

## УСТОЙЧИВОСТЬ РОМБИЧЕСКОГО И МОНОКЛИННОГО ПИРОКСЕНОВ, ОЛИВИНА И ГРАНАТА В КИМБЕРЛИТОВОЙ МАГМЕ

А.И. Чепуров, Е.И. Жимулев, Л.В. Агафонов, В.М. Сонин, А.А. Чепуров, А.А. Томиленко

*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,  
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптога, 3, Россия*

Считается, что состав ультраосновных нодулей и их количественные соотношения не претерпевают значительных изменений во время транспортировки кимберлитовой магмой на поверхность Земли. Проведено экспериментальное исследование относительной устойчивости оливина, граната и пироксенов в кимберлитовом расплаве при высоких *PT*-параметрах (4 ГПа, 1300—1500 °С). Установлено, что потеря веса различных минералов и, соответственно, скорость их растворения в кимберлитовом расплаве существенно различаются. Определен следующий ряд по скорости растворения указанных минералов:  $Cpx \geq Opx > Gar > Ol$ . Пироксены растворяются с наибольшими скоростями, а оливин является наиболее устойчивым минералом. Предполагается, что в кимберлитовой магме клинопироксениты и вебстериты дезинтегрируются быстрее дунитов и лерцолитов.

*Эксперимент, кимберлитовый расплав, высокие давления и температуры, растворение минералов.*

## THE STABILITY OF ORTHO- AND CLINOPYROXENES, OLIVINE, AND GARNET IN KIMBERLITIC MAGMA

A.I. Chepurov, E.I. Zhimulev, L.V. Agafonov, V.M. Sonin, A.A. Chepurov, and A.A. Tomilenko

It is generally accepted that the composition of ultrabasic nodules and their quantitative proportions do not significantly change during their transportation with kimberlitic magma to the Earth's surface. We performed an experimental study of the relative stability of olivine, garnet, and pyroxenes in kimberlite melt at high pressure and temperatures (4 GPa, 1300–1500 °C). The study has shown that the loss in weight of minerals and, correspondingly, the rate of their dissolution in kimberlite melt differ considerably. The following sequence of the dissolution rates of minerals has been established:  $Cpx \geq Opx > Gar > Ol$ . Pyroxenes are characterized by the most rapid dissolution, and olivine is the most stable mineral. The assumption is made that clinopyroxenites and websterites disintegrate more rapidly than dunites and lherzolites in kimberlitic magma.

*Experiment, kimberlite melt, high pressure and high temperature, dissolution of minerals*

### ВВЕДЕНИЕ

Ультраосновные нодули в базальтах и кимберлитах рассматриваются как ксенолиты вещества верхней мантии, их изучение является основным источником наших сведений о составе этой оболочки Земли. При этом обычно учитывается, что ни состав ультраосновных нодулей, ни их количественные соотношения не претерпевают значительных изменений во время транспортировки на поверхность. Именно такое предположение лежит в основе общепринятого представления о существенно перидотитовом составе верхней мантии, бесспорным доказательством которого считается резкое преобладание перидотитов среди ультраосновных включений в базальтах и кимберлитах. Однако в работе [Кутюлин и др., 1976] было показано, что ультраосновные нодули в процессе транспортировки на поверхность базальтовой магмой подвергаются интенсивному физико-химическому воздействию, состоящему в преимущественной дезинтеграции пироксенитов по сравнению с перидотитами, вследствие чего доля пироксенитов в общей массе транспортируемых включений неуклонно уменьшается. Поэтому то опробование, которому подвергается верхняя мантия базальтовыми вулканическими аппаратами, является опробованием со смещением и его степень зависит от относительной устойчивости оливина и пироксена в базальтовом расплаве.

Для того чтобы оценить величину этого смещения, нами ранее [Кутюлин и др., 1976] была исследована кинетика растворения оливина, ортопироксена, клинопироксена и пироба в расплаве щелочного базальта. Методика экспериментов заключалась в следующем. Навеску из тонкоистертого стекла щелочного базальта насыпали на пластинку кварцевого стекла и помещали в высокотемпературную камеру, смонтированную на микроскопе МБИ-6. Мономинеральные фракции оливина, ортопироксена, клинопи-

роксена и пироба измельчали, из них отбирали класс размером от 0.09 до 0.12 мм, который в дальнейшем использовали в эксперименте. В расплавленное стекло щелочного базальта (температура плавления 1100 °С), предварительно выдержанное для лучшей гомогенизации при более высокой температуре, чем температура плавления, бросали несколько зерен изучаемого минерала, а затем, наблюдая в микроскоп, определяли время полного исчезновения зерен.

В работах Н.А. Торопова с соавторами [1964] и С.В. Ладохина, Б.Х. Хана [1971] было показано, что растворение ряда веществ в жидкой фазе клинкерного цемента в топливном шлаке и расплавленном базальте описывается уравнением Аррениуса:  $\tau = Ae^{E/RT}$ , где  $\tau$  — продолжительность растворения,  $A$  — предэкспоненциальный множитель,  $E$  — энергия активации процесса растворения,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура. Логарифмирование уравнения Аррениуса дает:  $\lg \tau = \lg A + 0.434E/RT$ , поэтому, если зависимость  $\lg \tau$  от обратной температуры ( $1/T$ ) выражается на графике для экспериментальных точек прямой линией, значит, изученный процесс описывается этим уравнением.

Таким образом, было экспериментально показано, что в интервале температур 1100—1300 °С наиболее устойчивым минералом в ультраосновных нодулях является оливин. В зависимости от температуры он растворяется медленнее ортопироксена в 1.5—24 раза, клинопироксена в 5—37 раз и пироба в 6—12 раз. Это позволило сделать вывод о преимущественной дезинтеграции пироксенитов по сравнению с перидотитами среди ультраосновных нодулей в базальтах и оценить разницу в скорости дезинтеграции перидотитов и пироксенитов.

Тем не менее остались некоторые нерешенные вопросы. Во-первых, опыты из работы [Кутолин и др., 1976] касались только щелочного базальта. Во-вторых, эксперименты были проведены при атмосферном давлении в воздушной среде, и, соответственно, в расплаве отсутствовали летучие компоненты ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ), характерные для мантийных расплавов.

Изучение скорости растворения граната в водосодержащем кимберлитовом расплаве при давлениях 1.5—2.5 ГПа и температурах 1400—1500 °С в опытах длительностью до 1 мин позволило оценить время подъема кимберлитовой магмы [Canil, Fedortchouk, 1999]. Предполагается, что время существования кимберлитовой магмы при ее ликвидусной температуре (1400 °С) составляло минуты. Иначе гранат должен растворяться в горячей водонасыщенной кимберлитовой магме. Интересно отметить, что энергия активации растворения граната в водонасыщенном кимберлите оказалась существенно ниже, чем в расплаве сухого щелочного базальта [Canil, Fedortchouk, 1999].

В последнее время усилилось внимание к исследованию устойчивости минералов в кимберлитовых расплавах. Так, в серии высокотемпературных экспериментов был продемонстрирован механизм ассимиляции мантийных минералов, особенно ортопироксена, карбонатитовым расплавом, недосыщенным  $SiO_2$  [Russell et al., 2012]. В результате ассимиляции ортопироксена при прохождении через мантийную литосферу происходит смещение состава карбонатитового расплава к составам, более богатым кремнием, и заметному падению растворимости  $CO_2$  в расплаве. Уменьшение растворимости  $CO_2$ , в свою очередь, приводит к сильному выделению флюидной фазы, уменьшению плотности магмы и, как следствие, к ускоряющемуся подъему кимберлитовой магмы с увеличением ее объема. В основе предложенной модели лежит процесс ассимиляции ортопироксена карбонатитовым или близким ему по составу расплавом. Причем растворение ортопироксена по временной шкале совпадает с высокой скоростью подъема кимберлитовой магмы. Авторы работы [Russell et al., 2012] полагают, что быстрое и эффективное растворение ортопироксена относительно других мантийных ксенокристаллов объясняет его отсутствие в кимберлите.

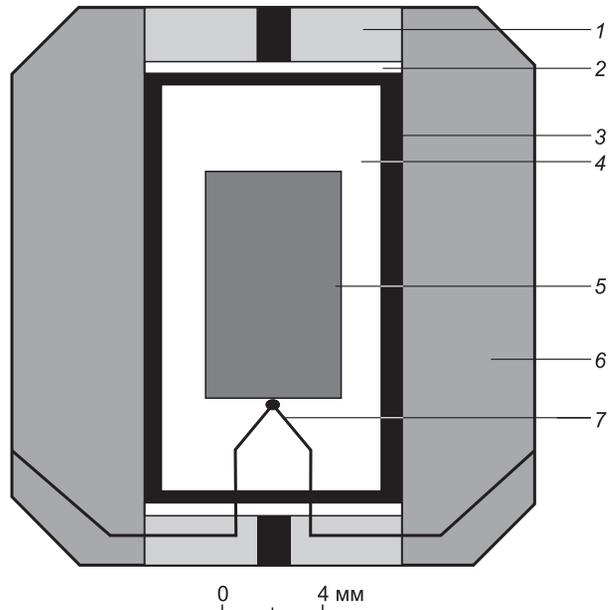
Исходя из вышесказанного, интерес представляют экспериментальные исследования одновременного растворения оливина, граната и пироксенов в кимберлитовой магме при высоких  $PT$ -параметрах.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводили на беспрессовом многопуансонном аппарате высокого давления типа «разрезная сфера» (БАРС) закалочным методом [Чепуров и др., 2009]. Аппарат БАРС представляет собой сферический многопуансонный блок, помещенный в быстрораскрывающийся корпус. Корпус высокого давления имеет сферическую внутреннюю полость и состоит из нижнего и верхнего полукорпусов, скрепленных замком фланцевого типа. Внутри полукорпусов расположены автономные камеры гидростатического давления, образованные внутренней поверхностью полукорпусов и полусферами герметизирующего чехла. В полукорпусах находятся каналы для подачи масла в полости высокого давления. В каждом полукорпусе имеется три измерительных электроввода и один силовой. Измерительные электровводы соединены с электроконтактами, расположенными на герметизирующем чехле и прижимающимися к поверхности пуансонов под действием давления, создаваемого в камерах высокого давления. В нижнем и верхнем полукорпусах есть система каналов и ниппелей для охлаждения многопуансонного блока.

**Рис. 1. Схема сборки ячейки высокого давления.**

1 — торцевая таблетка с электрическим контактом; 2 — молибденовый диск; 3 — графитовый нагреватель с крышками; 4 — втулка и диски из прессованного MgO; 5 — рабочий объем с ампулами; 6 — контейнер из тугоплавких оксидов (ZrO<sub>2</sub> и MgO); 7 — термопара.



Многопуансонный блок аппарата типа 8-6 состоит из двух ступеней: внешней, включающей восемь пуансонов с треугольной рабочей площадкой, и внутренней, имеющей шесть пуансонов октаэдрической формы. Во внутреннюю рабочую полость кубической формы помещается твердофазная реакционная рабочая ячейка с образцом.

Давление в твердофазной реакционной рабочей ячейке аппарата БАРС генерируется при сжатии пуансонов к геометрическому центру устройства. Увеличение внешней нагрузки сопровождается ростом квазигидростатического давления в рабочей ячейке. Конструкция аппарата, способы измерения давления и температуры подробно описаны в работах [Чепуров и др., 1997, 1998].

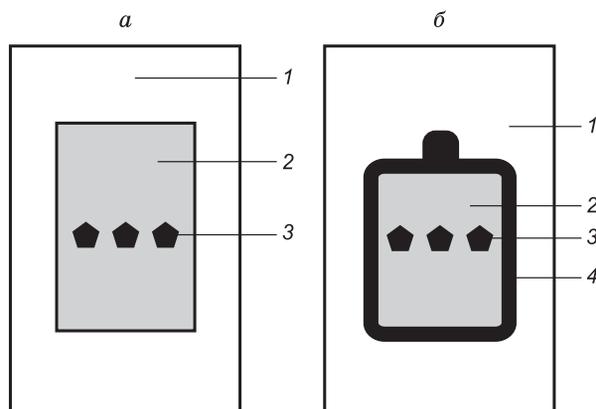
Твердофазная реакционная ячейка многопуансонного аппарата имеет форму прямоугольного параллелепипеда с размерами 20 × 20 × 23 мм с усеченными ребрами и вершинами (рис. 1). Ячейку изготавливали прессованием тугоплавких оксидов ZrO<sub>2</sub>, CaO, MgO. В расположенное в центре ячейки отверстие диаметром 11 мм устанавливали нагреватель, в качестве которого использовали графитовый цилиндр с крышками. Толщина стенки графитового нагревателя составляла 0.5 мм, тоководами служили молибденовые стержни и диски. От нагревателя образец изолировали втулкой с толщиной стенки 1 мм, а сверху и снизу — шайбами из прессованного оксида магния высотой 2 мм.

Для измерения температуры в рабочей ячейке располагалась термопара, которую через нижнюю тоководную крышку подводили к образцу. Измерение температуры проводили с помощью платинородиевой термопары (Пр 30/6). Ранее с помощью двух термопар установлено, что при  $T = 1500$  °С градиент температуры в рабочей зоне внутри нагревателя не превышает 15 °С/мм. Точность измерения температуры в опытах составляла ±25 °С.

Давление фиксировали манометром по предварительно откалиброванной зависимости давления в рабочей ячейке от давления масла в гидросистеме аппарата. В качестве реперов для калибровки давления в ячейке использовали вещества PbSe и Bi, изменяющие электросопротивление при фазовых переходах в зависимости от давления. По известному положению линий равновесия кварц—коэзит и графит—алмаз в  $P$ - $T$ -координатах [Kennedy, Kennedy, 1976] вносили поправку на изменение (увеличение) давления при последующем нагревании. Скорость увеличения давления в опытах задавали в интервале 0.1—0.2 ГПа/мин.

В качестве образца применяли порошок исходного вещества, спрессованный в форме цилиндра. Исходное вещество готовили весовым методом, его состав обосновывали следующим образом. Известно, что кимберлиты из различных трубок имеют значительные вариации по химическому составу, но главными их составляющими являются оливиновый и карбонатный компоненты в присутствии летучей фазы [Доусон, 1983].

Наличие в кимберлитах ксенолитов мантийных и коровых пород наряду с флюидной фазой создают неопределенность состава типового кимберлитового расплава. В качестве исходного вещества был выбран природный кимберлит из тр. Нюрбинская (Якутия).



**Рис. 2. Схема сборки рабочего объема ячейки высокого давления без платиновой (а) и с платиновой ампулой (б).**

1 — оксид магния; 2 — кимберлит; 3 — кристаллы минералов; 4 — платиновая ампула.

Таблица 1.

Состав исходных продуктов (мас. %)

Компонент	Кимберлит, обр. Н-1	Пироп, обр. Т-4-10	Оливин	Клинопироксен	Ортопироксен
SiO <sub>2</sub>	32.08	42.69	40.47	54.42	56.28
TiO <sub>2</sub>	0.47	0.35	0.01	0.09	Не обн.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.71	21.48	Не обн.	3.38	2.32
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Не обн.	2.10	0.04	1.08	0.57
FeO + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.91	6.85	9.00	2.80	5.59
MnO	0.14	0.30	0.14	0.09	0.13
MgO	31.05	21.55	49.62	16.76	34.17
CaO	7.63	4.25	0.04	18.90	0.72
Na <sub>2</sub> O	0.47	0.06	Не обн.	1.95	0.05
NiO	Не обн.	Не обн.	0.41	0.06	Не обн.
K <sub>2</sub> O	1.74	»	Не обн.	0.02	0.01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.31	»	»	Не обн.	Не обн.
П.п.п.	16.18	»	»	»	»
Сумма	100.68	99.62	99.96	99.55	99.84

Примечание. Не обн. — не обнаружено.

Природный кимберлит (табл. 1) дробили и перетирали на шаровой мельнице в порошок до размера зерен менее 5 мкм. Половину порошка кимберлита по весу засыпали в специальную разрезную цилиндрическую прессформу и прессовали цилиндр, в центр верхнего торца которого помещали зерна минералов, засыпали оставшуюся половину порошка и опрессовывали. В итоге получался цилиндр прессованного исходного вещества, в его центре располагались зерна минералов. Все минералы, с которыми проводились эксперименты, за исключением пироба, были выделены из нодулей шпинелевого лерцолита (оливин, ортопироксен, клинопироксен) в щелочных базальтоидах Монголии. Использовали зерна минералов размером 1—2, редко 3 мм, весом в интервале 1.24—6.13 мг и формой, приближающейся к округлой. Площадь поверхности зерен соответствовала диапазону 20—70 мм<sup>2</sup>. Обычно в одном опыте использовали по одному зерну каждого минерала. Химические анализы всех исходных материалов приведены в табл. 1. Часть экспериментов была поставлена в ампулах из MgO, а остальные — в платиновых, герметизированных дуговой сваркой (рис. 2). Вес кимберлита в ампулах из MgO составлял ~200 мг, а в платиновых ~100 мг. Для опытов в капсуле из MgO образец имел диаметр 8 мм и высоту 7 мм, а в платиновой ампуле соответственно 5 и 4 мм.

Эксперименты по определению скорости растворения кристаллов при высоких давлении и температуре в многопуансонном аппарате БАРС проводили следующим образом.

До начала опыта собранную ячейку в течение 10 ч сушили при температуре 120 °С в сушильном шкафу. Затем ячейку устанавливали в аппарат, который закрывали, герметизировали, включали водяное охлаждение внутренних силовых блоков. После этого путем нагнетания масла с помощью насоса НГР-2000 в гидросистему аппарата БАРС создавали давление.

Далее образец нагревали путем пропускания электротока от силового трансформатора через графитовый нагреватель. Режим нагревания задавали с помощью регулятора температуры РИФ-101. До заданного значения температуру увеличивали со скоростью 700 °С/мин. После выхода на заданные давление и температуру эксперимента делали выдержку (при достижении необходимой температуры с помощью цифрового секундомера засекали время между моментом выхода на заданную температуру и моментом сброса температуры, который задается оператором).

После необходимой выдержки образец закаливали непосредственно при высоком давлении путем отключения электротока. Время закалки составляло 2—3 с, что обусловлено эффективным водным охлаждением внутренней ступени пуансонов аппарата. Сброс давления осуществляли со скоростью 0.3—0.5 ГПа/мин.

После экспериментов образец, представляющий собой цилиндр, раскалывали или распиливали вдоль оси и обрабатывали соляной кислотой. Далее из размягченной массы кимберлита извлекали зерна, препарировали и взвешивали.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Условия проведенных экспериментов приведены в табл. 2. Во всех опытах давление равнялось 4 ГПа при различных температурах (1300, 1400 и 1500 °С) и временах выдержки (от 1 до 60 мин). Тем-

Таблица 2.

Условия экспериментов ( $4.0 \pm 0.2$  ГПа)

№ п/п	Номер эксперимента	$T$ , °C	$\tau$ , мин	Материал ампулы
1	4-24-11	1400	5	MgO
2	4-30-11	1400	7	»
3	4-34-11	1300	10	»
4	4-35-11	1400	10	Pt
5	4-36-11	1500	5	MgO
6	4-38-11	1500	10	»
7	4-6-11	1400	1	»
8	4-39-11	1400	60	Pt
9	4-43-11	1400	60	»
10	4-40-11	1400	5	»
11	4-43-11	1400	60	»
12	4-54-11	1300	5	»

Примечание. Точность измерения температуры  $\pm 25$  °C,  $\tau$  — время выдержки.

Таблица 3.

## Результаты экспериментов по растворению клинопироксена и ортопироксена в кимберлитовом расплаве

Номер эксперимента, время	Минерал	Исходный вес, мг	Вес после опыта, мг	Потеря веса, мг	Потеря веса, мас. %	Скорость растворения, мг/мин
<b>1300 °C</b>						
4-34-11, 10 мин	Срх	3.34	1.19	2.15	64.4	0.22
	Орх	4.24	2.30	1.34	31.6	0.13
4-54-11, 5 мин	Срх	2.92	1.7	1.22	41.8	0.24
<b>1400 °C</b>						
4-24-11, 5 мин	Срх	2.79	1.21	1.58	56.6	0.32
	Орх	1.31	0.55	0.76	58.0	0.15
4-30-11, 7 мин	Срх	3.61	2.00	1.61	48.7	0.23
	Орх	1.24	0.00	1.24	100.0	0.18
4-35-11, 10 мин	Срх	4.59	0.00	4.59	100.0	0.46
<b>1500 °C</b>						
4-36-11, 5 мин	Срх	2.46	0.35	2.11	85.8	0.42
	Орх	5.14	2.48	2.66	51.8	0.50
4-38-11, 10 мин	Срх	2.79	0.15	2.64	94.6	0.26
	Орх	6.13	1.66	4.47	73.0	0.45

Примечание. Точность взвешивания  $\pm 0.05$  мг.

пературы опытов несколько выше, чем принятые для образования кимберлитовых магм, например, по данным изучения расплавных включений в оливине (1200—1300 °C) из тр. Удачная [Sobolev et al., 1989]. Выбранный нами диапазон температур обусловлен необходимостью получения более высокой степени плавления кимберлита в опытах. Временной интервал в экспериментах (1—60 мин) был выбран исходя из разной скорости растворения минералов в кимберлитовом расплаве и необходимости выявления временной зависимости потери их веса.

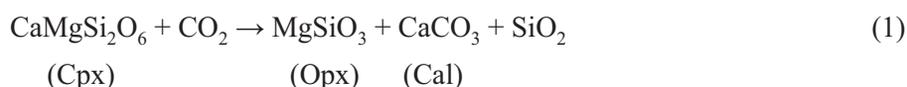
Экспериментальные оценки потери веса и скорости растворения минералов в кимберлитовом расплаве приведены в табл. 3. Следует отметить, что при закалке низкокремниевых расплавов стекла не образуются, а происходит быстрая раскристаллизация расплава с возникновением тонкозернистой массы кристаллов и дендритной текстуры образца. Закалочная масса исходного кимберлита после опытов состояла из смеси следующих основных фаз: оливина, флогопита, карбоната. Таким образом, после охлаждения образца исследуемые минералы находились в матрице из раскристаллизованной массы кимберлита.

Известно [Lieske et al., 2005], что вязкость ультраосновной магмы оценивается величиной  $< 1$  Па·с. Следует учесть, что плотность кимберлитового расплава ниже плотности исследуемых мине-

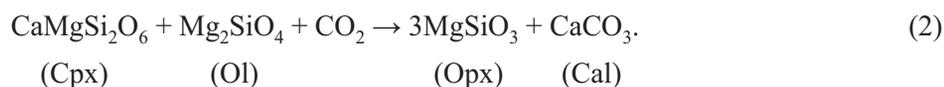
ралов (оливин, гранат, ортопироксен, клинопироксен). Так, плотность ультраосновного расплава с 5 мас. % H<sub>2</sub>O при давлении 4 ГПа и температуре 1700 °С составляет 2.8 г/см<sup>3</sup> [Sakamaki et al., 2009]. Кроме того, экспериментально показано [Гирнис и др., 2005; Girniss et al., 2011], что до 12 ГПа оливин имеет более высокую плотность, чем кимберлитовый расплав. Это является причиной того, что в опытах происходило быстрое опускание минералов на дно ампулы (по нашим данным в течение 1—2 мин) [Чепуров и др., 2010]. Положение кристаллов, опустившихся на дно ампулы в ходе эксперимента (опыт 4-40-11), показано на рис. 3, а.

Установлено, что потеря веса различных минералов и, соответственно, скорость их растворения в кимберлитовом расплаве существенно различаются. Наиболее быстро происходит растворение пироксенов относительно оливина и граната. Уменьшение веса зерен ортопироксена и клинопироксена отмечено уже в первых минутах опытов и зависело от температуры. Но растворение ортопироксена и клинопироксена происходит по-разному, поскольку вокруг зерен клинопироксена, в отличие от ортопироксена, образовывались каймы, состоящие из продуктов взаимодействия с кимберлитовым расплавом (табл. 4). Формирование кайм вокруг зерен клинопироксена приводило к уменьшению их скорости растворения. Тем не менее зерна пироксенов исходным размером 2—3 мм в опытах длительностью более 20 мин при температуре кимберлитового расплава 1400 °С и выше отсутствовали в продуктах опытов, т.е. происходило их полное растворение в расплаве.

Наименее устойчивым в кимберлитовом расплаве в исследованном интервале *PT*-параметров оказался клинопироксен. Так, при температуре 1300 °С и времени выдержки 10 мин зерно клинопироксена потеряло 64.6 мас. % от первоначального веса, тогда как зерно ортопироксена — 31.6 мас. %. Зерно клинопироксена с каймой продуктов разложения (опыт 4-40-11) показано на рис. 3, е. В состав последних входят ортопироксен и, вероятно, карбонат. Можно предполагать, что кроме процесса растворения клинопироксена происходит его взаимодействие с кимберлитовым расплавом по реакции:



или по реакции:



При этом по реакции (1) SiO<sub>2</sub> растворяется в флюидизированном расплаве, а вновь образованный ортопироксен инконгруэнтно плавится, обогащая расплав SiO<sub>2</sub>.

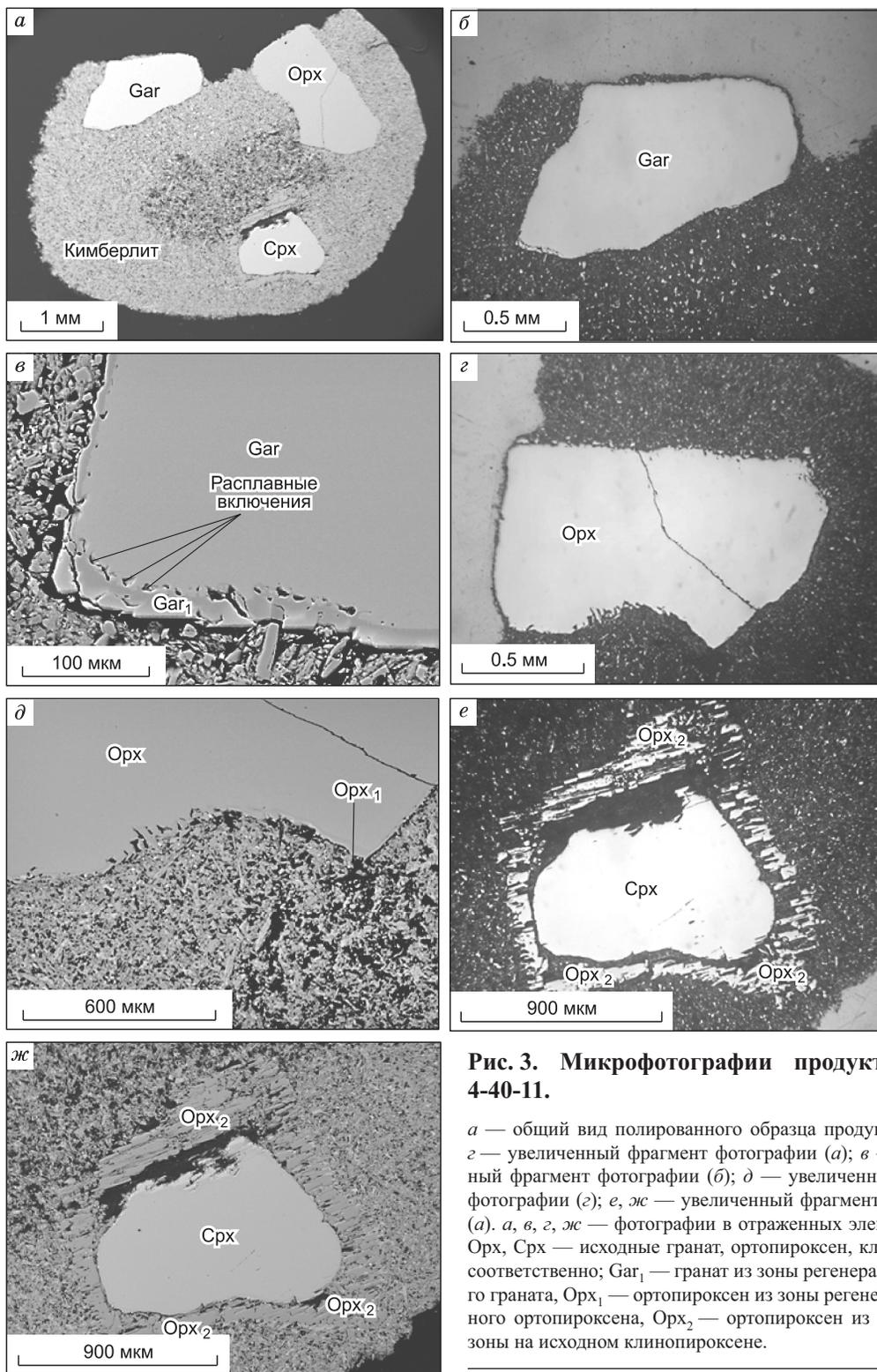
На рис. 4 показана зависимость скорости потери веса (мг/мин) зерен ортопироксена и клинопироксена (исходный вес зерен находился в интервале 1.24—6.13 мг) от температуры опытов. С повышением температуры скорость растворения ортопироксена и клинопироксена возрастает, но по-разному.

Несколько более устойчивым в кимберлитовом расплаве по отношению к клинопироксену оказался ортопироксен (см. табл. 3), но только при менее высоких температурах 1300—1400 °С. В этом интервале скорость растворения обоих пироксенов подчиняется линейной зависимости. Однако при дальнейшем

Таблица 4. Химический состав минералов из продуктов опыта 4-40-11 (мас. %)

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO <sub>2</sub>	42.08	41.58	43.47	56.45	56.87	54.37	54.4	57.32	57.54	57.4
TiO <sub>2</sub>	0.26	0.29	0.18	0.05	0.06	0.03	0.03	0.07	0.06	0.05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.37	20.27	21.59	1.89	1.96	1.46	1.42	1.11	0.79	1.04
FeO	6.63	5.07	4.15	5.37	5.36	2.09	2.11	2.79	2.85	2.87
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.35	3.28	3.03	0.51	0.47	0.56	0.51	0.39	0.37	0.44
MnO	0.28	0.23	0.15	0.14	0.15	0.07	0.07	0.07	0.04	0.06
MgO	21.72	24.13	24.67	35.19	34.65	17.92	18.05	36.08	36.63	35.89
CaO	4.74	4.48	3.51	0.71	0.79	22.88	22.76	1.56	1.64	1.81
Na <sub>2</sub> O	0.08	0.04	0.02	0.09	0.08	0.47	0.41	0.04	0.04	0.04
K <sub>2</sub> O	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Сумма	100.52	99.39	100.78	100.36	100.4	99.87	99.78	99.45	99.98	99.62

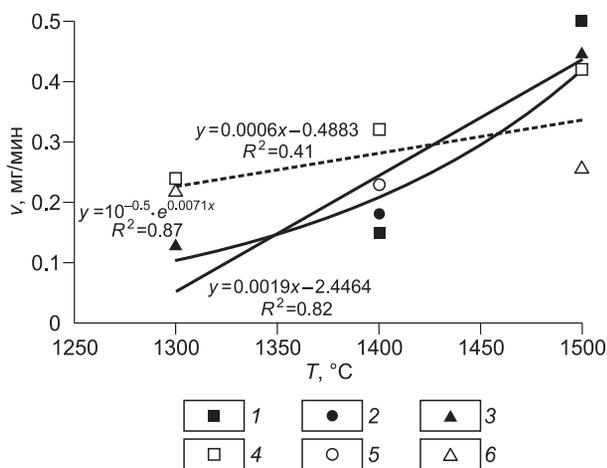
Примечание. 1—3 — регенерированное зерно граната (1 — центр, 2, 3 — край); 4, 5 — регенерированное зерно ортопироксена (4 — центр, 5 — край); 6, 7 — клинопироксен (6 — центр, 7 — край); 8—10 — новообразованные зерна ортопироксена вокруг клинопироксена (6).



**Рис. 3. Микрофотографии продукта опыта 4-40-11.**

*a* — общий вид полированного образца продукта опыта; *б, г* — увеличенный фрагмент фотографии (*a*); *в* — увеличенный фрагмент фотографии (*б*); *д* — увеличенный фрагмент фотографии (*з*); *е, ж* — увеличенный фрагмент фотографии (*a*). *a, в, г, ж* — фотографии в отраженных электронах. Gar, Орх, Срх — исходные гранат, ортопироксен, клинопироксен соответственно; Gar<sub>1</sub> — гранат из зоны регенерации исходного граната, Орх<sub>1</sub> — ортопироксен из зоны регенерации исходного ортопироксена, Орх<sub>2</sub> — ортопироксен из реакционной зоны на исходном клинопироксене.

повышении температуры на растворимость ромбического пироксена накладывается его инконгруэнтное плавление, в результате которого резко возрастает потеря веса, т.е. увеличение скорости растворения. Как установлено [Агафонов и др., 1978а; Агафонов, Гончаренко, 1985], в расплаве щелочного базальта инконгруэнтное плавление ортопироксена происходит при температуре 1290 °С и давлении, близком к атмосферному. В случае же кимберлитового расплава и повышенном давлении (4 ГПа) его интенсивное инконгруэнтное плавление начинается после 1400 °С, что на графике отражается резким изгибом кривой (см. рис. 4) потери веса.



**Рис. 4. Зависимость скорости потери веса зерен Орх (1—3) и Срх (4—6) от температуры при растворении.**

Время опыта: 1, 4 — 5 мин; 2, 5 — 7 мин; 3, 6 — 10 мин.  $R^2$  — коэффициент детерминированности.

Не исключено, что дезинтеграция ортопироксена сопровождается реакцией с образованием оливина [Eggler et al., 1979]:



Но более вероятно, что растворение ортопироксена происходило с образованием оливина и выделением избыточного количества  $\text{SiO}_2$  с последующим растворением  $\text{SiO}_2$  в водно-углекислом флюиде.

Существенно более устойчивыми в кимберлитовом расплаве в исследованном интервале  $PT$ -параметров оказались гранат пиропового состава и оливин. В первые минуты опытов заметных изменений веса граната и оливина не было обнаружено. Поэтому эксперименты по взаимодействию граната и оливина с кимберлитовым расплавом проводились в течение более длительного времени. При этом общий характер взаимодействия был иной, чем в случае с пироксенами. Гранат и оливин не только растворялись в кимберлитовом расплаве, но и перекристаллизовывались с изменением состава. Наросшие внешние зоны на гранате и оливине имели элементы огранки, содержали включения расплава и отличались по составу от исходных минералов.

Оливин сохранялся в опытах длительностью несколько часов и оказался устойчивым к воздействию кимберлитового расплава в изученном интервале  $PT$ -условий. В ходе опытов происходила перекристаллизация оливина с изменением его состава, а именно на исходном оливине нарастала кайма и появлялись зерна новообразованного менее железистого оливина (исходный оливин содержал ~ 9 мас. % FeO, а кайма 2—3 мас. % FeO) (рис. 5, табл. 5). Таким образом, оливин оказался самым устойчивым к воздействию кимберлитового расплава. Подобное явление — образование более магнезиального вторичного оливина — широко распространено в природе [Агафонов и др., 1978б; Пинус и др., 1984]. Кро-

Таблица 5. Химический состав минералов из продуктов опыта 4-43-11 (мас. %)

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
$\text{SiO}_2$	41.2	41.5	41.8	42.9	42.0	42.1	41.2	41.9	41.4	40.6	50.9	57.36	57.64	42.8	0.84
$\text{TiO}_2$	He обн.	He обн.	0.1	0.04	He обн.	He обн.	He обн.	He обн.	1.15	1.6	0.23	0.0	0.0	0.06	He обн.
$\text{Al}_2\text{O}_3$	»	»	20.7	21.7	»	»	»	»	18.3	17.6	6.4	1.73	1.35	11.1	»
FeO	9.1	4.2	6.6	4.5	4.4	4.3	8.9	4.7	8.4	9.8	5.7	3.33	2.64	3.5	4.77
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0.04	0.04	4.6	2.9	0.07	0.04	0.02	0.04	0.63	0.26	0.12	0.17	0.2	0.05	He обн.
NiO	0.36	0.39	He обн.	He обн.	0.4	0.39	0.33	0.4	He обн.	»					
MnO	He обн.	He обн.	0.2	0.06	He обн.	He обн.	He обн.	He обн.	0.08	0.13	0.0	0.0	0.0	0.0	»
MgO	49.2	53.4	21.3	24.0	53.0	53.1	49.0	52.8	19.1	16.5	17.1	36.03	36.8	25.9	13.0
CaO	0.07	0.05	4.6	3.7	0.07	0.07	0.09	0.1	10.3	12.7	18.5	0.88	0.75	0.0	33.25
$\text{Na}_2\text{O}$	He обн.	He обн.	0.0	0.0	He обн.	He обн.	He обн.	He обн.	0.0	0.0	0.15	0.0	0.0	0.0	He обн.
$\text{K}_2\text{O}$	»	»	0.0	0.0	»	»	»	»	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	9.93	»
Сумма	99.97	99.58	99.9	99.8	99.94	100.0	99.54	99.94	99.36	99.19	99.1	99.5	99.38	93.34	51.86

Примечание. 1, 2 — регенерированное крупное зерно исходного оливина (1 — центр, 2 — край); 3, 4 — регенерированное крупное зональное зерно исходного граната (3 — центр, 4 — край); 5, 6 — кристаллические включения новообразованного оливина из зоны регенерации крупного исходного граната (3); 7, 8 — регенерированный ограненный кристалл оливина (7 — центр, 8 — край); 9, 10 — мелкие новообразованные ограненные кристаллы граната; 11 — закалочный клинопироксен; 12, 13 — закалочный ортопироксен; 14 — закалочный флогопит; 15 — карбонат. He обн. — не обнаружено.

**Рис. 5. Микрофотографии продукта опыта 4-43-11.**

*a* — зерно оливина: *Ol* — исходный оливин; *Ol<sub>1</sub>* — оливин из зоны его регенерации; *б* — зерно граната: *Ol* — новообразованный оливин; *в* — продукты закалки основной массы кимберлита: *Opх* — ортопироксен, *Phl* — флогопит, *Ol* — оливин, *Car* — карбонаты. Все фотографии в отраженных электронах. Остальные усл. обозн. см. на рис. 3.

ме того, нарастание внешней каймы оливина с крайне высоким содержанием форстеритового компонента ( $Fe_{96-98}$ ) и до 2 мас. % CaO отмечается для ряда кимберлитов [Brett et al., 2009].

Гранат пиропового состава сохранялся в опытах длительностью несколько часов. Тем не менее гранат испытывал более значительные изменения, чем оливин. Это выражалось в частичной дезинтеграции граната с образованием каймы, состоявшей из новообразованного граната другого состава (см. табл. 4, 5) и кристаллизовавшихся совместно с ним зерен оливина (см. рис. 5).

Таким образом, устанавливается следующий ряд устойчивости минералов в кимберлитовом расплаве в изученном интервале условий по скорости растворения:  $Spx \geq Opх > Gar > Ol$ .

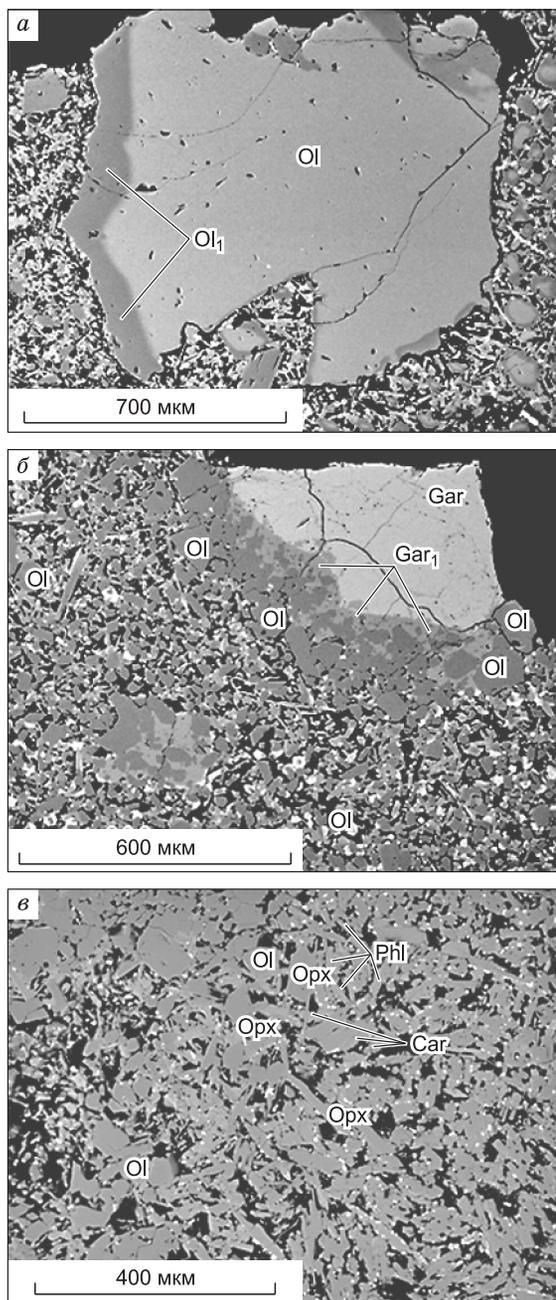
Следует учитывать причины, влияющие на искажение полученных экспериментальных зависимостей растворения минералов в кимберлитовом расплаве при высоких *PT*-параметрах, а именно относительно небольшой объем кимберлитового расплава в ячейке аппарата высокого давления (~ 200 мг), образующиеся реакционные каймы на минералах (*Opх* на *Spx*, келифитовая кайма на *Gar*) могут замедлять процесс их растворения. Но тем не менее изученные основные закономерности процесса устойчиво экспериментально воспроизводятся.

### ОБСУЖДЕНИЕ

Модели извержения кимберлитовых магм предполагают перенос ксенокристаллов и ксенолитов мантийных пород [Sparks et al., 2009; Patterson et al., 2009; Gernon et al., 2009]. При перемещении мантийного вещества к поверхности Земли возможна дезинтеграция ксенолитов. При этом скорость растворения минералов разного состава в кимберлитовой магме оказывается различной.

Можно предположить, что в условиях наших опытов кимберлитовый расплав был насыщен относительно оливина и недосыщен по отношению к пироксенам, особенно к клинопироксену. Скорость растворения определяется энергией активации, что и проявляется при растворении минералов, одинаково далеких от равновесия, но различающихся составами и свойствами (пироксены и гранат). Сохранение оливина связано в первую очередь с тем, что при уменьшении давления он становится единственной ликвидусной фазой в рассматриваемой системе, а расплав — все более недосыщенным относительно пироксенов, что приводит к их быстрому растворению.

Наши экспериментальные данные, полученные для изолированных зерен минералов диаметром 1—3 мм, нельзя полностью переносить на ультраосновные нодулы, представляющие собой сложные агрегаты минеральных зерен. Однако, как показывает петрографическое изучение, ультраосновные нодулы растворяются путем последовательного разрушения тонких концентрических корок с их поверхности, в то время как центральная часть крупных нодул не успевает даже иногда прогреться до температуры вмещающего расплава [Агафонов, Гончаренко, 1985]. Растворение минералов в этих кор-



ках идет почти таким же образом, как и растворение изолированных зерен, так как расплав проникает по межзерновым границам и трещинкам в породе [Агафонов и др., 1978a].

Родоначальный кимберлитовый расплав эволюционировал в течение своего подъема к поверхности Земли. Авторы работ [Le Roex et al., 2003; Kopylova et al., 2007; Mitchell, 2008; Patterson et al., 2009] полагают, что состав расплава изменялся при частичной ассимиляции перидотитовых ксенолитов, приводящей к полному растворению ортопироксена. Селективная резорбция и ассимиляция ортопироксена в кимберлитах очевидны из реакционных текстур на контакте мантийных перидотитов с кимберлитами, когда оливин остается нетронутым, а ортопироксен исчезает. Полная ассимиляция ортопироксена очевидна из-за низкого соотношения ортопироксена к оливиновым макрокристаллам, если сравнить отношение ортопироксен/оливин ( $\sim 1/4$ ), найденное в перидотите [Kopylova, Russell, 2000]. Кроме того, отмечается обычное нахождение дунитовых ксенолитов во многих кимберлитах, что обуславливает высокие пропорции ксенокристаллов оливина и отсутствие ортопироксена. Оценки количества ортопироксена, ассимилированного при подъеме кимберлитовой магмы, варьируют от 7 до 25 об. % [Brett et al., 2009].

Отсутствие ортопироксена в качестве макрокристаллической фазы предполагает его нестабильность в результате взаимодействия с водным кимберлитовым расплавом [Mitchell, 2008]. Резорбция ортопироксена будет обогащать расплав  $\text{SiO}_2$  и  $\text{MgO}$ , способствуя кристаллизации оливина как первичной ликвидусной фазы. Известно [Eggler et al., 1979], что ассоциация форстерит—энстатит—магнезит в присутствии флюида состава  $\text{CO}_2$  —  $\text{H}_2\text{O}$  при высоких параметрах контролируется реакцией (3). При одинаковой температуре повышение относительного содержания воды во флюиде приводит к исчезновению энстатита и появлению оливина. Причина заключается в том, что в водном флюиде растворяется больше  $\text{SiO}_2$ , поэтому устойчивым является оливин (энстатит становится неустойчивым).

Справедливо тем не менее отметить, что скорость подъема кимберлитовых магм довольно высока. Это обусловлено низкой вязкостью таких магм [Sparks et al., 2009]. Например, крайние скорости подъема кимберлитовых магм оценивают [Moss et al., 2009] в интервале от 1 до 50 м/с, следовательно, отдельные порции магмы поднимались с глубины 200 км за 55—60 мин. Поэтому в магмах, испытавших сверхбыстрое перемещение к поверхности (порядка 1 ч), сохранность пироксенов должна быть выше.

С учетом вышеизложенного можно считать, что клинопироксениты и вебстериты дезинтегрируются быстрее дунитов и лерцолитов. Несколько более устойчивы ортопироксениты, но и они при высоких температурах дезинтегрируются быстрее дунитов. Интересно, что клинопироксен относительно ортопироксена быстрее ассимилируется кимберлитовой магмой при 1300 °С и медленнее при 1500 °С. При этом относительная устойчивость пироба по сравнению с другими минералами возрастает по мере понижения температуры, поэтому пиробовые парагенезисы будут сохраняться в низкотемпературных или в высокотемпературных магмах, скорость подъема которых превысит, согласно экспериментам, на три порядка скорость низкотемпературных магм [Кутолин и др., 1976].

Эталоном абсолютно неизменных (без серпентина) кимберлитов Якутской провинции считают кимберлиты тр. Удачная, в них выявлено очень низкое содержание  $\text{H}_2\text{O}$  и высокое содержание хлора [Kamenetsky et al., 2004]. Следует отметить, что несмотря на отличие в составах кимберлитов трубок Удачная и Нюрбинская, они имеют близкий возраст [Дэвис и др., 1980; Агашев и др., 2004], т.е. в Якутской кимберлитовой провинции зафиксированы практически одновозрастные, но различающиеся по составу кимберлиты. Влияние состава, особенно флюидных компонентов, на растворение минералов ультраосновных нодулей в кимберлитовом расплаве требует в дальнейшем дополнительных экспериментов. Кроме того, следует провести отдельное изучение роли клинопироксенов, включенных в природные оливины [Kamenetsky et al., 2009]. Тем не менее проведенные опыты по исследованию относительной устойчивости пироксенов и оливина хорошо подкрепляются природными данными. В частности, в вышеуказанной работе [Kamenetsky et al., 2009] на основании изучения включений пироксенов в оливинах из кимберлитов тр. Удачная делается вывод об их мантийном происхождении и вероятном реакционном взаимодействии с кимберлитовым расплавом. Авторы объясняют таким образом чрезвычайную редкость находок ортопироксена в кимберлитах, который в отличие от оливина быстро исчезает в кимберлитовом расплаве и сохраняется только в виде включений в оливине, предохраняющем его от воздействия расплава.

Таким образом, можно полагать, что во время транспортировки ксенолитов ультраосновных пород кимберлитовой магмой на поверхность относительное содержание перидотитов, пироксенитов и эклогитов среди нодулей может измениться по сравнению с истинным соотношением этих пород в составе верхней мантии. При этом доля пироксенитов и эклогитов уменьшится в 5—20 раз и, соответственно, возрастет доля перидотитов. Это обстоятельство заставляет по-новому взглянуть на многие проблемы, связанные с составом и рудоносностью верхней мантии.

Авторы выражают благодарность Н.В. Соболеву и А.В. Гирнису за замечания и рекомендации, высказанные при рецензировании рукописи статьи.

Работа выполнена при поддержке СО РАН (междисциплинарный интеграционный проект № 22-2012 «Оценка условий образования и эволюции кимберлитовых расплавов на основе комплексного исследования оливинов, ассоциирующих минералов и алмазов из неизменных кимберлитов»).

#### ЛИТЕРАТУРА

**Агафонов Л.В., Гончаренко А.И.** Деформационные структуры и термометаморфизм ультрабазитов глубинных включений // Геология и геофизика, 1985 (8), с. 70—77.

**Агафонов Л.В., Кутолин В.А., Леснов Ф.П.** Воздействие базальтовой магмы на ксенолиты ультраосновных пород и относительная устойчивость минералов в базальтовом расплаве // Материалы по петрологии и минералогии ультраосновных и основных пород. Новосибирск, Наука, 1978а, с. 67—84.

**Агафонов Л.В., Поспелова Л.Н., Баярхуу Дж.** Вторичные дуниты Наранского массива и их минералого-петрографические особенности // Материалы по петрологии и минералогии ультраосновных и основных пород. Новосибирск, Наука, 1978б, с. 4—15.

**Агашев А.М., Похиленко Н.П., Толстов А.В., Поляничко В.В., Мальковец В.Г., Соболев Н.В.** Новые данные о возрасте кимберлитов Якутской алмазоносной провинции // ДАН, 2004, т. 399, № 1, с. 95—99.

**Гирнис А.В., Булатов В.К., Брай Г.П.** Переход кимберлитовых расплавов в карбонатитовые при мантийных параметрах: экспериментальное изучение // Петрология, 2005, т. 13, № 1, с. 3—8.

**Доусон Дж.** Кимберлиты и ксенолиты в них. М., Мир, 1983, 300 с.

**Дэвис Г.Л., Соболев Н.В., Харькив А.Д.** Новые данные о возрасте кимберлитов Якутии, полученные уран-свинцовым методом по цирконам // Докл. АН СССР, 1980, т. 254, № 1, с. 175—179.

**Кутолин В.А., Агафонов Л.В., Чепуров А.И.** Относительная устойчивость оливина, пироксенов и граната в базальтовой магме и состав верхней мантии // Докл. АН СССР, 1976, т. 231, № 5, с. 1218—1221.

**Ладохин С.В., Хан Б.Х.** О механизме взаимодействия твердых окислов с силикатными расплавами // Журнал прикладной химии, 1971, т. 44, № 4, с. 717—721.

**Пинус Г.В., Агафонов Л.В., Леснов Ф.П.** Альпинотипные гипербазиты Монголии. М., Наука, 1984, 200 с.

**Торопов Н.А., Румянцев П.Ф., Филиппович В.Г.** О кинетике растворения  $\text{CaO}$ ,  $3\text{CaOSiO}_2$ ,  $2\text{CaOSiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  в жидкой фазе цементного клинкера // ЖФХ, 1964, т. 38, № 4, с. 974—978.

**Чепуров А.И., Федоров И.И., Сонин В.М.** Экспериментальное моделирование процессов алмазообразования. Новосибирск, Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ СО РАН, 1997, 196 с.

**Чепуров А.И., Федоров И.И., Сонин В.М.** Экспериментальные исследования образования алмаза при высоких  $P, T$ -параметрах (приложение к модели природного алмазообразования) // Геология и геофизика, 1998, т. 39 (2), с. 234—244.

**Чепуров А.И., Сонин В.М., Кирдяшкин А.А., Жимулев Е.И.** Использование беспрессового многопуансонного аппарата высокого давления типа «разрезная сфера» для измерения вязкости силикатных расплавов // ПМТФ, 2009, т. 50, № 5, с. 115—120.

**Чепуров А.И., Томиленко А.А., Жимулев Е.И., Сонин В.М., Чепуров А.А., Сурков Н.В., Ковязин С.В.** Проблема воды в верхней мантии: разложение антигортита // ДАН, 2010, т. 434, № 3, с. 391—394.

**Brett R.C., Russel J.K., Moss S.** Origin of olivine in kimberlite: phenocryst or impostor? // Lithos, 2009, v. 112S, p. 201—212.

**Canil D., Fedortchouk Y.** Garnet dissolution and the emplacement of kimberlites // Earth Planet. Sci. Lett., 1999, v. 167, p. 227—237.

**Eggler D.H., Kushiro I., Holloway J.R.** Free energies of decarbonation reactions at mantle pressures: I. Stability of the assemblage forsterite—enstatite—magnesite in the system  $\text{MgO—SiO}_2\text{—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$  to 60 kbar // Amer. Miner., 1979, v. 64, p. 288—293.

**Gernon T.M., Gilbertson M.A., Sparks R.S.J., Field M.** The role of gas-fluidization in the formation of massive volcanoclastic kimberlite // Lithos, 2009, v. 112S, p. 439—451.

**Girnis A.V., Bulatov V.K., Brey G.P.** Formation of primary kimberlite melts — constraints from experiments at 6—12 GPa and variable  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  // Lithos, 2011, v. 127, p. 401—413.

**Kamenetsky M.B., Sobolev A.V., Kamenetsky V.S., Maas R., Danyushevsky L.V., Thomas R., Pokhilenko N.P., Sobolev N.V.** Kimberlite melts rich in alkali chlorides and carbonates: a potent metasomatic agent in the mantle // Geology, 2004, v. 32, p. 845—848.

**Kamenetsky V.S., Kamenetsky M.B., Sobolev A.V., Golovin A.V., Sharygin V.V., Pokhilenko N.P., Sobolev N.V.** Can pyroxenes be liquidus minerals in the kimberlite magma? // *Lithos*, 2009, v. 112S, p. 213—222.

**Kennedy C.S., Kennedy G.C.** The equilibrium boundary between graphite and diamond // *J. Geophys. Res.*, 1976, v. 8, p. 2467—2470.

**Kopylova M.G., Russell J.K.** Chemical stratification of cratonic lithosphere: constraints from the Northern Slave craton, Canada // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2000, v. 181, p. 71—87.

**Kopylova M.G., Matveev S., Randseep M.** Searching for parental kimberlite melt // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, v. 71, p. 3616—3629.

**Le Roex A.P., Bell D.R., Davis P.** Petrogenesis of Group I kimberlites from Kimberley, South Africa: evidence from bulk-rock geochemistry // *J. Petrol.*, 2003, v. 44, p. 2261—2286.

**Liebske C., Schmickler B., Terasak H., Poe B.T., Suzuki A., Funakoshi K., Ando R., Rubie D.C.** Viscosity of peridotite liquid up to 13 GPa: implications for magma ocean viscosities // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2005, v. 240, p. 589—604.

**Mitchell R.H.** Petrology of hypabyssal kimberlites: relevance to primary magma compositions // *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 2008, v. 174, p. 1—8.

**Moss S., Russell J.K., Brett R.C., Andrews G.D.M.** Spatial and temporal evolution of kimberlite magma at A154N, Diavik, Northwest Territories, Canada // *Lithos*, 2009, v. 112S, p. 541—552.

**Patterson M., Francis D., McCandless T.** Kimberlites: magmas or mixtures? // *Lithos*, 2009, v. 112S, p. 191—200.

**Russell J.K., Porritt L.A., Lavalley Y., Dingwell D.B.** Kimberlite ascent by assimilation — fuelled buoyancy // *Nature*, 2012, v. 481, p. 352—356.

**Sakamaki T., Ohtani E., Urakawa S., Suzuki A., Katayama Y.** Measurement of hydrous peridotite magma density at high pressure using the X-ray absorption method // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2009, v. 287, p. 293—297.

**Sobolev A.V., Sobolev N.V., Smith C.B., Dubessy J.** Fluid and melt compositions in lamproites and kimberlites based on the study of inclusions in olivine // *Kimberlites and Related Rocks*, GSA Special Publ. № 14, 1989, v. 1, p. 220—240.

**Sparks R.S.J., Brooker R.A., Field M., Kavanagh J.C., Schumacher J.C., Walter M.J., White J.** The nature of erupting kimberlite melts // *Lithos*, 2009, v. 112S, p. 429—438.

*Рекомендована к печати 18 октября 2012 г.  
Н.В. Соболевым*

*Поступила в редакцию  
23 марта 2012 г.*