

ПЕТРОЛОГИЯ, ГЕОХИМИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ

УДК 551.2+551.14

КОНСЕРВАЦИЯ ВОДНОГО ФЛЮИДА ВО ВКЛЮЧЕНИЯХ В МИНЕРАЛАХ
И МЕЖЗЕРНОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ ПРИ ВЫСОКИХ *P-T* ПАРАМЕТРАХ
В ПРОЦЕССЕ РАЗЛОЖЕНИЯ АНТИГОРИТА

А.И. Чепуров, А.А. Томиленко, Е.И. Жимулев, В.М. Сонин, А.А. Чепуров,
С.В. Ковязин, Т.Ю. Тимина, Н.В. Сурков

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

Представленная работа посвящена экспериментальному изучению разложения серпентина при высоком давлении (4.5 ГПа) с целью определения возможности сохранения воды в системе в форме, отличной от структурных примесей в минералах, поскольку именно вода играет основополагающую роль в процессах плавления в субдуцирующем слэбе и в мантийном клине. Для оценки возможного содержания водного флюида в глубинных породах был использован беспрессовый многопуансонный аппарат высокого давления типа «разрезная сфера» (БАРС) в комплексе с разработанными методами термобарогеохимии и газовой хроматографии.

Установлено, что процесс разложения серпентина сопровождается выделением воды, которая концентрируется во включениях в новообразованных минералах (оливине и ортопироксене) и в интерстициях между ними. Хроматографический анализ с использованием ступенчатого нагревания образцов показал, что основное количество воды, выделяющееся при дегидратации серпентина, находится в межзерновом пространстве, значительно меньшая часть консервируется во флюидных включениях в минералах. В новообразованных твердых фазах в виде включений консервируется от 0.13 до 2.43 мас. % флюидной фазы, доля собственно воды составила диапазон значений 0.1—2.06 мас. %. Оценка путем непосредственного подсчета включений под микроскопом попадает в указанный интервал. Учитывая существенно меньшую подвижность флюида, законсервированного в виде включений в оливине и ортопироксене по сравнению с межзерновым флюидом, можно предполагать его большую сохранность при погружении оливинсодержащих пород на глубину.

Субдукция, серпентин, высокие давление и температура, флюидные включения.

THE CONSERVATION OF AN AQUEOUS FLUID IN INCLUSIONS IN MINERALS AND THEIR INTERSTICES
AT HIGH PRESSURES AND TEMPERATURES DURING THE DECOMPOSITION OF ANTIGORITE

A.I. Chepurov, A.A. Tomilenko, E.I. Zhimulev, V.M. Sonin, A.A. Chepurov,
S.V. Kovyazin, T.Yu. Timina, and N.V. Surkov

An experimental study of serpentine decomposition at high pressure (4.5 GPa) was carried out to elucidate if water can be preserved in the system in the form other than structural admixtures in minerals. This problem is of interest because it is water that plays a leading role in the melting in a subducted slab and a mantle wedge. To estimate the possible content of an aqueous fluid in deep-seated rocks, a BARS pressless split-sphere apparatus was used in complex with thermobarogeochemistry and gas chromatography.

It has been established that the serpentine decomposition is accompanied by the release of water, which concentrates in inclusions in the produced minerals (olivine and orthopyroxene) and their interstices. Chromatographic analysis with a stepwise heating of samples showed that most of the released water is localized in the interstices, and the rest is conserved in fluid inclusions in the minerals. The produced solid phases conserve 0.13 to 2.43 wt.% fluids as inclusions, with water amounting to 0.1–2.06 wt.%. The content of inclusions determined by microscopic examination falls in this region. Since the mobility of the fluid conserved as inclusions in the olivine and orthopyroxene is significantly lower than that in the interstices, this fluid might be better preserved in olivine-containing rocks subsided to depth.

Subduction, serpentine, high pressure, high temperature, fluid inclusions

ВВЕДЕНИЕ

Присутствие водного флюида в мантийных породах играет ключевую роль в генерации магм и процессах мантийного метасоматоза. Оценка содержания водного флюида в глубинных породах представляется весьма актуальной, что обусловлено разработкой геодинамических моделей перемещения вещества в глубинных оболочках Земли. Поэтому разработка экспериментальных подходов для решения поставленной задачи является чрезвычайно важной.

По данным [Коваленко и др., 1998], средние содержания воды самые низкие в базитовых магмах срединно-океанических хребтов (0.45 мас. %), выше — в базитовых магмах океанических островов (0.85 мас. %), причем в обоих случаях вода имеет ювенильную природу. Но в первом случае источник воды — деплетированная мантия, во втором — неистощенная. Интерес представляет тот факт, что самые высокие средние содержания воды имеют базитовые магмы островных дуг и активных континентальных окраин (1.54—1.86 мас. %). В последних вариантах примерно только половина воды имеет ювенильный (мантийный) источник, а другая половина — коровый, связанный с субдукцией океанических плит [Коваленко и др., 1998].

Субдуцирующая океаническая кора разнородна по составу, но тем не менее сложена главным образом смесью безводных долеритов и габбро с мафическими зеленокаменными породами и зелеными сланцами (альбит + эпидот + хлорит + актинолит), а также амфиболитами [Добрецов, 2010]. В погружающейся океанической коре рост давления и температуры вызывает дегидратацию водосодержащих минералов [Poli, Schmidt, 1995]. Причем дегидратация происходит последовательно в зависимости от фазовых переходов в водосодержащих фазах (хлорит, лавсонит, амфибол, фенгит, цоизит-клиноцоизит). На начальной стадии (фашии зеленых и голубых сланцев) погружающаяся океаническая кора содержит свыше 5 мас. % H_2O . В условиях стабильности амфибола содержание H_2O оценивается в 3—4 мас. %. После его разрушения остается 1—2 мас. % H_2O . Главными резервуарами воды в субдуцирующем слэбе становятся лавсонит или цоизит и фенгит. Расчеты баланса массы показывают, что до 1 мас. % воды в базальтовых породах и до 2 мас. % в андезитовых составах могут транспортироваться лавсонитом и фенгитом на глубины 200—250 км при низком геотермическом градиенте [Poli, Schmidt, 1995]. Эксперименты в системе базальт состава MORB + H_2O установили, что лавсонит стабилен до 10 ГПа при температуре ниже 700 °C [Okamoto, Maruyama, 1999]. В условиях высокого геотермического градиента выделение воды будет происходить на глубинах 100—200 км.

Вместе с тем важным компонентом субдуцирующей океанической литосферы является серпентинизированный перидотит [Добрецов, 2010]. Считается, что именно серпентин, несмотря на небольшое его количество (около 10 %) в океанической литосфере, является основным источником воды в мантии, поскольку он содержит около 13 мас. % воды в виде ОН-группы [Ulmer, Trommsdorff, 1995]. Хотя давление и степень дегидратации серпентина зависит от реальной геотермы в погружающемся слэбе [Ulmer, Trommsdorff, 1995], некоторые исследователи считают, что именно разложение серпентина на глубинах порядка 150—200 км [Wunder, Schreyer, 1997; Poli et al., 2009] приводит к миграции водных флюидов и появлению очагов вулканизма в мантийном клине на глубинах порядка 110—120 км. Устойчивость серпентина при высоких давлениях и температурах довольно хорошо изучена: выше 700 °C он разлагается с выделением воды [Ulmer, Trommsdorff, 1995; Wunder, Schreyer, 1997].

Актуальным остается вопрос о возможной глубине проникновения воды в мантию, особенно в условиях горячей геотермы. Установлено, что номинально безводные фазы, в том числе породообразующие минералы, такие как пироксен, гранат, оливин, согласно данным ИК-спектроскопии, могут содержать структурные примеси водорода и ОН-группы до нескольких сотен и даже тысяч грамм на тонну, а также молекулярные кластеры воды [Rossman et al., 1989; Geiger et al., 1991; Langer et al., 1993; Skogby, 1994; Kohlstedt et al., 1996; Su et al., 2002; Katayama, Nakashima, 2003]. Поэтому предполагается, что вода в таком виде может проникать в нижнюю мантию.

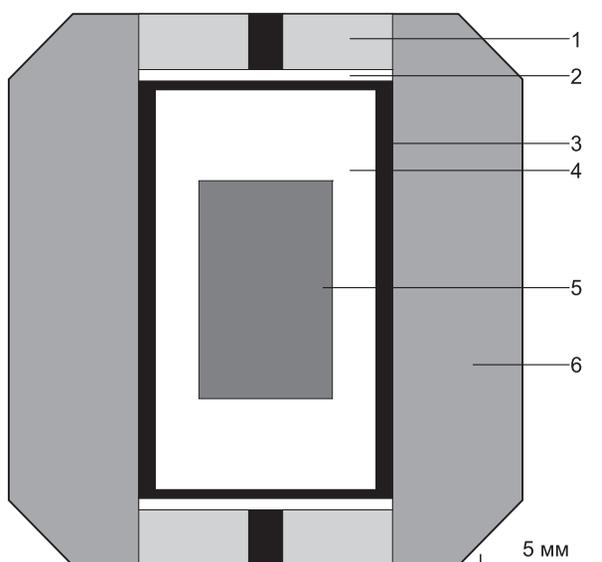
Представленная работа посвящена экспериментальному изучению разложения серпентина при высоком давлении (4.5 ГПа) с целью определения возможности сохранения воды в системе в форме, отличной от структурных примесей в минералах, поскольку, как указывалось выше, именно вода играет основополагающую роль при плавлении в субдуцирующем слэбе и над ним [Добрецов и др., 2001; Добрецов, 2010]. Для оценки возможного содержания водного флюида в глубинных породах был использован беспрессовый многопуансонный аппарат высокого давления типа «разрезная сфера» (БАРС) в комплексе с разработанными методами термобарогеохимии и газовой хроматографии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методика экспериментальных исследований при высоком давлении. Эксперименты проводили на аппарате «БАРС», конструкция которого, способы измерения давления и температуры подробно описаны в монографии [Чепуров и др., 1997]. Твердофазная реакционная ячейка многопуансонного ап-

Рис. 1. Схема сборки ячейки высокого давления аппарата БАРС.

1 — торцевая таблетка с электрическим контактом; 2 — молибденовый диск; 3 — графитовый нагреватель с крышками; 4 — опрессовка платиновой ампулы (оксид магния); 5 — платиновая ампула с силикатной шихтой; 6 — контейнер из тугоплавких оксидов (на основе оксида циркония IV).



парата имеет форму прямоугольного параллелепипеда размером $20 \times 20 \times 23$ мм с усеченными ребрами и вершинами (рис. 1). Ячейку изготавливали прессованием тугоплавких оксидов ZrO_2 , 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. Детали ячейки высокого давления изображены на рис. 2.

В качестве образца использовали порошок серпентина — антигорита (табл. 1), который перед опытами растирали в ступке из твердого сплава ВК-6 и просушивали при $120^\circ C$, затем спрессовывали в форме цилиндра с платиновым шариком в центре. В исследовании применяли природный серпентин из офиолитов Восточного Саяна состава (мас. %): SiO_2 — 41.53; TiO_2 — 0.02; Al_2O_3 — 0.95; Fe_2O_3 — 2.74; MnO — 0.14; MgO — 42.15; CaO — 0.05; Na_2O — 0.30; K_2O — 0.02; P_2O_5 — 0.00; п.п.п. — 12.42; сумма — 100.32 (состав определен методом РФА). Цилиндрический образец помещали в платиновую ампулу, которую герметизировали с помощью электродуговой сварки. В некоторых опытах вместо платиновой ампулы использовали капсулу из прессованного порошка MgO . Эксперименты при высоких давлениях и температуре в многопуансонном аппарате «БАРС» проводили следующим образом. До начала эксперимента собранную ячейку в течение 1 ч сушили в сушильном шкафу при температуре $120^\circ C$. Затем ячейку устанавливали в аппарат, аппарат закрывали, герметизировали. После этого путем нагнетания масла с помощью насоса НГР-2000 в гидросистему аппарата «БАРС» создавали давление, которое фиксировали манометром по предварительно откалиброванной зависимости давления в рабочей ячейке от давления масла в системе. В качестве реперов для калибровки давления в ячейке использовали вещества $PbSe$ и Bi , которые изменяют электросопротивление при фазовых переходах в зависимости от давления. По известному положению линии равновесия графит—алмаз в P - T координатах [Kennedy, Kennedy, 1976] вносили поправку на изменение (увеличение) давления при последующем нагревании.

Скорость увеличения давления в рабочей ячейке задавали в интервале 0.1—0.2 ГПа/мин. Измеренный градиент давления в рабочей ячейке при температуре более $1000^\circ C$ не превышал 0.1 ГПа/мм и уменьшался при увеличении температуры [Чепуров и др., 1997]. Погрешность определения давления в опытах составляла ± 0.25 ГПа.

Образец нагревали путем пропускания электротока от силового трансформатора через графитовый нагреватель. Режим задавали с помощью регулятора температуры РИФ-101. Скорость увеличения температуры до необходимой величины составляла $100^\circ C/мин$. Температуру в ячейке высокого давления измеряли с помощью платиново-родиевой термомпары (пр. 30/6), которую через нижнюю тоководную крышку подводили к образцу. Ранее с помощью двух термомпар установлено, что при $1500^\circ C$ градиент температуры в рабочей зоне внут-

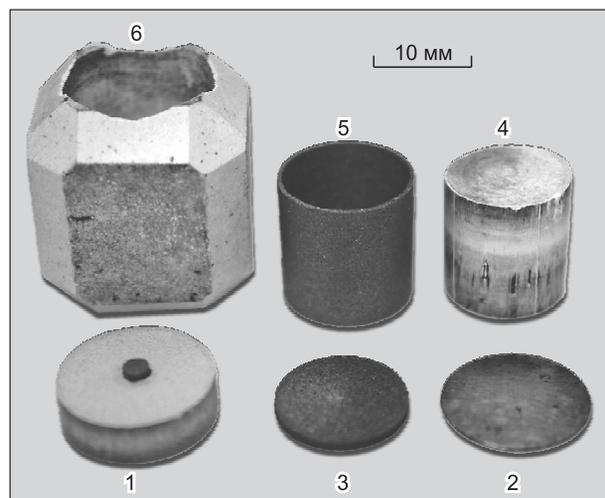


Рис. 2. Детали ячейки высокого давления.

Цифровые обозначения аналогичны рис. 1.

Таблица 1. Рентгенографические данные исходного серпентина

№ пика	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>2Q</i>	<i>d_a</i> (Å)	Фаза
1	233	002	12.14	7.290193	Антигорит
2	8	020	18.32	4.842517	»
3	18	110	19.26	4.608244	»
4	12	004	20.83	4.264323	»
5	152	12 $\bar{2}$	24.56	3.624489	»
6	8	132	33.72	2.657928	»
7	59	20 $\bar{3}$	35.53	2.526567	»
8	18	132	36.67	2.450597	»
9	17	023	41.53	2.174364	»
10	10	11 $\bar{8}$	50.11	1.820335	»
11	22	33 $\bar{2}$	59.14	1.56213	»
12	23	33 $\bar{3}$	60.09	1.539686	»

тины при высоком давлении в среде расплавленного хлорида цезия. Отбирали шарики диаметром 0.5—0.7 мм, их размеры контролировали с помощью микроскопа МБС-10 с точностью до ±0.01 мм. В эксперименте 4-19-10 применили шарик диаметром 0.2 мм. Платиновые шарики помещали в центр ампулы (рис. 3).

После экспериментов образец распиливали вдоль оси и шлифовали. Положение платинового шарика относительно торца образца определялось с помощью микроскопа. Отмечалось два основных положения платинового шарика в образце: внутри образца и на нижнем торце (см. рис. 3). Первый вариант означал гетерогенный состав среды с превалированием твердых фаз, т.е. шарик находился в твердом субстрате, где могло присутствовать межзерновое пространство, заполненное жидкой (или флюидной) фазой. Вариант, когда шарик после эксперимента находился на дне ампулы, однозначно доказывал преобладание при *P-T* параметрах опыта жидкой (или флюидной) фазы, возможно, с небольшим количеством твердой фазы.

Оценка вязкости проводилась по известной формуле Стокса с поправкой Факсена на пристеночный эффект в ампуле:

$$\eta = [2r^2 \times g(\rho_2 - \rho_1)/9v(1 + 3.3r/h)] \times [K], \quad (1)$$

где η — вязкость расплава, г/см · с (пуаз); g — гравитационная постоянная, 980 см/с²; r — радиус шарика, см; h — расстояние, на которое шарик перемещался в ходе эксперимента, см; $\rho_2 - \rho_1$ — разница плотностей платинового шарика и расплава, г/см³; v — скорость падения шарика в расплаве, см/с; K — поправка на пристеночный эффект в ампуле, рассчитанная по формуле:

$$[K] = [1 - 2.104(r/r_a) + 2.09(r/r_a)^3 - 0.95(r/r_a)^5], \quad (2)$$

где r_a — радиус ампулы с расплавом (см).

Методика хроматографического анализа. Анализ газов был выполнен на хроматографической установке для одновременного определения CO₂, CO, N₂, H₂, H₂S, SO₂, H₂O, O₂, CH₄ и других углеводородов, для которых экспериментально установлены следующие пределы обнаружения (в нанограммах): CO₂ — 0.06; H₂O — 0.4; H₂ — 0.13; N₂ — 0.03; CO — 0.5; CH₄ — 0.03; C₂H₂ — 0.05; C₂H₄ + C₂H₆ — 0.04; C₃H₈ — 0.05; C₄H₁₀ — 0.09; C₅H₁₂ — 0.08; C₆H₁₄ — 0.1 [Осоргин,

при нагревателя не превышает 15 °С/мм. Точность измерения температуры в опытах составляла ±25 °С. Время выдержки при параметрах опытов находилось в интервале от 40 с до 28 ч.

После эксперимента образец закаливали непосредственно при высоком давлении путем отключения электротока либо охлаждали с заданной скоростью. Время закалки составляло 2—3 с, что обусловлено эффективным водяным охлаждением внутренней ступени пуансонов аппарата. Сброс давления осуществлялся со скоростью 0.3—0.5 ГПа/мин, т.е. с величины давления в 4.5 ГПа в течение 9—12 мин.

Методика определения агрегатного состояния среды, плавления и вязкости магматического расплава. В настоящей работе использовали методику падающего платинового шарика [Чепуров и др., 2009]. Платиновые шарики изготавливали путем плавления кусочков платины

Рис. 3. Схема расположения платинового шарика в ампуле после опыта для определения температуры плавления и агрегатного состояния среды методом падающего шарика.

a — положение платинового шарика до опыта, *б* — положение шарика не изменилось, *в* — шарик упал на дно ампулы. 1 — ампула из MgO; 2 — шихта; 3 — платиновый шарик.

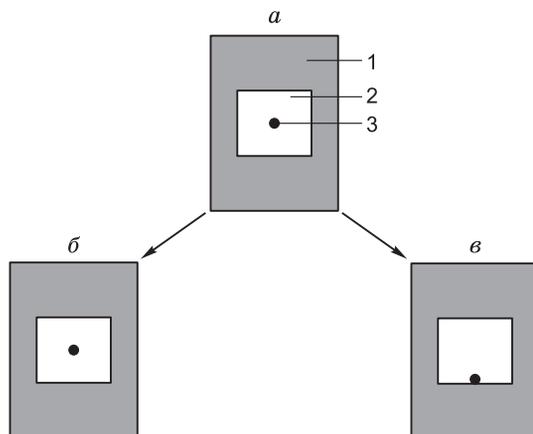


Таблица 2.

Различия между флюидом и расплавом

Флюид	Расплав
1. Свойства газа и жидкости объединяются, и различия между жидкостью и газом не может быть сделано. По составу преобладает система С—О—Н.	1. «Водный расплав» — силикатная (или металл-оксидная) доминирующая жидкость с летучими компонентами (H ₂ O, CO ₂ и др.).
2. Нетвердое.	2. Нетвердое.
3. Сжимается.	3. Мало сжимается.
4. Текстура: пустоты в образцах.	4. Текстура: стекла, дендриты.
5. Включения в минералах: газово-жидкие или с подчиненным (до 50 %) количеством твердых фаз.	5. Включения в минералах: высокоплотные, расплавные с твердыми фазами и подчиненным (до 50 %) количеством жидкости.
6. Платиновый шарик падает на дно ампулы, если твердых фаз менее 50 об. %.	6. Платиновый шарик падает на дно ампулы, если твердых фаз менее 50 об. %.

1990]. Используемая хроматографическая установка имеет оригинальные устройства для термического и механического извлечения газов из минералов и флюидных включений. Одно из устройств используется для исследования летучих из минералов и пород в процессе термической дегазации порошкообразных образцов и состоит из U-образного кварцевого реактора и системы термической дегазации образцов [Осоргин, 1990]. Другое предназначено для вскрытия флюидных включений путем механического разрушения образца и вскрытия платиновой ампулы с продуктами опыта после экспериментов при высоких давлениях в постоянном потоке гелия при температуре 120 °С [Осоргин и др., 1995; Sokol et al., 2000].

Каждое из устройств подключается к рабочему каналу хроматографического комплекса. Газовая линия от устройств до хроматографических колонок термостатирована (70 °С). Перед проведением анализа U-образный кварцевый реактор с образцом продувается гелием при температуре 90 °С в течение 10 мин, а затем прогревается до заданной температуры. Устройство для вскрытия платиновых ампул в снаряженном состоянии прогревается до 120 °С и в течение 60—120 мин продувается гелием. После прогрева платиновая ампула вскрывается под воздействием ударной нагрузки на пробойник. При этом газовая фаза практически мгновенно освобождается из платиновой ампулы и, захваченная потоком гелия, компактным «пакетом» поступает в хроматограф. После анализа платиновую ампулу извлекали из реактора, разрезали и извлекали из нее продукты опыта, которые взвешивали и вновь помещали в U-образный кварцевый реактор для дальнейшего анализа со ступенчатым отбором газов при разных температурах.

Калибровка хроматографической установки, осуществленная путем введения известных количеств чистых газовых компонентов, позволила установить погрешность определения компонентов: CO₂, C₂—C_n, N₂, CO, CH₄ — 2 отн. %; H₂ и H₂O — 10 отн. %. По результатам хроматографического анализа рассчитывали содержание воды и суммарное количество выделившейся газовой фазы.

Продукты опытов изучали также методами рентгеновского анализа (ДРОН-3), оптической (МБС-10, Nu2E) и электронной (LEO 1430) микроскопии, микрорентгеноспектрального (JXA-8100) анализа.

В связи с некоторой неопределенностью термина «флюид» в табл. 2 приведены различия и сходства между терминами «флюид» и «расплав», принятыми в данной работе. В настоящее время в геологической литературе под флюидом в верхней мантии часто понимают высокотемпературный плотный газ, состоящий из смеси неорганических и органических соединений, в состав которых могут входить кроме летучих другие элементы [Зубков, 2001]. С другой стороны, в строгом соответствии с термином, флюид — агрегатное состояние вещества в сверхкритических условиях, в которых исчезают различия между жидкостью и газом. Но при изучении геологических событий, происходивших при высоких температурах и давлениях, далеко не всегда можно корректно определить фазовый состав среды. Поэтому данный термин «употребляется в тех случаях, когда требуется охватить как газообразное, так и жидкое состояние, а также, когда по соображениям целесообразности или вследствие недостаточной осведомленности требуется менее ответственный термин» [Graton, 1940]. Именно в таком контексте термин «флюид» использовался в настоящей работе.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Условия проведения экспериментов представлены в табл. 3. Часть опытов (4-29-09, 4-45-09, 4-7-10, 4-9-10, 4-12-10, 4-19-10) охлаждали закалкой, в других (4-4-10, 4-8-10, 4-15-10) температуру понижали медленно под давлением. Эксперименты, которые проводили в капсуле из MgO (4-45-09, 4-4-10, 4-7-10), имели различные температуры (1150, 1350, 1550 °С). Опыты в платиновой ампуле (4-29-09, 4-8-10, 4-9-10, 4-12-10, 4-15-10) проведены при температуре 1400 и 1500 °С.

Таблица 3.

**Условия проведения и продукты экспериментов
по разложению серпентина (антигорита) при 4.5 ГПа**

№ опыта	T, °C	t, ч	Материал ампулы	Режим охлаждения	Продукты опытов
4-29-09	1500	2	Pt	Закалка	Ol + Орх + H ₂ O
4-45-09	1150	28	MgO	»	»
4-4-10	1350	1	»	Медленное охлаждение в течение 6 ч до 1150 °C, далее закалка	»
4-7-10	1550	1 мин.	»	Закалка	»
4-8-10	1400	6	Pt	Медленное охлаждение в течение 16 ч до комнатной температуры	»
4-9-10	1400	6	»	Закалка	»
4-12-10	1400	1	»	»	»
4-15-10	1400	2	»	Медленное охлаждение в течение 16 ч до комнатной температуры	»
4-19-10	1600	40 с	MgO	Закалка	»

Примечание. Ol — оливин, Орх — ортопироксен, MgO — оксид магния, Pt — платиновая ампула. В продуктах опытов дополнительно присутствовало незначительное количество (до 1 мас. %) второстепенных фаз (шпинель, сульфиды, графит, гранат, хлорит).

Таблица 4. Химический состав минеральных фаз, полученных в экспериментах с природным серпентином при высоких температурах и давлениях (мас. %) по данным микрорентгеноспектрального анализа

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
	Ol	Ol	Орх	Орх	Ol	Ol	Орх	Орх	Ol	Орх	Gar	Chl	Ol	Ol	Орх	Орх	Орх
SiO ₂	43.2	42.46	59.6	60.3	42.9	42.6	59.7	60.0	42.4	60.5	44.84	36.2	41.13	42.12	55.02	54.54	55.39
TiO ₂	0.04	0.0	0.02	0.0	0.0	0.0	0.03	0.02	0.0	0.01	0.5	0.0	0.02	0.01	0.01	0.01	0.05
Al ₂ O ₃	0.0	0.0	0.3	0.34	0.0	0.0	0.3	0.3	0.0	0.4	22.74	13.2	0.0	0.0	2.37	2.14	2.4
FeO + Fe ₂ O ₃	1.5	1.51	0.85	0.95	1.5	1.5	0.94	0.9	1.5	1.87	2.5	0.64	3.53	5.91	11.22	9.15	10.36
Cr ₂ O ₃	0.2	0.167	0.53	0.8	0.2	0.2	1.3	1.2	0.16	0.12	0.92	0.42	0.17	0.61	1.57	3.24	0.23
MgO	54.96	55.18	38.7	37.6	55.1	55.3	38.0	37.57	55.9	38.3	27.9	37.51	54.7	51.0	28.47	29.67	31.17
MnO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.07	0.08	0.41	0.26	0.24
CaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.04	0.03	0.05
Сумма	99.9	99.32	100.0	99.99	99.7	99.6	99.97	99.99	99.96	99.9	99.4	87.97	99.62	99.73	99.77	99.04	99.89

Примечание. 1, 2 — породообразующий оливин (1400 °C, 4.5 ГПа, закалка, оп. 4-9-10); 3, 4 — породообразующий ортопироксен (1400 °C, 4.5 ГПа, закалка, оп. 4-9-10); 5, 6 — породообразующий оливин (1400 °C, 4.5 ГПа, закалка, оп. 4-12-10); 7, 8 — породообразующий ортопироксен (1400 °C, 4.5 ГПа, закалка, оп. 4-12-10); 9 — породообразующий оливин (1400 °C, 4.5 ГПа, медленное охлаждение, оп. 4-15-10); 10 — породообразующий ортопироксен (1400 °C, 4.5 ГПа, медленное охлаждение, оп. 4-15-10); 11 — гранат (1400 °C, 4.5 ГПа, медленное охлаждение, оп. 4-15-10); 12 — породообразующий хлорит (1400 °C, 4.5 ГПа, медленное охлаждение, оп. 4-15-10); 13 — породообразующий оливин (1500 °C, 4.5 ГПа, закалка, оп. 4-29-09); 14 — скелетные кристаллы оливина (1500 °C, 4.5 ГПа, закалка, оп. 4-29-09); 15 — породообразующий ортопироксен (1500 °C, 4.5 ГПа, закалка, оп. 4-29-09); 16, 17 — кристаллическое включение ортопироксена из кристаллофлюидного включения в оливине 13 (15 — центр; 16 — край) (1500 °C, 4.5 ГПа, закалка, оп. 4-29-09).

До проведения основной серии экспериментов два опыта были поставлены при 2.0 ГПа. При температуре 600 °C серпентин остался неизменным, а при 900 °C разложился с образованием оливина и ортопироксена. В основной серии экспериментов (при давлении 4.5 ГПа) разложение серпентина также сопровождалось образованием оливина и ортопироксена с выделением воды. Кроме того, в продуктах опытов в незначительных количествах (до 1 мас. %) присутствовали второстепенные твердые фазы (шпинель, гранат, хлорит, сульфиды, графит) — следствие использования природного образца антигорита. Химический состав твердых фаз представлен в табл. 4. Рентгенографические данные синтезированных фаз приведены в табл. 5.

Оливин в продуктах опытов был представлен агрегатом изометричных, округлых либо частично ограненных, бесцветных зерен размером от 150 до 500 мкм. При быстром охлаждении (закалке — 2—3 с до комнатной температуры), наряду с обычными зёрнами оливина, образовывались дендриты размером до 350 мкм и более (рис. 4, а).

Таблица 5.

Рентгенографические данные продуктов опытов

№ пика	<i>I</i>	<i>hkl</i>	2θ(CuK _α)	<i>d</i> _а (Å)	Фаза	№ пика	<i>I</i>	<i>hkl</i>	2θ(CuK _α)	<i>d</i> _а (Å)	Фаза
Опыт 4-8-10						10	50	321	30.44	2.9364	Орх
1	14	110	20.32	4.3701	Ол	11	< 250	610	31.12	2.8738	»
2	126	021	22.83	3.8950	»	12	34	511	31.67	2.8251	»
3	36	101	23.85	3.7307	»	13	70	130	32.24	2.7764	Ол
4	34	(111)(121)	25.48	3.4956	»	14	24	421	33.2	2.6983	Орх
5	30	121	26.96	3.3070	Орх	15	112	131	35.54	2.5258	»
6	245	(420)(221)	28.08	3.1776	»	16	170	131	35.85	2.5047	Ол
7	23	008	29.75	3.0029	Ол	17	80	202	36.09	2.4886	Орх
8	90	321	30.37	2.9430	Орх	18	250	112	36.59	2.4557	Ол
9	175	610	31.04	2.8810	»	19	17	041	38.31	2.3493	»
10	17	511	31.65	2.8268	»	20	28	210	38.87	2.3168	»
11	46	130	32.33	2.7689	Ол	21	122	800	39.46	2.2835	Орх
12	48	421	33.12	2.7046	Орх	22	45	122	39.82	2.2637	Ол
13	65	131	35.46	2.5313	»	23	60	211	41.86	2.1579	»
14	160	131	35.73	2.5128	Ол	24	72	502	42.95	2.1057	Орх
15	< 250	(112)(200)	36.56	2.4577	»	25	27	531	43.22	2.0931	»
16	38	041	38.36	2.3464	»	26	17	(721)(512)	44.04	2.0560	»
17	23	210	38.82	2.3196	»	27	16	132	44.62	2.0307	Ол
18	81	122	39.71	2.2697	»	28	26	440	45.83	1.9798	Орх
19	34	140	40.1	2.2485	»	29	26	631	46.41	1.9564	»
20	10	402	40.43	2.2309	Орх	30	12	042	46.79	1.9414	Ол
21	168	211	41.79	2.1614	Ол	Опыт 4-15-10					
22	24	(630)(502)	42.81	2.1122	Орх	1	156	021	22.84	3.89339	Ол
23	26	531	43.19	2.0945	»	2	49	101	23.89	3.72459	»
24	18	721	43.49	2.0808	»	3	27	004	24.79	3.59138	Срп
25	14	512	44.06	2.0552	»	4	52	111	25.55	3.48625	Ол
26	26	(132)(221)	44.62	2.0307	Ол	5	30	121	26.99	3.30343	Орх
27	25	141	45.8	1.9810	Орх	6	115	221	28.21	3.16327	»
28	20	230	46.44	1.9552	Ол	7	38	121	29.82	2.99605	Ол
29	14	150	48.5	1.8769	»	8	53	321	30.43	2.93737	Орх
Опыт 4-9-10						9	200	610	31.09	2.87650	»
1	95	020	17.4	5.0964	Ол	10	24	511	31.66	2.82600	»
2	14	020	20.23	4.3894	Орх	11	162	130	32.37	2.76562	Ол
3	14	110	20.64	4.3031	Ол	12	30	421	33.11	2.70548	Орх
4	89	021	22.89	3.8850	Ол	13	226	131	35.7	2.51492	Ол
5	17	101	23.88	3.7261	Ол	14	222	112	36.51	2.46096	»
6	54	(111)(120)	25.54	3.4875	Ол	15	45	041	38.26	2.35233	»
7	27	121	27	3.3022	Орх	16	24	210	38.88	2.31624	»
8	114	221	28.29	3.1545	Орх	17	103	122	39.74	2.26807	»
9	24	002	29.9	2.9882	Ол	18	89	140	40.08	2.24961	»

Ортопироксен представлен призматическими светло-зелеными или бесцветными кристаллами размером до 600 мкм с хорошо ограниченными вершинами (см. рис. 4, б). При закалке кристаллизовались также дендриты размером до 300 мкм (см. рис. 4, а).

Согласно данным микронзондового анализа, оливины и ортопироксены, полученные при температурах 1400 и 1500 °С, существенно отличаются по содержанию железа и магния (см. табл. 4). Кроме того, в некоторых опытах, где температура не превышала 1400 °С, при медленном охлаждении наряду с оливином и ортопироксеном могут кристаллизоваться гранат и хлорит (рис. 5; табл. 4, ан. 11, 12).

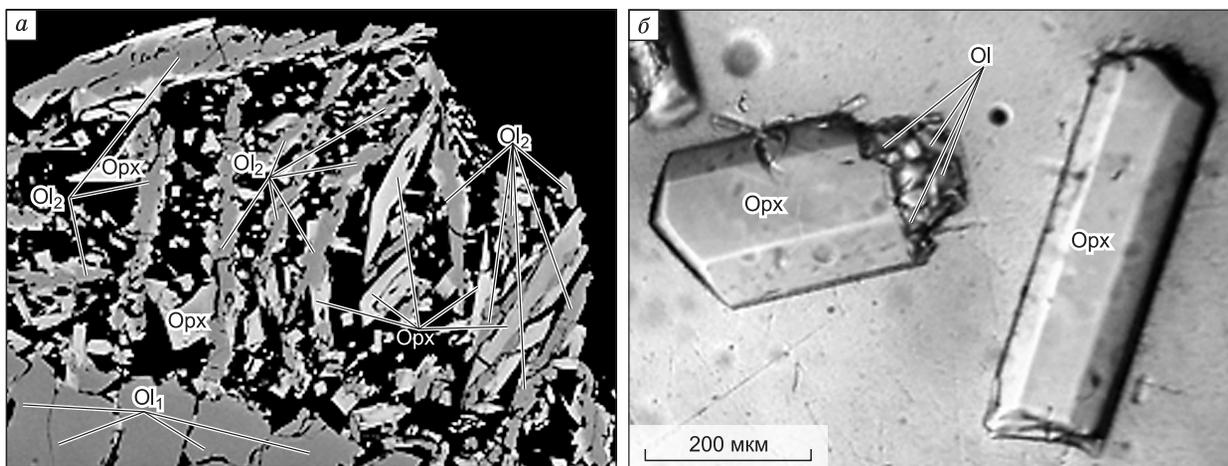


Рис. 4. *a* — микрофотография дендритов оливинов (Ol_2) и ортопироксенов (Orx), полученных при 1500 °С, 4,5 ГПа, охлаждение закалкой (оп. 4-29-09), Ol_1 — изометричное зерно оливина; *б* — микрофотография ограниченных кристаллов ортопироксена, полученных при 1400 °С, 4,5 ГПа при медленном охлаждении (оп. 4-15-10).

Фотография (*a*) сделана в отраженных электронах.

Практически во всех новообразованных оливинах были обнаружены первичные флюидные включения. Для оливинов из опытов, где температура не превышала 1400 °С, характерны в основном первичные однофазные (L_{H_2O}) и двухфазные газовой-жидкие ($L_{H_2O} + V_{H_2O}$) водные включения. Следует отметить, что двухфазные включения, по-видимому, образовались в результате частичной декрепитации однофазных вследствие изменения внешнего давления в сравнении с давлением внутри включений в процессе охлаждения образцов (рис. 6, *a*, *б*). Размер включений находился в интервале от 5 до 40 мкм. Состав включений преимущественно водный.

В то же время в оливинах из опытов с температурой 1500 °С и выше были обнаружены в основном первичные кристаллофлюидные изометричные включения округлой формы ($L_{H_2O} + C_{тв}$) с размером от 10 до 90 мкм. Состав включений представлен водой и несколькими кристаллическими фазами (рис. 6, *в*, *г*). Согласно результатам, полученным с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии и электронного микрозондового анализа, все кристаллические фазы включений данного типа являются ортопироксенами (см. табл. 4). Причем, в отличие от ортопироксенов из основной массы продуктов опыта, эти кристаллы зональные, содержание хрома в них от центра к краю кристалла изменяется от 3.24 до 0.23 мас. % (см. табл. 4, ан. 16, 17). Это позволяет нам предположить, что кристаллические фазы этих включений являются дочерними фазами и кристаллизовались из законсервированного во включениях водно-силикатного расплава. Частичная огранка вакуолей включений в оливинах свидетельствует о том, что оливин из расплава кристаллизовался на стенках включений после их захвата и консервации.

Тем не менее значительная часть флюидной фазы находилась в межзерновом пространстве — в интерстициях между минералами (рис. 7).

Оценка содержания флюидной фазы во включениях в оливине под микроскопом.

1. Оценка содержания флюидной фазы во включениях в оливине по отдельным зернам.

Исходные данные:

- плотность оливина равна 3.2 мг/мм³ [Годовиков, 1975];
- средний размер включений составляет ~ 10 мкм, объем одного включения ~ 10⁻⁶ мм³;
- среднее количество включений в зерне оливина около 50 шт.;
- плотность включений, учитывая газовую, жидкую и твердую фазы, принимаем ~ 1.5 мг/мм³;
- средний объем зерен оливина ~ 0.002 мм³.

При пересчете находим, что масса включений в оливинах составит около 1 мас. %.

2. Оценка содержания флюидной фазы во включениях в оливинах по фотографии.

Исходные данные:

- поле зрения (плоскость фотографии) составляет ~ 0.01 мм² и при толщине слоя на глубину резкости около 0.02 мм объем оливина равен ~ 2 · 10⁻⁴ мм³;
- количество включений в поле зрения составляет 6 шт.;
- средний размер включений ~ 10 мкм; объем одного включения ~ 10⁻⁶ мм³;

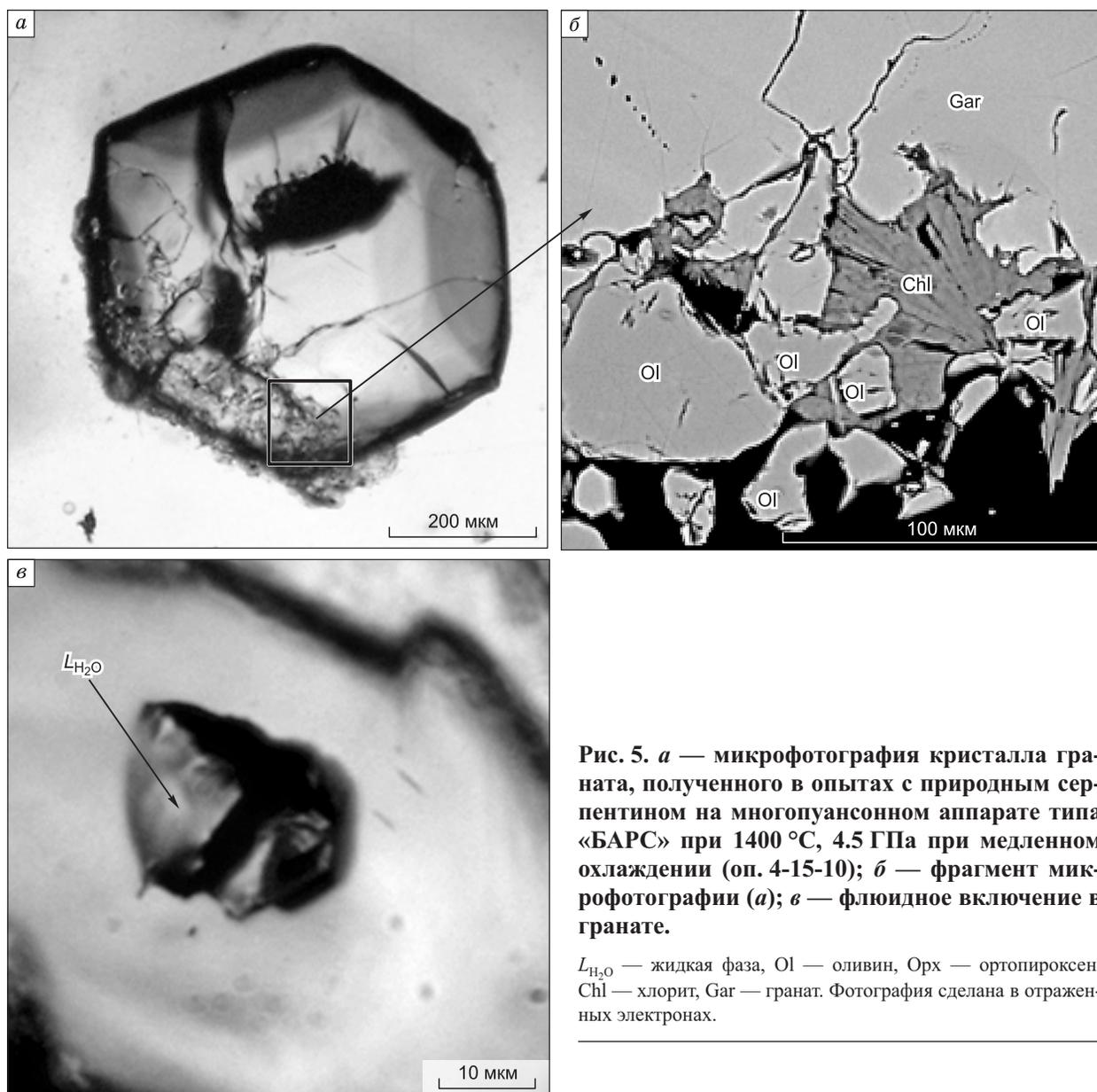


Рис. 5. *a* — микрофотография кристалла граната, полученного в опытах с природным серпентином на многопуансонном аппарате типа «БАРС» при 1400 °С, 4.5 ГПа при медленном охлаждении (оп. 4-15-10); *б* — фрагмент микрофотографии (*a*); *в* — флюидное включение в гранате.

L_{H_2O} — жидкая фаза, Ol — оливин, Орх — ортопироксен, Chl — хлорит, Gar — гранат. Фотография сделана в отраженных электронах.

— плотность оливина 3.2 мг/мм³, при указанном объеме оливина его масса составляет $6.4 \cdot 10^{-4}$ мг;
 — принятая плотность включений ~ 1.5 мг/мм³, поэтому масса включений составит $0.9 \cdot 10^{-5}$ мг.
 При пересчете находим, что доля включений в оливинах составит 1.4 мас. %.

Результаты хроматографического анализа. Исходный образец серпентина до эксперимента при высоком давлении был подвергнут хроматографическому анализу (табл. 6). Эксперимент был разделен на две стадии. В первой навеску образца природного серпентина ступенчато нагревали в интервале 300—1000 °С через 100 °С. Во второй стадии другую навеску при температурах 700, 800, 900 и 1000 °С подвергали нагреванию по несколько раз с целью достижения наиболее полного газовыделения из образца.

Адсорбированная и поровая вода выделялась в диапазоне 300—500 °С, а начиная с температуры 600 °С, произошло резкое увеличение газовой выделению воды, что свидетельствует о дегидратации серпентина. В первой стадии эксперимента суммарное количество H₂O, выделившееся из образца серпентина, составило 86580 мк/кг (или примерно 8.66 мас. %), а на второй стадии — 86470 мк/кг (или примерно 8.65 мас. %). Как видно, величины практически равны. Исходя из химической формулы серпентина, полученные значения меньше, чем теоретические, но это реальный эксперимент с природными образцами, к тому же серпентин не разложился полностью, что зафиксировано рентгенографически. Кроме того, в образцах присутствовали CO₂, CO, H₂, углеводороды, причем углекислота, вероятно, находилась в связанном виде — в карбонатах, о чем свидетельствует усиление газификации CO₂, начиная с 700 °С.

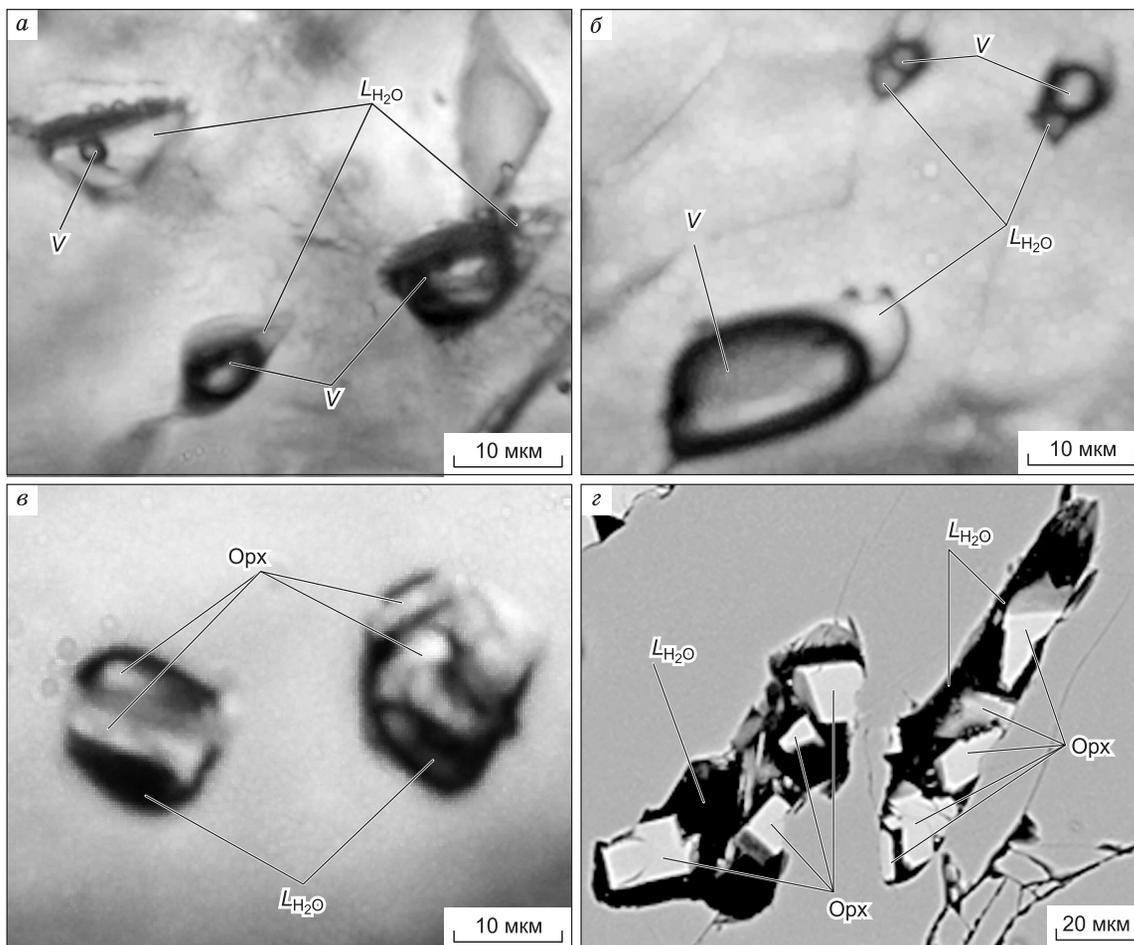


Рис. 6. Первичные флюидные включения в оливинах, полученных в опыте 4-12-10 при 4.5 ГПа, 1400 °С (а, б) и в опыте 4-29-09 при 4.5 ГПа, 1500 °С (в, з). а, б — двухфазные включения водного раствора ($L_{H_2O} + V$); в, з — кристаллофлюидные включения ($L_{H_2O} + Орх$), фазовый состав которых представлен водным раствором и дочерними кристаллами ортопироксена.

L_{H_2O} — жидкая фаза; V — газовая фаза; Орх — ортопироксен (кристаллическая фаза). Фотография (з) сделана в отраженных электронах.

При хроматографических анализах образцов после опытов при высоком давлении основное газо-выделение, главным образом в виде водяного пара, происходило при механическом вскрытии платиновых ампул при температуре 120 °С (табл. 7). Декрепитация включений флюидной фазы, законсервированной в зернах оливина и ортопироксена, началась с температуры 400 °С.

При механическом вскрытии при 120 °С платиновой ампулы из опыта 4-8-10 количество воды составило 134000 мг/кг (13.4 мас. %) (см. табл. 7). Общее количество газовой фазы, выделившейся из включений при 400 °С и выше, составило 8734.7 мг/кг (или более 0.87 мас. %), причем доля H_2O — 4380 мг/кг (или порядка 0.44 мас. %). Достаточно высокая доля углекислоты — 3360 мг/кг (38.47 % от общей массы газовой фазы, выделившейся при

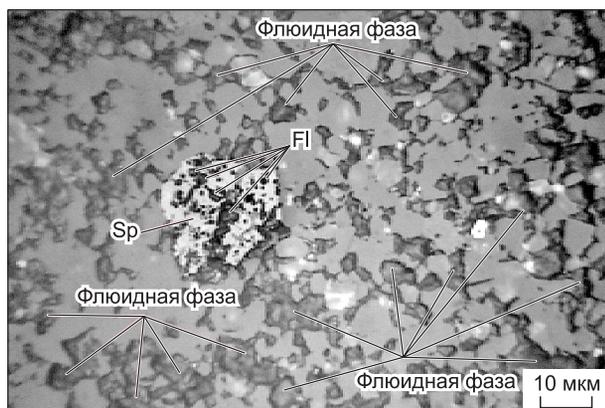


Рис. 7. Микрофотография агрегата зерен оливина с интерстициальной флюидной фазой и зерно шпинели с флюидными включениями, полученными при 1400 °С, 4.5 ГПа (оп. 4-9-10).

Sp — шпинель; Fl — флюидное включение.

Таблица 6. Результаты хроматографического анализа образцов природного серпентина (Восточные Саяны) (опыт № 100)

№ п/п	T, °C	Содержание, мг/кг													Навеска, мг
		CO ₂	H ₂ O	H ₂	N ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H _{4,6}	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	SO/H ₂ S	
1	300	20	740	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	30
2	400	0.8	220	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	30
3	500	20	180	0.0	0.0	0.0	0.5	6	0.0	8	4	3	0.0	0.0	30
4	600	20	2400	0.0	0.0	0.0	0.0	4	0.0	2	2	0.0	0.0	0.0	30
5	700	220	41300	20	0.0	0.0	2	10	0.0	6	4	0.0	0.0	0.0	30
6	800	220	36000	40	0.0	40	10	10	0.0	3	0.0	0.0	0.0	0.0	30
7	900	120	6600	30	0.0	40	8	7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	30
8	1000	110	280	0.0	0.0	30	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	30
9	700	240	53600	сл.	0.0	10	20	30	0.0	10	10	8	0.0	0.0	30
10	700	20	18000	0.0	0.0	0.0	3	3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	30
11	700	0.0	3200	0.0	0.0	0.0	2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	30
12	700	0.0	1900	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	30
13	700	0.0	1300	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	30
14	700	0.0	760	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	30
15	800	30	2400	0.0	0.0	0.0	2	3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	30
16	800	2	1400	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	30
17	800	0.0	680	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	30
18	800	0.0	670	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	30
19	900	0.0	1300	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	30
20	900	0.0	620	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	30
21	900	0.0	210	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	30
22	1000	40	430	0.0	0.0	10	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	30
23	1000	10	0.0	0.0	0.0	9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	30
24	1000	2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	30

400 °C и выше) является следствием, вероятно, присутствия карбонатного материала в исходном природном образце серпентина. Общее количество воды, выделившееся из образца серпентина, составило 138380 мг/кг (или 13.84 мас. %). Данная величина близка к формульной.

Газовыделение при механическом вскрытии платиновой ампулы из опыта 4-9-10 отсутствовало, что свидетельствует о ее разгерметизации в процессе эксперимента. Но тем не менее незначительное количество газовой фазы во включениях имело место. Общее ее количество, выделившееся при нагревании в интервале температур 400—1000 °C, составило 2896.34 мг/кг (или 0.29 мас. %). Доля H₂O — 1050 мг/кг (или ~ 0.1 мас. % от общей массы образца и 36.25 мас. % от массы газовой фазы включений). Количество CO₂ составило 1620 мг/кг (или 0.16 мас. % от массы образца и 55.94 мас. % фазы, выделившейся при высоких температурах).

При вскрытии платиновой ампулы после опыта 4-15-10 газовыделение составило 15094 мг/кг. Ампула фонала при нагревании в специальном устройстве — реакторе при хроматографе. Это свидетельствует о возможной потере некоторого количества флюидной составляющей продуктов опыта. Общее количество газовой фазы, выделившейся из образца при 400 °C и выше, составило 7001.6 мг/кг (или 0.7 мас. %). Количество H₂O — 6100 мг/кг (или 0.61 мас. % от массы образца и 87.12 мас. % газовой фазы). Доля CO₂ составила 720 мг/кг (или 0.07 мас. % от массы образца и 10.28 мас. % газовой фазы).

Опыт 4-4-10 проведен без платиновой ампулы. Образец серпентина был запрессован в капсулу из MgO. Как и в предыдущих случаях, хроматографический анализ образца после опыта был сделан ступенчато при 400, 700 и 1000 °C. В результате при разрушении включений выделилось 24328 мг/кг газовой фазы (или 2.43 мас. % от массы образца). Газовая фаза состояла в основном из H₂O — 20600 мг/кг (или 2.06 мас. % от веса образца и 84.68 мас. % от массы газовой фазы включений). Доля CO₂ в газовой фазе составила 3450 мг/кг (14.18 мас. %).

Из обр. 4-7-10 при ступенчатом прогреве в реакторе выделилось 12482 мг/кг (около 1.25 мас. % образца), при этом количество воды было 12000 мг/кг (или 1.2 мас. % от веса образца и почти 96.14 мас. % от массы газовой фазы включений). Доля CO₂ в газовой фазе составила 390 мг/кг (3.12 мас. %).

Таблица 7. Результаты хроматографического анализа образцов после экспериментов при высоком давлении

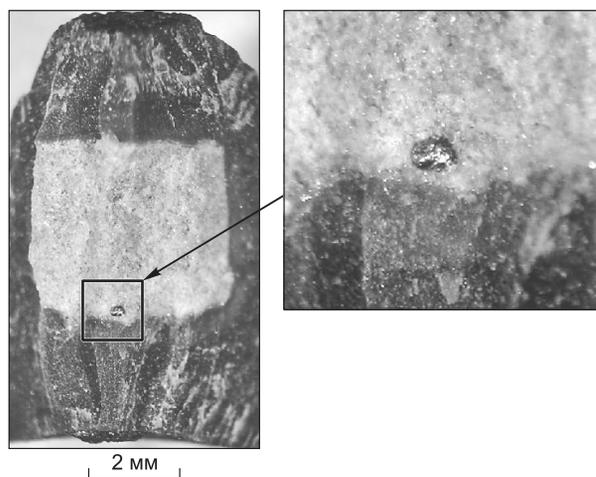
№ п/п	T, °C	Содержание, мг/кг													Навеска, мг
		CO ₂	H ₂ O	H ₂	N ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H _{4,6}	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	SO/H ₂ S	
Опыт 4-45-09															
1	400	20	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	29
2	700	10	340	0.0	0.0	0.0	0.0	10	0.0	5	4	0.0	0.0	0.0	29
3	1000	60	780	20	0.0	30	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	29
4	1000	0.0	0.0	0.0	0.0	10	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	29
Опыт 4-4-10															
1	400	10	сл.	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	49
2	700	3100	3500	сл.	0.0	40	20	20	сл.	15	12	сл.	0.0	0.0	49
3	1000	300	15200	90	0.0	30	7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	49
4	1000	40	1900	20	0.0	20	4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	49
Опыт 4-7-10															
1	400	220	5600	0.0	0.0	5	1	0.0	0.0	2	3	0.0	0.0	0.0	45
2	700	100	2700	0.0	0.0	10	3	3	0.0	4	1	0.0	0.0	0.0	45
3	1000	60	2300	20	0.0	30	1	сл.	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	45
4	1000	10	1400	0.0	0.0	9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	45
Опыт 4-8-10															
1	120	230	134000	10	13	0.0	320	0.0	5	0.0	0.0	сл.	0.0	0.0	200
2	400	30	260	сл.	0.0	0.7	1	2	0.0	7	8	10	3	0.0	143
3	700	3100	2600	20	0.0	460	50	80	10	100	4	2	0.0	0.0	143
4	1000	220	1300	60	30	120	10	сл.	0.0	2	0.0	0.0	0.0	0.0	143
5	1000	10	220	5	0.0	10	1	0.0	0.0	6	0.0	0.0	0.0	0.0	143
Опыт 4-9-10															
1	120	0.0	сл.	сл.	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	200
2	400	60	520	10	0.0	4	0.02	0.05	0.0	0.1	0.4	0.4	0.0	0.0	134
3	700	1500	190	0.0	0.0	50	1	0.6	0.1	0.4	0.2	0.2	0.0	0.0	134
4	1000	60	320	60	6	80	0.07	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	134
5	1000	0.0	20	10	0.0	3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	134
Опыт 4-12-10															
1	400	1	1500	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	8	0.0	0.0	0.0	38
2	700	1	910	0.0	0.0	0.0	60	120	0.0	40	40	10	сл.	0.0	38
3	1000	26	600	10	0.0	60	10	5	0.0	0.0	2	0.0	0.0	0.0	38
4	1000	0.0	560	0.0	0.0	сл.	0.0	0.07	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	38
Опыт 4-15-10															
1	120	50	15000	2	2	0.0	40	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	200
2	400	10	740	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	6	6	4	0.0	0.0	57
3	700	680	4200	7	0.0	0.0	6	6	0.0	5	4	2	0.0	0.0	57
4	1000	30	740	40	0.0	50	16	5	0.0	2	2	0.0	0.0	0.0	57
5	1000	0.0	420	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	57

Из обр. 4-12-10, начиная с 400 °C, выделилось 3955 мкг/кг (~ 0.39 мас. %). Доля H₂O составила 3570 мкг/кг (90.26 мас. % от выделившейся газовой фазы и ~ 0.36 мас. % от массы образца). Доля CO₂ составила 28 мг/кг (около 0.71 мас. % от выделившейся газовой фазы). Обращает внимание довольно большое количество углеводородов — 295.07 мг/кг (7.46 мас. % от выделившейся газовой фазы).

Из образца после опыта 4-45-09, начиная с 400 °C, выделилось 1289 мкг/кг (~ 0.13 мас. %). Доля H₂O составила 1120 мкг/кг (86.89 мас. % от выделившейся газовой фазы и ~ 0.11 мас. % от массы образ-

Рис. 8. Положение платинового шарика на нижнем торце образца (шарик упал на дно) в капсуле из MgO (темное) после опыта 4-19-10.

Образец (светлое) состоит из смеси оливина и ортопироксена.



ца). Доля CO_2 составила 90 мг/кг (6.98 мас. % от выделившейся газовой фазы).

Для всех образцов характерно, что при повторном отборе газов при 1000 °С имеет место существенно меньшее газоотделение. Вероятно, это свидетельствует о завершении процесса декрепитации включений в оливине и ортопироксене в процедуре повторного нагревания. Незакономерные количества углекислоты и углеводов в анализах, еще раз подчеркнем, связано с нерегулярным содержанием этих компонентов в навесках, поскольку в исследовании использовали природный серпентин.

Оценка вязкости. В опыте 4-19-10, как указывалось выше, был помещен платиновый шарик наименьшего диаметра. Поэтому на его примере сделана оценка вязкости расплава, образовавшегося после разложения серпентина и плавления образовавшихся фаз (оливин, ортопироксен) в присутствии воды.

В эксперименте 4-19-10 исходные данные для оценки вязкости следующие: радиус платинового шарика $r = 0.1$ мм; путь падения шарика $h = 2$ мм; радиус ампулы $r_a = 3$ мм; плотность платины $\rho_2 = 21.45$ г/см³; плотность расплава ρ_1 принимаем $= 2.8$ г/см³; $\rho_2 - \rho_1 = 18.7$ г/см³; время падения платинового шарика t в опыте $= 10$ с (из 40 с эксперимента вычитается 30 с периода задержки начала движения шарика, определенное опытным путем). При указанных данных поправка $K = 0.93$.

Расчет по формуле (1) дает следующий результат: вязкость η расплава, образовавшегося из исходного серпентина при P - T параметрах опыта, составила 16.2 П. Это оценочная цифра завышена, поскольку платиновый шарик после опыта некоторое время находился на дне ампулы (рис. 8). Поэтому реальная вязкость должна быть ниже, вероятно, в 1.5—2 раза. Точнее определить искомую величину не удастся из-за высокой скорости падения платинового шарика в низковязком расплаве. Но данная оценка хорошо соответствует вязкости перидотитового расплава, определенной при высоких P - T параметрах с помощью синхротронного излучения [Liebski et al., 2005].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс разложения серпентина сопровождается выделением воды, которая концентрируется во включениях в новообразованных минералах (оливине и ортопироксене) и в интерстициях между ними [Чепуров и др., 2010]. При высоких P - T параметрах (давление 4.5 ГПа и температура 1400 °С) новые водосодержащие минералы не образуются.

Хроматографический анализ с использованием ступенчатого нагревания образцов показал, что основное количество воды, выделяющееся при дегидратации серпентина, находится в межзерновом пространстве, а значительно меньшая часть консервируется во флюидных включениях в минералах. Таким образом, количество неструктурной флюидной фазы в оливине и ортопироксене можно оценить по данным хроматографического анализа. При дегидратации серпентина в новообразованных твердых фазах в виде включений в наших экспериментах консервировалось от 0.13 до 2.43 мас. % флюидной фазы, доля собственно воды составила диапазон значений 0.1—2.06 мас. %. Оценка путем непосредственного подсчета включений под микроскопом попадает в указанный интервал. Полученные нами минимальные значения H_2O из флюидных включений сопоставимы с возможным содержанием воды в виде структурных примесей [Литасов и др., 2009], а указанный выше интервал значительно превышает максимальные величины по данным ИК-спектроскопии в оливине (до 0.89 мас. %), установленные в работе [Smyth et al., 2006].

Поэтому, исходя из полученных экспериментальных данных, следует ожидать, что при достижении соответствующей температуры в субдуцирующей океанической коре происходит разложение серпентина с выделением H_2O . При этом существенная часть выделившейся воды может быть законсервирована как во флюидных включениях в новообразованных минералах, так и в межзерновом пространстве между кристаллическими фазами, т.е. определенное количество воды сохраняется в породе.

Естественно, межзерновой флюид является более подвижным относительно флюида, законсервированного во включениях в новообразованных минералах. Тем не менее многое зависит от состава и

проницаемости окружающих пород. В частности, в работе [Ono et al., 2002] при высоких P - T параметрах в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ экспериментально определялись двугранные углы между водным флюидом и кристаллами граната. На основании полученных результатов авторами указанной работы предполагается, что после разложения водных минералов при определенных условиях часть воды могла оставаться в субдущирующей океанической коре в виде порового флюида, который, заполняя межзерновое пространство между кристаллическими фазами, выполняет роль смазки и служит легкоплавкой добавкой.

Учитывая существенно меньшую подвижность флюида, законсервированного в виде включений в оливине и ортопироксене по сравнению с межзерновым флюидом, можно предполагать его большую вероятность сохранения при погружении оливинсодержащих пород на глубину. Имеются геологические факты, подтверждающие возможность опускания пород с законсервированным водным флюидом после разложения водосодержащих минералов. Например, при исследовании энстатит-оливиновых пород в Испании (Cerro del Almiraz, Betic Cordillera, SE Spain) были обнаружены первичные флюидные включения в минералах [Scambelluri et al., 2001]. Авторами было показано, что включения в оливине и пироксене являются реликтами метаморфической флюидной фазы, возникшей при разложении антигорита. Описаны и исследованы включения двух типов: первичные, псевдоторичные двухфазовые (жидкость + газ) водные включения размером 5—10 мкм и первичные, псевдоторичные многофазовые (минеральные фазы + жидкость + газ) высокоплотные включения. По оценке соотношения объемов фаз жидкость во втором типе включений занимает около 20 %.

Основными причинами отделения флюидной фазы, законсервированной в виде включений, при изменении температуры и давления могут быть дальнейшая перекристаллизация породы с очищением зерен оливина и ортопироксена от включений с последующим выжиманием флюидной фазы в межзерновое пространство и фазовые переходы, например, оливин—вадслеит. Миграция воды из включений в результате диффузии через твердые фазы вряд ли играет существенную роль, поскольку даже коэффициент диффузии водорода относительно незначителен. Например, по оценке [Отани, Чжао, 2009] при 15 ГПа и 900—1200 °С диффузия водорода в таких фазах, как вадслеит и рингвудит, будет составлять 5 км в течение 1 млрд лет.

В заключение отметим, что одной из сложных и актуальных проблем остается определение плавления в образцах после экспериментов при высоком давлении и различие флюида от водосодержащего расплава по продуктам опытов. Обычно флюидную фазу от расплава в продуктах опытов отличают по текстурным особенностям образцов. Например, данные по определению температуры солидуса в системе $MgO-SiO_2-H_2O$ при давлении 5.5 и 7.7 ГПа в работах [Luth, 1993; Inoue, 1994] отличаются на 150 °С. В исследовании [Inoue, 1994] кривую солидуса определяли по первому появлению дендритов (закаленный расплав), а в работе [Luth, 1993] по наличию более значительного количества дендритов (> 20 %). Кроме того, неоднозначным является наличие изометричных фаз в продуктах опытов, поскольку отсутствуют корректные доказательства того, что изометричные зерна оливина сосуществуют с расплавом, а не являются закалочной фазой. Использование метода падающего платинового шарика может помочь при изучении процессов плавления и кристаллизации.

ВЫВОДЫ

При давлении 4.5 ГПа в температурном интервале 1150—1600 °С серпентин (антигорит) разлагается с образованием оливина, ортопироксена и выделением водной флюидной фазы. При дегидратации серпентина выделившийся флюид концентрируется главным образом в межзерновом пространстве. Кроме того, в новообразованных твердых фазах были обнаружены первичные однофазные и двухфазные газово-жидкие водные включения, а также первичные кристаллофлюидные включения, состав которых представлен водой и несколькими кристаллическими фазами. Все кристаллические фазы включений данного типа являются ортопироксенами. Содержание законсервированной во флюидных включениях воды может достигать 2 мас. % по отношению к массе образца.

Экспериментально измеренная методом падающего платинового шарика вязкость расплава при 4.5 ГПа и 1600 °С составила 16.2 П.

Обнаруженный эффект консервации водного флюида в межзерновом пространстве и во флюидных включениях в минералах, возможно, является одним из механизмов поступления воды в глубинные зоны мантии Земли в процессе субдукции океанической коры, что, по нашему мнению, необходимо учитывать в геодинамических реконструкциях. Причем количество воды, законсервированной во флюидных включениях, может быть на порядок больше, чем предполагаемое ее присутствие в оливине и ортопироксене в виде структурной примеси водорода и ОН-группы.

Работа выполнена при поддержке гранта СО РАН (междисциплинарный интеграционный проект № 21 «Геодинамические процессы в зонах субдукции: теплофизическое (экспериментальное и теоретическое) моделирование и сопоставление с геолого-геофизическими данными»).

ЛИТЕРАТУРА

- Годовиков А.А.** Минералогия. М., Недра, 1975, 520 с.
- Добрецов Н.Л.** Петрологические, геохимические и геодинамические особенности субдукционно-го магматизма // Петрология, 2010, т. 18, (1), с. 1—24.
- Добрецов Н.Л., Кирдяшкин А.Г., Кирдяшкин А.А.** Глубинная геодинамика. Новосибирск, Изд-во СО РАН, филиал ГЕО, 2001, 409 с.
- Зубков В.С.** К вопросу о составе и формах нахождения флюида системы С-Н-Н-О-С в *PT*-условиях верхней мантии // Геохимия, 2001, (2), с. 131—145.
- Коваленко В.И., Наумов В.Б., Ярмолюк В.В., Дорофеев В.А., Мигдисов А.А.** Роль магматизма в концентрации воды во внешних оболочках Земли // Глобальные изменения природной среды. Новосибирск, Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ СО РАН, 1998, с. 117—126.
- Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Кацура Т., Отани Э.** Растворимость воды в форстерите при давлении 8—14 ГПа // Доклады РАН, 2009, т. 425 (4), с. 522—526.
- Осоргин Н.Ю.** Хроматографический анализ газовой фазы в минералах (методика, аппаратура, метрология). Новосибирск, Изд-во ОИГГМ СО РАН, 1990, 32 с.
- Осоргин Н.Ю., Федоров И.И., Сонин В.М., Багрянцев Д.Г.** Изучение химического и молекулярного состава флюида системы С-О-Н в экспериментах при *PT*-параметрах синтеза алмаза // Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Новосибирск, Изд-во ОИГГМ СО РАН, 1995, т. 11, с. 74—80.
- Отани Э., Дапэн Чжао.** Роль воды в глубинных процессах в верхней мантии и переходном слое: дегидратация стагнирующих субдукционных плит и ее значение для «большого мантийного клина» // Геология и геофизика, 2009, т. 50 (12), с. 1385—1392.
- 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., Сонин В.М., Кирдяшкин А.А., Жимулев Е.И.** Использование беспрессового аппарата высокого давления типа «разрезная сфера» для измерения вязкости силикатных расплавов // Прикладная механика и техническая физика, 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 антигорита // Доклады РАН, 2010, т. 434 (3), с. 391—394.
- Geiger C.A., Langer K., Bell D.R., Rossman G.R., Winkler B.** The hydroxide component in synthetic pyrope // Amer. Miner., 1991, v. 76, p. 49—59.
- Graton L.C.** Nature of the ore-forming fluid // Econ. Geol., Suppl., 1940, v. 2, 186 p.
- Inoue T.** Effect of water on melting phase relations and melt composition in the system Mg_2SiO_4 - $MgSiO_3$ - H_2O up to 15 GPa // Phys. Earth Planet. Inter., 1994, v. 85, p. 237—263.
- Katayama I., Nakashima S.** Hydroxyl in clinopyroxene from the deep subducted crust: evidence for H_2O transport into the mantle // Amer. Miner., 2003, v. 88, p. 229—234.
- Kennedy C.S., Kennedy G.C.** The equilibrium boundary between graphite and diamond // J. Geophys. Res., 1976, v. 81 (14), p. 2467—2470.
- Kohlstedt D.L., Keppler H., Rubie D.C.** Solubility of water in the α , β and γ phases of $(Mg,Fe)_2SiO_4$ // Contr. Miner. Petrol., 1996, v. 123 (4), p. 345—357.
- Langer K., Robarick E., Sobolev N.V., Shatsky V.S., Wang W.** Single-crystal spectra of garnets from diamondiferous high-pressure metamorphic rocks from Kazakhstan: indications for OH^- , H_2O , and FeTi charge transfer // Europ. J. Miner., 1993, v. 5, p. 1091—1100.
- Liebski C., Schmickler B., Terasaki 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.
- Luth R.W.** Melting in the $MgSiO_4$ - H_2O system at 3 to 12 GPa // Geophys. Res. Lett., 1993, v. 20, p. 233—235.
- Okamoto K., Maruyama S.** The high-pressure synthesis of lawsonite in the MORB + H_2O system // Amer. Miner., 1999, v. 84, p. 362—373.
- Ono S., Mibe K., Yoshino T.** Aqueous fluid connectivity in pyrope aggregates: water transport into the deep mantle by a subducted oceanic crust without anhydrous minerals // Earth Planet. Sci. Lett., 2002, v. 203, p. 895—903.
- Poli S., Schmidt M.W.** H_2O transport and release in subduction zones — experimental constraints on basaltic and andesitic systems // J. Geophys. Res., 1995, v. 100, p. 22,299—22,314.

Poli S., Franzolin E., Fumagalli P., Crotini A. The transport of carbon and hydrogen in subducted oceanic crust: an experimental study to 5 GPa // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2009, v. 278, p. 350—360.

Rossmann G.R., Beran A., Langer K. The hydrous component of pyrope from the Dora Maira Massif, Western Alps // *Europ. J. Miner.*, 1989, v. 1, p. 151—154.

Scambelluri M., Botazzi P., Trommsdorff V., Vannucci R., Hermann J., Gomes-Pugnare M.T., Vizzcano V.L.S. Incompatible element-rich fluids released by antigorite breakdown in deeply subducted mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2001, v. 192, p. 475—480.

Scogby H. OH incorporation in synthetic clinopyroxene // *Amer. Miner.*, 1994, v. 79, p. 240—249.

Smyth J.R., Frost D.J., Nestola F., Holl C.M., Bromiley G. Olivine hydration in the deep upper mantle: effect of temperature and silica activity // *Geophys. Res. Lett.*, 2006, v. 33 (15), L15301, doi: 10.1029/2006GL026194.

Sokol A.G., Tomilenko A.A., Pal'yanov Y.N., Borzdov Y.M., Pal'yanova G.A., Khokhryakov A.F. Fluid regime of diamond crystallisation in carbonate-carbon systems // *Europ. J. Miner.*, 2000, v. 12, p. 367—375.

Su W., You Z., Cong B., Ye K., Zhong Z. Cluster of water molecules in garnet from ultrahigh-pressure eclogite // *Geology*, 2002, v. 30, p. 611—614.

Ulmer P., Trommsdorff V. Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism // *Science*, 1995, v. 268, p. 858—861.

Wunder B., Schreyer W. Antigorite: high-pressure stability in the system MgO-SiO₂-H₂O (MSH) // *Lithos*, 1997, v. 41, p. 213—227.

*Рекомендована к печати 28 января 2011 г.
Н.Л. Добрецовым*

*Поступила в редакцию
23 июня 2010 г.*