

СОДЕРЖАНИЕ ВОДЫ В МИНЕРАЛАХ МАНТИЙНЫХ КСЕНОЛИТОВ ИЗ КИМБЕРЛИТОВ ТРУБКИ УДАЧНАЯ (Якутия)

А.Л. Рагозин^{1,2}, А.А. Каримова³, К.Д. Литасов^{1,2}, Д.А. Зедгенизов^{1,2}, В.С. Шацкий^{1,4}

¹ *Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия*

² *Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия*

³ *Institute of Mineralogy and Petrography, University of Innsbruck, Innrain 52 f, 6020 Innsbruck, Austria*

⁴ *Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а, Россия*

Приведены результаты исследования распределения воды среди основных породообразующих номинально безводных минералов мантийных ксенолитов из кимберлитовой тр. Удачная (Якутия) с использованием инфракрасной спектроскопии. Были изучены образцы ксенолитов перидотитового и эклогитового парагенезисов. Во всех минералах зафиксированы колебания, относящиеся к гидроксильным дефектам в их структурах. В перидотитах оливин содержит H_2O (г/т) 23—75, ортопироксен — 52—317, клинопироксен — 29—126, гранат — 0—95. В эклогитах гранат содержит H_2O до 833 г/т, клинопироксен — до 1898 г/т (~0.19 мас. %). Сопоставление полученных данных с результатами предыдущих исследований содержания воды в отдельных минералах мантийных ксенолитов указывает на значительный разброс концентраций H_2O как в пределах разных кимберлитовых провинций, так и в пределах отдельной кимберлитовой тр. Удачная. Исходя из объемных соотношений минеральных фаз в изученных ксенолитах, концентрация воды в перидотитах изменяется в узких пределах и оценивается в 38—126 г/т. В то же время содержание воды в исследованных ксенолитах эклогитов существенно выше и варьирует в широких пределах (391—1112 г/т).

Номинально безводные минералы, верхняя мантия, эклогит, перидотит, ИК-спектроскопия.

WATER CONTENT IN MINERALS OF MANTLE XENOLITHS FROM THE UDACHNAYA PIPE KIMBERLITES (Yakutia)

A.L. Ragozin, A.A. Karimova, K.D. Litasov, D.A. Zedgenizov, and V.S. Shatsky

Distribution of water among the main rock-forming nominally anhydrous minerals of mantle xenoliths of peridotitic and eclogitic parageneses from the Udachnaya kimberlite pipe, Yakutia, has been studied by IR spectroscopy. The spectra of all minerals exhibit vibrations attributed to hydroxyl structural defects. The content of H_2O (ppm) in minerals of peridotites is as follows: 23–75 in olivine, 52–317 in orthopyroxene, 29–126 in clinopyroxene, and 0–95 in garnet. In eclogites, garnet contains up to 833 ppm H_2O , and clinopyroxene, up to 1898 ppm (~0.19 wt.%). The obtained data and the results of previous studies of minerals of mantle xenoliths show wide variations in H_2O contents both within different kimberlite provinces and within the Udachnaya kimberlite pipe. Judging from the volume ratios of mineral phases in the studied xenoliths, the water content varies over narrow ranges of values, 38–126 ppm. At the same time, the water content in the studied eclogite xenoliths is much higher and varies widely, 391–1112 ppm.

Nominally anhydrous minerals, upper mantle, eclogite, peridotite, IR spectroscopy

ВВЕДЕНИЕ

Вода играет важную роль как в приповерхностных, так и в глубинных геологических процессах. Поведение и роль воды в верхней мантии и, в частности, в наиболее глубинных алмазсодержащих парагенезисах обсуждается уже в течение длительного времени [Соболев, 1974]. Изучение мантийных ксенолитов ультраосновного состава из кимберлитовых трубок [Bell, Rossman, 1992] и магм мантийного происхождения [Michael, 1988] показало, что мантия остается громадным резервуаром воды внутри Земли. Водород в форме H_2O и гидроксил-иона (OH^-) входит в состав многих минералов земной коры. Однако в условиях верхней мантии большинство водосодержащих минералов неустойчивы. Тем не менее следует отметить, что в алмазах перидотитового и эклогитового типов были установлены исключительно редкие равновесные парагенезисы включений с участием сингенетического флогопита и биотита, что является важным доказательством роли летучих компонентов в алмазообразовании и возможной связи образования части алмазов с ранними стадиями становления кимберлитов [Соболев и др., 2009].

Предполагается, что существенная часть воды в глубинах Земли содержится в виде ОН-групп, входящих в структуру номинально безводных минералов (т.е. таких, стехиометрическая формула которых не содержит H_2O или ОН) [Beran, Libowitzky, 2006; Skogby, 2006]. В.С. Файф [Fyfe, 1970] и К.Б. Склар [Sclar, 1970] впервые выдвинули предположение о предпочтительной форме нахождения воды в верхней мантии в составе обычных силикатных минералов (оливин, гранат и пироксены), слагающих глубинные породы, с аналогичным гидрогранатовому замещением в кристаллической структуре кремнекислородных тетраэдров (SiO_4)⁴⁻ на несколько большие по размеру тетраэдры (H_4O_4)⁴⁻. Практически все номинально безводные минералы, включая основные мантийные минералы — оливин, пироксен, гранат, могут содержать водород, связанный с атомами кислорода в вершинах координационных полиэдров [Churakov et al., 2003]. Водород, который является одновалентным катионом, не занимает ту же структурную позицию, что и обычные катионы, он образует водородную связь с атомами кислорода в вершинах координационного полиэдра. Количество водорода, связанного с кислородом в структуре минерала, выражается в мас. % (или г/т) H_2O . Согласно экспериментальным данным по диффузии водорода в мантийных минералах, количество водорода в верхней мантии, вероятно, недооценивается из-за его быстрой потери в процессе движения пород к поверхности [Demouchy et al., 2006]. Учитывая огромную массу мантии Земли, даже минимальное количество воды, сосредоточенное в номинально безводных фазах в таком состоянии, может в несколько раз превышать количество воды в современной гидросфере, несмотря на дегазацию мантии в результате вулканической деятельности, происходившей особенно интенсивно в первые 500 млн лет формирования планеты [Allegre et al., 1987].

Оливин является самым распространенным минералом верхней мантии (примерно 60 % в составе пиrolита), поэтому наиболее важен для оценки содержания воды. Полиморфные модификации $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ в верхней мантии и переходной зоне могут содержать в структуре до нескольких мас. % H_2O [Smyth, 1987; Inoue et al., 1995; Kohlstedt et al., 1996; Bolfan-Casanova et al., 2000; Mosenfelder et al., 2006]. В природных оливинах из мантийных ксенолитов зафиксированы широкие вариации содержания воды — от < 1 до нескольких сотен грамм на тонну [Miller et al., 1987; Kitamura et al., 1987; Bell, Rossman, 1992; Rossman, 1996]. Современное изучение синтеза оливина показывает, что концентрация воды в оливине может достигать 0.6—0.8 мас. % при 12—14 ГПа и 1200 °С [Chen et al., 2002; Smyth et al., 2006; Mosenfelder et al., 2006; Litasov et al., 2007; Литасов и др., 2009]. Экспериментальные исследования распределения H_2O между оливином и карбонатно-силикатными расплавами при 6.3 ГПа и 1400 °С показали, что содержание воды в оливине варьирует от 100 до 1570 г/т и зависит от степени карбонатизации ($\text{CO}_2/(\text{CO}_2 + \text{SiO}_2)$) в расплаве [Sokol et al., 2013]. Концентрации H_2O в оливине существенно снижаются при достижении значений $\text{CO}_2/(\text{CO}_2 + \text{SiO}_2)$, характерных для кимберлитовых расплавов [Sokol et al., 2013]. Возможно, относительно более низкое содержание воды фиксируется в природных оливинах вследствие потери воды в период подъема на земную поверхность [Ingrin, Skogby, 2000; Demouchy et al., 2006]. Вопрос о формах вхождения ОН на основе данных ИК-Фурье спектроскопии до сих пор дискутируется в литературе [Miller et al., 1987; Libowitzky, Beran, 1995]. Полосы ОН-поглощения в инфракрасных спектрах могут быть обусловлены как гидроксил-ионом, входящим в структуру оливина, так и микровключениями ОН-содержащих минералов. Синтезированные высокоплотные гидроксилсодержащие силикаты магния (DHMS) рассматриваются как потенциальные носители воды в мантии [Thompson, 1992]. Однако в качестве самостоятельных минералов фазы DHMS в природе не найдены (за исключением минералов гумитовой серии). В то же время представители группы DHMS были обнаружены в форме нановключений в мантийных оливинах при исследовании методами просвечивающей электронной микроскопии перидотитовых ксенолитов из кимберлитовых трубок [Khisina et al., 2001; Khisina, Wirth, 2002].

Мантийные ортопироксены также могут содержать до нескольких сотен грамм на тонну H_2O [Skogby et al., 1990; Bell, Rossman, 1992]. Из экспериментальных данных при 1100 °С известно, что содержание воды в чистом энстатите увеличивается от ~ 150 г/т при 0.1 ГПа до ~ 700 г/т при 10 ГПа [Rauch, Keppler, 2002]. Для энстатита, синтезированного при 1100 °С и 1.5 ГПа, содержание H_2O может достигать 1800—2000 г/т, а в Al-содержащем ортопироксене — 8400 г/т [Mierdel et al., 2007]. Содержание воды в мантийных клинопироксенах широко варьирует (от 43 до 2000 г/т) и зависит от условий образования [Smyth et al., 1991; Katayama et al., 2006], а максимальные концентрации H_2O отмечены в мантийных омфацитах из ксенолитов эклогитов [Skogby et al., 1990]. Содержания воды в омфацитах из ксенолитов эклогитов увеличиваются с возрастанием содержания Al^{IV} [Peslier, 2010], что согласуется с экспериментальными данными [Bromiley, Keppler, 2004; Gavrilenko, Keppler, 2007]. Кроме того, авторы работы [Katayama, Nakashima, 2003] зафиксировали весьма высокие содержания воды в омфацитах из метаморфических пород Кокчетавского массива (Республика Казахстан), субдуцированных в условия сверхвысоких давлений (> 40 кбар), вплоть до 3000 г/т. Содержания H_2O в клинопироксенах пород Кокчетавского массива повышаются с увеличением давления [Katayama et al., 2006].

Гранат является весьма распространенным минералом верхнемантийных пород различного парагенезиса (ультраосновного и эклогитового). Несмотря на то, что гидратация предпочтительно происходит в богатых Са гранатах — гроссуляре (до ~ 1 мас. % H₂O) и андрадите (до ~ 6 мас. % H₂O) [Rossman, 1996], природные Mg гранаты пироп-альмандин-гроссулярового состава из пород верхней мантии обычно содержат 5—10 г/т H₂O, иногда до 50—100 г/т [Bell, Rossman, 1992]. Высокие содержания (до 299 г/т H₂O) зафиксированы в единичных случаях [Gong et al., 2007]. В гранатах из ультравысокобарических пород Кокчетавского массива зафиксированы широкие вариации концентраций воды как в различных зернах (от 180 вплоть до 2500 г/т), так и в разных зонах одного кристалла (500—2500 г/т), что, вероятно, связано с содержащимися в них флюидными микровключениями [Langer et al., 1993].

В акцессорных номинально безводных глубинных минералах водород зафиксирован в рутилах из метаморфических пород сверхвысоких давлений Кокчетавского массива, концентрации H₂O в них составляют 330—740 г/т [Katayama et al., 2006]. В природных коэситах в метаморфических породах сверхвысоких давлений водород не был обнаружен, однако в ИК-спектрах коэсита из включения в алмазе из Венесуэлы достоверно установлены поглощения в области ОН-колебаний [Koch-Müller et al., 2003]. Содержания водорода в этом включении составляют 900 ± 300 Н/10⁶Si (или 135 ± 35 г/т H₂O). На основании экспериментальных определений растворимости водорода в синтетических коэситах установлено, что доминирующий механизм замещения в коэсите так же, как и в породообразующих мантийных силикатах, преимущественно гидрогранатового типа [Koch-Müller et al., 2003]. Кроме того, отмеченное смещение полос ОН-поглощения во включении коэсита свидетельствует о высоком остаточном давлении (1.9 ГПа), что согласуется с данными определения давления по смещению основной линии коэсита в КР-спектре в этом же включении [Sobolev et al., 2000].

Вопрос о концентрациях воды в номинально безводных минералах из кимберлитов и ксенолитов в них неоднократно освещался в публикациях, включая ряд работ по минералам из ксенолитов Якутской алмазоносной провинции [Kurosawa et al., 1997; Matsyuk et al., 1998; Kent, Rossman, 2002; Matsyuk, Langer, 2004; Koch-Müller et al., 2006; Mosenfelder et al., 2006; Peslier et al., 2008; Yang et al., 2008]. Однако в основном эти работы посвящены исследованию только одного минерала или выполнены по малому количеству образцов. Основной целью настоящей работы являлось комплексное изучение, обобщающее данные по содержанию воды в номинально безводных минералах ксенолитов верхнемантийных пород из тр. Удачная (Якутская алмазоносная провинция). Для исследований из имеющейся коллекции ксенолитов были отобраны образцы перидотитов и эклогитов с контрастным минеральным составом. В рамках работы решались следующие основные задачи: сравнение по содержанию воды минералов пород эклогитового и перидотитового парагенезисов; сравнительный анализ содержания воды и химического состава минералов в алмазоносных и неалмазоносных ксенолитах; сопоставление полученных данных по содержанию воды в минералах тр. Удачная с результатами аналогичных исследований мантийных образцов как Сибирской платформы, так и из других областей.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Из образцов ксенолитов изготовлены препараты в виде плоскопараллельных полированных пластин (100—300 мкм толщиной). Для количественных определений ОН-дефектов использовался метод ИК-Фурье спектроскопии. Спектры были получены на спектрометре BRUKER VERTEX 70, оснащенном ИК-микроскопом HYPERION 2000, с разрешением 4 см⁻¹, количество сканов от 30 до 100, апертура 50 × 50 мкм.

Величина поглощения прямо пропорциональна толщине образца (t) и концентрации (c) адсорбирующих компонентов в образце [Libowitzky, Rossman, 1997]. Это взаимоотношение выражается законом Бера—Ламберта $A = \epsilon c t$, где ϵ — коэффициент молярной адсорбции. Отсюда концентрация водорода (H₂O) может быть рассчитана из интегральной интенсивности $c(\text{H}_2\text{O}) = bA/t$. Значения коэффициента пропорциональности b равны 0.188 для оливина [Bell et al., 2003], 0.067 для ортопироксена, 0.141 для клинопироксена и 0.24 для граната [Bell et al., 1995]. Для расчета содержаний H₂O использовались неполяризованные спектры, измерялись 10-20 зерен каждого минерала в одном образце. После этого полученные интегральные интенсивности и концентрации воды усреднялись.

Определение минерального состава и петрографических особенностей ксенолитов осуществлялось методом оптической микроскопии. Химический состав минералов определен на рентгеноспектральном микроанализаторе JEOL JXA-8100. При анализе использовались природные и синтетические стандарты. Измерения проводились при стандартных условиях съемки (ускоряющее напряжение 15 кВ и сила тока 15 нА).

КИМБЕРЛИТОВАЯ ТР. УДАЧНАЯ

Якутская алмазоносная провинция находится в центральной части Сибирской платформы. Определение возраста уран-свинцовым методом (²⁰⁶Pb/²³⁸U) по циркону из кимберлитов и аллювиальных

отложений Якутской алмазоносной провинции свидетельствует о многоэтапности кимберлитового магматизма Сибирской платформы [Дэвис и др., 1980]. Были выделены пять значимо различающихся и четко локализованных этапов активности кимберлитового магматизма: позднеордовикский, позднесилурийский, позднедевонский, пермотриасовый и позднеюрский. Кимберлитовая тр. Удачная расположена в пределах Далдынского кимберлитового поля (Далдын-Алакитский район) центральной части Якутской алмазоносной провинции и относится к позднедевонскому этапу кимберлитового магматизма Сибирской платформы. Трубка состоит из двух сопряженных тел — Восточного и Западного, оба из которых являются алмазоносными. Оцененный возраст формирования тр. Удачная на основании U-Pb датирования перовскитов из основной массы и микрофенокритов кимберлитов представлен значениями 367 ± 3 и 367 ± 5 млн лет — Удачная-Восточная; 361 ± 4 и 353 ± 5 млн лет — Удачная-Западная [Кинни и др., 1997]. Кимберлиты тр. Удачная имеют минералого-петрографические, геохимические и изотопные характеристики, типичные для кимберлитов группы I [Kamenetsky et al., 2004; Maas et al., 2005]. Возраст эклогитов из ксенолитов тр. Удачная был определен Re-Os методом как 2.9 ± 0.4 млрд лет [Pearson et al., 1995].

ПЕТРОГРАФИЯ И МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ МАНТИЙНЫХ КСЕНОЛИТОВ

Мантийные ксенолиты из тр. Удачная выделяются среди ксенолитов из других месторождений Якутской алмазоносной провинции низкой степенью вторичных изменений. Часто они практически не содержат серпентина и других водосодержащих минералов. Изученная коллекция включает 12 образцов ксенолитов (табл. 1). Восемь из них перидотиты (оливин, ортопироксен, клинопироксен, \pm гранат, \pm хромит), четыре образца — эклогиты (клинопироксен, гранат, \pm алмаз), включая два алмазоносных образца.

Исследованные образцы мантийных эклогитов из ксенолитов тр. Удачная представлены средне- и крупнозернистыми разностями (рис. 1, а). Эклогиты в ксенолитах тр. Удачная биминеральные или гранат-клинопироксен-флогопитовые массивные породы. В значительной части ксенолитов присутствует различное количество акцессорного рутила. Эклогиты сложены идиоморфными и субидиоморфными зернами граната оранжевого цвета, размер которых варьирует от 1 до 10 мм. Пироксен обычно образует субидиоморфные зерна, их величина значительно изменяется в разных образцах (от 0.5 до 30 мм). Часто пироксены модифицированы и замещены симплектитом с характерной губчатой структурой (spongy texture [Taylor, Neal, 1989]). Кроме того, иногда в исследованных породах по пироксену развивается флогопит. Образец УД-7-02 характеризуется неравномерным распределением зерен граната и омфацита. В породе наблюдаются участки со значительным преобладанием граната, а в других участках гранат и пироксен присутствуют в близких процентных соотношениях.

Таблица 1. Петрографическая характеристика исследованных ксенолитов

№ образца	Тип	Ol	Orx	Cpx	Grt	P, ГПа	T, °C (BK-90)	T, °C (EG-79)
		об. %						
11-04	Grt лерцолит ^а	65	15	10	10	5.4	1312	1242
602	»	45	20	20	15	4.9	1254	1242
51-04	»	50	15	20	15	5.4	1293	1234
35-02	Grt лерцолит ^б	20	25	10	45	4.6	911	952
75-04	»	10	30	35	25	5	1332	1172
107	Алмазоносный эклогит	—	—	70	20	> 4	—	1015
45-02	Эклогит	—	—	40	60	—	—	1193
УДР	Алмазоносный эклогит	—	—	55	45	> 4	—	1104
7-02	Эклогит	—	—	55	45	—	—	1190
71-04	Grt лерцолит ^б	55	15	15	15	5.3	1328	1248
23-04	Лерцолит ^а	15	45	40	—	5	—	—
20-02	Дунит	92	—	8	—	—	—	—

Примечание. Ol — оливин, Орх — ортопироксен, Срх — клинопироксен, Grt — гранат, Sp — хромит, Phl — флогопит. Давления рассчитаны по геобарометру [Nickel, Green, 1985], модифицированному в работе [Taylor, 1998], температуры — по геотермометрам: дупироксеновому (BK-90 [Brey, Kohler, 1990]) и клинопироксен-гранатовому (EG-79 [Ellis, Green, 1979]) соответственно. Для образцов, в которых невозможно использовать геобарометры, давление принималось равным 5 ГПа.

^а Деформированный лерцолит.

^б Недеформированный лерцолит.

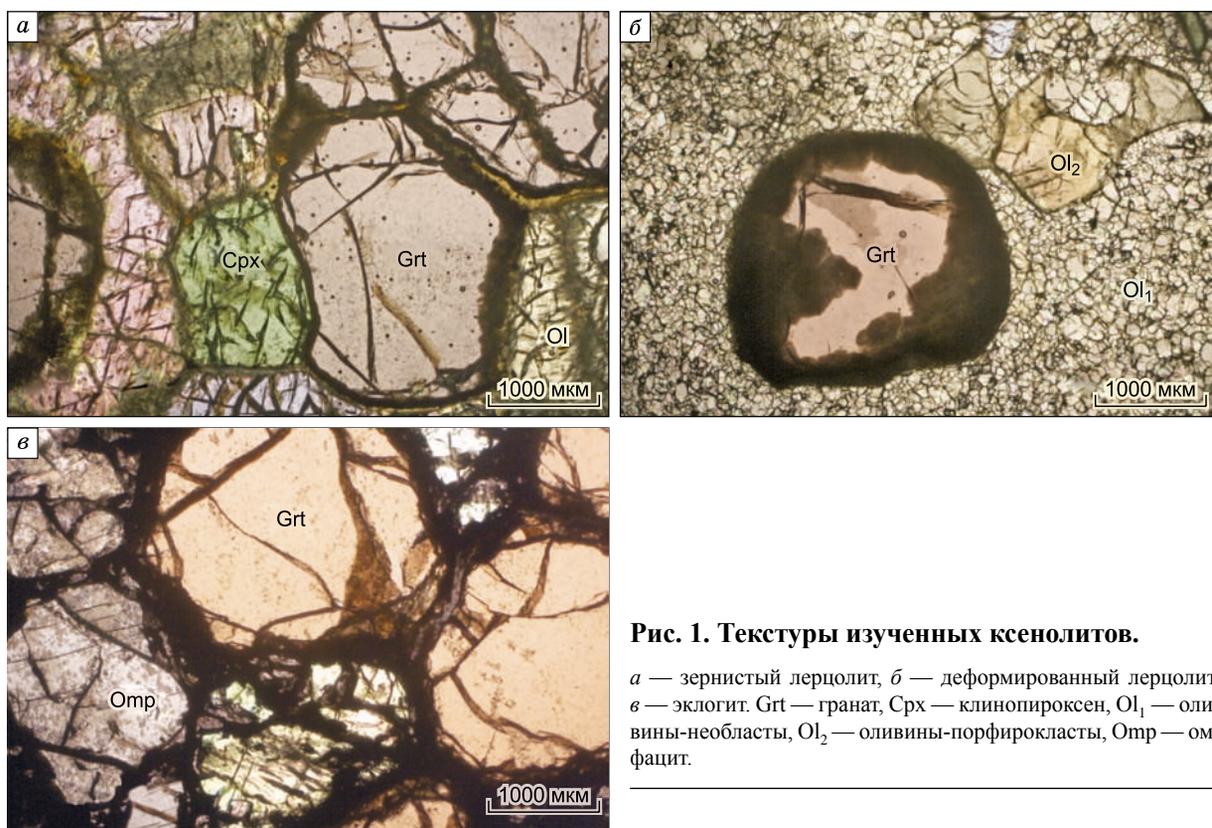


Рис. 1. Текстуры изученных ксенолитов.

а — зернистый лерцолит, *б* — деформированный лерцолит, *в* — эклогит. Grt — гранат, Срх — клинопироксен, Ol₁ — оливины-необласты, Ol₂ — оливины-порфирыкласты, Omp — ом-фацит.

В двух образцах ксенолитов зафиксированы алмазы. Особенности этих алмазоносных эклогитов были описаны нами ранее [Шацкий и др., 2005; Зедгенизов и др., 2007б; Shatsky et al., 2008]. Алмазоносные эклогиты (обр. УД-107, УДР) различаются между собой по петрографическим характеристикам. Ксенолит (обр. УД-107) сложен крупными, часто идиоморфными кристаллами пироксена, размер которых достигает 30 мм, и округлыми зернами граната величиной менее 5 мм. Содержание граната в этом образце не превышает 20 %. Флогопит (содержание в породе составляет 5—7 %) замещает зерна пироксена и граната, а также встречается в виде идиоморфных зерен в матрице. Распределение минералов в пределах ксенолита крайне неравномерное: фиксируются участки, обогащенные флогопитом и гранатом. В значительном количестве наблюдаются сульфиды (около 5 %). Алмазы в пределах ксенолита распределены крайне неравномерно и имеют форму искаженных октаэдров. Они часто встречаются в виде сростков и образуют прожилки.

Ксенолит эклогита (обр. УДР) представляет собой биминеральный эклогит, сложенный темно-зелеными ксеноморфными зернами клинопироксена (5—10 мм) и округлыми зернами граната (3—10 мм), составляющими 55 и 45 % объема породы соответственно. Алмазы расположены в межзерновом пространстве. В пределах ксенолита алмазы расположены крайне неравномерно, образуя кластеры в разных частях образца. Наблюдаются алмазные прожилки, расположенные в зонах, сложенных вторичными минералами, секущие зерна граната. Среди алмазов значительно преобладают сростки, состоящие от двух до нескольких десятков индивидов, размером 0.1—0.9 мм.

Среди исследованных ксенолитов перидотитов по минеральному составу выделено семь гранатовых лерцолитов и один дунит. Минеральный состав ксенолитов ультраосновного парагенезиса включает в себя оливин ± ортопироксен ± клинопироксен ± гранат ± хромит. Среди образцов гранатовых лерцолитов по структурному признаку выделены две разновидности: зернистые и деформированные (порфирокластическая структура) (см. рис. 1, б, в). Деформированные лерцолиты отличаются наличием двух генераций оливина. Оливины-порфиробласты (3—4 мм и более) располагаются среди перекристаллизованных мелких оливинов-необластов (0.2—0.9 мм) в приблизительно равных пропорциях. Порфиробласты оливина представлены линзовидными индивидами и имеют предпочтительную ориентировку по форме. Мелкозернистый агрегат оливинов-необластов состоит из изометричных или удлиненных зерен светло-зеленого цвета. Гранат (с содержанием в породе до 20 %) имеет ярко-лиловый цвет и встречается в виде изометричных зерен размером до 6 мм. Как правило, гранаты в перидотитах окружены келифитовой каймой. Клинопироксен (до 15 % в объеме породы) темно-зеленого цвета представлен ксеноморфными зернами. Ортопироксен представлен идиоморфными, а в ряде случаев ксеноморфными зернами темно-коричневого цвета.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МИНЕРАЛОВ

Состав исследованных гранатов из эклогитов тр. Удачная по содержанию основных минералов варьирует в разных образцах ксенолитов в широком диапазоне значений (табл. 2). Содержание алмандинового компонента изменяется от 19 до 30 %, пиропового компонента — в диапазоне от 38 до 72 %,grossулярового минерала — от 7 до 26 %. Зональности в пределах зерен зафиксировано не было. На диаграмме Ca—Mg—(Fe + Mn) (рис. 2) составы гранатов изученных эклогитов попадают в поля А и В, выделенные в соответствии с классификацией Р. Колмана с соавторами [Coleman et al., 1965]. Концентрации MgO в гранатах варьируют в диапазоне от 10.5 до 20.7 мас. %. В пределах образца магнезиальность гранатов практически не изменяется.

Содержания Na₂O в клинопироксенах (омфацитах) эклогитов варьируют от 1.5 до 5.5 мас. % (табл. 3). В пределах всех образцов наблюдается обычная для эклогитов отрицательная корреляция содержания Na₂O и MgO в омфаците (рис. 3). Клинопироксены алмазонасных эклогитов попадают в классификационные поля В (обр. УДР) и А (обр. УД-107), выделенные в соответствии с классификацией Тейлора—Нила [Taylor, Neal, 1989]. Клинопироксен в большинстве исследованных образцов характеризуется низким содержанием K₂O (до 0.1 мас. %), за исключением клинопироксена алмазонасного эклогита (обр. УД-107), в котором отмечено относительно высокое содержание примеси калия (0.39—0.45 мас. % K₂O).

Состав породообразующих минералов ксенолитов перидотитов представлен в табл. 2—5. Магнезиальность ортопироксена меняется от 86 до 92 %, концентрации Al₂O₃ варьируют в разных образцах от 0.4 до 2.7 мас. %. Фиксируется повышенное содержание примесей CaO (до 0.95 мас. %) и Cr₂O₃ (до

Таблица 2. Химический состав гранатов из исследованных ксенолитов тр. Удачная (мас. %) и содержания H₂O (г/т)

Компонент	Перидотиты										Эклогиты							
	11-04		602		51-04		35-02		75-04		107		45-02		УДР		7-02	
	n = 57	σ	n = 13	σ	n = 10	σ	n = 21	σ	n = 25	σ	n = 15	σ	n = 33	σ	n = 16	σ	n = 13	σ
SiO ₂	41.55	0.43	41.62	0.87	41.60	0.55	42.23	0.19	41.30	0.20	42.26	0.15	41.71	0.20	41.14	0.18	40.28	0.16
TiO ₂	0.61	0.42	0.17	0.02	0.62	0.22	0.23	0.02	0.18	0.01	0.16	0.01	0.32	0.07	0.41	0.02	0.48	0.07
Al ₂ O ₃	17.37	0.37	18.39	0.29	19.28	0.68	21.15	0.25	16.00	0.16	23.35	0.05	22.21	0.34	22.17	0.14	21.51	0.08
Cr ₂ O ₃	6.60	0.66	5.72	0.21	3.96	0.13	2.96	0.24	8.43	0.21	0.07	0.01	0.38	0.25	0.04	0.02	0.14	0.14
MnO	0.32	0.02	0.37	0.02	0.32	0.02	0.38	0.02	0.33	0.02	0.45	0.02	0.38	0.05	0.23	0.02	0.32	0.03
FeO	7.64	0.45	7.41	0.11	7.85	0.13	7.91	0.10	7.08	0.13	9.96	0.10	10.82	0.66	12.61	0.10	14.69	0.32
MgO	19.85	0.34	20.12	0.50	21.03	0.42	20.35	0.18	19.71	0.36	20.72	0.09	18.57	0.41	13.38	0.15	10.57	0.38
CaO	5.59	0.24	5.46	0.11	4.88	0.24	4.68	0.08	6.24	0.08	3.13	0.04	5.61	0.15	9.64	0.11	11.43	0.54
Na ₂ O	0.07	0.04	0.08	0.22	0.08	0.06	0.04	0.01	0.02	0.01	0.09	0.01	0.08	0.01	0.13	0.02	0.16	0.02
Сумма	99.59	0.32	99.34	0.28	99.67	0.19	99.94	0.28	99.29	0.43	100.19	0.17	100.09	0.20	99.75	0.37	99.59	0.18
Si	3.025	—	3.023	—	3.000	—	3.016	—	3.033	—	2.998	—	3.002	—	3.024	—	3.017	—
Ti	0.033	—	0.009	—	0.034	—	0.012	—	0.010	—	0.009	—	0.017	—	0.023	—	0.027	—
Al	1.490	—	1.574	—	1.639	—	1.780	—	1.384	—	1.952	—	1.883	—	1.920	—	1.899	—
Cr	0.380	—	0.328	—	0.226	—	0.167	—	0.490	—	0.004	—	0.022	—	0.002	—	0.008	—
Mn	0.020	—	0.023	—	0.020	—	0.023	—	0.020	—	0.027	—	0.023	—	0.015	—	0.021	—
Fe	0.465	—	0.450	—	0.473	—	0.472	—	0.435	—	0.591	—	0.651	—	0.775	—	0.920	—
Mg	2.153	—	2.178	—	2.260	—	2.166	—	2.156	—	2.191	—	1.991	—	1.465	—	1.180	—
Ca	0.436	—	0.425	—	0.377	—	0.358	—	0.491	—	0.238	—	0.433	—	0.759	—	0.917	—
Na	0.010	—	0.012	—	0.012	—	0.005	—	0.004	—	0.013	—	0.012	—	0.019	—	0.023	—
Сумма	8.012	—	8.022	—	8.040	—	8.001	—	8.022	—	8.022	—	8.034	—	8.002	—	8.013	—
Mg#	82	—	83	—	83	—	82	—	83	—	79	—	75	—	65	—	56	—
	n = 15	±	n = 10	±	n = 10	±	n = 12	±	n = 15	±	n = 10	±	n = 18	±	n = 14	±	n = 11	±
H ₂ O _{ср.}	95	27	22	8	12	17	0		64	57	0	—	871	308	802	284	167	59
H ₂ O* _{ср.}	105	37	22	8	127	45	76	27	130	75	0	—	871	308	802	284	167	59

Примечание. Здесь и далее — приведены средние значения, σ — стандартное отклонение, n — количество измерений, Mg# = Mg/(Mg + Fe); H₂O — содержание воды без учета пика серпентина, H₂O* — содержание воды с учетом пика серпентина.

Таблица 3.

**Химический состав клинопироксенов из исследованных ксенолитов
тр. Удачная (мас. %) и содержания H₂O (г/т)**

Ком- по- нент	Перидотиты											Эклогиты								
	11-04		602		51-04		35-02		75-04		23-04		107		45-02		УДР		7-02	
	n = 15	σ	n = 13	σ	n = 5	σ	n = 21	σ	n = 5	σ	n = 1	σ	n = 14	σ	n = 73	σ	n = 13	σ	n = 7	σ
SiO ₂	55.28	0.22	55.53	0.19	55.14	0.21	54.85	0.41	55.10	0.13	52.84	—	56.19	0.19	55.00	0.33	55.83	0.24	55.21	0.13
TiO ₂	0.35	0.02	0.03	0.02	0.28	0.02	0.21	0.01	0.03	0.01	0.53	—	0.20	0.02	0.18	0.03	0.29	0.02	0.39	0.02
Al ₂ O ₃	1.64	0.14	0.97	0.03	1.46	0.05	2.16	0.09	0.78	0.02	4.15	—	5.11	0.07	2.01	0.39	7.40	0.12	8.47	0.28
Cr ₂ O ₃	1.07	0.18	0.96	0.03	1.01	0.02	1.54	0.07	1.00	0.03	0.68	—	0.06	0.01	0.23	0.08	0.05	0.02	0.09	0.01
MnO	0.11	0.02	0.10	0.01	0.12	0.01	0.07	0.01	0.12	0.01	0.06	—	0.12	0.01	0.10	0.02	0.02	0.01	0.04	0.01
FeO	3.30	0.07	2.70	0.07	3.39	0.08	1.77	0.06	2.88	0.07	3.80	—	2.53	0.04	4.10	0.26	3.17	0.05	4.46	0.09
MgO	18.66	0.13	18.69	0.17	19.19	0.13	16.35	0.52	19.97	0.16	14.78	—	15.20	0.11	16.18	0.32	11.88	0.15	10.48	0.16
CaO	17.32	0.44	19.73	0.18	18.27	0.23	20.49	0.07	18.69	0.19	21.66	—	17.09	0.08	20.24	0.34	16.46	0.14	14.93	0.22
Na ₂ O	1.69	0.13	0.99	0.04	1.44	0.05	1.91	0.08	0.69	0.04	1.79	—	2.97	0.09	1.70	0.19	4.70	0.11	5.36	0.12
K ₂ O	0.04	0.01	0.04	0.01	0.03	0.01	0.02	0.01	0.07	0.01	0.00	—	0.42	0.03	0.03	0.01	0.09	0.01	0.05	0.01
Сумма	99.48	0.27	99.74	0.26	100.3	0.31	99.38	0.26	99.34	0.23	100.3	—	99.89	0.26	99.76	0.31	99.89	0.32	99.48	0.22
Si	1.996	—	2.004	—	1.981	—	1.990	—	1.994	—	1.924	—	2.006	—	1.999	—	1.996	—	1.987	—
Ti	0.010	—	0.001	—	0.008	—	0.006	—	0.001	—	0.015	—	0.005	—	0.005	—	0.008	—	0.011	—
Al	0.070	—	0.041	—	0.062	—	0.092	—	0.033	—	0.178	—	0.215	—	0.086	—	0.312	—	0.359	—
Cr	0.030	—	0.028	—	0.029	—	0.044	—	0.029	—	0.020	—	0.002	—	0.007	—	0.001	—	0.002	—
Mn	0.003	—	0.003	—	0.004	—	0.002	—	0.004	—	0.002	—	0.004	—	0.003	—	0.001	—	0.001	—
Fe	0.100	—	0.081	—	0.102	—	0.054	—	0.087	—	0.116	—	0.075	—	0.125	—	0.095	—	0.134	—
Mg	1.004	—	1.005	—	1.028	—	0.884	—	1.077	—	0.802	—	0.808	—	0.876	—	0.633	—	0.562	—
Ca	0.670	—	0.763	—	0.703	—	0.796	—	0.725	—	0.845	—	0.653	—	0.788	—	0.630	—	0.576	—
Na	0.118	—	0.069	—	0.100	—	0.134	—	0.048	—	0.126	—	0.205	—	0.120	—	0.326	—	0.374	—
K	0.001	—	0.001	—	0.001	—	0.000	—	0.002	—	0.000	—	0.010	—	0.001	—	0.002	—	0.001	—
Сумма	4.003	—	3.996	—	4.016	—	4.003	—	3.999	—	4.026	—	3.983	—	4.010	—	4.003	—	4.008	—
Mg#	91	—	93	—	91	—	94	—	93	—	87	—	91	—	88	—	87	—	81	—
Ca#	38	—	41	—	38	—	46	—	38	—	48	—	43	—	44	—	46	—	45	—
	n = 10	±	n = 12	±	n = 16	±	n = 20	±	n = 10	±	n = 20	±	n = 10	±	n = 10	±	n = 16	±	n = 20	±
H ₂ O _{ср.}	69	25	80	30	60	21	29	41	37	13	126	65	844	208	191	48	377	134	1898	698
H ₂ O* _{ср.}	123	40	109	40	191	28	465	132	54	14	135	68	1124	318	384	79	487	162	1898	698

Примечание. Ca# = Ca/(Ca + Mg + Fe).

0.42 мас. %), что подтверждает отмеченные Н.В. Соболевым [1974] особенности распределения примесей в составе ортопироксенов из ксенолитов ультраосновного парагенезиса из тр. Удачная.

Оливины изученных ксенолитов отвечают по своему составу форстеритам с содержанием фаялитового (100·Fe/(Mg + Fe)) минала 7—10 % (см. табл. 4). Проведенные Н.В. Соболевым с соавторами [Sobolev et al., 2009] высокоточные исследования химического состава оливина из многочисленных (> 300) глубинных (100—150 км) ксенолитов перидотитового парагенезиса из кимберлитовой тр. Удачная, а также из включений в алмазах из разных месторождений мира (> 500 образцов) показали значимые отличия от типичных магматических мантийных оливинов, образованных при более низких температурах. Обычно оценки температур для алмазоносных ассоциаций находятся в диапазоне 900—1200 °С, а в редких случаях и 1200—1600 °С. Вследствие влияния высоких температур и давлений глубинные мантийные оливины содержат пониженные концентрации Ca и Mn, а также в своем химическом составе демонстрируют положительные корреляции Fe и Mn, Cr и Al в зависимости от температуры [Sobolev et al., 2009].

Клинопироксены исследованных перидотитов относятся к хромдиопсидам. Для пироксенов не установлено различий в содержании элементов между центральными и краевыми частями зерен (в пределах точности анализа). Содержания Cr₂O₃ составляют 0.7—1.5 мас. %. Кальциевость Ca# (100·Ca/(Ca + Mg)) в клинопироксенах характеризуется значениями в разных образцах от 38 до 48.

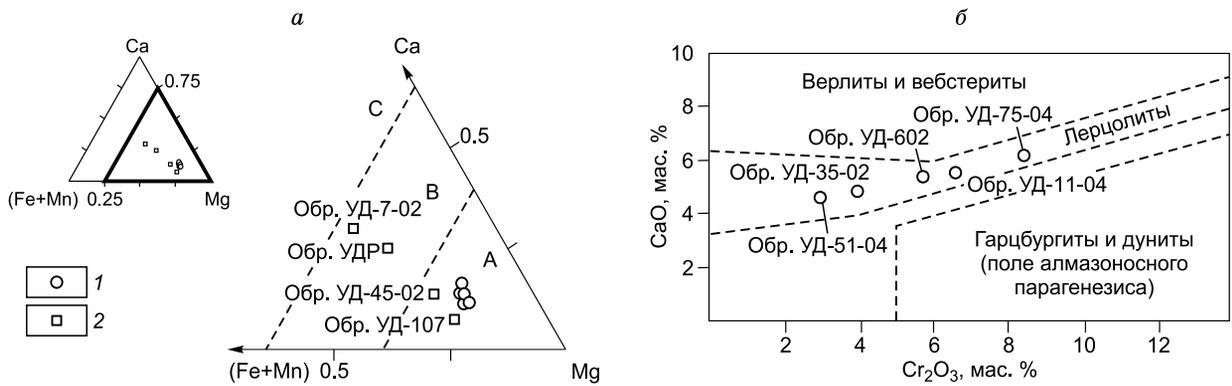


Рис. 2. Особенности химического состава гранатов из изученных ксенолитов.

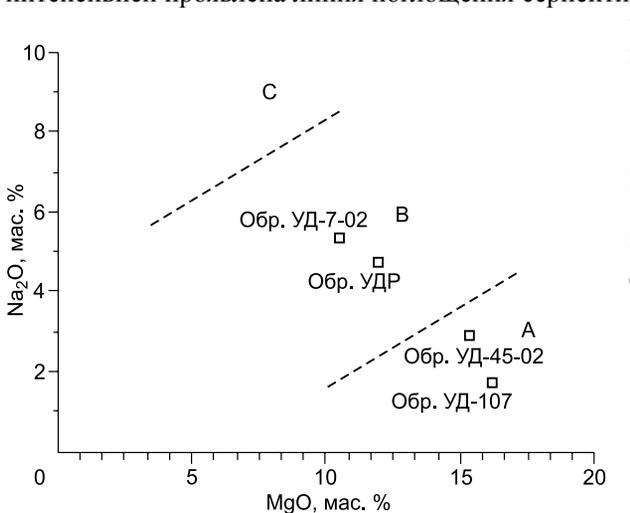
a — Ca—Mg—(Fe + Mn) диаграмма. Поля А, В, С нанесены по классификации [Taylor, Neal, 1989], *б* — составы гранатов перидотитового парагенезиса с полями классификации в соответствии с [Соболев и др., 1969; Sobolev et al., 1973]. 1 — перидотиты, 2 — эклогиты.

Гранаты из ксенолитов перидотитов представлены низкокальциевыми хромсодержащими разновидностями (4.6—6.2 мас. % CaO, 2.9—8.4 мас. % Cr₂O₃ и Mg# (100·Fe/(Mg + Fe)) 82—83 %). По химическому составу гранаты находятся в пределах поля, выделенного Н.В. Соболевым с коллегами [Соболев и др., 1969; Sobolev et al., 1973] для лерцолитового (Срх + Орх + Грт + Ол) парагенезиса пород верхней мантии (см. рис. 3). Большинство изученных гранатов этого типа пород химически однородны, зональность наблюдается только в обр. УД-11-04. Исследование неоднородности в минералах этого ксенолита показало, что химическая гетерогенность в гранате выражается в увеличении от центра к краю содержания FeO и TiO₂ и уменьшения Cr₂O₃ и Al₂O₃.

ИК-СПЕКТРЫ МИНЕРАЛОВ И СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ

Во всех породообразующих минералах изученных ксенолитов (оливине, гранате, пироксенах) методом ИК-Фурье спектроскопии зафиксированы колебания, относящиеся к гидроксильным дефектам. Спектры поглощения для изученных минералов показаны на рис. 4. Рассчитанные концентрации H₂O приведены в табл. 2—5. В большинстве случаев спектры демонстрируют комбинации двух, трех и более полос поглощения. Во многих спектрах присутствует линия поглощения серпентина, проявляющаяся в диапазоне 3670—3710 см⁻¹. Появление этой линии в оптически прозрачных кристаллах, не имеющих видимых включений и не несущих следов вторичных изменений, обсуждается ниже.

Оливин. ИК-спектры для изученных оливинов приведены на рис. 4, *a*. Для оливина характерны полосы поглощения на частотах 3513, 3544, 3571 и 3597 см⁻¹. Рассчитанные концентрации воды в оливине соответствуют диапазону 23—75 г/т (см. табл. 4). В деформированных лерцолитах выделяются две разновидности оливинов: порфинокласты и необласты. В спектрах оливинов-необластов значительно интенсивней проявлена линия поглощения серпентина на частоте ~ 3690 см⁻¹. При этом результаты расчетов с учетом серпентинового пика показали, что концентрации воды в оливинах-порфинокластах и оливинах-необластах существенно не различаются.



решений с учетом серпентинового пика показали, что концентрации воды в оливинах-порфинокластах и оливинах-необластах существенно не различаются.

Ортопироксен. ИК-спектры для ортопироксенов приведены на рис. 4, *б*. Характерны полосы поглощения на частотах 3410, 3510, 3568 и 3600 см⁻¹. Средние рассчитанные концентрации воды в ортопироксене в различных образцах варьируют от 52 до 317 г/т.

Гранат. В целом для гранатов разных парагенезисов не наблюдается различий в форме спектров

Рис. 3. Особенности состава клинопироксенов эклогитов.

Усл. обозн. см. на рис. 2.

Таблица 4. Химический состав оливинов из исследованных ксенолитов тр. Удачная (мас. %) и содержания H₂O (г/т)

Компонент	11-04		602		51-04		35-02		71-04		23-04		20-02		75-04	
	n = 12	σ	n = 6	σ	n = 4	σ	n = 2	σ	n = 99	σ	n = 3	σ	n = 4	σ	n = 4	σ
SiO ₂	40.38	0.17	40.37	0.20	41.00	0.06	40.910	0.21	41.16	0.14	41.11	0.19	41.25	0.18	41.10	0.15
Cr ₂ O ₃	0.04	0.01	0.03	0.00	0.04	0.02	0.02	0.04	0.04	0.00	0.04	0.01	0.00	0.00	0.04	0.02
MnO	0.12	0.01	0.13	0.01	0.12	0.03	0.08	0.00	0.13	0.01	0.11	0.01	0.09	0.02	0.12	0.02
FeO	9.45	0.12	9.52971	0.05294	8.92	0.47	8.09	0.03	8.64	0.07	8.96	0.42	6.75	0.06	9.09	0.43
MgO	49.28	0.24	49.20	0.22	49.57	0.43	50.25	0.28	50.05	0.28	49.70	0.40	51.31	0.15	49.59	0.40
CaO	0.04	0.00	0.04	0.01	0.06	0.01	0.01	0.01	0.05	0.01	0.06	0.01	0.00	0.00	0.06	0.01
NiO	0.36	0.01	0.35	0.01	0.36	0.01	0.33	0.01	0.37	0.00	0.36	0.01	0.37	0.01	0.36	0.01
Сумма	99.65	0.26	99.63	0.33	100.06	0.16	99.69	0.15	100.43	0.37	100.34	0.42	99.77	0.36	100.36	0.35
Si	0.994	—	0.994	—	1.001	—	0.999	—	1.000	—	1.001	—	1.000	—	1.001	—
Cr	0.001	—	0.001	—	0.001	—	0.000	—	0.001	—	0.001	—	0.000	—	0.001	—
Mn	0.002	—	0.003	—	0.002	—	0.002	—	0.003	—	0.002	—	0.002	—	0.002	—
Fe	0.194	—	0.196	—	0.185	—	0.165	—	0.176	—	0.182	—	0.137	—	0.185	—
Mg	1.808	—	1.806	—	1.801	—	1.829	—	1.813	—	1.804	—	1.855	—	1.801	—
Ca	0.001	—	0.001	—	0.002	—	0.000	—	0.001	—	0.002	—	0.000	—	0.002	—
Ni	0.011	—	0.011	—	0.011	—	0.010	—	0.011	—	0.011	—	0.011	—	0.011	—
Сумма	3.011	—	3.011	—	3.004	—	3.006	—	3.005	—	3.004	—	3.005	—	3.004	—
Mg#	90	—	90	—	91	—	92	—	91	—	91	—	93	—	91	—
	n = 12	±	n = 14	±	n = 11	±	n = 10	±	n = 17	±	n = 13	±	n = 13	±	n = 10	±
H ₂ O _{ср.}	75 (72)	25 (37)	45 (41)	14 (14)	61 (68)	24 (26)	50	16	24	20	26 (33)	8 (17)	24	16	23	26
H ₂ O* _{ср.}	148 (280)	48 (51)	96 (296)	31 (68)	240 (693)	74 (219)	320	100	67	20	70 (164)	24 (59)	24	16	27	28

Примечание. В скобках — значения для оливинов-необластов.

поглощения. Для гранатов эклогитового и ультраосновного парагенезисов фиксируются линии на частотах 3598, 3629 и 3731 см⁻¹. Примеры ИК-спектров приведены на рис. 4, в, г. В перидотитовых гранатах рассчитанные концентрации H₂O составляют от 0 до 95 г/т. В гранатах эклогитов концентрации H₂O варьируют в более широких пределах — от 0 до 871 г/т. В некоторых образцах ксенолитов как перидотитов, так и эклогитов в гранатах не зафиксировано линий поглощения ОН.

Клинопироксен. На рис. 4, д, е приведены спектры поглощения для клинопироксенов из перидотитового и эклогитового парагенезисов. Из них видно, что и в тех, и в других спектрах есть полосы на частотах ~ 3440 и ~ 3630 см⁻¹, но в то же время для перидотитовых пироксенов типичны также линии на частотах 3545 и 3566 см⁻¹, которые не обнаруживаются в пироксенах эклогитов. В клинопироксенах перидотитов зафиксированы низкие содержания воды (29—126 г/т). В эклогитах клинопироксены содержат от 191 до 1898 г/т H₂O.

В табл. 6 приведены коэффициенты распределения H₂O между минералами ксенолитов. Не наблюдается никаких закономерностей в распределении воды между минералами. Возможные причины, связанные со степенью изменения минералов, скоростей диффузии водорода и динамики подъема магмы к поверхности, рассмотрены при обсуждении результатов. В целом следует отметить, что в перидотитовом парагенезисе наибольшие концентрации воды зафиксированы в ортопироксене, в клинопироксене, наоборот, — неожиданно низкие концентрации. В эклогитовом парагенезисе в двух случаях более высокие концентрации обнаружены в клинопироксене и в двух — в гранате, при этом в независимости от *PT* параметров и присутствия в ксенолитах алмазов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Определение концентраций воды в минералах глубинных ксенолитов является одним из основных источников информации о содержании летучих компонентов в мантии Земли [Bell, Rossman, 1992; Bell et al., 1995]. Для ксенолитов из кимберлитов Сибирской платформы, включая тр. Удачная, содержания воды исследованы только для отдельных минералов [Snyder et al., 1995; Koch-Müller et al., 2004], хотя значительное количество образцов гранатов и оливинов, изученных в работах [Matsyuk et al., 1998; Matsyuk, Langer, 2004], достаточно для статистических обобщений. Проведенные нами исследования

Таблица 5.

Химический состав ортопироксенов из исследованных ксенолитов
тр. Удачная (мас. %) и содержания H₂O (г/т)

Компонент	11-04		51-04		35-02		71-04		23-04		20-02		75-04	
	n = 4	σ	n = 4	σ	n = 2	σ	n = 6	σ	n = 3	σ	n = 1	σ	n = 3	σ
SiO ₂	56.69	0.44	57.68	0.08	57.77	0.31	57.61	0.80	55.25	0.23	56.32	—	57.74	0.15
TiO ₂	0.17	0.01	0.19	0.00	0.09	0.01	0.07	0.01	0.07	0.02	0.00	—	0.02	0.01
Al ₂ O ₃	0.63	0.03	0.58	0.02	0.42	0.02	0.61	0.62	2.67	0.40	2.28	—	0.48	0.00
Cr ₂ O ₃	0.26	0.02	0.22	0.03	0.18	0.02	0.29	0.01	0.31	0.04	0.42	—	0.33	0.01
MnO	0.12	0.01	0.14	0.00	0.10	0.01	0.13	0.02	0.12	0.02	0.11	—	0.12	0.01
FeO	5.78	0.06	5.59	0.03	4.75	0.10	5.38	1.35	9.15	0.23	4.78	—	5.09	0.05
MgO	34.07	0.14	34.09	0.04	35.98	0.57	34.45	0.92	32.11	0.35	34.98	—	34.54	0.17
CaO	0.92	0.02	0.82	0.01	0.28	0.02	0.93	0.28	0.22	0.09	0.39	—	0.93	0.03
Na ₂ O	0.22	0.05	0.17	0.02	0.06	0.01	0.19	0.07	0.02	0.01	0.00	—	0.10	0.01
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	—	0.00	0.00
Сумма	98.87	0.24	99.48	0.07	99.63	0.58	99.67	0.19	99.92	0.33	99.28	—	99.34	0.37
Si	1.978	—	1.994	—	1.984	—	1.988	—	1.932	—	1.944	—	1.995	—
Ti	0.004	—	0.005	—	0.002	—	0.002	—	0.002	—	0.000	—	0.000	—
Al	0.026	—	0.024	—	0.017	—	0.025	—	0.110	—	0.093	—	0.020	—
Cr	0.007	—	0.006	—	0.005	—	0.008	—	0.009	—	0.011	—	0.009	—
Mn	0.003	—	0.004	—	0.003	—	0.004	—	0.003	—	0.003	—	0.004	—
Fe	0.169	—	0.161	—	0.136	—	0.155	—	0.267	—	0.130	—	0.147	—
Mg	1.771	—	1.756	—	1.841	—	1.771	—	1.673	—	1.799	—	1.778	—
Ca	0.035	—	0.030	—	0.010	—	0.034	—	0.008	—	0.014	—	0.034	—
Na	0.015	—	0.012	—	0.004	—	0.013	—	0.002	—	0.000	—	0.007	—
K	0.000	—	0.000	—	0.000	—	0.000	—	0.000	—	0.000	—	0.000	—
Сумма	4.008	—	3.992	—	4.004	—	4.000	—	4.007	—	3.995	—	3.993	—
Mg#	91	—	92	—	93	—	92	—	86	—	93	—	92	—
	n = 12	±	n = 14	±	n = 11	±	n = 10	±	n = 10	±	n = 13	±	n = 10	±
H ₂ O _{ср.}	245	136	52	89	265	106	216	107	89	37	208	173	317	98
H ₂ O* _{ср.}	278	276	145	82	345	98	224	87	124	40	229	139	356	105

породообразующих минералов из разнотипных мантийных ксенолитов пород тр. Удачная позволяют зафиксировать следующие основные наблюдения: коэффициенты распределения H₂O между минералами как в перидотитах, так и в эклогитах значительно варьируют в образцах, а в некоторых ксенолитах в минералах не зафиксировано линий поглощения OH; не наблюдается зависимости содержаний H₂O от *PT* параметров равновесия минеральных ассоциаций ксенолитов; минералы эклогитов содержат в несколько раз больше воды, чем минералы перидотитов; в некоторых минералах, в частности во всех оливинах и ортопироксенах, наблюдаются линии поглощения серпентина, при этом зерна остаются оптически прозрачными.

Полученные нами данные по содержанию воды в минералах из ксенолитов кимберлитовой тр. Удачная были сопоставлены с результатами предыдущих аналогичных исследований глубинных минералов из мантийных образцов как Сибирской платформы, так и других областей (рис. 5). Определенные нами концентрации воды в оливинах из ксенолитов перидотитового парагенезиса из тр. Удачная составляют 23—75 г/т, что ниже опубликованных ранее данных (до 400 г/т). В экспериментах при 5 ГПа и 1000—1200 °С в оливине, сосуществующем с ортопироксеном, обнаружено 1000 г/т H₂O [Kohlstedt et al., 1996]. Обычно природные оливины из кимберлитов показывают самые высокие содержания H₂O, в то время как оливины в базальтах практически безводные (1—3 г/т) [Miller et al., 1987; Bai, Kohlstedt, 1993; Matsuyuk, Langer, 2004]. Установлено, что содержания воды в мегакристах оливина из кимберлитовой тр. Удачная достигают 300—390 г/т [Koch-Müller et al., 2006]. Однако следует отметить, что количество и форма вхождения водорода в оливин в различных геологических обстановках значительно варьирует. Например, установлено до 70 различных линий поглощения в ИК-спектрах, относящихся к OH-колебаниям, в образцах верхнемантийного оливина из Якутии [Matsuyuk, Langer, 2004]. Экспериментальные исследования показывают, что вхождение водорода в оливин сильно зависит от особенностей химического состава среды (особенно от активности Si), количество его растет с увеличением активнос-

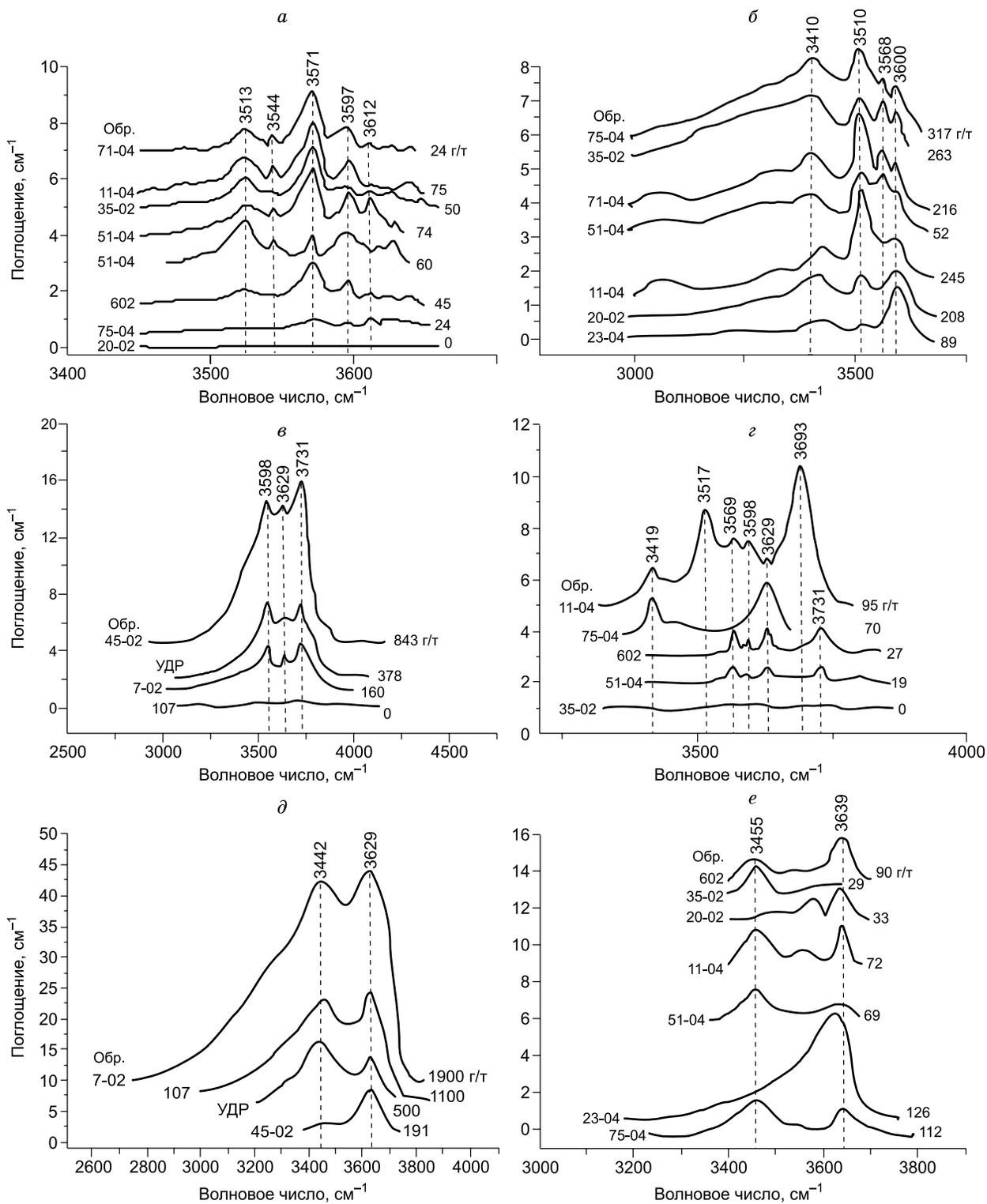


Рис 4. Характерные полосы поглощения в области ОН-колебания:

а — для оливинов перидотитового парагенезиса; *б* — для ортопироксена; *в*, *г* — для гранатов, *д*, *е* — для клинопироксенов: *в*, *д* — энклитовый, *г*, *е* — перидотитовый парагенезисы.

Таблица 6. Коэффициенты распределения H₂O между минералами изученных ксенолитов

№ образца	Тип	OI/Opх	OI/Cpx	OI/Grt	Opх/Cpx	Opх/Grt	Cpx/Grt	H ₂ O, г/т
11-04	Grt лерцолит	0.31	1.09	0.79	3.55	2.58	0.73	100
602	»	—	0.56	2.05	—	—	3.64	40
51-04	»	1.17	1.02	5.08	0.87	4.33	5.00	38
35-02	»	0.19	1.72	—	9.14	—	—	79
75-04	»	0.07	0.62	0.36	8.57	4.95	0.58	126
107	Алмазоносный эклогит	—	—	—	—	—	—	591
45-02	Эклогит	—	—	—	—	—	0.22	576
УДР	Алмазоносный эклогит	—	—	—	—	—	0.47	391
7-02	Эклогит	—	—	—	—	—	11.37	1112
71-04	Grt лерцолит	0.11	—	—	—	—	—	46
23-04	Лерцолит	0.29	0.21	—	0.71	—	—	94
20-02	Дунит	0.12	—	—	—	—	—	68

Примечание. H₂O — суммарное содержание воды в породе, рассчитанное с учетом объемных соотношений минералов. Жирным шрифтом выделены аномальные значения.

ти воды, кислорода, давления, температуры и содержания железа в среде кристаллизации [Baі, Kohlstedt, 1993; Kerppler, 1996; Matveev et al., 2001]. Таким образом, содержания H₂O в оливине могут значительно варьировать в зависимости от состава среды и условий кристаллизации. Экстремально высокие концентрации в ксенокристаллах оливина, вероятно, связаны с насыщенностью водой кимберлитовой магмы. Определенные нами низкие концентрации H₂O в оливине и клинопироксене из перидотитовых ксенолитов (29—126 г/т) могут указывать на пониженные в целом концентрации воды в мантии под тр. Удачная, что согласуется с данными о составе зарождавшихся здесь алмазообразующих сред и протокимберлитовых расплавов [Zedgenizov et al., 2004; Kamenetsky et al., 2004, 2009; Зедгенизов и др., 2007a].

Данные по содержанию воды в ортопироксенах находятся в пределах, определенных ранее для других регионов (см. рис. 5, б). Некоторые омфацинты и гранаты из эклогитов показывают наиболее высокие концентрации H₂O из опубликованных в литературе данных для мантийных ксенолитов (до 1000 г/т в ксенолитах эклогитов из тр. Робертс Виктор [Smyth et al., 1991]).

При анализе концентраций воды, зафиксированных в минералах ксенолитов, важно рассматривать влияние декомпрессии при выносе ксенолитов на поверхность и постмагматических изменений, таких как выветривание и выход водорода из структуры номинально безводных минералов с образованием водосодержащих фаз (например, в результате механизма автосерпентинизации, описанного в Н.Р. Хисиной и Р. Виртом [2008]). Данных о скоростях диффузии водорода в номинально безводных минералах пока недостаточно. Экспериментальные данные по диффузии водорода получены лишь для оливина при давлениях менее 2 ГПа [Mackwell, Kohlstedt, 1990; Kohlstedt, Mackwell, 1998; Demouchy, Mackwell, 2006]. Эти результаты свидетельствуют, что концентрации водорода в минералах ксенолитов могут существенно меняться при их выносе на поверхность даже в течение нескольких часов пребывания в магме. Изучение профилей концентраций водорода в оливине из ксенолитов в щелочных базальтах Пали-Айке (Аргентина) показало, что содержания воды меняются от центра к краю зерен от 50—60 до 0 г/т [Demouchy et al., 2006]. С помощью этих данных авторы оценили скорость подъема магмы к поверхности как 20 ± 10 км/ч, т.е. за несколько часов с глубины 60—70 км. Это сопоставимо с оценками скорости подъема кимберлитовой магмы к поверхности (15—20 км/ч), рассчитанной по профилям диффузии аргона во флогопите из перидотитовых ксенолитов [Kelley, Wartho, 2000]. Однако в сравнении с щелочными базальтами кимберлитовый расплав имеет более низкие температуры и более высокие содержания летучих компонентов, поэтому можно предполагать, что процессы диффузии водорода из минералов в кимберлитовом расплаве гораздо менее интенсивны. Было установлено, что в оливине мантийных ксенолитов практически отсутствуют диффузионные профили и содержания воды приблизительно постоянны в объеме зерна, т.е. потери водорода не происходили [Peslier et al., 2008; Peslier, 2010]. Однако, так как концентрации водорода в мантийных минералах увеличиваются с давлением, а при давлениях до 1 ГПа они достаточно низки, для всех минералов менее 100 г/т [Hirschmann et al., 2005], то при подъеме к поверхности, даже в контакте с водосодержащим кимберлитовым расплавом, принципиально возможно снижение концентрации водорода в минералах ксенолитов.

Содержания воды в оливинах из 240 природных образцов, опубликованных в литературе, демонстрируют широкие вариации — от 0 до 400 г/т, что свидетельствует о гетерогенном распределении H₂O

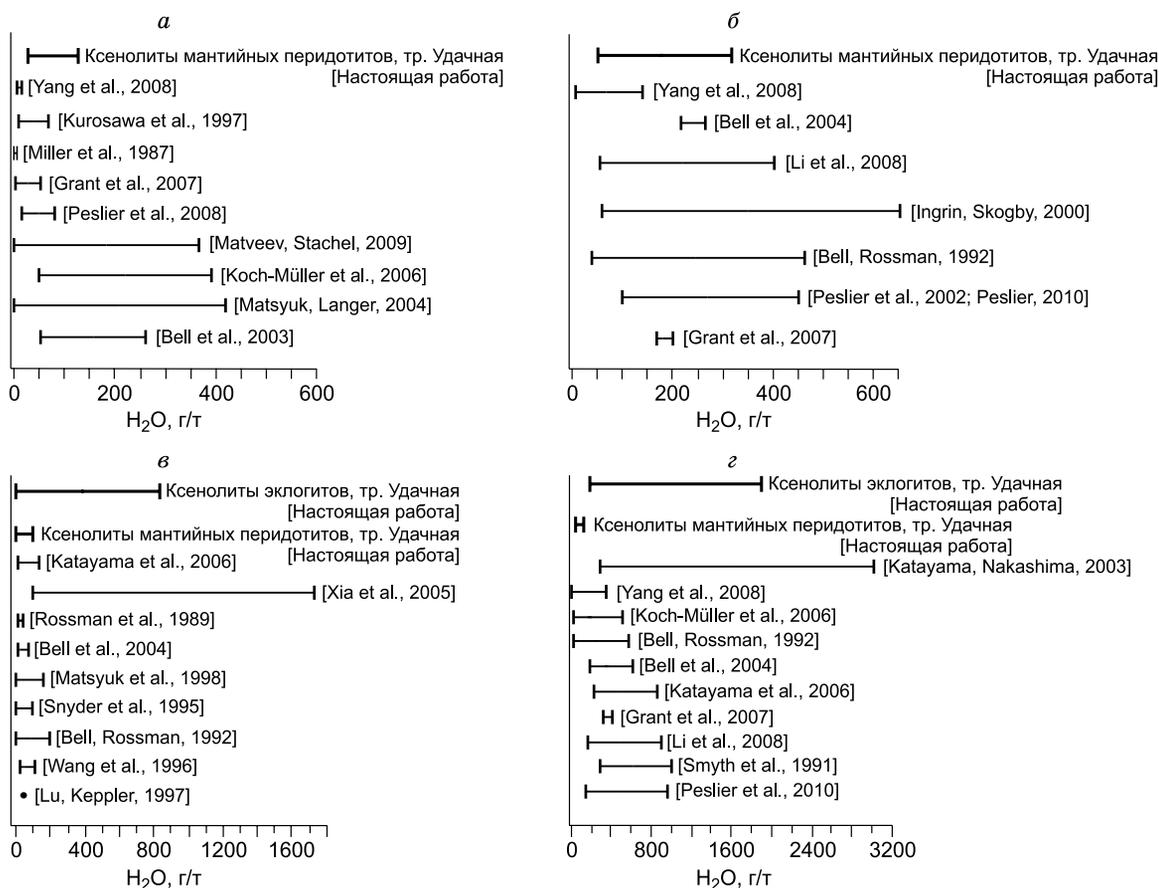


Рис. 5. Сравнительный анализ содержания воды в оливинах (а), ортопироксенах (б), гранатах (в) и клинопироксенах (z) из тр. Удачная и других областей.

[Yang et al., 2008] — ксенолиты мантийных перидотитов, базальты, Северо-Китайский кратон; [Kurosawa et al., 1997] — ксенолиты шпинелевых и гранатовых лерцолитов, гарцбургитов, кимберлиты Южной Африки и базальты Японии, Германии, Австралии и США; [Miller et al., 1987] — ксенолиты из кимберлитовых трубок Монастери и Кимберли, Южная Африка; [Grant et al., 2007], [Peslier et al., 2008] — ксенолиты перидотитов из кимберлитовых трубок, Южная Африка; [Matveev, Stachel, 2009] — мегакристы из кимберлитовых трубок, Канада; [Koch-Müller et al., 2006] — мегакристы из кимберлитовой тр. Удачная; [Matsyuk, Langer, 2004] — кимберлиты Сибирской платформы; [Bell et al., 2003] — кимберлитовые трубки Южной Африки; [Bell et al., 2004] — мегакристы кимберлитовой тр. Монастери, Южная Африка; [Li et al., 2008] — мантийные ксенолиты, базальты плато Колорадо; [Ingrin, Skogby, 2000] — ксенолиты шпинелевых лерцолитов, США; [Bell, Rossman, 1992] — кимберлитовые трубки Южной Африки; [Peslier et al., 2002; Peslier, 2010] — ксенолиты шпинелевых и гранатовых лерцолитов, США; [Katayama et al., 2006] — эклогиты из метаморфических пород сверхвысоких давлений, Кокчетавский массив, Казахстан; [Xia et al., 2005] — эклогиты из метаморфических пород сверхвысоких давлений, Дабишан, Китай; [Rossman et al., 1989] — ультрабарический массив Дора-Майра, Западные Альпы; [Matsyuk et al., 1998] — ксенолиты из кимберлитовых трубок Сибирской платформы; [Snyder et al., 1995] — ксенолиты эклогитов из кимберлитовой тр. Удачная; [Wang et al., 1996] — мегакристы из ультраосновных диатрем плато Колорадо; [Lu, Kerpel, 1997] — ультрабарический массив Дора-Майра, Западные Альпы; [Katayama, Nakashima, 2003] — метаморфические породы сверхвысоких давлений Кокчетавский массив, Казахстан; [Smyth et al., 1991] — кимберлитовая тр. Робертс Виктор.

в континентальной верхней мантии [Wang, 2010]. Наиболее высокие концентрации H_2O обнаруживаются в ксенокристаллах оливина из кимберлитов в отличие от ксенолитов перидотитов, что отображает их связь с локально насыщенными водосодержащим флюидом протокимберлитовыми магмами. Поскольку перидотиты представляют собой сложную систему, состоящую из достаточно многочисленных химически гетерогенных компонентов, вариативность термодинамических свойств перидотитов достаточно высокая. Следовательно, содержание воды в оливинах из перидотитов даже при заданных температуре и давлениях не является строго фиксированным. Изменения в составе расплава и минералов вследствие изменения валового состава среды кристаллизации или фракционирования расплава, связанного с переменными количествами воды и других летучих компонентов, могут оказывать влияние на активность H_2O и, следовательно, на концентрацию ее в оливине. Тем не менее экспериментальные исследования [Ardia et al., 2012] в диапазоне концентраций воды в системе от 0.5 до 1 мас. % при фиксированных тем-

пературах (1400 °С, 1450 °С) и давлении (5 ГПа) показывают, что содержания H_2O в образованном оливине остаются практически неизменными, и это означает, что общее содержание воды в системе незначительно влияет на насыщение оливина водой.

Как уже отмечалось, ксенолиты тр. Удачная являются уникальными по сохранности породообразующих минералов, поэтому влияние вторичных постмагматических изменений на измеренные концентрации воды в минералах можно считать достаточно малым. Однако наличие серпентиновой линии поглощения в ИК-спектрах оптически прозрачных кристаллов указывает на наличие субмикронных включений серпентина. Механизм автосерпентинизации ОН-содержащего оливина подробно рассмотрен в работе [Хисина, Вирт, 2008]. Согласно предложенной модели, при декомпрессии в оливине происходит твердофазовое образование гидроксилсодержащих нановключений, протовещество которых затем переходит в 10\AA -фазу (высокоплотный гидросиликат магния, фаза DHMS) с отделением водного флюида. Образование в оливинах нановыделений трактуется как распад твердого раствора оливин-гидрооливин [Khisina, Wirth, 2002]. На заключительных стадиях декомпрессии 10\AA -фаза замещается низкobarической ассоциацией серпентин + тальк [Хисина, Вирт, 2008]. Так, например, в изученных деформированных лерцолитах выделяется две разновидности оливинов: порфинокласты и необласты. В спектрах оливинов-необластов линия поглощения серпентина на частоте $\sim 3690\text{ см}^{-1}$ значительно более интенсивная, чем в порфинокластах. При этом результаты расчетов с учетом серпентинового пика показали, что концентрации воды в оливинах-порфинокластах и оливинах-необластах существенно не различаются. Следовательно, в оптически прозрачных минералах, в которых присутствует линия поглощения серпентина, первичное содержание воды должно быть значительно выше измеренного. Однако точная оценка первичных концентраций затруднена, так как применение коэффициентов поглощения, установленных для минералов ксенолитов, некорректно по отношению к серпентиновой линии. В ряде случаев все зафиксированные колебания ОН относятся к серпентиновому пику, в некоторых — полос, относящихся к включениям, не наблюдается.

Исходя из объемных соотношений минеральных фаз в исследованных ксенолитах, концентрации воды в перидотитах изменяются в узких пределах и оцениваются в 38—126 г/т (см. табл. 6), что сопоставимо с оценками средней концентрации воды в примитивной мантии (90 г/т) и в 2—5 раз ниже оценок для верхней мантии (250 г/т) [Javoy, 1997]. В то же время содержания воды в исследованных ксенолитах эклогитов существенно выше и варьируют в широких пределах (391—1112 г/т). Высокие содержания воды в номинально безводных минералах в эклогитах, вероятно, связаны с субдукционными процессами. Так, при относительно небольших глубинах (до 35 км) океаническая базальтовая кора содержит много водосодержащих минералов (амфибол, эпидот и др.), поэтому имеет значительные концентрации H_2O (~ 2 мас. %). Все водные минералы в базальтовой коре становятся неустойчивыми при давлениях свыше 3 ГПа и температуре > 800 °С, и по этой причине считается, что базальтовый слой в процессе субдукции при нормальной геотерме [Miyuama et al., 1996] не может транспортировать значительные количества воды на большие глубины. Тем не менее даже после реакций дегитратации в процессе субдукции, протекающих в базальтовой коре, некоторое количество воды может существовать в номинально безводных минералах, таких как омфациит, гранат и рутил. Так, И. Катаяма с соавторами [Katayama et al., 2006] в природных образцах эклогитов Кокчетавского массива из зон субдукции с глубин вплоть до 180 км измерили весьма значительные концентрации H_2O (до 890 г/т в омфациите, до 130 г/т в гранате и ~ 590 г/т в породе в целом), что соответствует полученным в настоящей работе результатам. Таким образом, вода в погружающейся океанической коре, входящая в номинально безводные минералы, может транспортироваться в более глубинные зоны мантии. Например, майджеритовый гранат может содержать до 700 г/т H_2O [Katayama et al., 2003], а стишовит — до 800 г/т [Chung, Kagi, 2002].

В настоящей работе в эклогитовых ксенолитах при общем более высоком содержании воды в двух случаях более высокие концентрации фиксируются в клинопироксене, в двух других — в гранате. Причины подобного распределения пока представляются не совсем очевидными и требуют изучения большего количества образцов. Для анализа данных по коэффициентам распределения воды между минералами ксенолитов (см. табл. 6) следует рассмотреть экспериментальные данные, полученные для пар минерал/расплав и минерал/минерал. При давлениях 1—2 ГПа коэффициенты распределения воды между оливином и Al-содержащими клино- или ортопироксенами примерно одинаковы и составляют $D_{Ol/Px} = 0.10 \pm 0.05$ [Hirschmann et al., 2005, 2009], а содержания H_2O в оливине и гранате примерно одинаковы [Hirschmann et al., 2009]. При увеличении давления до 5—6 ГПа $D_{Ol/Px}$ может увеличиваться до 0.5. Полученные экспериментально коэффициенты распределения соответствуют условиям, близким к равновесным. Из данных, приведенных в табл. 6, значения $D_{Ol/Opx} = 0.1—0.3$ в большинстве случаев согласуются с экспериментальными данными за исключением образца гранатового лерцолита 51-04 с аномальной величиной $D_{Ol/Opx} = 1.17$. В то же время зафиксированные нами значения $D_{Ol/Cpx}$ в основном более высокие (до 1.72). В исследованных образцах отмечены широкие вариации коэффициентов распределения H_2O между оливином и сосуществующим гранатом, значения $D_{Ol/Grt}$ как > 1 (от 2 до 5), так

и < 1 (0.3—0.8). Существенные отклонения от экспериментально полученных коэффициентов распределения могут быть связаны с потерей водорода при подъеме ксенолитов к поверхности и выделением водорода из структуры с образованием вторичных водосодержащих минералов (например, в результате автосерпентинизации [Хисина, Вирт, 2008]). Для перидотитов также можно предположить более высокие скорости диффузии водорода в клинопироксене по сравнению с оливином [Demouchy, Mackwell, 2006; Sundvall et al., 2009; Farver, 2010].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По данным проведенных исследований определены особенности распределения воды среди основных породообразующих номинально безводных минералов мантийных ксенолитов эклогитов и перидотитов из кимберлитовой тр. Удачная. С использованием инфракрасной спектроскопии во всех минералах зафиксированы колебания, относящиеся к гидроксильным дефектам в их структурах. Сопоставление полученных данных с результатами предыдущих исследований по содержанию воды в отдельных минералах мантийных ксенолитов указывают на значительный разброс концентраций H_2O как в пределах разных кимберлитовых провинций, так и в пределах отдельной кимберлитовой тр. Удачная. Исходя из объемных соотношений минеральных фаз, в изученных ксенолитах концентрация воды в перидотитах изменяется в узких пределах и оценивается в 38—126 г/т, что сопоставимо с оценками средней концентрации воды в примитивной мантии (90 г/т) и в 2.5 раза ниже оценок для верхней мантии (250 г/т) [Javoy, 1997]. В то же время содержания воды в исследованных ксенолитах эклогитов существенно выше и варьируют в широких пределах (391—1112 г/т). Полученные данные позволяют сделать также следующие выводы: распределение воды в мантийном субстрате было неоднородным, эклогитовые слои или жилы обогащены водой, при этом быстрые скорости диффузии водорода через минералы или границы зерен не реализуются; во время подъема к поверхности существенные различия в концентрациях воды в эклогитовых и перидотитовых минералах сохраняются.

Авторы выражают благодарность академику Н.В. Соболеву и д.г.-м.н. Н.Р. Хисиной за ценные критические замечания и конструктивные предложения. Авторы особенно признательны И.Н. Куприянову за помощь в съемке и интерпретации ИК-спектров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 12-05-33035, 13-05-00628) и Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашения № 14.В24.31.0032, № 14.В37.21.0601).

ЛИТЕРАТУРА

Дэвис Г., 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.

Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л., Шацкий В.С. Особенности состава среды алмазообразования: по данным изучения микровключений в природных алмазах // Зап. РМО, 2007а, ч. 136, вып. 7, с. 159—172.

Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л., Шацкий В.С. Хлоридно-карбонатный флюид в алмазах из ксенолита эклогита // ДАН, 2007б, т. 415, № 6, с. 800—803.

Кинни П.Д., Гриффин Б.Дж., Хеамэн Л.М., Брахфогель Ф.Ф., Специус З.В. Определение U-Pb возрастов перовскитов из якутских кимберлитов ионно-ионным масс-спектрометрическим (SHRIMP) методом // Геология и геофизика, 1997, т. 38 (1), с. 91—99.

Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Кацура Т., Отани Э. Растворимость воды в форстерите при давлении 8—14 ГПа // ДАН, 2009, т. 425, № 4, с. 522—526.

Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск, Наука, 1974, 264 с.

Соболев Н.В., Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н., Соболев Е.В. Хромовые пиропы из алмазов Якутии // Докл. АН СССР, 1969, т. 189, № 1, с. 162—165.

Соболев Н.В., Логвинова А.М., Ефимова Э.С. Сингенетические включения флогопита в алмазах кимберлитов: свидетельство роли летучих в образовании алмазов // Геология и геофизика, 2009, т. 50 (12), с. 1588—1606.

Хисина Н.Р., Вирт Р. Нановключения высокобарного гидросиликата $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ (10Å-фаза) в мантийных оливинах: механизмы образования и трансформации // Геохимия, 2008, № 4, с. 355—363.

Шацкий В.С., Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л., Митюхин С.И., Соболев Н.В. Свидетельства метасоматического образования алмазов в ксенолите эклогита из кимберлитовой трубки Удачная (Якутия) // ДАН, 2005, т. 402, № 2, с. 239—242.

Allegre C.J., Hamelin B., Provost A., Dupre B. Topology in isotopic multispace and origin of mantle chemical heterogeneities // Earth Planet. Sci. Lett., 1987, v. 81, p. 319—337.

Ardia P., Hirschmann M., Withers A., Tenner T. H₂O storage capacity of olivine at 5–8 GPa and consequences for dehydration partial melting of the upper mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2012, v. 345, p. 104–116.

Bai Q., Kohlstedt D. Effects of chemical environment on the solubility and incorporation mechanism for hydrogen in olivine // *Phys. Chem. Miner.*, 1993, v. 19, p. 460–471.

Bell D.R., Rossman G.R. Water in Earth's mantle — the role of nominally anhydrous minerals // *Science*, 1992, v. 255, p. 1391–1397.

Bell D.R., Ihinger P.D., Rossman G.R. Quantitative analysis of trace OH in garnet and pyroxenes // *Amer. Miner.*, 1995, v. 80, p. 465–474.

Bell D.R., Rossman G.R., Maldener J., Endisch D., Rauch F. Hydroxide in olivine: a quantitative determination of the absolute amount and calibration of the IR spectrum // *J. Geophys. Res., Solid Earth*, 2003, v. 108, № B2, p. 2105, doi:10.1029/2001JB000679.

Bell D.R., Rossman G.R., Moore R.O. Abundance and partitioning of OH in a high-pressure magmatic system: megacrysts from the Monastery kimberlite, South Africa // *J. Petrol.*, 2004, v. 45, p. 1539–1564.

Beran A., Libowitzky E. Water in natural mantle minerals II: olivine, garnet and accessory minerals // *Rev. Miner. Geochem.*, 2006, v. 62, p. 169–191.

Bolfan-Casanova N., Keppler H., Rubie D.C. Water partitioning between nominally anhydrous minerals in the MgO–SiO₂–H₂O system up to 24 GPa: implications for the distribution of water in the Earth's mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2000, v. 182, p. 209–221.

Brey G.P., Kohler T. Geothermobarometry in 4-phase lherzolites. 2. New thermobarometers, and practical assessment of existing thermobarometers // *J. Petrol.*, 1990, v. 31, p. 1353–1378.

Bromiley G.D., Keppler H. An experimental investigation of hydroxyl solubility in jadeite and Na-rich clinopyroxenes // *Contr. Miner. Petrol.*, 2004, v. 147, p. 189–200.

Chen J., Inoue T., Yurimoto H., Weidner D.J. Effect of water on olivine wadsleyite phase boundary in the (Mg, Fe)₂SiO₄ system // *Geophys. Res. Lett.*, 2002, v. 29, p. 22-1–22-4.

Chung J.I., Kagi H. High concentration of water in stishovite in the MORB system // *Geophys. Res. Lett.*, 2002, v. 29, p. 2020, doi:10.1029/2002GL015579.

Churakov S., Khisina N., Urusov V., Wirth R. First-principles study of (MgH₂SiO₄) · n(Mg₂SiO₄) hydrous olivine structures. I. Crystal structure modelling of hydrous olivine Hy-2a (MgH₂SiO₄) · 3(Mg₂SiO₄) // *Phys. Chem. Miner.*, 2003, v. 30, p. 1–11.

Coleman R.G., Lee D.E., Beatty L.B., Brannock W.W. Eclogites and eclogites: Their differences and similarities // *GSA Bull.*, 1965, v. 76, p. 483–508.

Demouchy S., Mackwell S. Mechanisms of hydrogen incorporation and diffusion in iron-bearing olivine // *Phys. Chem. Miner.*, 2006, v. 33, p. 347–355.

Demouchy S., Jacobsen S.D., Gaillard F., Stern C.R. Rapid magma ascent recorded by water diffusion profiles in mantle olivine // *Geology*, 2006, v. 34, p. 429–432.

Ellis D.J., Green D.H. Experimental study of the effect of Ca upon garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange equilibria // *Contr. Miner. Petrol.*, 1979, v. 71, p. 13–22.

Farver J.R. Oxygen and hydrogen diffusion in minerals // *Rev. Miner. Geochem.*, 2010, v. 72, p. 447–507.

Fyfe W.S. Lattice energies, phase transformations and volatiles in the mantle // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 1970, v. 3, p. 196–200.

Gavrilenko P., Keppler H. Water solubility in clinopyroxene // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, p. A312.

Gong B., Zheng Y.-F., Chen R.-X. TC/EA-MS online determination of hydrogen isotope composition and water concentration in eclogitic garnet // *Phys. Chem. Miner.*, 2007, v. 34, p. 687–698.

Grant K., Ingrin J., Lorand J.P., Dumas P. Water partitioning between mantle minerals from peridotite xenoliths // *Contr. Miner. Petrol.*, 2007, v. 154, № 1, p. 15–34.

Hirschmann M.M., Aubaud C., Withers A.C. Storage capacity of H₂O in nominally anhydrous minerals in the upper mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2005, v. 236, p. 167–181.

Hirschmann M.M., Tenner T., Aubaud C., Withers A.C. Dehydration melting of nominally anhydrous mantle: the primacy of partitioning // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2009, v. 176, p. 54–68.

Ingrin J., Skogby H. Hydrogen in nominally anhydrous upper-mantle minerals: concentration levels and implications // *Eur. J. Miner.*, 2000, v. 12, p. 543–570.

Inoue T., Yurimoto H., Kudoh Y. Hydrous modified spinel, Mg_{1.75}SiH_{0.5}O₄: a new water reservoir in the mantle transition region // *Geophys. Res. Lett.*, 1995, v. 22, p. 117–120.

Javoy M. The major volatile elements of the Earth: their origin, behavior, and fate // *Geophys. Res. Lett.*, 1997, v. 24, p. 177–180.

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., Weiss Y., Navon O., Nielsen T.F.D., Mernagh T.P. How unique is the Udachnaya-East kimberlite? Comparison with kimberlites from the Slave Craton (Canada) and SW Greenland // *Lithos*, 2009, v. 112S, p. 334—346.

Katayama I., Nakashima S. Hydroxyl in clinopyroxene from the deep subducted crust: evidence for H₂O transport into the mantle // *Amer. Miner.*, 2003, v. 88, p. 229—234.

Katayama I., Hirose K., Yurimoto H., Nakashima S. Water solubility in majoritic garnet in subducting oceanic crust // *Geophys. Res. Lett.*, 2003, v. 30, p. 2155.

Katayama I., Nakashima S., Yurimoto H. Water content in natural eclogite and implication for water transport into the deep upper mantle // *Lithos*, 2006, v. 86, p. 245—259.

Kelley S.P., Wartho J.A. Rapid kimberlite ascent and significance of Ar-Ar ages in xenolith phlogopites // *Science*, 2000, v. 289, p. 609—611.

Kent A.J.R., Rossman G.R. Hydrogen, lithium, and boron in mantle-derived olivine: the role of coupled substitutions // *Amer. Miner.*, 2002, v. 87, p. 1432—1436.

Keppler H. The investigation of phase transitions by electronic absorption spectroscopy // *Phys. Chem. Miner.*, 1996, v. 23, p. 288—296.

Khisina N., Wirth R. Hydrated olivine (Mg_{1-y}Fe²⁺)_{y/2-x}SiO₄H_{2x} — a new DHMS phase of variable composition observed as nanometer-sized precipitations in mantle olivine // *Phys. Chem. Miner.*, 2002, v. 29, p. 98—111.

Khisina N.R., Wirth R., Andrut M., Ukhanov A.V. Extrinsic and intrinsic mode of hydrogen occurrence in natural olivines: FTIR and TEM investigation // *Phys. Chem. Miner.*, 2001, v. 28, p. 291—301.

Kitamura M., Kondoh S., Morimoto N., Miller G.H., Rossman G.R., Putnis A. Planar OH-bearing defects in mantle olivine // *Nature*, 1987, v. 328, p. 143—145.

Koch-Müller M., Dera P., Fei Y., Reno B., Sobolev N., Hauri E., Wysoczanski R. OH⁻ in synthetic and natural coesite // *Amer. Miner.*, 2003, v. 88, p. 1436—1445.

Koch-Müller M., Matsyuk S.S., Wirth R. Hydroxyl in omphacites and omphacitic clinopyroxenes of upper mantle to lower crustal origin beneath the Siberian platform // *Amer. Miner.*, 2004, v. 89, p. 921—931.

Koch-Müller M., Matsyuk S.S., Rhede D., Wirth R., Khisina N. Hydroxyl in mantle olivine xenocrysts from the Udachnaya kimberlite pipe // *Phys. Chem. Miner.*, 2006, v. 33, p. 276—287.

Kohlstedt D.L., Mackwell S.J. Diffusion of hydrogen and intrinsic point defects in olivine // *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie*, 1998, v. 207, p. 147—162.

Kohlstedt D., Keppler H., Rubie D. Solubility of water in the α , β and γ phases of (Mg, Fe)₂SiO₄ // *Contr. Miner. Petrol.*, 1996, v. 123, p. 345—357.

Kurosawa M., Yurimoto H., Sueno S. Patterns in the hydrogen and trace element compositions of mantle olivines // *Phys. Chem. Miner.*, 1997, v. 24, p. 385—395.

Langer K., Rovarick 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⁻, H₂O, and FeTi charge transfer // *Eur. J. Miner.*, 1993, v. 5, p. 1091—1100.

Li Z.-X.A., Lee C.-T., Peslier A.H., Lenardic A., Mackwell S.J. Water contents in mantle xenoliths from the Colorado Plateau and vicinity: implications for the mantle rheology and hydration-induced thinning of continental lithosphere // *J. Geophys. Res., Solid Earth*, 2008, v. 113, p. 1—22.

Libowitzky E., Beran A. OH defects in forsterite // *Phys. Chem. Miner.*, 1995, v. 22, p. 387—392.

Libowitzky E., Rossman G.R. An IR absorption calibration for water in minerals // *Amer. Miner.*, 1997, v. 82, p. 1111—1115.

Litasov K.D., Ohtani E., Kagi H., Jacobsen S.D., Ghosh S. Temperature dependence and mechanism of hydrogen incorporation in olivine at 12.5—14.0 GPa // *Geophys. Res. Lett.*, 2007, v. 34, p. L16314.

Lu R., Keppler H. Water solubility in pyrope to 100 kbar // *Contr. Miner. Petrol.*, 1997, v. 129, p. 35—42.

Maas R., Kamenetsky M.B., Sobolev A.V., Kamenetsky V.S., Sobolev N.V. Sr, Nd, and Pb isotope evidence for a mantle origin of alkali chlorides and carbonates in the Udachnaya kimberlite, Siberia // *Geology*, 2005, v. 33, p. 549—552.

Mackwell S.J., Kohlstedt D.L. Diffusion of hydrogen in olivine — implication for water in the mantle // *J. Geophys. Res., Solid Earth*, 1990, v. 95, p. 5079—5088.

Maruyama S., Liou J., Terabayashi M. Blueschists and eclogites of the world and their exhumation // *Int. Geol. Rev.*, 1996, v. 38, p. 485—594.

- Matsyuk S.S., Langer K.** Hydroxyl in olivines from mantle xenoliths in kimberlites of the Siberian platform // *Contr. Miner. Petrol.*, 2004, v. 147, p. 413—437.
- Matsyuk S.S., Langer K., Hosch A.** Hydroxyl defects in garnets from mantle xenoliths in kimberlites of the Siberian platform // *Contr. Miner. Petrol.*, 1998, v. 132, p. 163—179.
- Matveev S., Stachel T.** Evaluation of kimberlite diamond potential using FTIR spectroscopy of xenocrystic olivine // *Lithos*, 2009, v. 112, p. 36—40.
- Matveev S., O'Neill H.S.C., Ballhaus C., Taylor W., Green D.** Effect of silica activity on OH- IR spectra of olivine: implications for low- a_{SiO_2} mantle metasomatism // *J. Petrol.*, 2001, v. 42, p. 721—729.
- Michael P.J.** The concentration, behavior and storage of H_2O in the suboceanic upper mantle: implications for mantle metasomatism // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1988, v. 52, p. 555—566.
- Mierdel K., Keppler H., Smyth J.R., Langenhorst F.** Water solubility in aluminous orthopyroxene and the origin of Earth's asthenosphere // *Science*, 2007, v. 315, p. 364—368.
- Miller G.H., Rossman G.R., Harlow G.E.** The natural occurrence of hydroxide in olivine // *Phys. Chem. Miner.*, 1987, v. 14, p. 461—467.
- Mosenfelder J.L., Deligne N.I., Asimow P.D., Rossman G.R.** Hydrogen incorporation in olivine from 2—12 GPa // *Amer. Miner.*, 2006, v. 91, p. 285—294.
- Nickel K.G., Green D.H.** Empirical geothermobarometry for garnet peridotites and implications for the nature of the lithosphere, kimberlites, and diamonds // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1985, v. 73, p. 158—170.
- Pearson D.G., Snyder G.A., Shirey S.B., Taylor L.A., Carlson R.W., Sobolev N.V.** Archean Re-Os age for Siberian eclogites and constraints on Archean tectonics // *Nature*, 1995, v. 374, p. 711—713.
- Peslier A.H.** A review of water contents of nominally anhydrous natural minerals in the mantles of Earth, Mars and the Moon // *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 2010, v. 197, p. 239—258.
- Peslier A.H., Luhr J.F., Post J.** Low water contents in pyroxenes from spinel-peridotites of the oxidized, sub-arc mantle wedge // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2002, v. 201, p. 69—86.
- Peslier A.H., Woodland A.B., Wolff J.A.** Fast kimberlite ascent rates estimated from hydrogen diffusion profiles in xenolithic olivines from Southern Africa // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008, v. 72, p. 2711—2722.
- Rauch M., Keppler H.** Water solubility in orthopyroxene // *Contr. Miner. Petrol.*, 2002, v. 143, p. 525—536.
- Rossman G.** Studies of OH in nominally anhydrous minerals // *Phys. Chem. Miner.*, 1996, v. 23, p. 299—304.
- Rossman G.R., Beran A., Langer K.** The hydrous component of pyrope from the Dora Maira Massif, Western Alps // *Eur. J. Miner.*, 1989, v. 1, p. 151—154.
- Sclar C.B.** High pressure studies in the system $\text{MgO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 1970, v. 3, p. 333.
- Shatsky V.S., Ragozin A.L., Zedgenizov D.A., Mityukhin S.I.** Evidence for multistage evolution in a xenolith of diamond-bearing eclogite from the Udachnaya kimberlite pipe // *Lithos*, 2008, v. 105, p. 289—300.
- Skogby H.** Water in natural mantle minerals I: Pyroxenes // *Rev. Miner. Geochem.*, 2006, v. 62, p. 155—167.
- Skogby H., Bell D.R., Rossman G.R.** Hydroxide in pyroxene — variations in the natural environment // *Amer. Miner.*, 1990, v. 75, p. 764—774.
- Smyth J.R.** $\text{O—Mg}_2\text{SiO}_4$: A potential host for water in the mantle? // *Amer. Miner.*, 1987, v. 72, p. 1051—1055.
- Smyth J.R., Bell D.R., Rossman G.R.** Incorporation of hydroxyl in upper mantle clinopyroxenes // *Nature*, 1991, v. 351, p. 732—735.
- Smyth J.R., Frost D.J., Nestola F., Holl C.M., Bromiley G.** Olivine hydration in the deep upper mantle: effects of temperature and silica activity // *Geophys. Res. Lett.*, 2006, v. 33, № 15, p. L15301.
- Snyder G.A., Taylor L.A., Jerde E.A., Clayton R.N., Mayeda T.K., Deines P., Rossman G.R., Sobolev N.V.** Archean mantle heterogeneity and the origin of diamondiferous eclogites, Siberia: evidence from stable isotopes and hydroxyl in garnet // *Amer. Miner.*, 1995, v. 80, p. 799—809.
- Sobolev N.V., Lavrent'ev Yu.G., Pokhilenko N.P., Usova L.V.** Chrome-rich garnets from the kimberlites of Yakutia and their paragenesis // *Contr. Miner. Petrol.*, 1973, v. 40, p. 39—52.
- Sobolev N.V., Fursenko B.A., Goryainov S.V., Shu J., Hemley R.J., Mao H.-K., Boyd F.R.** Fossilized high pressure from the Earth's deep interior: the coesite-in-diamond barometer // *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2000, v. 97, p. 11875—11879.
- Sobolev N.V., Logvinova A.M., Zedgenizov D.A., Pokhilenko N.P., Malygina E.V., Kuzmin D.V., Sobolev A.V.** Petrogenetic significance of minor elements in olivines from diamonds and peridotite xenoliths from kimberlites of Yakutia // *Lithos*, 2009, v. 112, p. 701—713.

Sokol A.G., Kupriyanov I.N., Palyanov Y.N., Kruk A.N., Sobolev N.V. Melting experiments on the Udachnaya kimberlite at 6.3—7.5 GPa: implications for the role of H₂O in magma generation and formation of hydrous olivine // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2013, v. 101, p. 133—155.

Sundvall R., Skogby H., Stalder R. Hydrogen diffusion in synthetic Fe-free diopside // *Eur. J. Miner.*, 2009, v. 21, p. 963—970.

Taylor L.A., Neal C.R. Eclogites with oceanic crustal and mantle signatures from the Bellsbank kimberlite, South-Africa, part 1: mineralogy, petrography, and whole rock chemistry // *J. Geol.*, 1989, v. 97, p. 551—567.

Taylor W.R. An experimental test of some geothermometer and geobarometer formulations for upper mantle peridotites with application to the thermobarometry of fertile lherzolite and garnet websterite // *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*, 1998, v. 172, p. 381—408.

Thompson A.B. Water in the Earth's upper mantle // *Nature*, 1992, v. 358, p. 295—302.

Wang L.P., Zhang Y.X., Essene E.J. Diffusion of the hydrous component in pyrope // *Amer. Miner.*, 1996, v. 81, p. 706—718.

Wang Q. A review of water contents and ductile deformation mechanisms of olivine: implications for the lithosphere—asthenosphere boundary of continents // *Lithos*, 2010, v. 120, p. 30—41.

Xia Q.-K., Sheng Y.-M., Yang X.-Z., Yu H.-M. Heterogeneity of water in garnets from UHP eclogites, eastern Dabieshan, China // *Chem. Geol.*, 2005, v. 224, p. 237—246.

Yang X.-Z., Xia Q.-K., Deloule E., Dallai L., Fan Q.C., Feng M. Water in minerals of the continental lithospheric mantle and overlying lower crust: a comparative study of peridotite and granulite xenoliths from the North China craton // *Chem. Geol.*, 2008, v. 256, p. 33—45.

Zedgenizov D.A., Kagi H.K., Shatsky V.S., Sobolev N.V. Carbonatitic melts in cuboid diamonds from Udachnaya kimberlite pipe (Yakutia): evidence from vibrational spectroscopy // *Miner. Mag.*, 2004, v. 68, p. 61—73.

*Рекомендована к печати 11 октября 2013 г.
Н.В. Соболевым*

*Поступила в редакцию
19 июня 2013 г.*