

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ
ИМЕНИ АКАДЕМИКА Д.С. КОРЖИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

РОССИЙСКОЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО

**IX ВСЕРОССИЙСКАЯ ШКОЛА
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
«ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ
МИНЕРАЛОГИЯ,
ПЕТРОЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ»**

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

2-3 ноября 2018 г.

Черноголовка

ОБРАЗОВАНИЕ ХРОМИСТОГО ПРАЙДЕРИТА В РЕЗУЛЬТАТЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХРОМИТА И РУТИЛА С КАЛИЕВЫМ ВОДНО- КАРБОНАТНЫМ ФЛЮИДОМ ПРИ 5.0 ГПА

Воробей С.С.¹, Бутвина В.Г.², Сафонов О.Г.^{2,1}, Варламов Д.А.²

¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, e-mail: patesonchic77@mail.ru

² ИЭМ РАН им. Д.С. Коржинского, г. Черноголовка, e-mail: butvina@iem.ac.ru

Введение. Прайдерит - титанат группы голландита, являющийся сложным твердым раствором в системе $A^{2+}B^{2+}Ti_7O_{16}-A^{2+}B^{2+}Ti_7O_{16}-A^{2+}B^{3+}_2Ti_6O_{16}-A^{2+}B^{3+}_2Ti_6O_{16}$, где $A=Ba, K, Na, Pb$; $B=Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al, Cr$, замещающие Ti . Прайдерит является типоморфным минералом лампроитов. Он впервые был описан Р. Прайдером в лейцитовых лампроитах Кимберли, Западная Австралия [1], а его рамановские спектры впервые были получены К. Норришем [2]. Помимо этого, прайдерит известен в перидотитовых ксенолитах из кимберлитов [5], а также в виде включений в алмазах. При этом хром-доминантная разновидность прайдерита чрезвычайно редка. Такой минерал встречается исключительно в метасоматизированных перидотитах [3-5 и ссылки в этих работах]. Его образование связывают с проникновением в перидотиты богатых щелочами флюидов (расплавов) с низкой активностью SiO_2 [4] и их реакциями с хромосодержащими минералами, прежде всего, хромитом.

Стабильность К-Ва-прайдерита и его Fe^{3+} , Fe^{2+} -содержащих разновидностей исследовалась в экспериментах по синтезу этого минерала из смесей оксидов и простых титанатов при давлениях 3.5 и 5 ГПа [6]. Было показано, что при этих давлениях прайдерит стабилен до температур порядка 1500°C, что подтверждает его возможность сосуществования с алмазом в условиях верхней мантии. Синтез хромосодержащего прайдерита, несодержащего Ва, ранее не проводился. Не исследовалась также возможность образования этого минерала при взаимодействии минералов перидотитов со щелочными флюидами различного состава.

В данной работе приведены результаты первых экспериментов по синтезу хромистого прайдерита в системе хромит-рутил - $K_2CO_3 - H_2O-CO_2$ при 5 ГПа и 1200°C.

Стартовые вещества. В качестве стартовых веществ использовались смеси природного хромита и синтетического порошка TiO_2 (1:1). Был использован хромит из ксенолита гранатового лерцолита кимберлитовой трубки Пионерская, Якутия [8]. Состав этой шпинели $(Mg_{0.70}Fe_{0.29-0.30}Mn_{0.001})(Al_{0.97-1.12}Cr_{0.82-0.97}Fe_{0.05}Ti_{0.01})O_4$. Смесь хромит+ TiO_2 смешивалась со смесью K_2CO_3 и щавелевой кислотой (9:1) в соотношении 4:1 по массе.

Техника эксперимента. Эксперименты проводились на аппарате высокого давления «наковальня с лункой» НЛ-13Т в ИЭМ РАН.

Методы исследования. Исследование химического состава проводилось методом рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 400 пА), оснащенного системой регистрации рентгеновского излучения и расчета состава образца INCA Energy 450. Диаметр электронного пучка составил 157 – 180 нм (для анализа химического состава) и 60 нм (для получения изображений) [7]. Исследования рамановских спектров прайдерита в продуктах опытов проводились с использованием Раман-спектрометра Renishaw RM1000, оснащенного микроскопом Leica, в лаборатории физических исследований ИЭМ РАН. Использовался твердотельный лазер с диодной накачкой с длиной волны излучения 532 нм мощностью 20 мВт. Спектры регистрировались при 50-кратном увеличении в течение 100 сек.

Результаты эксперимента. В продуктах опытов с хромитом в присутствии TiO_2 никакие калиевые оксидные фазы не были обнаружены. Лишь в продуктах опытов со смесью хромит+ TiO_2 при 1200°C были идентифицированы хромит, рутил и К-Сг прайдерит. Зерна прайдерита размером до 40 мкм обладают как ксеноморфной, так и субидiomорфной вытянутой формой с соотношением граней 1: 3 (рис. 1а, б). Встречаются как отдельные зерна прайдерита, так и его включения в рутиле (рис. 1б). Представительные составы синтетического прайдерита представлены в таблице 1.

Раман-спектроскопия. Рамановские спектры хромсодержащего прайдерита были получены в интервале 150 -1200 см^{-1} .

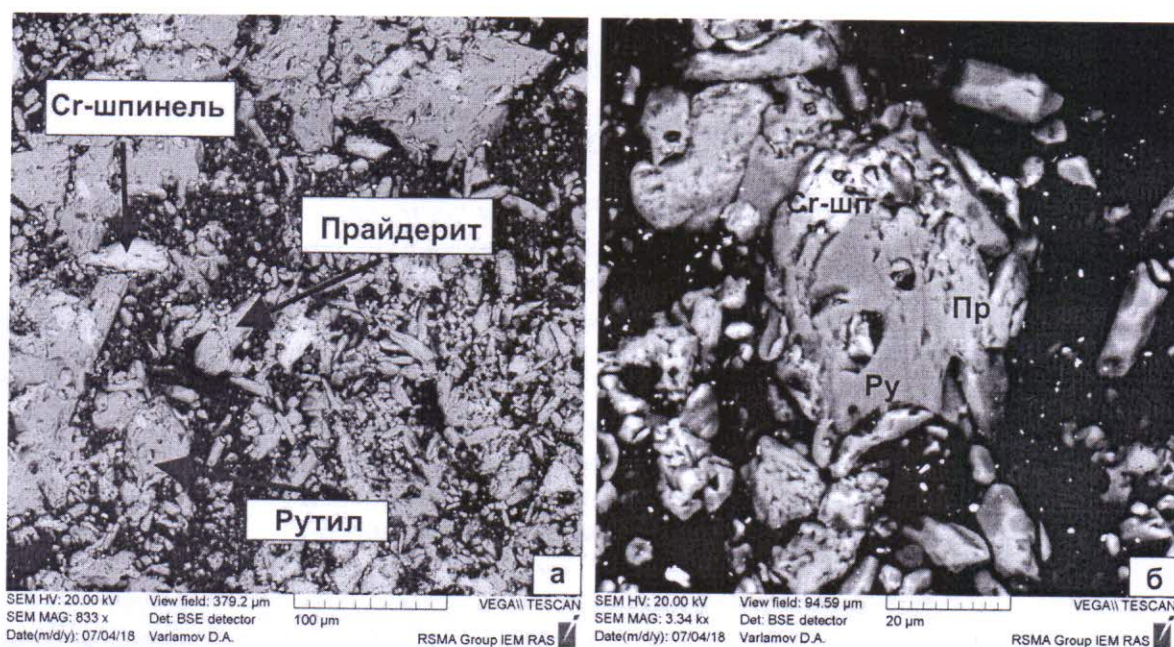


Рис.1. Продукты эксперимента в системе хромит-рутил-К-водно-карбонатный флюид при 5 ГПа и 1200°C: хромит, прайдерит и рутил.

Они характеризуется тремя интенсивными пиками на 159, 359 и 692 см^{-1} , что согласуется со спектрами природного К-Сг-прайдерита, приведенными в работах [3,4] (рис.2). Тем не менее, полученный спектр синтетического прайдерита отличается от спектров природного К-Сг-прайдерита тем, что главные пики заметно смещены в область более высоких волновых чисел. Это, по-видимому, связано с отсутствием Ва в составе синтезированного прайдерита.

Таблица 1

Представительные анализы К-Сг-прайдерита, полученного при взаимодействии хромита и рутила с водно-щелочным флюидом при 5 ГПа и 1200°C.

№№	4	5	7	8	9	10	11	13
TiO ₂	69,45	69,03	71,6	69,77	69,41	69,96	70,54	70,94
Cr ₂ O ₃	15,62	16,45	15,2	16,76	16,27	17,1	17,19	16,21
FeO	0,83	0,5	0,26	0,84	0,85	0,33	0,72	0,48
Al ₂ O ₃	0,91	0,89	0,98	0,67	0,49	0,33	0,77	0,47
K ₂ O	11,26	11,39	11,21	11,29	11,37	11,29	11,53	10,59
MnO	0,37	0,03	0,13	0,18	0	0,13	0,21	0,01
MgO	0,68	0,51	0,56	0,67	0,63	0,72	0,78	0,73
Сумма	99,12	98,8	99,94	100,18	99,02	99,86	101,74	99,43
Формульные количества на 16 О								
Ti	6,23	6,22	6,34	6,20	6,25	6,24	6,18	6,32
Cr	1,47	1,56	1,42	1,57	1,54	1,60	1,58	1,52
Fe ³⁺	0,07	0,05	0,02	0,07	0,08	0,03	0,06	0,04
Al	0,13	0,13	0,14	0,09	0,07	0,05	0,11	0,07
K	1,71	1,74	1,68	1,70	1,74	1,71	1,71	1,60
Mn	0,04	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,02	0,00
Mg	0,12	0,09	0,10	0,12	0,11	0,13	0,14	0,13

Заключение. Впервые был синтезирован хромистый прайдерит, не содержащий Ва. Проведенные эксперименты впервые показали возможность кристаллизации этого минерала в результате реакции высокохромистой шпинели и рутила с калиевым водно-карбонатным флюидом (расплавом) в условиях верхней мантии. В частности, эти результаты позволяют интерпретировать взаимосвязь К-Сг-прайдерита с карбонатно-силикатными включениями в хромитах гранатовых перидотитов Богемского массива [3]. Однако эксперименты показали, что даже богатый хромом прайдерит не образуется по хромиту напрямую, а требует присутствия Ti-содержащих фаз.

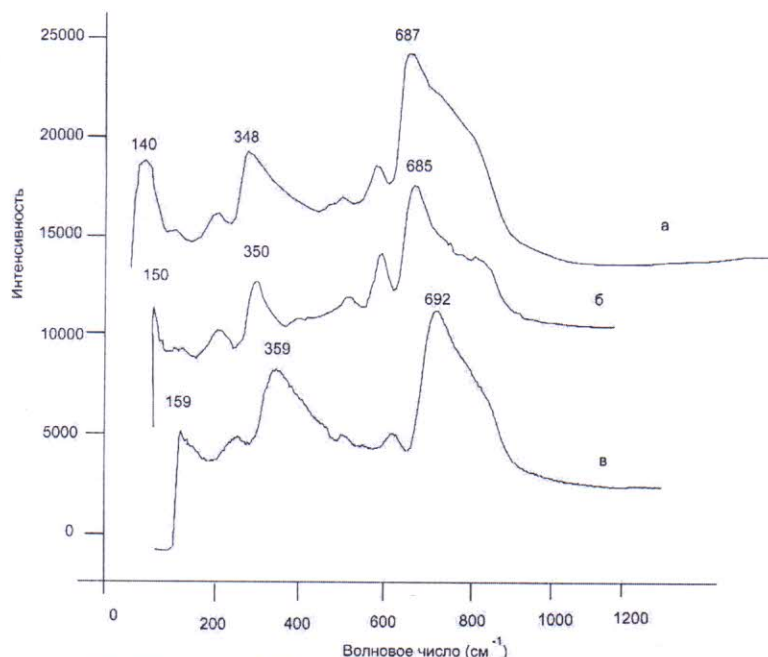


Рис. 2. Рамановские спектры: а) К-Сг-прайдерит из метасоматизированных перидотитов из кимберлитов Ю.Африки [4]; б) К-Ва-Сг-прайдерит из включений в хромитах гранатовых перидотитов Богемского Массива, Чехия[3]; в) экспериментально полученный К-Сг-прайдерит (данная работа).

Авторы благодарят Г.В. Бондаренко (ИЭМ РАН) за помощь в работе с Раман-спектрометром. Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект 16-05-00266).

Литература:

1. Prider R. T., 1939. Some minerals from the leucite-rich rocks of the west Kimberley area, Western Australia // *Min. Mag.*, V. 25, pp. 373-387.
2. Norrish K. 1951. Priderite, a new mineral from the leucitelamproites of the West Kimberley area, Western Australia // *Mineralogical Magazine*. V. 73, pp. 1007-1024.
3. Naemura K., Shimizu I., Svojtka M., Hirajima T. 2015. Accessory priderite and burbanrite in multiphase solid inclusions in the orogenic garnet peridotite from the Bohemian Massif, Czech Republic // *Journal of Mineral. and Petrol. Sciences*. V. 110, pp. 20-28.
4. Konzett J., Wirth R., Hauzenberger Ch., Whitehouse M. 2013. Two episodes of fluid migration in the Kaapvaal Craton lithospheric mantle associated with Cretaceous kimberlite activity: Evidence from a harzburgite containing a unique assemblage of metasomatic zirconium-phases // *Lithos*. V. 182-183, pp. 165-184.
5. Haggerty S.E., 1987 Metasomatic mineral titanates in upper mantle xenoliths. In *Mantle Xenoliths* (Nixon, P. H., ed.). J. Wiley and Sons Ltd., Chichester, 671-90.
6. Foley S., Hofer H., Brey G. 1994. High-pressure synthesis of priderite and members of lindsleyite-mathiasite and hawthorneite-yimengite series // *Contrib. Mineral. Petrol.*, V. 117, pp. 164-174.
7. Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Янчев С., Ван К.В. 2016. Эндогенный парагенезис несulfидных минералов халькофильных элементов в орогенной зоне «смешанной серии» Пелагонийского массива, Македония // *Новые данные о минералах*. Вып. 51. С. 12-19.
8. Чуканов Н.В., Воробей С.С., Ермолаева В.Н., Варламов Д.А., Плечов П.Ю., Янчев С., Бовкун А.В. Новые данные о химическом составе и колебательных спектрах минералов группы магнетоплюмбита // *ЗРМО*. 2018. Т. 147. №3. С. 44-58. DOI 10.30695/zrmo/2018.1473.03 <https://elibrary.ru/item.asp?id=34999793>