом (H_2O -NaCl- CO_2).

Техника и методика экспериментов

В качестве исходной породы использован образец анортозитов Колвицкого массива. Химический состав анортозитов (мас. %): $\text{SiO}_2 - 50.28$, $\text{TiO}_2 - 0.38$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 20.40$, $\text{FeO} - 6.74$, $\text{MnO} - 0.25$, $\text{MgO} - 6.64$, $\text{CaO} - 12.21$, $\text{Na}_2\text{O} - 2.54$, $\text{K}_2\text{O} - 0.26$, $\text{P}_2\text{O}_5 - 0.18$. Основные минералы анортозита представлены ортопироксеном ($\text{En}_{68.5}\text{Fs}_{31.5}$), клинопироксеном ($\text{En}_{40}\text{Wo}_{46.48}\text{Fs}_{11.13}$, $f = 0.25$), плагиоклазом (An_{98-100}), встречаются рудные минералы - магнетит, ильменит – ($\text{Ilm}_{0.90}\text{Hem}_{0.04}\text{Gk}_{0.04}$), $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$, FeS, CuFeS_2 , *Rt*.

Опыты проводились на установках высокого газового (Ar) давления с внутренним нагревом при 900°C и 500 МПа. В вертикально расположенную ампулу (диаметром 5 мм и высотой 50 мм) последовательно засыпались навеска исходного анортозита 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.

После опытов твердую составляющую продуктов отмывали от избытка соли и приклеивали эпоксидной смолой на стеклянную пластинку, затем полировали до толщины 0.5–2 мм. Составы минеральных фаз изучались методом локального рентгеноспектрального микроанализа с применением сканирующих электронных микроскопов CamScan MV2300 (VEGA TS 5130MM) и Tescan VEGA-II XMU, оснащенных энерго-дисперсионными спектрометрами INCA Energy 450, при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе пучка 150–400 пА, времени набора спектра 70 сек.

Результаты экспериментов

В табл.1 приведены составы флюидной фазы и основные минеральные ассоциации после опытов. При заданных параметрах амфибол и закаленный расплав являются основными фазами после опытов независимо от состава флюида (рис. 1). Клино- и ортопироксены не обнаружены

¹ *Mag* – магнетит, *Ilm* – ильменит, *Antz* – анортозит, *Gl* – закаленный расплав среди кристаллических фаз, *Opx* – ортопироксен, *En* – энстатит, *Fs* – ферросилит, *Wo* – волластонит, *Grt* – гранат, *Cal* – карбонат, *Cpx* – клинопироксен, *Hbl₁*, *Hbl₂*, *Hbl₃* – амфибол, *Pl* – плагиоклаз, *An* – анортит, *Gk* – гейкелит, *Hem* – гематит, *Chl* – хлорит, *Rt* – рутил, f – железистость = $\text{FeO}/(\text{FeO}+\text{MgO})$.

в опытах с низкими содержаниями солей (опыт 5-IS). С повышением солености растворов пироксены сохраняются лишь в виде оставшихся мелких зерен, окруженных амфиболом (рис. 1 а), т. е. тоже становятся нестабильными.

Таблица 1. Состав исходного флюида в ампулах и фазы после опытов

Table 1. Composition of the initial fluid in the ampoules and phases after the experiments

№ опыта	Состав флюида	Фазы после опыта	Примечание
2Z	нет	$Opx + Pl + Cpx + FeS$	FeS отмечался в исходном анортозите
Флюид $H_2O-NaCl$			
6-IS	H_2O	$Hbl_1 + Hbl_2 + Hbl_3 + Gl + Chl$	
5-IS	$X_{NaCl} = 0.07$	$Hbl_1 + Hbl_2 + Gl + Chl$	
3-IS	$X_{NaCl} = 0.17$ $X_{H_2O} = 0.83$	$Hbl_1 + Hbl_2 + Cpx + Hbl_3 + Gl + Ilm$	Ilm, Rt отмечались в исходном анортозите
4-IS	$X_{NaCl} = 0.36$ $X_{H_2O} = 0.64$	$Hbl_1 + Hbl_2 + Hbl_3 + Cpx + Gl + Ilm, Rt$	
3K	$X_{NaCl} = 0.5$ $X_{H_2O} = 0.5$	$Ilm + Cpx + Hbl_1 + Hbl_2 + Hbl_3 + Gl$	
2K	$X_{NaCl} = 0.63$ $X_{H_2O} = 0.37$	$Cpx + Hbl_1 + Hbl_2 + Hbl_3 + Gl$	
5Z	$X_{NaCl} = 0.1$ $X_{H_2O} = 0.9$;	$Gl + Hbl_1 + Hbl_2 + Hbl_3 + (Fe_3O_4 \times V_{0.44}O_{1.32})$	Новообразованный Mag в навеску исходного анортозита добавлялось ≈ 1 мас. % TiO_2 и V_2O_3 и 3.4 мас. % FeO
Флюид $H_2O-NaCl-CO_2$			
1-IS	$X_{NaCl} = 0.17$ $X_{H_2O} = 0.60$ $X_{CO_2} = 0.23$	$Hbl_1 + Hbl_2 + Gl + Cal + Chl$	
2-IS	$X_{NaCl} = 0.33$ $X_{H_2O} = 0.33$ $X_{CO_2} = 0.34$	$Hbl_1 + Hbl_2 + Gl + Cal + Cpx + Opx$	

На рис. 1 видно, что в крупных кристаллах амфибола наблюдается зональность с более светлым – железистым – составом в центре (Hbl_1) и более магнезиальными краями (Hbl_2). Практически во всех опытах на самых краях амфибола, а также по трещинам, плоскостям спайности наблюдаются светлые участки Hbl_3 (рис. 1 б). Расплав занимает интерстиции между идиоморфными амфиболами (рис. 1 а), либо концентрируется в виде сферических образований (рис. 1 в). Появление подобных сферических форм является характерной особенностью опытов по плавлению алюмосиликатов в водно-солевых растворах из-за того, что две жидкости (расплав и флюид) не смачиваются (Newton, Manning, 2008).

В опыте 5Z (табл. 1), в котором в исходную навеску добавлялась смесь $TiO_2-V_2O_3-FeO$, после опыта появлялись очень мелкие, менее 5 мкм, прямоугольные кристаллы (рис. 1 г). Это новообразованный магнетит, средний состав которого: $Fe_3O_4 \times V_{0.44}O_{1.32}$.

Ильменит после опытов был представлен очень редкими кристаллами и иногда отсутствовал в навесках после опытов. Связано это с тем, что содержание ильменита в исходном анортозите мало, поэтому он мог не попасть в исходную навеску анортозита, помещаемую в ампулу.

В опытах с флюидом $H_2O-NaCl-CO_2$ отмечался расплав, зональный амфибол Hbl_1 и Hbl_2 , однако Hbl_3 не отмечались, вынесенное железо связывалось с CO_3^{2-} анионами, образуя мелкие, неравномерно расположенные карбонаты $(Ca_{0.23}Fe_{0.77})CO_3 - (Ca_{0.28}Fe_{0.72})CO_3$ (рис. 1 в).

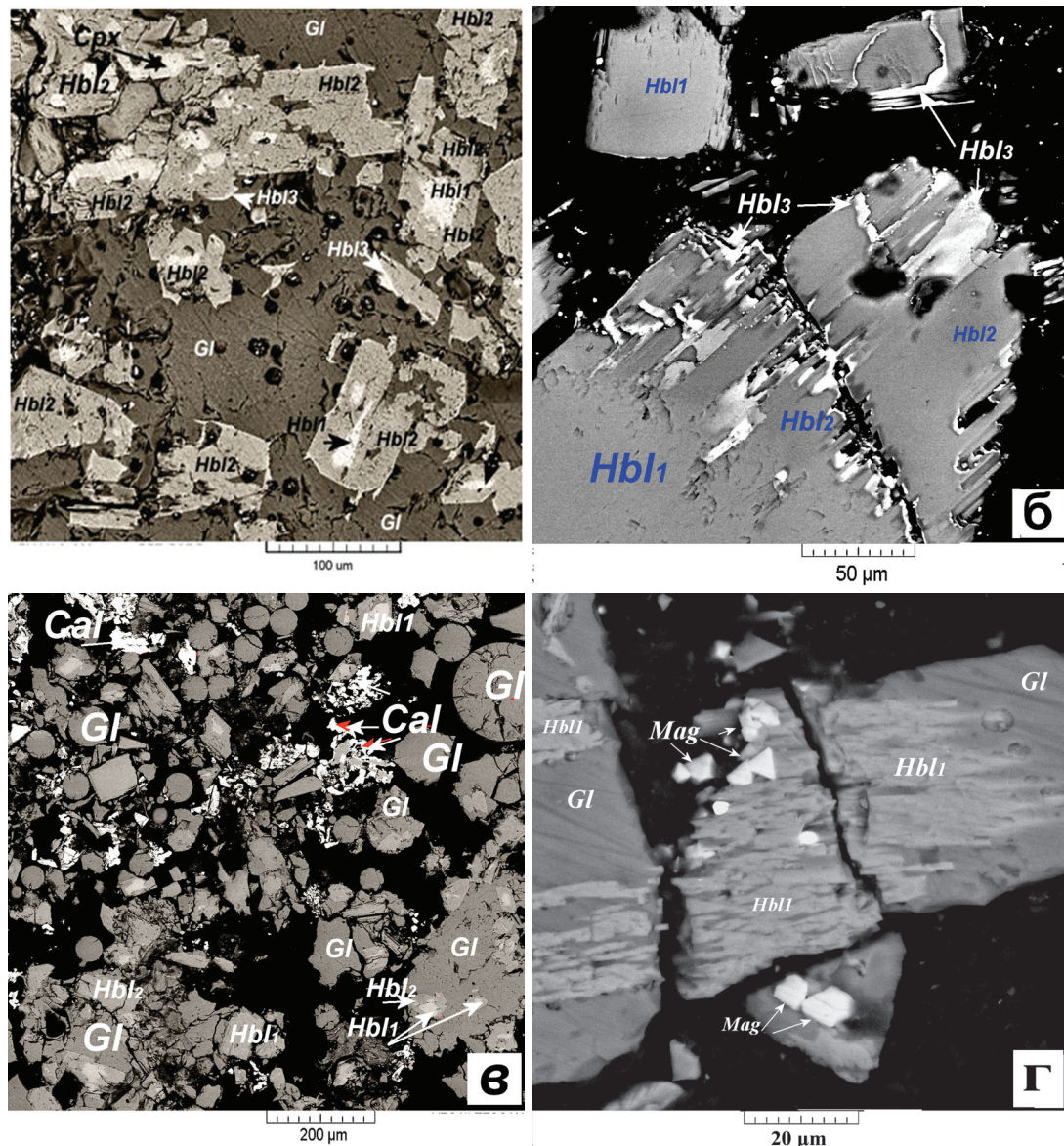


Рис.1. BSE-изображения продуктов опытов: а – крупные и зональные амфиболы с более светлыми участками в центре (Hbl_1) и более темными в краях (Hbl_2), закаленный расплав между амфиболами (опыт 4-IS); б – неравномерное распределение Fe и Mg в амфиболе с образованием сильно железистых участков Hbl_3 , (опыт 5-IS); в – мельчайшие карбонаты между сферическими формами закаленного расплава и амфиболами (опыт 1-IS); г – кристаллы новообразованного магнетита в опыте 5Z

Fig. 1. BSE images of the experimental products: а – large and zoned amphiboles with lighter areas in the center (Hbl_1) and darker ones at the edges (Hbl_2), quenched melt between amphiboles (experiment 4-IS); б – unequal distribution of Fe - Mg in amphibole with the formation of highly-Fe Hbl_3 , (experiment 5-IS); в – tiny carbonates between spherical forms of quenched melt and amphiboles (experiment 1-IS); г – crystals of newly formed magnetite in experiment 5Z

Состав фаз после опытов

Расплавы

Состав образующихся расплавов в системе H_2O -NaCl характеризуются уменьшением содержания SiO_2 и CaO и не меняющемся содержанием Al_2O_3 при возрастающей солёности флюида. В системе H_2O -NaCl- CO_2 содержание Ca и Fe в расплаве ниже на $\approx 1-2\%$ за счет осаждения карбонатов. Содержание TiO_2 в расплавах составляет $0-0.3\%$ и практически не зависит от X_{NaCl} . Однако добавление TiO_2 в исходную навеску приводит к увеличению содержания TiO_2 в расплаве до 1.1% (опыт 5Z в табл. 1) Содержание FeO варьирует в интервале $0-4\%$ и не меняется при добавлении в исходную навеску 3% FeO, зависимость от X_{NaCl} также неочевидна.

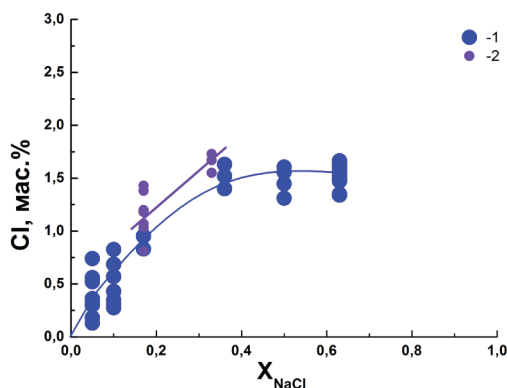


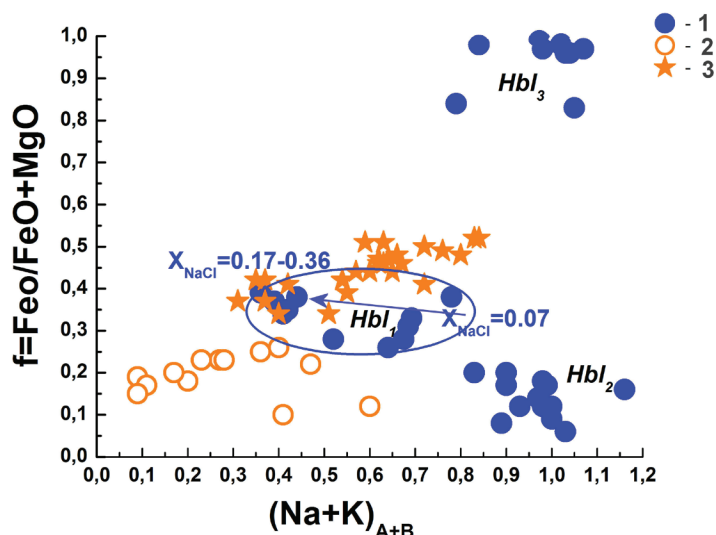
Рис. 2. Зависимость содержания хлора в расплаве от X_{NaCl} во флюиде: 1 – исходный флюид $\text{H}_2\text{O-NaCl}$; 2 – $\text{H}_2\text{O-NaCl-CO}_2$

Fig. 2. Dependence of the chlorine content in the melt on the NaCl in the fluid: 1 – initial fluid $\text{H}_2\text{O-NaCl}$; 2 – $\text{H}_2\text{O-NaCl-CO}_2$

ситами (Leake et al., 1997). Составы Hbl_1 в центре характеризуются железистостью $f_{Hbl_1} = 0.3-0.4$. Содержание щелочей в Hbl_1 $(\text{Na}+\text{K})_{Hbl_1}$ возрастает с увеличением X_{NaCl} во флюиде (синяя стрелка на рис. 3). Hbl_1 от центра к краям сменяется магниальной Hbl_2 , железистость которой $f < 0.2$. Это свидетельствует о выносе Fe и его переотложении на самых краях минерала, где формируется Hbl_3 , железистость которой $f = 1$ ($Hbl_1-Hbl_2-Hbl_3$ на рис. 3). Оранжевыми значками на этом рисунке представлены соотношения $(\text{Na}+\text{K})_{A+B} - f$ в амфиболах из анортозитов Колвицкого массива (2 на рис. 3) и из новообразованных метасоматических жил, секущих сланцеватость массива (3 на рис. 3). Как видно из рис. 3, только амфиболы Hbl_1 , полученные в экспериментах, близки по составу амфиболам в природных метасоматических жилах.

Рис. 3. Соотношение $(\text{Na}+\text{K})_{A+B} - f$ в амфиболах: 1 – из опытов; 2 – амфиболы из измененных анортозитов; 3 – из метасоматических зональных жил Колвицкого массива

Fig. 3. The ratio $(\text{Na}+\text{K})_{A+B} - f$ in amphiboles: 1 – from experiments; 2 – amphiboles from altered anorthosites; 3 – from metasomatic zonal veins of the Kolvitsky massif



Максимальное содержание TiO_2 в амфиболе Hbl_1 из опытов также, как FeO, близко к его содержанию в природных метасоматических амфиболах (1 на рис. 4). В средних и краевых частях амфибола (соответственно Hbl_2 и особенно Hbl_3) TiO_2 почти нет, т. е. Ti, также как и Fe, выносятся из амфибола.

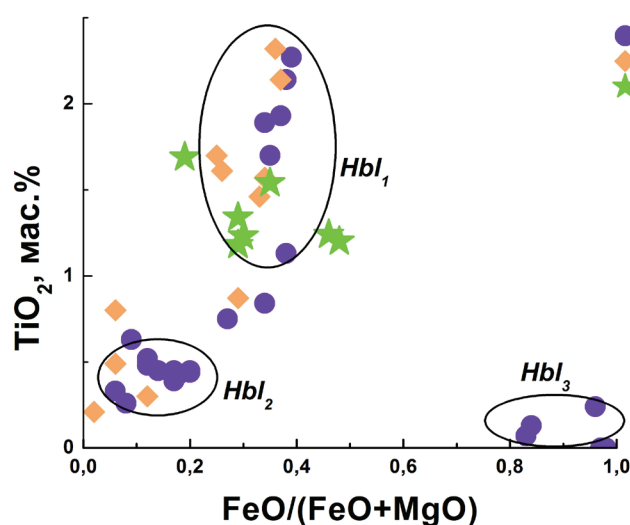


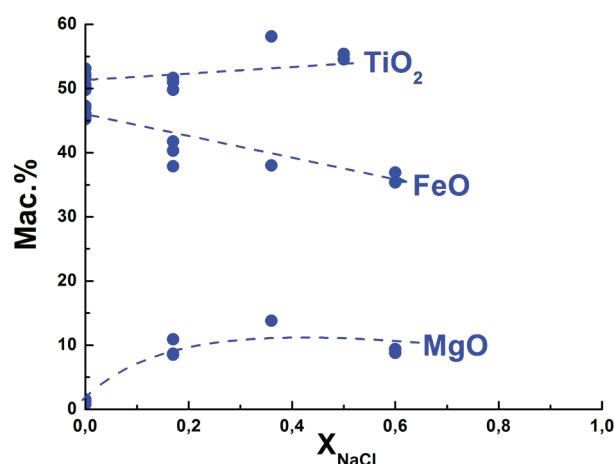
Рис. 4. Соотношение $\text{FeO}/(\text{FeO}+\text{MgO}) - \text{TiO}_2$ в амфиболах: 1–2 – из опытов: 1 – из опытов с флюидом $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$, 2 – с флюидом $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}+\text{CO}_2$; 3 – из метасоматических жил Колвицкого массива

Fig. 4. The $\text{FeO}/(\text{FeO}+\text{MgO}) - \text{TiO}_2$ ratio in amphiboles: 1–2 – from experiments: 1 – from experiments with $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ fluid, 2 – with $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}+\text{CO}_2$ fluid; 3 – from metasomatic veins of the Kolvitsky massif

Ильменит

Исходный ильменит после опытов меняет свой состав. Как видно на рис. 5, с увеличением X_{NaCl} во флюиде увеличивается содержание TiO_2 в ильмените и уменьшается FeO . Содержание MgO в минерале резко возрастает с увеличением солёности и уже при $X_{\text{NaCl}} > 0.17$ составляет около 10 %, что не является характерным для большинства промышленных ильменитовых концентратов, в которых содержание MgO обычно составляет: 0.1–2.0 % (чаще всего 0.5–1.5 %). Однако если вынесенное из амфибола железо фиксируется либо в виде Hbl_3 , либо в виде железистых карбонатов, то остается неясным, за счет каких элементов происходят изменения состава ильменита: вероятнее всего за счет выноса FeO с дальнейшим образованием магнетита. Однако не исключено, что в опытах увеличение содержания TiO_2 в ильмените (рис. 5) проходило за счет Ti , вынесенного из Hbl_2 и Hbl_3 .

Рис. 5. Содержание MgO , FeO , TiO_2 в ильмените после опытов при различных X_{NaCl} во флюиде
Fig. 5. The content of MgO , FeO , and TiO_2 in ilmenite after experiments with various X_{NaCl} in the fluid



Обсуждение результатов

Результаты экспериментов показали, что при взаимодействии растворов $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ с анортозитами происходит образование амфиболов Hbl_1 – паргаситов, состав которых полностью отвечает составам амфиболов в природных меланократовых жилах (рис. 3). С уменьшением $X_{\text{H}_2\text{O}}$, вызванной увеличением X_{NaCl} и/или добавлением X_{CO_2} в состав флюидов, в продуктах опытов могут сохраняться клино- и ортопироксен (табл. 1). В нормативный состав полученных расплавов входят кис-

лые плагиоклазы, иногда присутствующие в природных мафических жилах. Полученные в экспериментах минеральные ассоциации, главным образом паргасит, кислый плагиоклаз, а также оставшееся минералы анортозита – клино- и ортопироксен, по составу отвечают соответствующим минералам меланократовых жил. Однако появление железистых карбонатов в случае взаимодействия анортозитов с флюидами $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}\pm\text{CO}_2$ для меланократовых жил не характерны. Только при ретроградной перекристаллизации жил на стадии остывания часто наблюдаются очень тонкие вторичные реакционные *Hbl*- или *Hbl-Pl* каемки между зернами *Grt* и *Mag*, а также тончайшие *Hbl*±*Bt*±*Ttn* прожилки, иногда с кальцитом, круто секущие линейность жил (Ходоревская, Кориковский, 2007).

В экспериментах получено, что Fe и Ti выносятся из мафических минералов анортозита. Четкий вынос Fe отмечался в образовании *Hbl*₃ и карбонатов с высоким содержанием Fe. Наблюдалось и уменьшение содержания TiO_2 от центров к краям амфибола. Однако новообразованные Fe-Ti минералы отмечены не были. И только при добавлении небольших количеств TiO_2 , V_2O_3 и FeO в исходную навеску анортозита появлялся магнетит и в расплаве увеличивалось содержание TiO_2 (опыт 5Z), но новообразованный ильменит не отмечался и при добавках TiO_2 .

Таким образом, проведенные эксперименты подтвердили утверждение о том, что формирование высокотемпературных меланократовых жил в габбро-анортозитах проходит при высоких P-T-параметрах при участии флюидов сложного состава, в которых наряду с H_2O и CO_2 большую роль играют высококонцентрированные растворы и рассолы солей. Однако условия локализации или концентрированного переотложения ильменита-магнетита, как это наблюдается во внутренних зонах природных метасоматических меланократовых жил, нами получены не были. Для этого необходимы дальнейшие экспериментальные исследования.

Благодарности

Работа выполнена в рамках темы гос. задания ИЭМ РАН № FMUF-2022-0004.

Литература

1. Богданова М. Н., Ефимов М. М., Сорохтин Н. О. и др. Развитие полиметаморфизма в гранулитовом поясе Кольского полуострова (Колвицкая зона) и U-Pb датирование диафтореза анортозитовой ассоциации // Доклады АН. 1993. Т. 331. С. 3.
2. Глебовицкий В. А. Ранний докембрий Балтийского щита. Спб. Изд-во: Наука, 2005. 711 с.
3. Кориковский С. П., Аранович Л. Я. Чарнокитизация и эндербитизация основных гранулитов Лапландского гранулитового пояса (южная часть Кольского полуострова, район Порьей губы): I. Петрология и термобарометрия // Петрология. 2010. Т. 18, № 4. С. 340–368.
4. Рябчиков И. Д. Термодинамика флюидной фазы гранитоидных магм. М. Изд-во: Наука, 1975. 234 с.
5. Ходоревская Л. И., Кориковский С. П. Метасоматические гранат-клинопироксен-ортопироксен-рогово-обманковые жилы в метаанортозитах Колвицкого массива, Кольский полуостров: минеральный состав и связь с сингранулитовой гранитизацией // Доклады АН. 2007. Т. 415, № 4. С. 539–543.
6. Ходоревская Л. И. Метаморфизм и метасоматоз гранулитовой фации в габбро-анортозитах Колвицкого массива, Кольский полуостров // Геохимия. 2012. № 3. С. 298–298.
7. Чевычелов В. Ю. Распределение летучих, породообразующих и рудных компонентов в магматических системах: экспериментальные исследования: автореф. дисс.... д-ра геол.-минерал. наук. М.: МГУ. 2013.
8. Шарков Е. В. Анортозитовые ассоциации Кольского полуострова // Анортозиты Земли и Луны. М. Изд-во: Наука. 1984. С. 5–61.
9. Шмулович К. И., Грэм К. Равновесие плагиоклаз водный раствор ($\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$): концентрационная зависимость // Петрология. 2008. Т. 16, № 2. С. 191–206.
10. Юдин Б. А. Габбро-лабрадоритовая формация Кольского полуострова и ее металлогения. Ленинград. Изд-во: Наука, 1980. 169 с.
11. Helz R. T. Phase relations of basalts in their melting ranges at $\text{PH}_2\text{O} = 5 \text{ kb}$. Part II. Melt compositions // Journal of Petrology. 1976. V. 17, No. 2. P. 139–193. <https://doi.org/10.1093/petrology/17.2.139>.
12. Leake B. E. Nomenclature of amphiboles // Mineralogical Magazine. 1997. V. 61. P. 296–311. <https://doi.org/10.1180/0026461046810182>.