

УДК 550.4.02

Экспериментальное исследование взаимодействия модельного гранатового гарцбургита с флюидами $H_2O - CO_2 - (K, Na)Cl$ при 5 ГПа и 1 100 °С

В. Г. Бутвина*, Е. В. Лиманов

*Институт экспериментальной минералогии им. академика Д. С. Коржинского РАН, г. Черноголовка, Россия;
e-mail: butvina@iem.ac.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1114-4646>

Информация о статье Реферат

Поступила
в редакцию
13.01.2026;

получена
после доработки
11.03.2026;

принята
к публикации
25.03.2026

Ключевые слова:

мантийный метасоматоз,
перидотит, высокое
давление, эксперимент,
флогопит, амфибол

В современной петрологической и геохимической литературе вопросу о преобразовании мантийных пород в ходе их взаимодействия с флюидами и расплавами различного происхождения уделяется значительное внимание. Дополнительный подход к построению картины процесса мантийного метасоматоза заключается в проведении моделирования: экспериментального – в установках высокого давления и численного – с использованием специализированных программных комплексов для моделирования фазовых равновесий в системах с заданным валовым составом, одним из которых является *Perple_X*. С целью моделирования реакций флогопитизации и амфиболитизации в процессе мантийного метасоматоза проведено экспериментальное исследование взаимодействия модельного гранатового гарцбургита с водно-углекислым флюидом $H_2O - CO_2 - (K, Na)Cl$ при давлении 5 ГПа и температуре 1 100 °С. Установлено, что привнос компонентов щелочного флюида в систему провоцирует модальный метасоматоз: образуются клинопироксен и шпинель за счет распада первичных ортопироксена и граната, в калиевых системах появляется флогопит, а в натриевых – амфибол. Одновременно с тем возрастает содержание Al_2O_3 в клинопироксене и фиксируется согласованное изменение параметров $Ca/(Ca+Mg+Fe)$ и $Cr/(Cr+Al)$ в гранате. Полученные результаты сопоставлены с термодинамическим моделированием (*Perple_X*), воспроизводящим наблюдаемые фазовые ассоциации и уточняющим влияние активностей H_2O и K_2O на устойчивость минералов.

Для цитирования

Бутвина В. Г. и др. Экспериментальное исследование взаимодействия модельного гранатового гарцбургита с флюидами $H_2O - CO_2 - (K, Na)Cl$ при 5 ГПа и 1 100 °С. Вестник МГТУ. 2026. Т. 29, № 2. С. 149–157. DOI: <https://doi.org/10.21443/1560-9278-2026-29-2-149-157>.

Experimental study of the interaction of model garnet-harzburgite with $H_2O - CO_2 - (K, Na)Cl$ fluids at 5 GPa and 1 100 °C

Valentina G. Butvina*, Evgenii V. Limanov

*D. S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Russia;
e-mail: butvina@iem.ac.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1114-4646>

Article info

Received
13.01.2026;

received
in revised
11.03.2026;

accepted
25.03.2026

Key words:

mantle metasomatism,
peridotite,
high pressure,
experiment,
phlogopite,
amphibole

Abstract

In modern petrological and geochemical literature, considerable attention is paid to the issue of the transformation of mantle rocks during their interaction with fluids and melts of various origins. An additional approach to building a picture of the mantle metasomatism process is to conduct modeling, both experimentally in high-pressure facilities and numerically, using specialized software packages for modeling phase equilibria in systems with a given gross composition, one of which is *Perple_X*. In order to simulate the reactions of phlogopitization and amphibolization during mantle metasomatism, an experimental study of the interaction of a model garnet-harzburgite with a water-carbon dioxide fluid $H_2O - CO_2 - (K, Na)Cl$ at a pressure of 5 GPa and a temperature of 1 100 °C has been conducted. It has been found that the introduction of alkaline fluid components into the system provokes modal metasomatism: clinopyroxene and spinel are formed due to the decomposition of primary orthopyroxene and garnet, phlogopite appears in potassium systems, and amphibole appears in sodium systems. At the same time, the content of Al_2O_3 in the clinopyroxene increases, and a consistent change in the parameters $Ca/(Ca+Mg+Fe)$ and $Cr/(Cr+Al)$ in the garnet has been observed. The obtained results are compared with thermodynamic modeling (*Perple_X*), which reproduces the observed phase associations and clarifies the influence of H_2O and K_2O activities on the stability of minerals.

For citation

Butvina, V. G. et al. 2026. Experimental study of the interaction of model garnet-harzburgite with $H_2O - CO_2 - (K, Na)Cl$ fluids at 5 GPa and 1 100 °C. *Vestnik of MSTU*, 29(2), pp. 149–157. (In Russ.) DOI: <https://doi.org/10.21443/1560-9278-2026-29-2-149-157>.

Введение

Метасоматоз верхней мантии – совокупность процессов, ответственных за изменение минерального и химического состава перидотитов в ходе их взаимодействия с флюидами и расплавами разного происхождения и приводящих как к появлению гидратированных и щелочных фаз, например, флогопита и амфибола, характерных минералов индикаторов данного процесса, так и к рефертилизации или смещению минерального состава пород обратно к перидотитам (O'Reilly *et al.*, 2013). Данные преобразования известны и описаны для природных ксенолитов и орогенных перидотитов, и рассматриваются как ключевой механизм перераспределения легких и щелочных компонентов в литосферной мантии (например, Dawson, 1984; Le Roux *et al.*, 2007; Wilshire *et al.*, 1980).

Различные экспериментальные исследования показывают, что калиевые агенты эффективно стабилизируют флогопит и К-богатые ассоциации, тогда как натриевые агенты способствуют появлению амфибола и росту роли клинопироксена (Сафонов *и др.*, 2016; McNeil *et al.*, 1987; Бутвина *и др.*, 2021). Для мантийных условий отдельно обсуждалась роль солевых (хлоридных) флюидов, способных переносить К и Na на значительные расстояния и в результате инициировать различные метасоматические реакции (Сафонов *и др.*, 2016; O'Reilly *et al.*, 2010; Brey *et al.*, 2011).

Работа посвящена экспериментальному моделированию процессов, связанных с процессами мантийного метасоматоза, а именно взаимодействия гарцбургита с флюидом, содержащим H₂O, CO₂, NaCl и KCl. Учитывая огромное внимание в современной петрологической и геохимической литературе к вопросу преобразования мантийных пород в ходе их взаимодействия с флюидами и расплавами различного происхождения, задачи экспериментов, представленных в статье, являются актуальными.

В статье приводятся результаты экспериментов при давлении 5 ГПа и температуре 1 100 °С по взаимодействию модельного гарцбургита с флюидом H₂O – CO₂, содержащим различные концентрации и отношения KCl и NaCl, а также термодинамическое моделирование с использованием программного комплекса Perple_X. С учетом широкого спектра составов исходной системы работа является комплексным исследованием, направленным на решение конкретной задачи – выявление индикаторных фазовых ассоциаций и реакций, сопровождающих преобразования перидотита водно-углекислыми флюидами, содержащими щелочнохлоридные компоненты. Авторами получены данные по реакциям образования индикаторных ассоциаций, включающих флогопит, амфибол, клинопироксен, шпинель в ходе такого взаимодействия. Данное экспериментальное исследование является продолжением экспериментального и природного изучения индикаторных реакций мантийного метасоматоза (в данном случае реакции флогопитизации), приведенных в статье (Сафонов *и др.*, 2016). Ранее авторами была изучена модельная реакция флогопитизации в системе без оливина гранат – энстатит (Бутвина *и др.*, 2021).

Цель работы – описание экспериментально установленных закономерностей фазовых превращений модельного перидотита при взаимодействии с флюидами системы H₂O – CO₂ – (K, Na)Cl при 5 ГПа и 1 100 °С, а также сопоставление полученных в опытах результатов с термодинамическим моделированием, построенным с помощью Perple_X на основе современных моделей активностей минералов.

Щелочные хлоридно-водно-углекислые флюиды рассматриваются как эффективные переносчики щелочей в литосферной мантии, а также как важный агент метасоматоза литосферной мантии, однако экспериментальных данных для гранатовой фации (около 5 ГПа) ограниченное количество, особенно для систем с совместным присутствием H₂O – CO₂ и (K, Na)Cl. Это затрудняет интерпретацию появления/исчезновения гидратированных фаз (Phl/Amph), образования Srx + Spl и изменений состава граната в природных гранатовых перидотитах. Новизна полученных данных раскрывается в экспериментально установленной последовательности модальных реакций в гранатовой фации при варьировании K/Na во флюиде: (1) устойчивое образование Srx + Spl за счет расходования Grt + Orx, (2) смена главного щелочного концентратора от флогопита к амфиболу при переходе от К- к Na-флюидам, и (3) согласованное смещение индексов Ca/(Ca + Mg + Fe) и Cr/(Cr + Al) в гранате, воспроизводимое термодинамическим моделированием.

Таким образом, работа дает новые экспериментальные критерии распознавания щелочного (K–Na) флюидного воздействия на перидотиты в области устойчивости граната.

Материалы и методы

В качестве исходных компонентов использовались монофракции природного оливина и граната, отобранные под биноклем из дробленого ксенолита гранатового лерцолита трубки Удачная (Якутия), в качестве ортопироксеновой составляющей – гелевая смесь состава MgSiO₃. Отобранные зерна граната и оливина измельчались под слоем спирта (для предотвращения окисления Fe-силикатов) в твердосплавных (WC) ступках до состояния тонкодисперсного порошка и затем смешивались с MgSiO₃ в массовом соотношении 60 : 25 : 15, что соответствовало составу системы оливин – ортопироксен – гранат (табл. 1).

Таблица 1. Состав силикатной части стартовой смеси (OOG)
Table 1. Composition of the silicate part of the starting mixture (OOG)

Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO
0,01	41,86	3,09	45,47	0,00	0,00	0,74	0,13	0,13	0,23	8,29

В качестве флюидного компонента использовались смеси щавелевой кислоты (C₂H₂O₄·2H₂O) как источника эквивалентного флюида H₂O + CO₂, а также KCl и NaCl. Было приготовлено девять флюидных смесей (табл. 2), различающихся суммарным содержанием KCl + NaCl по отношению к щавелевой кислоте и соотношением KCl/NaCl. Необходимые стартовые составы получали путем варьирования количественных соотношений флюидной и исходной силикатной (OOG) смесей. Содержание флюидного компонента в каждом эксперименте составляло около 10 мас.% от общей массы стартовой смеси.

Таблица 2. Составы стартовых флюидных смесей
Table 2. Compositions of the starting fluid mixtures

	mNaCl, г	mKCl, г	mCO ₂ , г	mH ₂ O, г	Содержание флюида, %	NaCl : KCl
К-5	0	11	63	26	10	0 : 1
К-15	0	30	50	20	10	0 : 1
К-25	0	44	39	16	10	0 : 1
KNa-5	4	6	64	26	10	1 : 1
KNa-15	12	15	51	21	10	1 : 1
KNa-25	18	23	41	17	10	1 : 1
Na-5	9	0	65	26	10	1 : 0
Na-15	25	0	53	22	10	1 : 0
Na-25	39	0	44	18	10	1 : 0

Эксперименты проводились на установке высокого давления типа "наковальня с лункой" НЛ-13Т в Институте экспериментальной минералогии им. академика Д. С. Коржинского РАН (г. Черноголовка) при давлении 5 ГПа и температуре 1 100 °С.

Анализ составов проводился в Лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии и вулканологии Геологического факультета МГУ на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-6480LV, оснащенный EDS-детектором INCA – Energy 350 и WDS-детектором INCA Wave 500 (Oxford instruments), при ускоряющем напряжении 15 кВ, силе тока 15,0±0,1 нА и времени счета 100 с при применении коррекции ZAF. Репрезентативные химические анализы полученных в эксперименте фаз представлены в табл. 3–5.

Таблица 3. Составы оливина в продуктах эксперимента К-5, мас.%
Table 3. Olivine compositions in the products of the K-5 experiment, wt. %

	MgO	SiO ₂	MnO	FeO	Сумма	Mg#
Полное замещение	56,77	41,72	0,06	0,95	99,50	0,98
Кайма	55,23	41,64	0,06	1,97	98,90	0,97
Кайма	54,98	42,52	0,04	3,16	100,70	0,95
Центр	50,81	41,27	0,09	8,73	100,90	0,85
Исходный состав	48,80	41,10	0,30	11,2	101,4	0,89

Таблица 4. Репрезентативные составы ортопироксена, мас.%
Table 4. Representative compositions of orthopyroxene, wt. %

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	Сумма
К-5	60,75	0,79	0,44	0,41	40,88	0,44	0,00	104,66
К-25	57,95	1,59	0,80	0,34	38,31	0,99	0,00	100,03
KNa-25	57,98	2,16	0,90	0,67	38,58	0,49	0,00	100,91
Na-25	54,61	5,53	1,02	1,00	36,75	0,70	0,18	99,97

Таблица 5. Репрезентативные составы клинопироксена, мас.%
Table 5. Representative compositions of clinopyroxene, wt. %

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма
К-25	55,10	1,28	18,51	1,66	22,38	0,40	0,22	100,28
К-5	54,30	1,62	18,75	0,96	21,65	0,35	0,16	98,21

KNa-15	53,54	2,81	17,85	0,26	24,24	0,36	0,03	99,93
Na-5	53,48	4,39	18,28	0,42	22,06	0,68	0,02	100,43
Na-25	54,27	4,61	18,41	1,56	16,62	2,39	0,03	98,46

Дальнейшие термодинамические расчеты фазовых равновесий проводились в программе Perple_X с использованием современных моделей твердых растворов и параметризации активностей для основных мантийных минералов, применяемых в задачах расчета равновесий и плавления (например, *Jennings et al., 2015; Green et al., 2016; White et al., 2014*).

Термодинамическое моделирование в PERPLE_X версии 7.0.9 выполнено с использованием термодинамической базы данных Holland & Powell, 2011 (TC-DS61), а также модели Cr-содержащих твердых растворов Crx(JH), Орх(JH), ОI(JH), Grt(JH), Sp(JH), предложенных в работе *Jennings et al. (2015)*. Для твердого раствора Ca–Na амфибола (включая K-содержащие разновидности) использовалась модель cAmph(G) (*Green et al., 2016*), для биотита – модель Bi(W) (*White et al., 2014*). Модели твердых растворов амфибола и биотита не учитывают вхождение Cr.

Результаты и обсуждение

Оливин присутствует в продуктах всех опытов и, по-видимому, не вовлечен в реакции, ответственные за изменения фазового состава системы. Однако сам оливин претерпевает изменения с увеличением количества щелочей во флюиде, становясь все более магниальным по сравнению с его исходным аналогом, и варьируется от 0,96 Mg# для K-5 и Na-5 до 0,98 Mg# для K-25 и KNa-25 соответственно (где $Mg\# = Mg/(Mg + Fe^{2+})$). Подобное изменение связано с перераспределением Fe между фазами и частичным сохранением реликтовых доменов исходного состава наряду с перекристаллизованными участками. На примере оливина из опыта K-5 продемонстрировано постепенное изменение его состава от центра ($(Mg_{1.83}Fe_{0.18}Mn_{0.00})_2Si_{1.00}O_4$) к краю зерна ($(Mg_{2.00}Fe_{0.02}Mn_{0.00})_2Si_{0.99}O_4$) (табл. 3).

Ортопироксен присутствует в продуктах всех экспериментов калиевой серии. В калий-натриевой серии он находится лишь в KNa-25 ($(Mg_{1.92}Fe_{0.02}Ca_{0.02})(Si_{1.94}Al_{0.09}Cr_{0.02})O_6$), где отсутствуют продукты закалки расплава. В натриевой серии экспериментов ортопироксен был обнаружен лишь в Na-25 ($(Mg_{1.86}Fe_{0.03}Ca_{0.03}Na_{0.01})(Si_{1.85}Al_{0.22}Cr_{0.03})O_6$, содержащего наибольшее количество NaCl в исходном флюиде.

Новообразованный клинопироксен (отсутствующий в стартовых смесях) присутствует во всех экспериментах. Переход от калиевой к натриевой серии сопровождается увеличением его количества, а также ростом содержания Al_2O_3 (рис. 1, а). Для Crx приведены репрезентативные составы (мас.% оксидов) по сериям флюида (табл. 5).

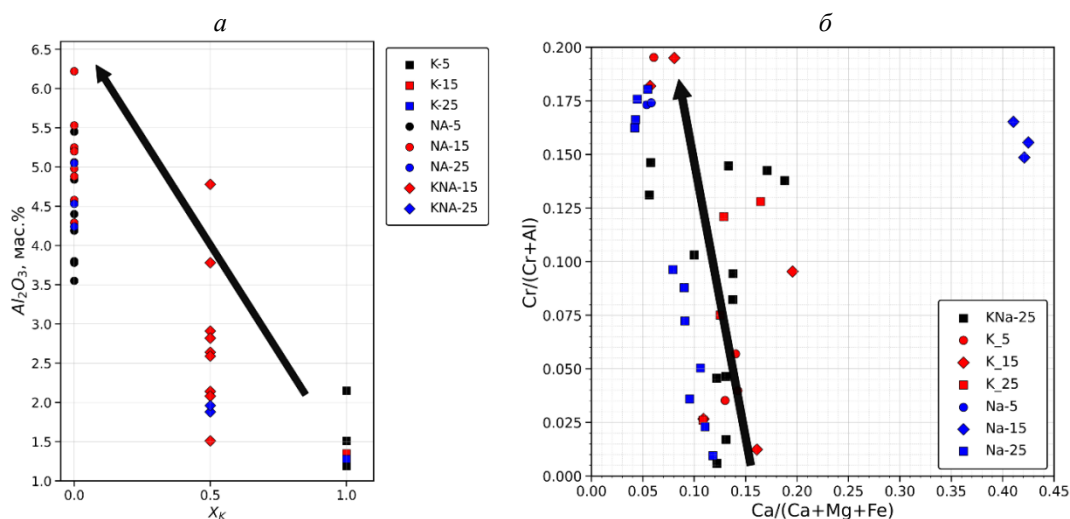


Рис. 1: а – изменение содержания Al_2O_3 в клинопироксенах при переходе от калиевой серии к натриевой; б – изменение составов гранатов в ходе протекания реакций с различными типами флюида

Fig. 1: а – change in Al_2O_3 content in clinopyroxenes from K- to Na-series; б – garnet composition variations during reactions with different fluid types

Рост Al_2O_3 в Crx при переходе к Na-сериям интерпретируется как увеличение доли Ca-Tschermak компоненты ($CaTs = CaAlAlSiO_6$) (табл. 6). Существенной корреляции между Al_2O_3 и Na_2O в клинопироксене не выявлено. При этом клинопироксены калий-натриевой серии в среднем более богаты Al_2O_3 по сравнению с аналогами из калиевой серии. Преобладание Al_2O_3 над Na_2O отражает значительную роль кальциевой молекулы Чермака в твердых растворах клинопироксенов. С клинопироксеном ассоциирует шпинель, количество которой положительно коррелирует с количеством клинопироксена.

Таблица 6. Миналы новообразованного клинопироксена, мол. %
 Table 6. Minerals of newly formed clinopyroxene, mol. %

	CaTs	Jd	Di	Hd
K-25	0,88	3,13	91,39	4,60
K-5	1,34	2,84	93,15	2,68
KNa-15	5,74	2,62	90,90	0,74
Na-5	8,27	5,28	85,35	1,10
Na-25	4,21	20,65	71,82	3,41

Гранат, как и ортопироксен, расходуется в ходе флюидно-минеральных реакций, но сохраняется в виде реликтовых зерен во всех экспериментах (табл. 7), за исключением опыта KNa-15, в котором присутствует расплав. Кроме гранатов из опыта Na-15 ((Ca_{1,49}Mg_{2,12}Fe_{0,02})(Al_{1,63}Cr_{0,32})Si_{2,72}O₁₂), характеризующихся аномально высокими отношениями Ca/(Ca+Mg+Fe) и Cr/(Cr+Al), все остальные гранаты демонстрируют устойчивый тренд совместного изменения этих параметров (рис. 1, б).

Таблица 7. Репрезентативные составы граната, мас. %
 Table 7. Representative compositions of garnet, wt. %

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Сумма	Ca/(Ca+Mg+Fe)	Cr/(Cr+Al)
K-5	42,59	23,52	1,28	1,58	24,27	5,23	98,83	0,130	0,035
K-25	41,14	20,86	0,83	9,60	19,75	4,26	97,65	0,109	0,026
KNa-25	42,49	21,01	3,60	6,05	22,22	3,96	100,15	0,100	0,103
Na-5	42,04	19,44	6,11	6,06	23,33	2,30	99,65	0,058	0,174
Na-25	42,08	19,68	5,85	6,22	23,70	1,69	99,64	0,043	0,166
Na-15	36,69	18,64	5,50	0,33	19,15	18,72	99,24	0,410	0,165

Амфибол обнаружен в продуктах опытов Na-5 и Na-25 натриевой серии (табл. 8). Амфибол в продуктах эксперимента Na-5 соответствуют паргаситу ((Na_{0,76}K_{0,02})(Ca_{1,62}Na_{0,05})(Mg_{4,26}Al_{0,76}Cr_{0,14}Fe³⁺_{0,13}Ti_{0,03})(Si_{6,23}Al_{1,78})(OH_{1,97}Cl_{0,02}O²⁻_{0,01})). В продуктах эксперимента Na-25 с большим стартовым содержанием NaCl амфибол содержит больше Si при меньшем отношении Ca/(Na+K). Его состав смещается в сторону винчита и рихтерита ((Na_{0,89}K_{0,00})(Ca_{1,22}Na_{0,24})(Mg_{4,08}Cr_{0,40}Al_{0,76}Fe³⁺_{0,01}Ti_{0,00}Fe²⁺_{0,00})(Si_{6,23}Al_{1,76})(OH_{2,00}Cl_{0,04})). Формулы рассчитаны по стандартной схеме IMA (амфиболы) с разнесением катионов по позициям T–C–B–A и нормировкой на 23 атома кислорода (O₂₂ + 2(W)), с учетом измеренного Cl в позиции W (и соответствующим количеством OH по балансу анионов).

Таблица 8. Репрезентативные составы амфибола, мас. %
 Table 8. Representative compositions of amphibole, wt. %

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	Сумма
Na-5	45,21	0,29	15,63	1,32	0,82	20,75	10,98	3,00	0,15	0,05	97,60
Na-25	46,41	0,19	13,58	1,79	0,61	21,29	7,59	4,59	0,05	0,11	96,27

Флогопит обнаружен в калиевой (K-15, K-25) и в калий-натриевой ((KNa-15, K_{0,93}Na_{0,01}Ca_{0,10})(Mg_{2,65}Al_{0,19}Ti_{0,01}Cr_{0,06})(Si_{2,79}Al_{1,21})O₁₀(OH_{1,99}Cl_{0,01})) сериях экспериментов (табл. 9). Состав флогопита варьирует незначительно. Содержания Cl во флогопите составляют 0,31–0,43 мас. % в продуктах опыта K-15 и 0,31–0,45 мас. % в продуктах опыта K-25. В опыте с более высоким содержанием KCl содержания хлора во флогопите выше. Содержания Na₂O во флогопитах экспериментов калиевой серии не превышают 0,02 мас. %, но в калий-натриевой системе достигают 0,08 мас. %.

Таблица 9. Репрезентативные анализы флогопитов, мас. %
 Table 9. Representative analyses of phlogopites, wt. %

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	Сумма
K-15	41,31	0,15	12,69	0,97	0,10	26,61	0,01	0,01	10,42	0,31	92,57
K-25	43,69	0,09	12,79	0,10	0,21	29,32	0,08	0,02	8,96	0,40	95,66
NaK-15	38,97	0,00	16,60	0,00	0,08	24,81	0,00	0,08	10,19	0,06	93,31

При термодинамическом моделировании исходный состав системы (табл. 1) рассчитывался на основе усредненных составов исходных фаз и их соотношений в стартовых смесях. Моделирование системы без добавления H₂O, K₂O и Na₂O показало, что при параметрах эксперимента (5 ГПа, 1 100 °C) устойчивой является ассоциация оливина, ортопироксена и граната (рис. 2, I – a), соответствующая исходному фазовому составу. Проведение расчетов для того же состава в присутствии H₂O не приводит к изменению в рассматриваемом P–T диапазоне. Изменение фазовой ассоциации наблюдается лишь при добавлении K₂O и Na₂O в концентрациях, сопоставимых с использованными в экспериментах.

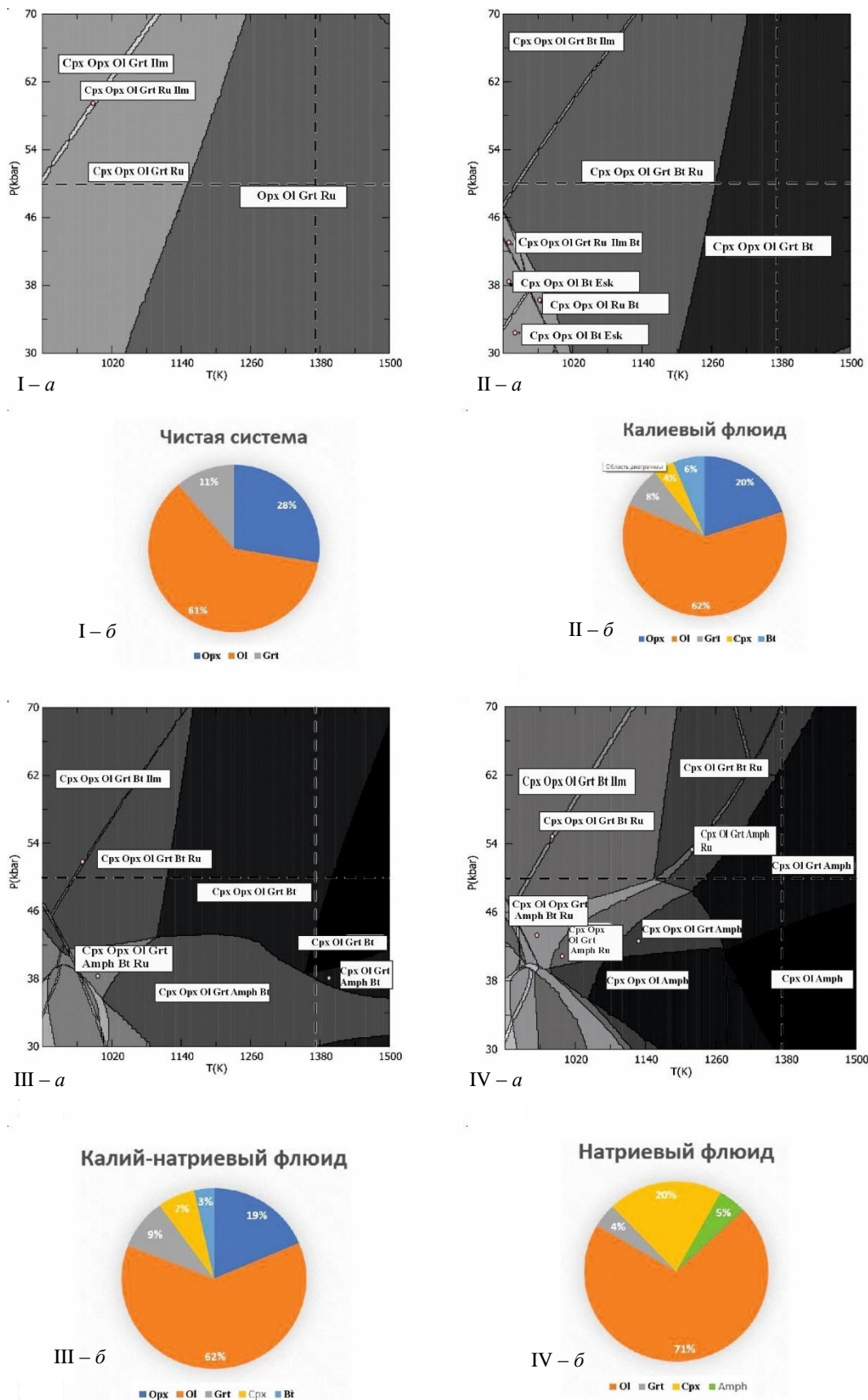


Рис. 2. Прогнозируемые пропорции фаз: I - a, б - система без добавленных щелочей; II - a, б - K₂O-флюид; III - a, б - K₂O-Na₂O-флюид; IV - a, б - Na₂O-флюид
 Fig. 2. Predicted phase proportions: (I - a, б) system without added alkalis; (II - a, б) K₂O-fluid; (III - a, б) K₂O-Na₂O-fluid; (IV - a, б) Na₂O-fluid

Эти изменения выражаются в появлении флогопита (рис. 2, II – *a*, III – *a*), амфибола (рис. 2, IV – *a*), а также и клинопироксена (рис. 2, I – *a* – IV – *a*). Данный результат подтверждает вывод о том, что клинопироксен является индикатором повышенной активности щелочных компонентов в процессах метасоматоза перидотитов.

Рассчитанные при моделировании пропорции фаз согласуются как с их соотношениями в исходной системе, так и с наблюдаемыми в продуктах экспериментов (рис. 2, I – *b* – IV – *b*). При этом воспроизводятся и основные экспериментальные тенденции изменения фазовых количеств при переходе от калиевого флюида ($K_2O - H_2O - CO_2$) к натриевому ($Na_2O - H_2O - CO_2$), включая постепенное уменьшение доли граната и ортопироксена с замещением последнего клинопироксеном вплоть до его полного исчезновения, а также смену флогопита амфиболом в роли основного концентратора щелочных компонентов.

Дополнительно выполнено моделирование в координатах $\lg(a_{H_2O}) - \lg(a_{K_2O})$. Используемые параметры в данном случае следует рассматривать как относительную шкалу, предназначенную для оценки взаимного влияния активностей щелочных компонентов на устойчивость минеральных ассоциаций. Стандартные термодинамические свойства щелочных компонентов при этих расчетах задавались свойствами оксидов K_2O и Na_2O из термодинамической базы данных NIST.

Результаты моделирования (рис. 3) показывают, что при низких значениях активности K_2O в системе устойчивой остается исходная ассоциация $Ol + Opx + Grt$ (+Ru, поскольку Ti не учитывается в моделях твердых растворов ортопироксена, оливина и граната). Повышение активности K_2O приводит к появлению флогопита и клинопироксена в фазовой ассоциации. Кроме того, рост активности K_2O сопровождается увеличением отношения $Cr/(Cr + Al)$ в гранате, что хорошо согласуется с результатами экспериментальных исследований.

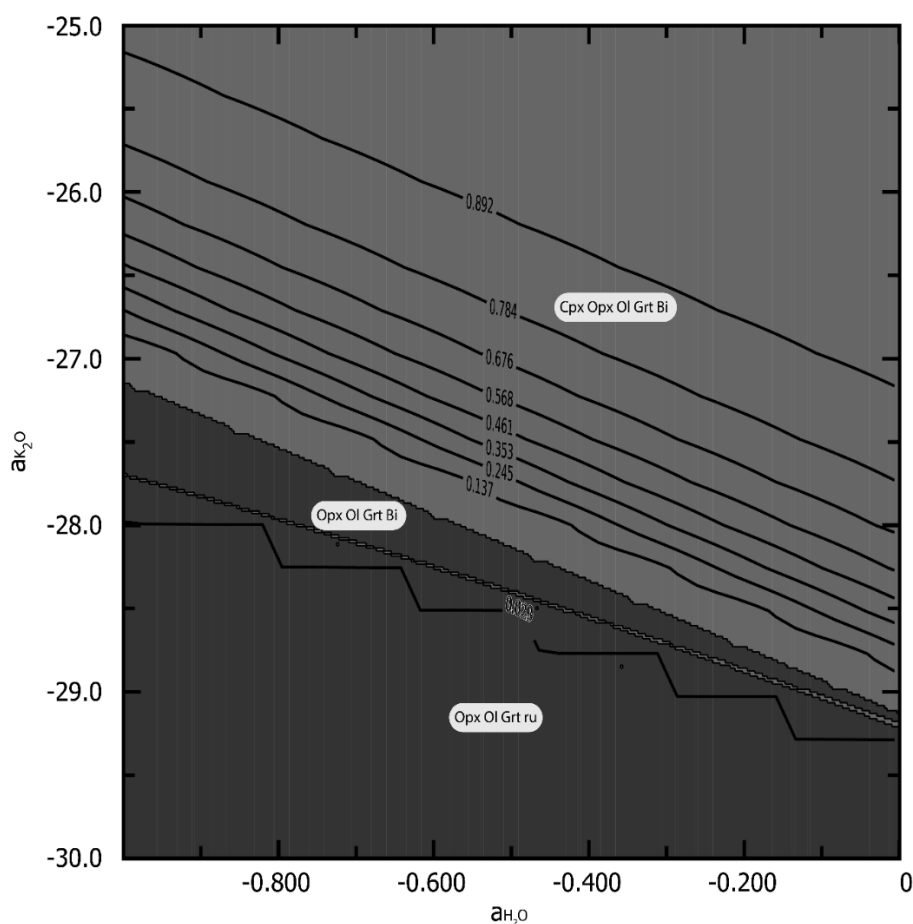


Рис. 3. Моделирование в координатах $\lg(a_{H_2O}) - \lg(a_{K_2O})$. Нанесены изоплеты, отражающие содержания Cr в гранате при пересчете на формульную единицу
Fig. 3. Modeling in $\lg(a_{H_2O}) - \lg(a_{K_2O})$ coordinates with isopleths showing Cr contents in garnet recalculated per formula unit

Заключение

Серия экспериментов по взаимодействию модельного гранатового гарцбургита с водно-углекислоселочными (хлоридными) флюидами различного состава воспроизводит ключевые реакции модального мантийного метасоматоза:

- 1) $5En + Grt + [K_2O + 2H_2O] = Phl + Di$;
- 2) $6Spl + 8Di + 14En + [2Na_2O + 4H_2O] = 4Prg + 6Fo$.

В процессе исследований установлены следующие закономерности:

1) взаимодействие модельного гранатового гарцбургита с флюидами системы $H_2O - CO_2 - (K, Na)Cl$ при 5 ГПа и 1100 °С приводит к модальному метасоматозу с образованием клинопироксена и гидратированных щелочных фаз;

2) калиевый компонент флюида стабилизирует флогопит, тогда как при увеличении доли Na устойчивой фазой становится амфибол;

3) наблюдается повышение концентрации хлора во флогопите при увеличении содержания KCl во флюиде;

4) при переходе от калиевой системы к натриевой наблюдается увеличение количества клинопироксена и рост содержания Al_2O_3 в его составе; во всех случаях новообразованный клинопироксен ассоциирует со шпинелью, причем количество шпинели коррелирует с количеством клинопироксена;

5) фиксируется согласованное изменение параметров $Ca/(Ca + Mg + Fe) - Cr/(Cr + Al)$ в гранате;

6) термодинамическое моделирование (Perple_X) воспроизводит наблюдаемые фазовые ассоциации и уточняет влияние активностей H_2O и K_2O на устойчивость минералов, а также показывает, что клинопироксен появляется в системе лишь при наличии щелочных компонентов в концентрациях, превышающих таковые в "чистой" системе.

Таким образом, при определенных условиях клинопироксен может рассматриваться как косвенный индикатор активности щелочных компонентов в процессах мантийного метасоматоза.

Благодарности

Работа выполнена в рамках тем государственных заданий ИЭМ РАН (FMUF-2022-0001).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

- Бутвина В. Г., Сафонов О. Г., Воробей С. С., Лиманов Е. В. [и др.]. Экспериментальное изучение реакций образования флогопита и калиевых титанатов – индикаторных минералов метасоматоза в верхней мантии // *Геохимия*. 2021. Т. 66, № 8. С. 709–730. DOI: <https://doi.org/10.31857/s0016752521080021>. EDN: QGQHPW.
- Сафонов О. Г., Бутвина В. Г. Реакции – индикаторы активности K и Na в верхней мантии: природные и экспериментальные данные, термодинамическое моделирование // *Геохимия*. 2016. № 10. С. 893–908. DOI: <https://doi.org/10.7868/s0016752516100101>. EDN: WLNEOZ.
- Brey G. P., Bulatov V. K., Gurnis A. V. Melting of K-rich carbonated peridotite at 6–10 GPa and the stability of K-phases in the upper mantle // *Chemical Geology*. 2011. Vol. 281, Iss. 3–4. P. 333–342. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.12.019>.
- Dawson J. B. Contrasting types of upper-mantle metasomatism? // *Developments in Petrology*. 1984. Vol. 11, Iss. 2. P. 289–294. (Kimberlites II: The Mantle and Crust – Mantle Relationships).
- Green E. C. R., White R. W., Diener J. F. A., Powell R. [et al.]. Activity – composition relations for the calculation of partial melting equilibria in metabasic rocks // *Journal of Metamorphic Geology*. 2016. Vol. 34, Iss. 9. P. 845–869. DOI: <https://doi.org/10.1111/jmg.12211>.
- Jennings E. S., Holland T. J. B. A simple thermodynamic model for melting of peridotite in the system NCFMASOCr // *Journal of Petrology*. 2015. Vol. 56, Iss. 5. P. 869–892. DOI: <https://doi.org/10.1093/petrology/egv020>.
- Le Roux V., Bodinier J.-L., Tommasi A., Alard O. [et al.]. The Iherz spinel Iherzolite: Refertilised rather than pristine mantle // *Earth and Planetary Science Letters*. 2007. Vol. 259, Iss. 3–4. P. 599–612. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.05.026>.
- McNeil A. M., Edgar A. D. Sodium-rich metasomatism in the upper mantle: Implications of experiments on the pyrolite- Na_2O -rich fluid system at 950 °C, 20 kbar // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1987. Vol. 51, Iss. 9. P. 2285–2294. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90281-x](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90281-x).
- O'Reilly S. Y., Griffin W. L. Mantle metasomatism // *Metasomatism and the Chemical Transformation of Rock. The Role of Fluids in Terrestrial and Extraterrestrial Processes* / D. E. Harlov, H. Austrheim. Springer, Berlin, Heidelberg, 2013. P. 471–533. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-642-28394-9_12. (Part of the book series: Lecture Notes in Earth System Sciences).

- White R. W., Powell R., Holland T. J. B., Johnson T. E. [et al.]. New mineral activity – composition relations for thermodynamic calculations in metapelitic systems // *Journal of Metamorphic Geology*. 2014. Vol. 32, Iss. 3. P. 261–286. DOI: <https://doi.org/10.1111/jmg.12071>.
- Wilshire H. G., Pike J. N., Meyer C. E., Schwarzman E. C. Amphibole-rich veins in Iherzolite xenoliths, Dish Hill and Deadman Lake, California // *American Journal of Science*. 1980. Vol. A280. P. 576–593.

References

- Butvina, V. G., Safonov, O. G., Vorobey, S. S., Limanov, E. V. et al. 2021. Experimental study of reactions of formation of phlogopite and potassium titanates – indicator minerals of metasomatism in the upper mantle. *Geochemistry International*, 66(8), pp. 709–730. DOI: <https://doi.org/10.31857/s0016752521080021>. EDN: QGQHPW. (In Russ.)
- Safonov, O. G., Butvina, V. G. 2016. Indicator reactions of K and Na activities in the upper mantle: Natural mineral assemblages, experimental data, and thermodynamic modeling. *Geochemistry International*, 10, pp. 893–908. DOI: <https://doi.org/10.7868/s0016752516100101>. EDN: WLNEOZ. (In Russ.)
- Brey, G. P., Bulatov, V. K., Girnis, A. V. 2011. Melting of K-rich carbonated peridotite at 6–10 GPa and the stability of K-phases in the upper mantle. *Chemical Geology*, 281(3–4), pp. 333–342. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.12.019>.
- Dawson, J. B. 1984. Contrasting types of upper-mantle metasomatism? *Developments in Petrology*, 11(2), pp. 289–294. (Kimberlites II: The Mantle and Crust – Mantle Relationships).
- Green, E. C. R., White, R. W., Diener, J. F. A., Powell, R. et al. 2016. Activity – composition relations for the calculation of partial melting equilibria in metabasic rocks. *Journal of Metamorphic Geology*, 34(9), pp. 845–869. DOI: <https://doi.org/10.1111/jmg.12211>.
- Jennings, E. S., Holland, T. J. B. 2015. A simple thermodynamic model for melting of peridotite in the system NCFMASOCr. *Journal of Petrology*, 56(5), pp. 869–892. DOI: <https://doi.org/10.1093/petrology/egv020>.
- Le Roux, V., Bodinier, J.-L., Tommasi, A., Alard, O. et al. 2007. The Iherz spinel Iherzolite: Refertilised rather than pristine mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 259(3–4), pp. 599–612. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.05.026>.
- McNeil, A. M., Edgar, A. D. 1987. Sodium-rich metasomatism in the upper mantle: Implications of experiments on the pyrolite-Na₂O-rich fluid system at 950 °C, 20 kbar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(9), pp. 2285–2294. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90281-x](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90281-x).
- O'Reilly, S. Y., Griffin, W. L. 2013. Mantle metasomatism. In *Metasomatism and the Chemical Transformation of Rock. The Role of Fluids in Terrestrial and Extraterrestrial Processes*. Eds. D. E. Harlov, H. Austrheim. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 471–533. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-642-28394-9_12. (Part of the book series: Lecture Notes in Earth System Sciences).
- White, R. W., Powell, R., Holland, T. J. B., Johnson, T. E. et al. 2014. New mineral activity – composition relations for thermodynamic calculations in metapelitic systems. *Journal of Metamorphic Geology*, 32(3), pp. 261–286. DOI: <https://doi.org/10.1111/jmg.12071>.
- Wilshire, H. G., Pike, J. N., Meyer, C. E., Schwarzman, E. C. 1980. Amphibole-rich veins in Iherzolite xenoliths, Dish Hill and Deadman Lake, California. *American Journal of Science*, A280, pp. 576–593.

Сведения об авторах

Бутвина Валентина Григорьевна – ул. Академика Осипьяна, 4, г. Черноголовка, Россия, 142432; Институт экспериментальной минералогии им. академика Д. С. Коржинского РАН, канд. геол.-минерал. наук, вед. науч. сотрудник; e-mail: butvina@iem.ac.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1114-4646>

Valentina G. Butvina – 4 Akademika Osipyana Str., Chernogolovka, Russia, 142432; D. S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Cand. Sci. (Geol.-Mineral.), Leading Researcher; e-mail: butvina@iem.ac.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1114-4646>

Лиманов Евгений Владимирович – ул. Академика Осипьяна, 4, г. Черноголовка, Россия, 142432; Институт экспериментальной минералогии им. академика Д. С. Коржинского РАН, мл. науч. сотрудник; e-mail: limanov.z@gmail.com, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3880-0559>

Evgeny V. Limanov – 4 Akademika Osipyana Str., Chernogolovka, Russia, 142432; D. S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Junior Researcher; e-mail: limanov.z@gmail.com, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3880-0559>