

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И МИНЕРАЛОГИИ ИМ. В.С. СОБОЛЕВА  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

**КРУК Алексей Николаевич**

**УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КИМБЕРЛИТОПОДОБНЫХ МАГМ ПРИ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИИ КАРБОНАТНЫХ РАСПЛАВОВ С ЛИТОСФЕРНЫМИ  
ПЕРИДОТИТАМИ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ**

Специальность 25.00.05 – минералогия, кристаллография

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата геолого-минералогических наук

Научный  
руководитель:

д.г.-м.н. Сокол А.Г.

НОВОСИБИРСК - 2016

## Оглавление

<b>Введение</b> .....	3
<b>Глава 1 Проблемы мантийного кимберлитобразования: анализ предшествующих исследований.</b> .....	<b>9</b>
1.1 Роль карбонатитовых расплавов. ....	10
1.2 Состав первичных кимберлитовых магм. ....	13
1.3 Экспериментальные подходы к изучению процессов генерации кимберлитов. ....	21
<b>Глава 2. Методика исследований.</b> .....	<b>26</b>
2.1. Аппаратура для проведения экспериментов при высоких температурах и давлениях.	26
2.2. Методика исследования близосидусных расплавов и продуктов их реакционного взаимодействия с перидотитом. ....	31
2.3 Метод изучения условий генерации глубинных магм по фазовому составу модельной системы вблизи ликвидуса (метод мультифазного насыщения).....	40
2.4 Обоснование выбора исходных составов и подготовка к экспериментам исходных смесей.....	42
2.5 Методы исследования образцов после экспериментов.....	48
<b>Глава 3. Результаты экспериментов по моделированию процессов взаимодействия карбонатитовых расплавов с перидотитами при 5.5-7.0 ГПа и 1200-1350°С</b> .....	<b>50</b>
3.1. Анализ равновесности полученных образцов.....	50
3.2. Текстуры образцов .....	51
3.3. Состав расплава.....	62
3.4 Состав силикатных и карбонатных фаз.....	67
3.5. Заключение.....	75
<b>Глава 4. Результаты экспериментов изучению фазовых отношений кимберлита трубки Удачная при 6.3-7.5 ГПа и 1300-1700°С</b> .....	<b>77</b>
4.1. Анализ равновесности полученных образцов.....	77
4.2. Текстуры и фазовый состав образцов.....	79
4.3. Состав расплава.....	85
4.4. Состав силикатных фаз.....	92
4.5. Заключение к главе.....	96
<b>Глава 5. Анализ полученных экспериментальных данных</b> .....	<b>100</b>
5.1. Устойчивость магнезита и механизм Mg-Ca обмена между карбонатным расплавом и перидотитом.....	100
5.2. Реконструкция характерных особенностей карбонатитового метасоматоза.....	104
5.3. Условия мультифазного насыщения модельных кимберлитовых расплавов.....	110
5.4. Роль богатых летучими карбонатитовых расплавов в метасоматическом изменении потенциальных протолитов кимберлитовых магм.....	119
<b>Заключение</b> .....	<b>127</b>
<b>Список литературы</b> .....	<b>130</b>

## Введение

### Актуальность исследования

Кимберлиты привлекают к себе пристальное внимание, так как образованы наиболее глубинными мантийными магмами, которые транспортировали алмазы на земную поверхность. Основные концепции генезиса кимберлитовых магм связывают их зарождение либо с плавлением карбонатизированного лерцолита [Dawson, 1980; Mitchell, 1986, 1995; Dalton and Presnall, 1998; Becker and Le Roex, 2006; Kamenetsky, 2009; 2011], либо с взаимодействием глубинных летучих с породами литосферной мантии [Соболев В.С., 1973; Соболев Н.В., 1974. Wyllie, 1980, 1989, 1994, 1995; Green et al., 1987; Когарко 2008; Похиленко и др., 2015]. При этом современные представления о температурном и флюидном режиме этого уникального процесса достаточно противоречивы. Слабо изученной также остается ранняя метасоматическая стадия проработки потенциальных протолитов кимберлитов с участием карбонатитовых расплавов и водных флюидов [Foley, 1992; Mitchell, 1995; Brey et al., 2009]. Методы экспериментальной минералогии и петрологии эффективно используются для решения широкого круга задач как непосредственно связанных с генезисом кимберлитов [Eggler and Wendlandt, 1979; Edgar et al., 1988; Ringwood et al., 1992; Edgar and Charbonneau, 1993; Brey et al., 2008; 2009; Foley 2009; Girnig et al., 1995; 2011; Гирнис и др., 2005; Ulmer, Sweeney, 2002; Litasov et al., 2013; Sokol et al., 2013; 2014; Шацкий и др. 2015; Сокол и Крук, 2015; Крук и др., 2016], так и процессами метасоматоза с участием карбонатных расплавов [Wallace and Green, 1988; Thibault, 1992; Kogarko et al., 1995; Sokol et al., 2016]. Однако, механизм и продукты реакционного взаимодействия карбонатных расплавов с мантийными перидотитами изучены недостаточно. Также дополнительного исследования требует влияние минерального состава метасоматически измененного протолита, флюидного и температурного режима, на состав кимберлитоподобных магм, генерированных в условиях континентальной литосферной мантии.

**Цель работы** заключалась в экспериментальном моделировании минералообразующих процессов, осуществляющихся при взаимодействии щелочных карбонатных расплавов с мантийными перидотитами, а также в реконструкции температурного и флюидного режимов генерации кимберлитоподобных расплавов в условиях основания континентальной литосферы (на примере кимберлита тр. Удачная).

#### **Основные задачи:**

- провести анализ предшествующих исследований, посвященных проблеме карбонатного метасоматоза пород литосферной мантии и генезиса кимберлитов.
- экспериментально изучить основные закономерности взаимодействия карбонатных расплавов с перидотитами, выявить основные реакции и закономерности изменения состава расплава, силикатных и карбонатных фаз.
- исследовать специфику фазовых отношений вблизи ликвидуса кимберлита тр. Удачная в зависимости от содержания  $H_2O$ , выявить состав равновесных с расплавом силикатных фаз и определить границы области мультифазного насыщения расплава. На основании полученных данных оценить возможные условия генерации кимберлитовой магмы в условиях основания континентальной литосферы.
- сопоставить полученные экспериментальные данные с современными представлениями о процессах мантийного метасоматоза и генезисе кимберлитовых магм.

## Фактический материал

На многопуансонном аппарате типа «разрезная сфера» автором выполнено более 30 экспериментов при мантийных P-T параметрах, получено 56 образцов, из которых изготовлено 40 аншлифов. Изучение фазовых отношений на сколах и аншлифах проведено методами оптической и электронной микроскопии (более 600 микрофотографий). Состав фаз изучен с помощью микронзондового анализа (более 1500 анализов). Исходный кимберлит исследован методом газовой хроматографии, рентгенофазовым и рентгенофлюоресцентным анализом.

## Защищаемые положения

1. Взаимодействие карбонатных расплавов с гарцбургитом или лерцолитом при P-T параметрах основания литосферной мантии, в основном осуществляется через Mg-Ca обмен и приводит образованию богатого щелочами, но бедного SiO<sub>2</sub> ( $\leq 7$  мас.%) карбонатного расплава, Ca# которого контролируется минеральным составом перидотита. При 1200°C реакция приводит к верлитизации гарцбургита за счет расходования ортопироксена, кристаллизации клинопироксена и магнезита.
2. В результате взаимодействия между карбонатными расплавами и гарцбургитом при температуре 1200-1350°C кристаллизуются гранаты, вариации содержания CaO и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в которых, воспроизводят основные закономерности эволюции состава гранатов из некоторых ксенолитов метасоматизированных перидотитов кимберлита трубки Удачная. Образующиеся в равновесии с перидотитами карбонатные расплавы близки по составу только к богатым магнием карбонатным включениям в алмазах.
3. Расплав кимберлита тр. Удачная вблизи ликвидуса равновесен с оливином, гранатом и клинопироксеном при 6,3 ГПа только при содержании воды от 6 до 8

мас.%, а при 7,5 ГПа – более 9 мас.% H<sub>2</sub>O. Сопоставление имеющихся экспериментальных данных и результатов реконструкций первичных магм свидетельствует о том, что потенциальный гарцбургитовый протолит богатых кальцием кимберлитовых магм был существенно верлитизирован.

### **Научная новизна**

Впервые экспериментально при P-T параметрах основания континентальной литосферы изучена специфика реакционного взаимодействия щелочных карбонатитовых расплавов с гарцбургитом и лерцолитом. В экспериментах длительностью 150 часов установлены особенности составов равновесных расплавов, силикатных фаз перидотита, а также определены границы стабильности магнезита. В гранате из реакционно измененного гарцбургита экспериментально воспроизведены основные закономерности эволюции состава гранатов из метасоматизированных перидотитов кимберлитовой трубки Удачная. Показано, что равновесные с перидотитом карбонатные расплавы по составу схожи только с высокомагнезиальной серией карбонатных включений в кристаллах алмаза с волокнистым строением. При этом большинство богатых кальцием и железом карбонатных включений в алмазах с перидотитом не равновесны. Впервые при мантийных давлениях и высоких концентрациях воды изучены фазовые отношения вблизи ликвидуса кимберлита трубки Удачная. Установлены зоны мультыфазного насыщения и обосновано, что их границы зависят как от концентрации основных петрогенных компонентов, так и летучих в стартовом составе. Анализ полученных данных в целом позволил сделать вывод о важной роли как предварительной метасоматической переработки протолитов, так и повышенных концентраций воды при генерации кимберлитовых магм I группы.

### **Практическая значимость работы**

Результаты диссертационного исследования могут послужить основой для построения петролого-геохимических моделей генерации алмазоносных кимберлитовых магм, которые будут полезны при разработке более совершенных критериев поиска алмазоносных кимберлитовых трубок.

### **Апробация работы**

Результаты работы представлены на международных и всероссийских конференциях The 3rd Deep Carbon Cycle International Workshop, 51-ой научной международной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», XVII Российском совещании по экспериментальной минералогии, Новосибирск, 2011, 2013, 2015, 10th International Kimberlite Conference, Bangalore (India) 2012, 1st European Mineralogical Conference. 2012, 30th International Conference on “Ore Potential of Alkaline, Kimberlite and Carbonatite Magmatism, Antalya 2014. Основные положения работы опубликованы в 7 статьях журналов из списка ВАК (Geochimica Et Cosmochimica Acta, Lithos, Геология и Геофизика, Доклады академии наук).

### **Структура и объем работы**

Работа состоит из введения, 5 глав и заключения. Диссертация изложена на 144 страницах и содержит 34 иллюстрации и 10 таблиц. Список литературы включает 141 наименование.

### **Благодарности**

Работа выполнена в лаборатории экспериментальной минералогии и кристаллогенезиса ИГМ СО РАН под руководством д.г.-м.н Сокола А.Г., которому автор выражает свою глубокую признательность. Автор благодарит зав. лаб., д.г.-м.н. Ю.Н. Пальянова, к.г.-м.н. Ю.М. Броздова, к.г.-м.н. Ю.В. Баталеву,

д.г.-м.н. А.Ф. Хохрякова за помощь в выполнении работы, к.г.-м.н. Е.Н. Нигматулину, к.г.-м.н. В.Н. Королюка и М.В. Хлестова – за содействие в проведении аналитических работ. Отдельную благодарность автор выражает Е.А. Крук и Н.Н Круку за помощь в работе с рукописью.

## **Глава 1. Проблемы мантийного кимберлитобразования: анализ предшествующих исследований**

Кимберлитовый вулканизм – уникальное явление, включающее в себя генерацию в субкратонных частях мантии богатой летучими низковязкой ультраосновной магмы, ее подъем с очень высокими скоростями к поверхности и мощное эксплозивное извержение с выбросом летучих и вещества магмы [Sparks et al., 2006; 2009; Mitchell 2008]. Генезис кимберлитовых магм привлекает пристальное внимание, так как механизм их формирования непосредственно связан с глобальными процессами эволюции литосферы и астеносферы.

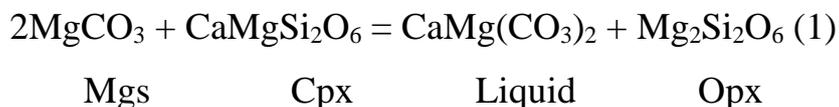
Ключевыми вопросами генезиса кимберлитов являются определение специфических физико-химических условий, необходимых для их генерации, состав первичных магм и мантийных протолитов. Гипабиссальные кимберлиты, продукты финальной кристаллизации магмы вблизи поверхности, демонстрируют большое сходство по всему миру. Это свидетельствует о том, что приводивший к их генерации процесс, регулярно воспроизводился во времени и пространстве [Mitchell, 2008]. Важную роль в формировании химического разнообразия кимберлитовых магм играли процессы смешения и ассимиляции ксенолитов мантийных лерцолитов и гарцбургитов, а также кристаллизационная дифференциация [Mitchell, 1986; 2008; Sparks et al., 2006]. На финальной стадии подъема, вблизи поверхности, магмы состояли из карбонатно-силикатной жидкости, содержащей большие но не известно какие именно концентрации летучих, а также приблизительно 25 об.% ксеногенного материала (ксенолитов и ксенокристов) и 25 об.% фенокристов [Mitchell, 2008; Brett et al., 2009]. В постмагматическую стадию химический и минералогический состав кимберлита как правило претерпевал существенное изменение. В основном это происходило из-за серпентинизации, которая приводила к существенному росту в нем концентрации  $\text{SiO}_2$  и  $\text{MgO}$ , но снижению содержания  $\text{CaO}$  и  $\text{CO}_2$  [Sparks et al., 2009].

## 1.1. Роль карбонатных расплавов

Имеющиеся геохимические данные свидетельствуют о многостадийности формирования кимберлитовых расплавов. Причем финальной стадии генерации магмы предшествовало внедрение в протолит метасоматических агентов - карбонатных расплавов/флюидов [Erlank et al., 1987; Becker and le Roex 2006; Coe et al., 2008; Tappe et al., 2008; Agashev et al., 2009; Похиленко и др., 2015]. Внешний источник карбонатного материала подтверждается тем, что собственно карбонаты чрезвычайно редки в глубинных ксенолитах [Haggerty, 1995], а фугитивность кислорода в неподверженных метасоматозу породах субкратонной литосферы соответствует области стабильности элементарного углерода [Woodland and Koch, 2003; Luth, 2004; McCammon and Kopylova, 2004; Yaxley et al., 2012; Goncharov et al., 2012; Stagno et al., 2013]. Петрологические реконструкции свидетельствуют о том, что процесс внедрения метасоматических агентов приводил к трансформации восстановленных гарцбургитов в окисленные лерцолиты [Creighton et al. 2009]. Геохимические исследования кимберлитов и экспериментальные данные показывают, что источником таких расплавов/флюидов могли выступать как субдуцированные на мантийные глубины карбонатсодержащие породы [Hammouda and Laporte 2000; Becker and le Roex 2006; Coe et al., 2008; Grassi and Schmidt 2011; Litasov et al., 2013; Shatsky et al., 2013a,b], так и окисленные домены астеносферы, возникающие в восходящих потоках вещества за счет потери стабильности скиагитового граната и высвобождении значительных количеств  $Fe^{3+}$  [Becker and le Roex 2006; Rohrbach and Schmidt 2011; Dasgupta et al., 2013; Stagno et al., 2013]. Экспериментальные работы подтверждают возможность образования карбонатных расплавов как в окисленных доменах астеносферы, содержащих карбонатизированные перидотиты [Brey et al., 2011], так и в субдуцированных на мантийные глубины карбонатизированных пелитах [Grassi and Schmidt, 2011].

Данные по экспериментальному моделированию взаимодействия карбонатных расплавов с перидотитами основания континентальной литосферы ,

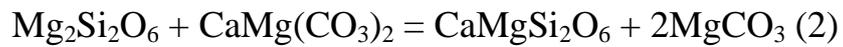
могли бы пролить свет на начальные моменты формирования кимберлитовых магм. Однако такие данные весьма ограничены. Согласно работе Дасгупты и Хиршмана [Dasgupta and Hirschmann, 2007a], основной реакцией плавления на солидусе природного магнезитсодержащего лерцолита является реакция:



Плавление приводит к резкому снижению отношения Cpx/Opx и расходованию магнезита в системе. Магнезит устойчив в мантийных перидотитах при давлениях более 4 ГПа [Wyllie, 1979; 1980]. Его термическая стабильность зависит в основном от содержаний CO<sub>2</sub> и MgO в системе и может находиться выше солидуса при 6-10 ГПа. Так в лерцолитах с содержанием CO<sub>2</sub> от 2.5 до 8.4 мас.% она достигает 1200-1400°C [Dasgupta and Hirschmann, 2007b; Brey et al., 2011] и 1500°C в богатых Mg гарцбургитах на при концентрации CO<sub>2</sub> 4.8 мас.% [Brey et al., 2011].

Богатые щелочами карбонатитовые магмы поднимаются в верхнюю мантию либо по узким каналам [Foley, 1992; Tappe et al., 2008; Doucet et al., 2014] либо в виде восходящих потоков путем просачивания по межзерновому пространству [Green and Wallace, 1988; Wallace and Green, 1988; Kogarko, 2006] или же как подвижные диапиры [Litasov et al. 2013]. В пользу механизма подъема по узким каналам свидетельствуют локальные зоны деформации, связанные с процессами метасоматоза в Сибирском и Каапваальском кратоне [Doucet et al., 2014]. Кроме того, низкое содержание несовместимых элементов в большинстве ксенолитов из континентальной литосферной мантии (CLM) [Goncharov et al., 2012; Yaxley et al., 2013; Stagno et al., 2013] также свидетельствует о локальности карбонатного метасоматоза. При снижении давления, восходящие потоки карбонатных расплавов, имеющие адиабатическую температуру, должны становиться более кальциевыми в следствии их реакции с клинопироксеном перидотитов [Dalton and Wood, 1993; Dalton and Presnall 1998a; Moore and Wood 1998; Gudfinnsson and Presnall 2005; Dasgupta and Hirschmann, 2007a]. Однако, при просачивании горячих карбонатных расплавов в холодную литосферу их Mg#, а также

содержание клинопироксена в метасоматизированном перидотите будут расти в результате температурно-зависимой обратной реакции Ca-Mg обмена [Dasgupta and Hirschmann, 2007a](1):



Орх                      Liquid                      Срх                      Liquid

Микровключения в алмазах с фибриллярным строением широко распространены и часто используются для реконструкции состава мантийных метасоматических агентов. Во время роста алмаза, именно богатые калием карбонатные или, намного реже, водосодержащие силикатные расплавы/флюиды захватываются такими кристаллами [Navon, 1999; Klein-BenDavid et al., 2007, 2009; Zedgenizov et al., 2009; Kopylova et al., 2010]. Об ультракалиевом составе метасоматических агентов свидетельствуют также и высокие содержания  $\text{K}_2\text{O}$  в клинопироксене (вплоть до 1,68 мас.%) захваченном алмазом [Stachel and Harris, 2008].

Карбонатные расплавы, поднимающиеся через мантию к уровням, где давление составляет  $<2.0$  ГПа, изменяют свой химический состав, но по-прежнему способны выступать агентом метасоматоза [Green and Wallace, 1988]. Это следует из составов первичных карбонатных расплавов, уравновешенных с паргаситовым лерцолитом, исследованном в диапазоне давлений 2.1-3.0 ГПа и температур 930-1080°C [Wallace and Green, 1988]. Высокую реакционную способность к перидотитам при 2.0 ГПа и 1000°C имеют также расплавы, полученные вблизи солидуса модельного флогопитсодержащего карбонатизированного лерцолита при 3.0 гПа и 1100-1225°C [Thibault et al., 1992].

В целом, согласно литературным данным результатом метасоматического взаимодействия может быть верлитизация перидотитов, обусловленная увеличением отношения Срх/Орх в перидотите, а также увеличение Mg/Ca отношения и концентрации щелочей в сосуществующем расплаве [Thibault et al., 1992; Kogarko, 2006; Dasgupta and Hirschmann, 2007a]. Кроме того, этот процесс может сопровождаться карбонатизацией и флогопитизацией перидотитов в зависимости от состава летучих, растворенных в карбонатном расплаве [Thibault

et al., 1992; Dasgupta and Hirschmann, 2007a]. Итогом, возможно многоактных, процессов метасоматоза основания субконтинентальной литосферы является возникновение предпосылок для генерации в этих областях кимберлитовых магм.

## 1.2. Состав первичных кимберлитовых магм

Оценки составов первичных кимберлитовых магм базируются на данных петрологического и геохимического исследования гипабиссальных кимберлитов из Южной Африки [le Roex et al., 2003; Harris et al., 2004; Becker and le Roex, 2006] и Канады [Kjarsgaard et al., 2009], а также образцов закаленного кимберлита из канадской трубки Иерихон (Jericho) [Корулова et al., 2007]. Авторы этих работ полагают, что характерными чертами состава первичной магмы кимберлитов являются высокие концентрации MgO, но относительно небольшие количества SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и щелочей (Табл. 1.1 и ссылки в ней). При этом важнейшей особенностью кимберлитовых расплавов является высокое содержание летучих компонентов, и, прежде всего, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Исследование неизмененного кимберлита трубки Удачная (Якутия) позволила В. Каменецкому с соавторами [Kamenetsky et al., 2012] предположить, что первичная магма представляла собой богатый щелочами «сухой» карбонатный расплав (SiO<sub>2</sub> ~ 5 мас.%), который лишь по пути к поверхности, за счет растворения ксенолитов мантийных перидотитов, становился насыщенным оливином и приобретал характерные черты кимберлитовой магмы. Необходимо отметить, что в пределах кратонов в последнее время найдены похожие на такой «сухой» карбонатный расплав карбонатиты (аилликиты), однако их генетическая связь с кимберлитами ставится частью исследователей под сомнение [Mitchell and Tappe, 2010].

Важнейшим условием успешного экспериментального исследования параметров генерации кимберлитовых магм является правильный выбор конкретного исходного состава. Однако это является нетривиальной задачей. Основная проблема связана с тем, что кимберлит имеет гибридную природу и не закаливается в стекло [Mitchell, 2004]. При этом, по-видимому, афанитовые

Таблица 1.1. Реконструированные составы первичных кимберлитовых магм и представительные составы неизмененного кимберлита трубки Удачная – Восточная.

Авторы	Василенко и др., 1998	le Roex et al., 2003	Harris et al., 2004	Becker and le Roex, 2006	Kamenetsky et al., 2007	Korylova et al., 2007	Kjarsgaard et al., 2009	
Изученные кимберлиты	Удачная (В), Сибирь	Кимберли, Южная Африка	Юинтисберг, Южная Африка	Группа I (средн. зн.), Южная Африка	Группа II (средн. зн.), Южная Африка	Иерихон, Канада	Лас Де Грас (низ. Тi), Канада	Лас Де Грас (выс. Тi), Канада
SiO <sub>2</sub>	26,17	26,5	27,0	26,15	33,89	26,7	31,79	27,46
TiO <sub>2</sub>	1,15	2,2	3,23	2,58	1,77	1,73	0,72	1,12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,1	2,2	2,32	2,76	3,76	1,57	3,08	2,54
FeO <sup>t</sup>	6,56	8,8	9,16	9,65	8,76	7,58	8,28	7,29
MnO	-	-	0,19	0,19	0,18	0,18	0,19	0,17
MgO	28,26	26,5	26,09	25,2	23,15	28,25	30,77	27,46
CaO	19,12	12	14,99	13,26	9,96	12,9	9,23	14,24
Na <sub>2</sub> O	0,14	-	0,06	0,16	0,25	0,1	0,1	0,09
K <sub>2</sub> O	0,56	1,5	1,87	0,83	3,63	1,26	1,03	0,61
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,34	-	0,3	2,04	1,85	0,4	0,97	0,71
H <sub>2</sub> O	-	12,3	4,92	7,33	7,33	9,07	8,72	6,1
CO <sub>2</sub>	-	7	8,63	8,19	4,21	9,88	5,13	12,2
Сумма	84,4	99,00	98,76	98,34	98,74	99,97	100,01	99,99
X <sub>CO2</sub>	-	0,18	0,41	0,30	0,18	0,30	0,19	0,44
SiO <sub>2</sub> /MgO*	0,93	1,00	1,03	1,04	1,46	0,95	1,03	1,00
MgO/CaO*	1,48	2,21	1,74	1,90	2,32	2,19	3,33	1,93
CO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> *	-	0,26	0,32	0,31	0,12	0,37	0,16	0,44

X<sub>CO2</sub> – мольное отношение CO<sub>2</sub>/(CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O);

\* - весовые отношения.

(мелкокристаллические) кимберлиты по составу являются наиболее близкими аналогами магмы [Edgar and Charbonneau, 1993]. Дискуссия о потенциальном составе первичных кимберлитовых магм началась фактически с момента обнаружения первых кимберлитовых трубок и продолжается до сих пор [Dawson, 1980; Wyllie, 1980; Mitchell, 1986; Ringwood et al., 1992; Girniss et al., 1995; 2011; Василенко и др., 2000; Гирнис и Рябчиков, 2005; Becker and le Roex, 2006; Kopylova et al., 2007; 2013; Kamenetsky et al., 2007; 2009; 2012; Brey et al., 2008; 2009; 2011; Foley, 2011; Dasgupta et al., 2013]. Рассмотрим детально некоторые из последних исследований, в которых были выполнены реконструкции составов первичных магм (Табл. 1.1, Рис. 1.1-1.3).

А. ле Рокс с соавторами [le Roex et al., 2003] выделили состав первичной кимберлитовой магмы, используя анализ траекторий изменения концентраций компонентов между кимберлитами с макрокристами и афанитовыми разностями. Для этого коллекция свежих образцов гипабиссального кимберлита из пяти основных кимберлитовых трубок района Кимберли в Южной Африке была проанализирована на главные и редкие элементы. Эти данные позволили идентифицировать в части образцов ассимиляцию корового материала, выраженную в повышенных содержаниях  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Pb и тяжелых редкоземельных элементов. Образцы без такой ассимиляции имеют закономерные вариации главных и несовместимых редких элементов. В тоже время, богатые макрокристами кимберлиты имеют состав, отражающий существенную примесь (до 35%) мантийных перидотитов, с вариациями отношений  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  and  $\text{Sc}/\text{SiO}_2$ , фиксирующими траекторию в направлении состава гранатового лерцолита.

М. Харрис [Harris et al., 2004] для выяснения пертрогенезиса и природы источника кимберлитов использовал данные по концентрации главных и редких элементов в комбинации с петрографическими исследованиями. Геохимические вариации образцов с макрокристами демонстрируют захват и частичную ассимиляцию от 10 до 40% перидотитовых ксенолитов. В то время как образцы афанитового кимберлита свидетельствуют о 7-25% фракционной кристаллизации

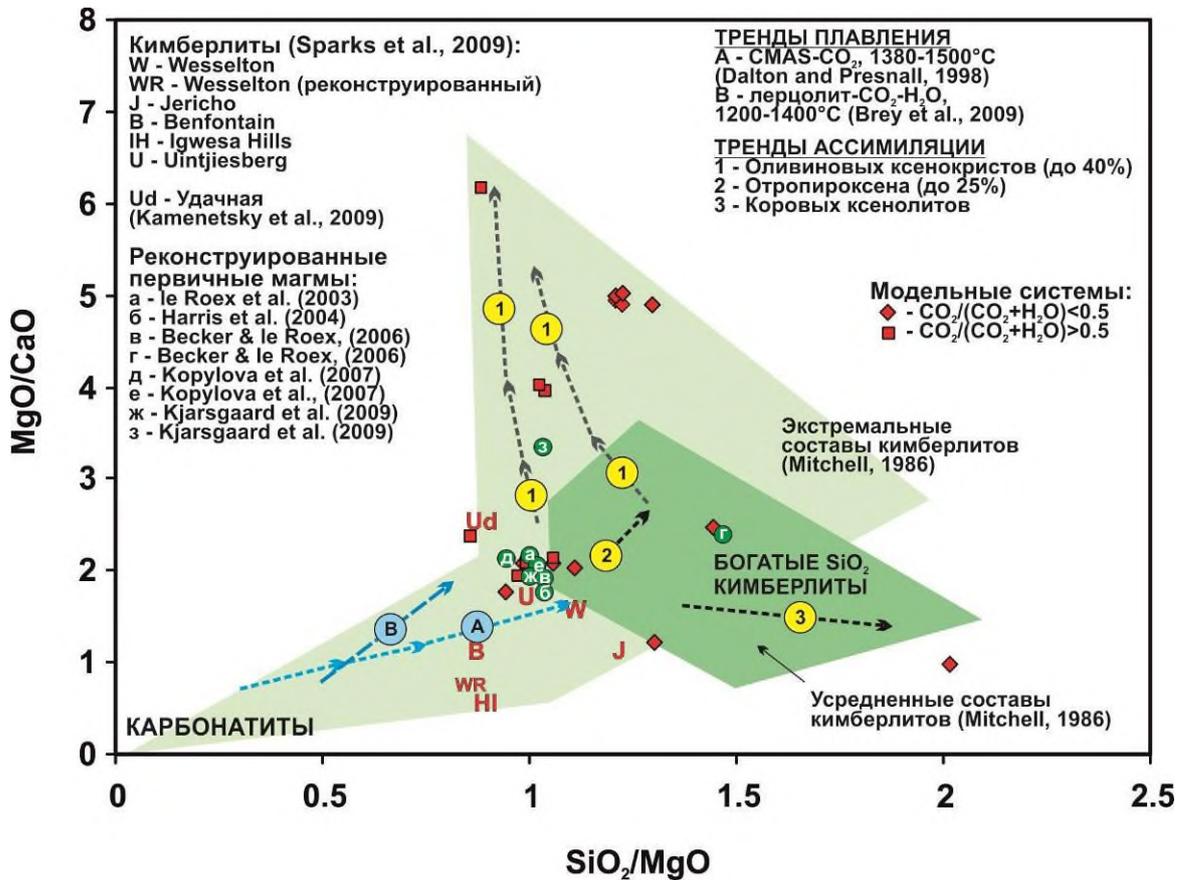


Рис. 1.1. Составы кимберлитов, выраженные через массовые отношения SiO<sub>2</sub>, MgO и CaO. За основу принята диаграмма из работы [Sparks et al., 2009]. Дополнительно приведены данные о составах реконструированных первичных магм и экспериментально исследованных модельных систем, а также тренды составов первичных выплавов в системах CMAS-CO<sub>2</sub> [Dalton and Presnall, 1998], перцолит-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O [Brey et al., 2009] и основные тренды ассимиляции ксеногенного материала [Sparks et al., 2009]. Закрашенные поля – составы кимберлитов по данным [Mitchell, 1986].

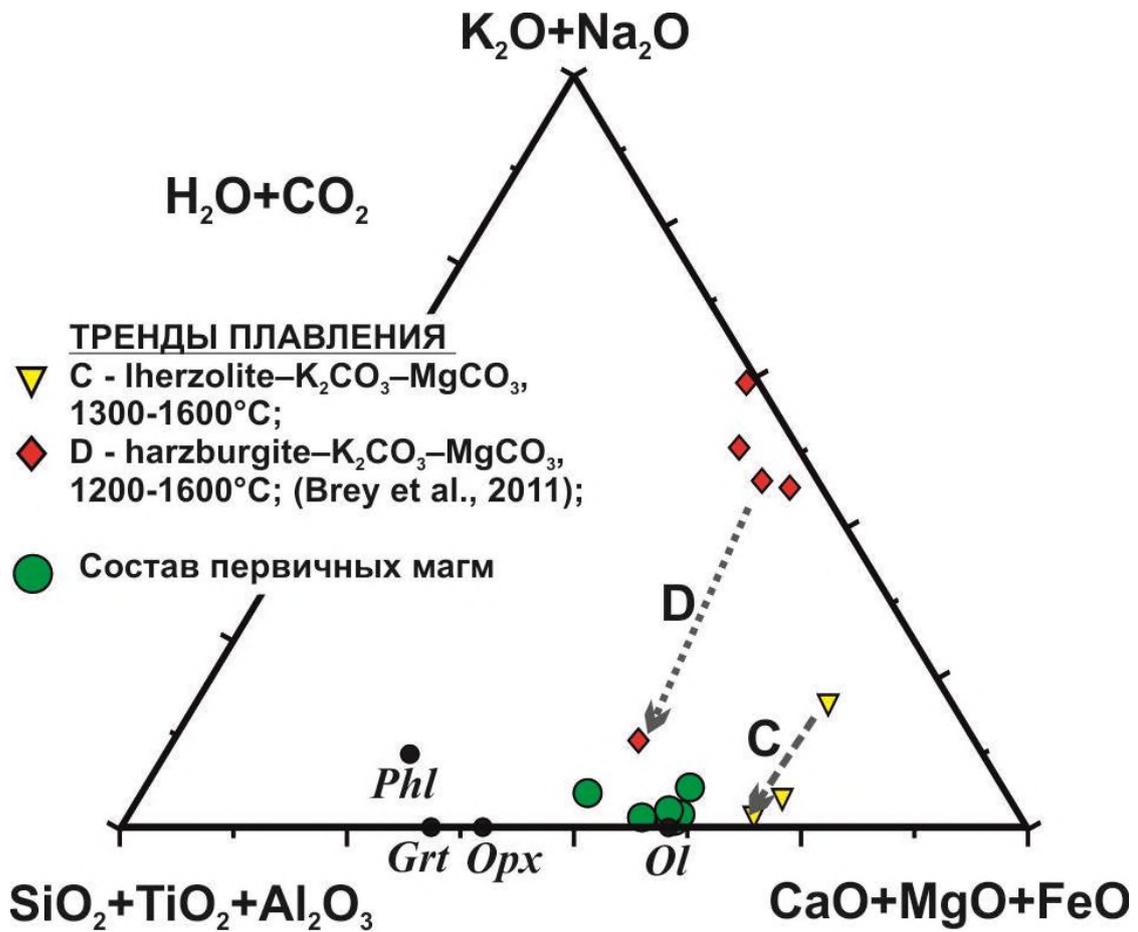


Рис. 1.2. Составы реконструированных первичных магм и тренды составов первичных выплавов в системах лерцолит- $K_2CO_3$ - $MgCO_3$  и гарцбургит- $K_2CO_3$ - $MgCO_3$  [Brey et al., 2011] на псевдотройной диаграмме [Freestone and Hamilton, 1980]. Черные кружки – составы основных фаз системы.

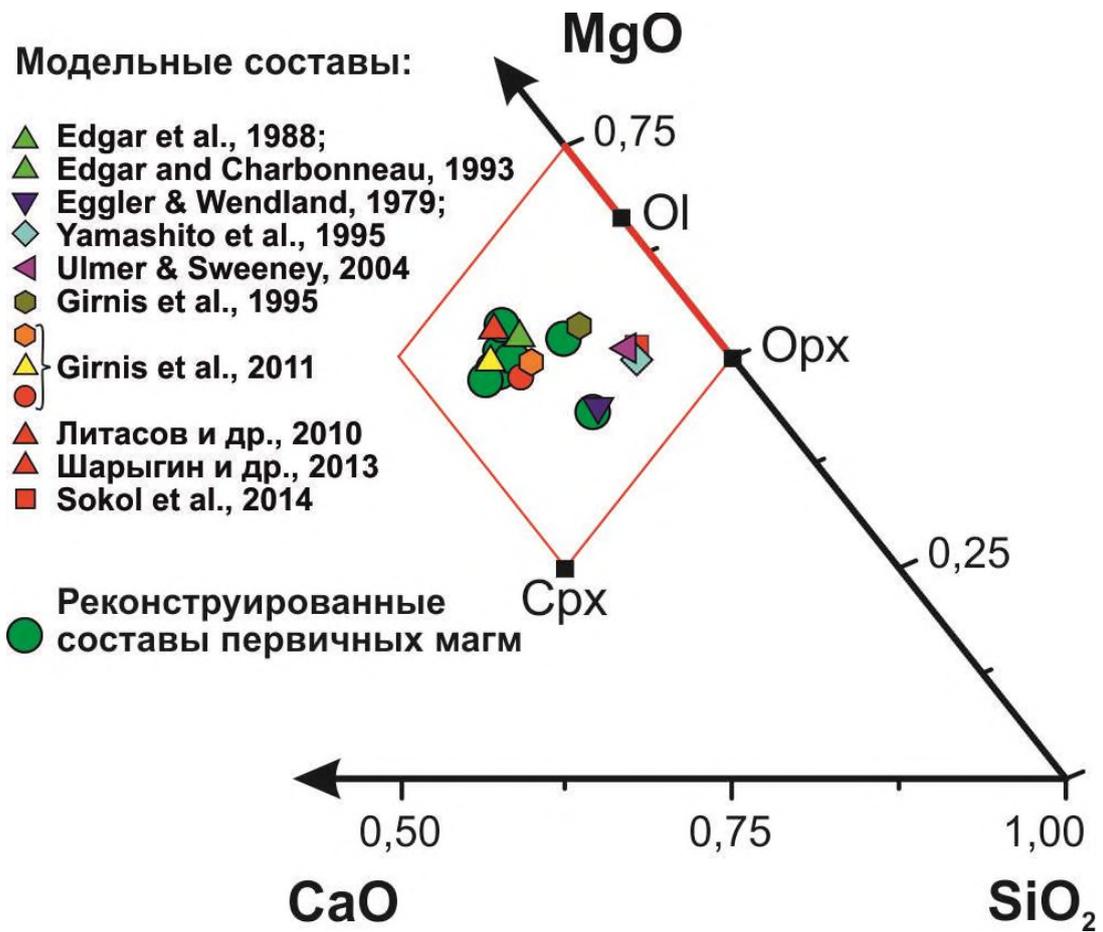


Рис. 1.3. Составы экспериментально исследованных модельных систем и реконструированных первичных магм, выраженные через мольные отношения на треугольнике SiO<sub>2</sub>-MgO-CaO. Черные квадраты – составы основных фаз системы.

оливина и незначительного количества флогопита. Анализ траекторий на диаграммах состава позволило реконструировать первичный состав магмы.

М. Бекер и А. ле Рокс [Becker and le Roex 2006] выполнили оценку региональной специфики составов кимберлитов Южной Африки. Состав первичной магмы был рассчитан на основе анализа образцов подверженных наименьшим изменениям, контаминации корового материала, фракционной кристаллизации и с учетом корректировки на концентрацию макрокристов. В случаях, когда не было возможности сделать коррекцию на содержание макрокристов, образцы не рассматривались. Реконструированные составы очень близки к составам, предложенным ранее для кимберлитов I группы [le Roex et al., 2003; Harris et al., 2004] и II группы [Coe, 2008]. При этом необходимо отметить, что полученные авторами оценки первичных составов для значительного количества кимберлитов Южной Африки имеют существенный разброс относительно средних значений. Тем не менее, высокие концентрации  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$  и  $CaO$ , а также низкие  $SiO_2$  и  $K_2O$  характерны для магм, формировавших кимберлиты I группы. Существенно более высокие содержания  $SiO_2$ ,  $K_2O$ ,  $Ba$ ,  $Rb$ ,  $Pb$  и низкие  $Nb$ ,  $Ta$  характерны именно для кимберлитов II группы. Авторы делают вывод, что эти различия в составе реконструированных магм связаны со спецификой протолитов.

В работе [Korylova et al., 2007] для реконструкции состава первичной магмы использовались образцы закаленного кимберлита, из гипабиссальной дайки (толщиной ~10 см) секущую вторую фазу кимберлита в трубке Иерихон (Jericho) (Канада). Были исследованы приконтактные зоны дайки с кристаллами кальцита удлиненной формы, свидетельствующей о быстрой закалке расплава. Анализу подвергались области объемом 0.09–1.1 мм<sup>3</sup> не содержащие макрокристов. Валовый анализ образцов дополнялся исследованием состава отдельных минералов и их концентраций в образце.

В работе [Kjarsgaard et al., 2009] проанализированы 104 валовых геохимических анализа гипабиссальных кимберлитов поля Лак де Грас (Канада). Ассимиляция корового материала была вычленена на базе анализа

закономерностей изменения концентраций Yb и  $Al_2O_3$ , а также Si/Al - Mg/Yb. Полученный после «очистки» от корового материала кимберлит содержал от 5 до 50% перидотитовых ксенолитов. Для реконструкции первичного состава были использованы два метода. В первом использовались шлифы из репрезентативных образцов. В них путем сканирования поверхности определялась площадь, занимаемая зернами оливина и граната. Затем с помощью микрозондового анализа был определен их состав и установлена их генетическая принадлежность к первичным фазам или макрокристам. Варианты составов реконструированной первичной магмы были получены путем вычитания ксеногенного оливина или перидотита из валового состава кимберлитов. Другой метод заключался в выявлении промежуточного состава (интермедиата) между образцами с наименьшей контаминацией корового и мантийного материалов. Причем такой анализ был проведен отдельно для высоко и низко титанистых разновидностей кимберлитов. В целом, в работе [Kjarsgaard et al., 2009] сделано заключение, что геохимически первичные магмы имеют высокое содержание летучих ( $H_2O$  и  $CO_2$ ) и MgO, но низкие концентрации  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  и щелочей, при этом в их составе  $K > Na$ , а  $Na + K/Al < 1$ . При анализе всех проведенных оценок первичных составов отмечено, что их различия связаны как с контаминацией специфического мантийного материала так региональной спецификой источника и/или режима плавления.

Особо необходимо отметить цикл работ, посвященных исследованию образцов свежего кимберлита, вскрытого в трубке Удачная-Восточная на глубинах 400-500 м. Происхождение такого практически сухого кимберлита с необычной минералогией (богатые щелочами карбонаты, хлориды, сульфаты и сульфиды) активно дебатруется [Василенко и др., 2000; Kamenetsky et al., 2007; 2009; 2012; Korylova et al., 2013]. По мнению В. Каменецкого с соавторами [Kamenetsky et al., 2007; 2009; 2012] аномальная минералогия матрицы имеет первичную природу и, вероятно, также была характерна и для других кимберлитов I группы до стадии постмагматических изменений. Если принять, что этот кимберлит является наиболее близким аналогом первичной магмы, то по

основным характеристикам, приведенным в работах [Kamenetsky et al., 2007; 2009], его состав в общих чертах оказывается близок к реконструированным составам магм других авторов (Табл. 1.1, Рис. 1.1-1.3). Существенные отличия кимберлита трубки Удачная заключаются в очень высоких концентрациях  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{Cl}$ , а также очень низких содержаниях  $\text{H}_2\text{O}$ . Часть исследователей [например, Korylova et al., 2013] полагает, что такой состав кимберлита обусловлен ассимиляцией корового материала и вмещающих эвапоритов.

### **1.3. Экспериментальные подходы к изучению процессов генерации кимберлитов**

Конкретные условия генерации кимберлитов I и II групп (здесь и далее согласно классификации [Smith et al., 1985] в мантийных протолитах и, прежде всего, роль летучих остаются дискуссионными [Ulmer and Sweeney, 2002; Brey et al., 2008; 2009; Foley et al., 2009; Kamenetsky et al., 2009; Sokol et al., 2013a, b; Соболев и др., 2015]. Существует два основных экспериментальных подхода к исследованию условий зарождения кимберлитовых магм. Первый предусматривает изучение P-T- $X_{\text{CO}_2}$  условий образования кимберлитоподобных жидкостей при частичном плавлении карбонатизированных перидотитов. Такие работы, выполненные при давлении 3-20 ГПа, позволили установить, что введение карбонатов позволяет снизить температуру солидуса перидотита на 400-500°C [Dalton and Presnall, 1998; Dasgupta and Hirschmann, 2007; Brey et al., 2008; 2009; Foley et al., 2009; Litasov and Ohtani, 2009; Dasgupta et al., 2013; Ghosh et al., 2014]. Однако расплав, образующийся при термальном режиме субкратонной литосферы и низких степенях плавления безводного карбонатизированного перидотита, имеет существенно карбонатный состав. Более того, при 6-10 ГПа состав расплава остается существенно карбонатным ( $\text{SiO}_2 \leq 20$  мас.%) и отличным от кимберлитового даже при 1600-1700°C [Brey et al., 2008]. Введение хлоридов в систему позволяет дополнительно снизить температуру солидуса карбонатизированного перидотита, однако не приводит к снижению температуры

трансформации карбонатного расплава в кимберлитоподобный [Litasov and Ohtani, 2009; Safonov et al., 2011]. Введение в систему  $H_2O$  приводит к снижению, как температуры солидуса карбонатизированного перидотита, так и обеспечивает растворение силикатов в расплаве. Однако даже в этом случае для генерации расплава сходного по составу с кимберлитовым при 6 ГПа требуются температуры  $>1400-1600^{\circ}C$  [Brey et al., 2009; Foley et al., 2009].

Второй подход предполагает исследование фазовых равновесий в кимберлитоподобных системах вблизи ликвидуса. С его использованием выполнено значительное количество работ [Eggler and Wendlandt, 1979; Edgar and Charbonneau, 1993; Girniss et al., 1995; Ulmer and Sweeney, 2002; Mitchell, 2004; Girniss et al., 2011; Шарыгин и др., 2013; Sokol et al., 2013; 2014; Sharygin et al., 2015] (Табл. 1.2). В них, как правило, использовались либо природные образцы неизмененных кимберлитов либо мультикомпонентные составы, моделирующие первичную магму. Полученные данные свидетельствуют, что валовый состав систем влияет на набор фаз равновесных вблизи ликвидуса, в частности, на стабильность орто- и клинопироксенов [Edgar et al., 1988; 1993; Mitchell, 2004]. Причем наибольшее влияние на стабильность фаз в таких системах оказывают концентрация  $CaO$  и отношение  $CO_2/SiO_2$  ( $CS$ ) [Edgar et al., 1993; Ulmer and Sweeney, 2002; Luth, 2009]. Кроме того, А. Гирнис с соавторами [Girniss et al., 1995; Гирнис и др., 2005] показали, что состав и количество флюида также может радикально изменять стабильность фаз вблизи ликвидуса кимберлита при мантийных  $P$ - $T$  параметрах. По их данным магнезит вместо оливина становится стабильным вблизи ликвидуса при 5,5 ГПа и  $X_{CO_2} > 0,7$ . Необходимо отметить, что для части изученных составов мультифазное насыщение расплавов фиксируется в широком диапазоне  $P$ - $T$ - $X_{CO_2}$  [Eggler and Wendlandt, 1979; Girniss et al., 2011; Sokol et al., 2013; 2014].

Таким образом, анализ имеющихся данных показывает, что на сегодняшний момент слабо изученными остаются как механизмы метасоматической трансформации потенциальных литосферных протолитов кимберлитов, так и физико-химические условия генерации собственно этих сверхглубинных магм. В

Таблица 1.2. Составы исследованных экспериментально систем, моделирующих первичные кимберлитовые магмы, температуры ликвидуса и фазовый состав.

Авторы	Eggler and Wendlandt, 1979		Edgar and Charbonneau, 1993		Girmis et al., 1995		Ulmer and Sweeney, 2002		Mitchell, 2004		Girmis et al., 2011						
SiO <sub>2</sub>	37,68	25,6	25,46	26,57	35,48	26,06	31,50	24,06	30,08	29,19	30,05						
TiO <sub>2</sub>	2,16	3,35	1,35	1,41	1	4,04	0,72	1,58	1,61	1,76	1,53						
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,23	-	-	-	0,3	0,09	0,09	0,19	0,17	0,08	0,15						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,11	3,31	2,415	2,52	3,16	3,7	2,81	2,11	2,80	3,02	2,81						
FeO	11,27	9,26	7,107	7,416	8,22	12,94	8,26	7,89	8,22	8,89	7,58						
MnO	-	0,21	0	0	0,24	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00						
MgO	25,85	27,2	24,84	25,92	29,1	20,05	35,67	24,66	28,14	26,26	28,52						
NiO	-	-	-	-	0,44	-	0,24	0,11	0,08	-	0,07						
CaO	10,62	15,3	6,17	6,44	5,88	16,58	5,79	12,71	12,12	13,00	12,60						
Na <sub>2</sub> O	0,22	0,28	0,138	0,144	0,93	0,01	0,26	0,53	0,17	0,25	0,26						
K <sub>2</sub> O	0,91	0,7	0,69	0,72	3,17	1,46	0,34	0,75	0,55	0,59	0,77						
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	1,83	0,69	0,72	-	0,84	0,27	0,60	0,81	0,84	0,77						
CO <sub>2</sub>	5,22	4,77	3,1	24	7,13	8,68	14,05	24,81	15,17	7,47	4,60						
H <sub>2</sub> O	5	6,2	-	4	4,97	3,33	-	-	0,08	8,64	10,30						
Сумма	104,27	98,01	99,87	99,86	100,02	97,96	100	100	100	100	100						
X <sub>CO2</sub>	0,29	0,23	1,00	0,70	0,36	0,50	1,00	1,00	0,99	0,25	0,15						
SiO <sub>2</sub> /MgO*	1,46	0,94	1,03	1,03	1,22	1,30	0,88	0,98	1,07	1,11	1,05						
MgO/CaO*	2,43	1,78	4,02	4,02	4,95	1,21	6,16	1,94	2,32	2,02	2,26						
CO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> *	0,14	0,19	1,22	0,90	0,20	0,33	0,45	1,03	0,50	0,26	0,15						
Материал ампулы	Pt или Pt5Au	Pt	Pt или Pt+C	Pt+C	Pt	C	Pt+Re	Pt+Re	Pt+Re	Pt+Re	Pt+Re						
P (ППа)	5,5	6,0	5,5	5,5	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0						
T <sub>L</sub> (°C)	1600	1470	1670	1600	?	1400	>1700	1600	1750	1500	1480						
Первая крист. фаза	OI	OI	Opх	Opх	OI/Opх?	OI	Opх/OI?	?	Grt	Grt	OI						
Фазовый состав при T <sub>L</sub> -100°С	OI+Grt+Opх+Cpx	OI+Grt	Opх+Grt+Ms	Opх+Grt+Ms	OI+Grt+Opх	OI+Grt+Opх	?	Co/Opx+Grt+Ms	Grt+Opх	Grt+Opх	OI+Grt+Opх+Cpx						

X<sub>CO2</sub> – молярное отношение CO<sub>2</sub>/(CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O); \* – весовые отношения; T<sub>L</sub> – температура ликвидуса; Первая крист. фаза – первая кристаллическая фаза под ликвидусом; Фазовый состав при T<sub>L</sub>-100°С – фазовый состав исследованных систем при температуре на 100°С ниже ликвидуса. Pt+C – Pt ампула с графитовым контейнером внутри; C – графитовый контейнер; Pt+Re – Pt ампула футерованная рением.

Таблица 1.2. Составы исследованных экспериментально систем, моделирующих первичные кимберлитовые магмы, температуры ликвидуса и фазовый состав (продолжение).

Авторы	Шарыгин и др., 2013		Sokol et al., 2014	
	2013	2014	2013	2014
SiO <sub>2</sub>	25,9	35,48	34,71	33,97
TiO <sub>2</sub>	1,81	1	0,98	0,96
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,15	0,3	0,29	0,29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,79	3,16	3,09	3,03
FeO	8,97	8,22	8,04	7,87
MnO	0,16	0,24	0,23	0,23
MgO	30,1	29,1	28,47	27,86
NiO	0,15	-	-	-
CaO	12,7	5,88	5,75	5,63
Na <sub>2</sub> O	3,44	0,93	0,91	0,89
K <sub>2</sub> O	1,31	3,17	3,10	3,03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,95	-	-	-
CO <sub>2</sub>	9,92	7,13	7,01	6,83
H <sub>2</sub> O	0,5	4,97	6,98	9,01
Сумма	98,85	99,58	99,57	99,58
X <sub>CO2</sub>	0,89	0,36	0,28	0,23
SiO <sub>2</sub> /MgO	0,86	1,22	1,22	1,22
MgO/CaO	2,37	4,95	4,95	4,95
CO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	0,38	0,20	0,20	0,20
Материал ампулы	Pt+Re	Pt+C	Pt+C	Pt+C
P (ГПа)	6,5	6,3	6,3	6,3
T <sub>L</sub> (°C)	?	1670	1620	1570
Первая крис. фаза	Ol	Orx	Orx	Orx
Фазовый состав при T <sub>L</sub> -100°C	Ol+Grt	Orx+Ol+Grt	Orx+Ol	Orx+Ol

X<sub>CO2</sub> – мольное отношение CO<sub>2</sub>/(CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O); \* - весовые отношения; T<sub>L</sub> – температура ликвидуса; Первая крис. фаза - первая кристаллическая фаза под ликвидусом; Фазовый состав при T<sub>L</sub>-100°C – фазовый состав исследованных систем при температуре на 100°C ниже ликвидуса. Pt+C – Pt ампула с графитовым контейнером внутри; Pt+Re – Pt ампула футерованная рением.

тоже время в экспериментальной петрологии разработаны и широко применяются методы изучения как реакционного взаимодействия расплавов, в том числе карбонатных, с различного рода перидотитами, так и механизмы генерации мантийных расплавов. Учитывая это можно сделать вывод, что экспериментальное исследование основной последовательности процессов, обеспечивавших генерацию глубинных кимберлитовых магм в субкратонной литосферной мантии является чрезвычайно актуальным и важным.

## Глава 2. Методика исследований

### 2.1. Аппаратура для проведения экспериментов при высоких температурах и давлениях

Эксперименты были выполнены на многопуансонном беспрессовом аппарате «разрезная сфера», разработанном в институте геологии и геофизики СО АН СССР. Общий вид и принципиальная схема аппарата приведена на рис. 2.1. Многопуансонный блок расположен в разъемном корпусе, имеющем внутреннюю сферическую полость. Давление создается путем подачи масла между поверхностью полукорпусов и герметично прикрепленными к ним резиновыми мембранами. Под давлением масла мембраны воздействуют на блок пуансонов, обеспечивая генерацию высокого давления в ячейке. В резиновых мембранах присутствуют специальные контакты, служащие для подачи напряжения на нагреватель и проведения измерений в ячейке. В экспериментах использован двухступенчатый блок пуансонов, состоящий из 8 стальных пуансонов внешней ступени, и 6 твердосплавных пуансонов внутренней ступени (схема 8-б). Подобная конструкция позволяет за счет потери части внешнего усилия обеспечивать самоцентрировку и боковую поддержку твердосплавных пуансонов. Величина давления в ячейке определяется давлением масла, соотношением площадей наружной сферической поверхности внешней ступени пуансонов, площадью рабочих площадок пуансонов внутренней ступени и величиной потери на трение между внешней и внутренней ступенями. В нижнем полукорпусе имеется система каналов, для обеспечения циркуляции воды между пуансонами внешней и внутренней ступеней. Система охлаждения позволяет проводить длительные эксперименты без нагрева многопуансонного блока, что обеспечивает точное поддержание заданных Р-Т параметров, а при отключении питания обеспечивает закалку образцов со скоростью 150-200 град/сек.

В работе использовали ячейки высокого давления в форме тетрагональной призмы. Детали ячеек изготавливали из тугоплавких оксидов, не имеющих

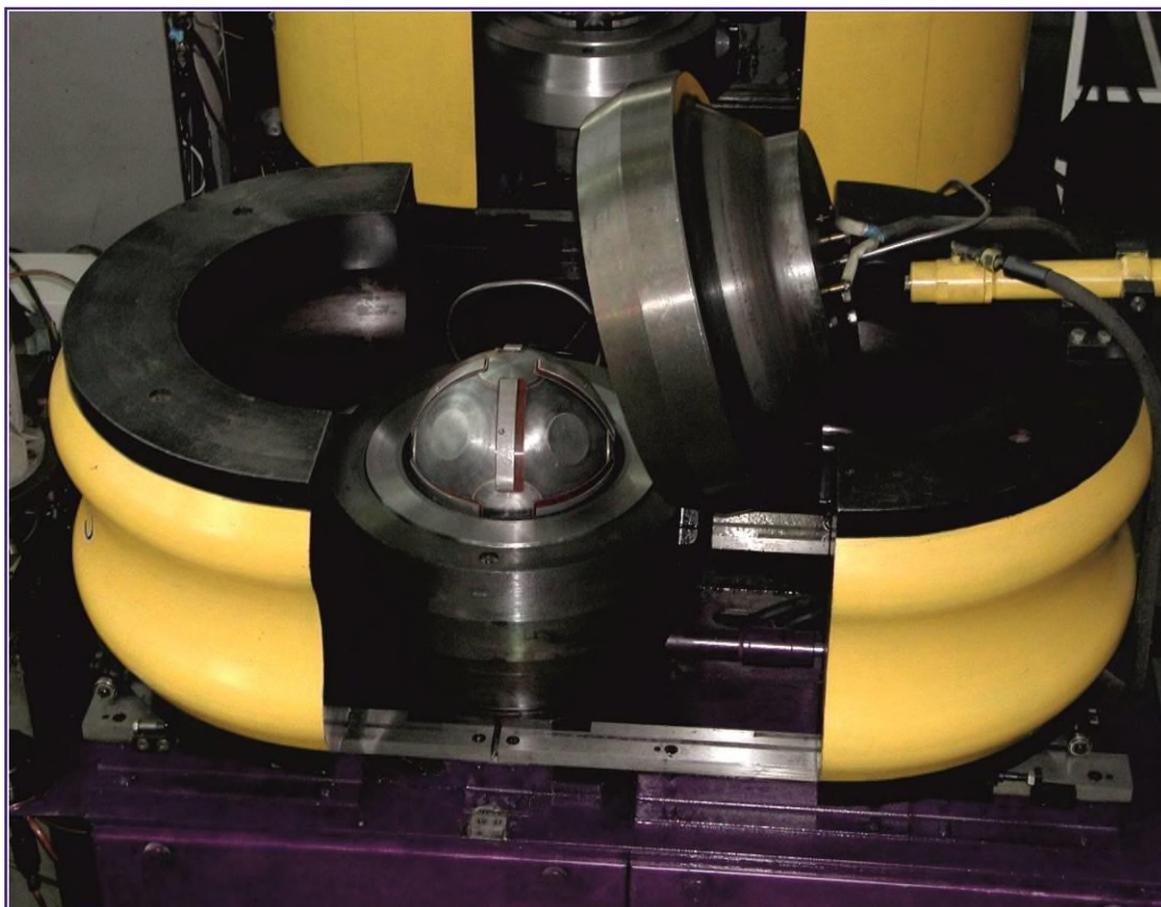


Рис. 2а. Общий вид беспрессового многопуансонного аппарата «разрезная сфера».

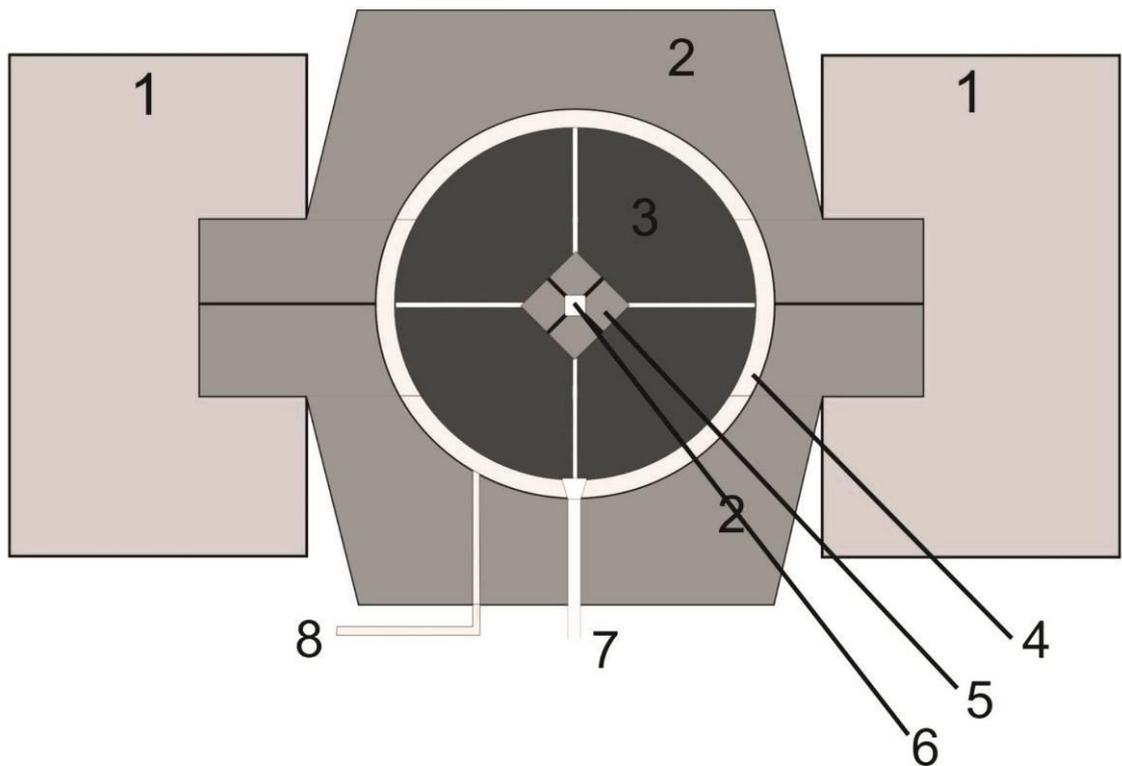


Рис. 26. Схема устройства беспрессового многопуансонного аппарата «разрезная сфера». 1 – полумуфты. 2 – разъемные полукорпуса. 3 – стальные пуансоны первой ступени. 4 – резиновая мембрана. 5 – твердосплавные пуансоны второй ступени. 6 – ячейка высокого давления. 7 – канал для подачи воды. 8 – капилляр высокого давления.

фазовых переходов при параметрах экспериментов и обладающих низкой теплопроводностью. Ячейки высокого давления имели размеры 21,1×21,1×25,4 мм и 19×19×22 мм для экспериментов при 5,5-6,3 и 7,0-7,5 ГПа соответственно. Для нагрева образцов использовали графитовые нагреватели с внутренним диаметром 12,2 мм (толщиной стенки 0,5 мм) и высотой 18,8 мм для экспериментов при 5,5-6,3 ГПа и 9,2 мм x 14,8 мм, для экспериментов при 7,0-7,5 ГПа.

Калибровка давления была произведена путем регистрации изменения сопротивления  $\text{Vi}$  при 2,55 ГПа и  $\text{PbSe}$  при 4,0 и 6,8 ГПа при комнатной температуре и фиксации фазового перехода графит-алмаз при высоких температурах [Kennedy and Kennedy 1976]. Температура контролировалась в каждом эксперименте с помощью  $\text{PtRh6/PtRh30}$  термопары, откалиброванной при 6,3 ГПа и 7,5 ГПа, используя температуру плавления  $\text{Al}$  и  $\text{Ag}$  (Sokol et al., 2015b). Точность контроля давления и температуры при параметрах исследования составляла  $\pm 0,1$  ГПа и  $\pm 20^\circ\text{C}$ , соответственно.

Дополнительно для учета специфики схемы размещения ампул и монтажа термопары в экспериментах при 6,3 ГПа нами был выполнен калибровочные эксперименты, в которых была определена температурная поправка на Э.Д.С. термопары при высоких температурах. Калибровка проводилась по температуре плавления  $\text{Ni}$ . Контроль давления осуществлялся путем анализа фазообразования (алмазообразования) в системе  $\text{Ni-C}$ . Схема калибровочной ячейки приведена на рис. 2.2. Для фиксации температуры плавления никеля, в ячейке была размещена  $\text{Ni}$  проволока, часть которой проходила через шайбу  $\text{NaCl}$ , размещенной в центральной малоградиентной зоне. Непосредственно под шайбой  $\text{NaCl}$  располагался графитовый цилиндр. Концы проволоки были выведены на грани ячейки и подключены к омметру. После достижения в аппарате заданного давления, производился медленный подъем температуры. Шайба  $\text{NaCl}$  плавилась при температуре около  $1400^\circ\text{C}$ . При достижении температуры  $1640\pm 40^\circ\text{C}$  [Strong, Bundy, 1959] происходил резкий скачек сопротивления  $\text{Ni}$  проволоки с 1-2 до  $>200$  Ом. Сопоставление табличных данных и зафиксированного Э.Д.С.

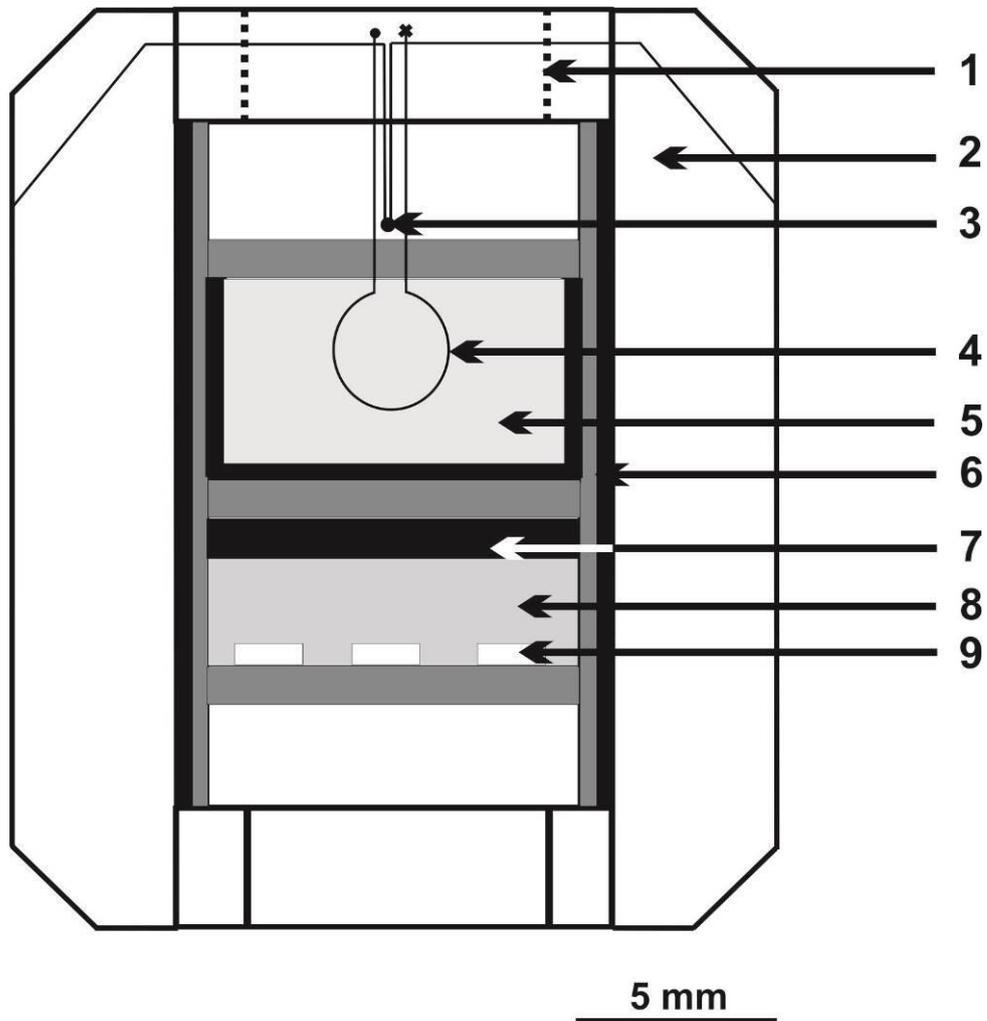


Рис. 2.2. Схема калибровочной ячейки высокого давления. 1 – Mo токовод. 2 – ZrO<sub>2</sub> ячейка. 3 - PtRh6/PtRh30 термopара. 4 – Ni проволока. 5 – NaCl. 6 – MgO втулка. 7 – графит. 8 – Ni диск. 9 - затравочные кристаллы алмаза.

термопары в момент, когда происходило плавление Ni позволило установить, что поправка к табличным значениям температуры составляет +70°C.

Образовавшиеся при плавлении Ni капли после падения в расплаве NaCl вызвали синтез алмаза в образце графита. Таким образом, при температуре  $1640 \pm 40^\circ\text{C}$  давление в использованной нами ячейке соответствовало полю стабильности алмаза. Граница фазового равновесия графит-алмаз по данным работы [Kennedy and Kennedy, 1976] описывается линейным уравнением  $P = T/400 + 1.94$  (где давление приведено в ГПа, а температура в °C). Таким образом, минимальное давление необходимое для синтеза алмаза, с учетом погрешности данных по плавлению Ni, составляет 5,94-6,14 ГПа. Полученные значения хорошо соответствуют данным предыдущих калибровок, согласно которым в использованной нами ячейке давление составляло 6,3 ГПа.

Величины градиента температур в образцах были оценены на основании данных программы численного моделирования [Hernlund et al. 2006]. Расчетное распределение температур в внутри нагревателей, с учетом разных схем заполнения ячеек, а также использованных контейнеров и ампул, приведены на рис. 2.3, 2.4. Анализ полученных данных показывает, что верхнее или нижнее расположение образцов относительно центра ячейки является не полностью эквивалентным по распределению температур. В случае использования графитовых контейнеров с 6 образцами для исследования взаимодействия карбонатных расплавом с перидотитом при 1200-1350°C (рис. 2.3), температурная разница для центров верхнего и нижнего образцов составляет около 10°C. При использовании Pt ампул для экспериментов по мультифазному насыщению кимберлитового расплава при 1400-1600°C (рис. 2.4), температурная разница для центров верхнего и нижнего образцов достигает 30°C. В обоих случаях расчетный градиент температур в самих образцах близок к 10°C/мм.

## **2.2. Методика исследования близосolidусных расплавов и продуктов их реакционного взаимодействия с перидотитом**

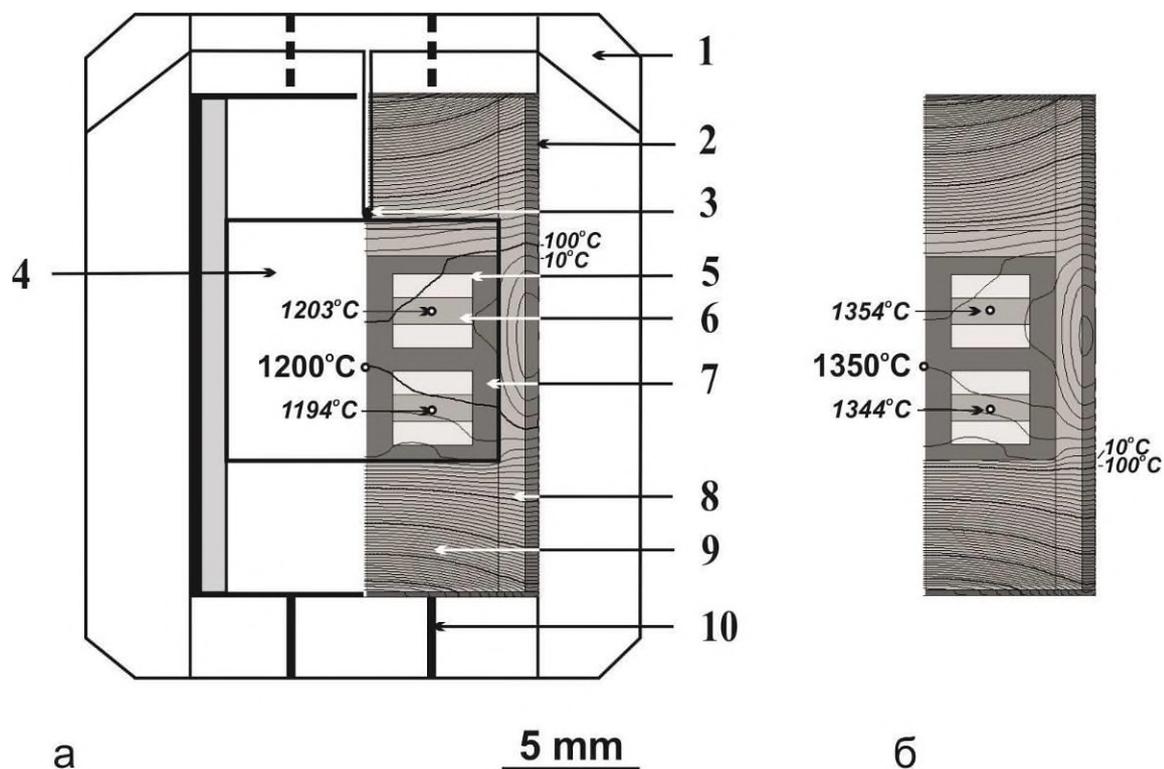


Рис. 2.3. Схема ячейки высокого давления для экспериментов по изучению реакционного взаимодействия «перидотит-карбонатный расплав» и с расчетным распределением температур, полученным с использованием программного обеспечения (Hernlund et al. 2006). Моделирование, проведено для сборки четырьмя сэндвич-образцами в графитовом контейнере при 1200°C (а) и 1350°C (б). 1 -  $ZrO_2$  ячейка. 2 - графитовый нагреватель; 3 - PtRh<sub>6</sub>/PtRh<sub>30</sub> термопара. 4 - малоградиентная зона; 5 - перидотит; 6 – карбонатный расплав; 7 - графитовый контейнер; 8 – MgO втулка; 9 -  $ZrO_2$  шайба; 10 - Mo тоководы. Толстые линии – изотермы 100°C; тонкие линии – изотермы 10°C.

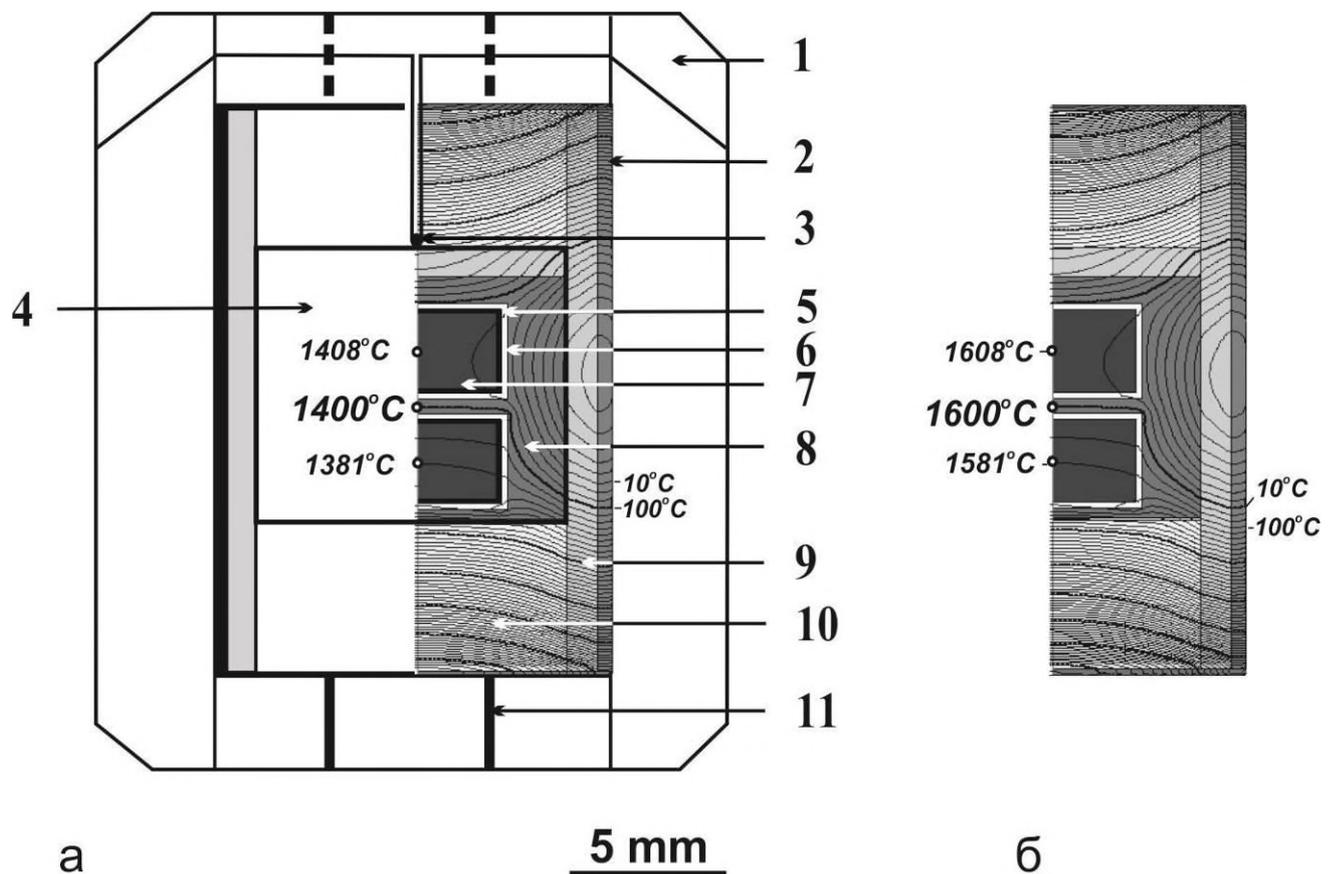


Рис. 2.4. Схема ячейки высокого давления для экспериментов по изучению фазообразования в кимберлите тр. Удачная и с расчетным распределением температур, полученным с использованием программного обеспечения (Hernlund et al. 2006). Моделирование, проведено для сборки с 2 платиновыми ампулами при 1400°C (а) и 1600°C (б). 1 -  $ZrO_2$  ячейка. 2 - графитовый нагреватель; 3 -  $PtRh_6/PtRh_{30}$  термopара. 4 - малоградиентная зона; 5 - Pt - ампула; 6 - графитовый контейнер; 7 - кимберлит; 8 -  $CsCl$ ; 9 -  $MgO$  втулка; 10 -  $ZrO_2$  шайба; 11 - Mo тоководы. Толстые линии – изотермы 100°C; тонкие линии – изотермы 10°C.

Одной из целей экспериментальной петрологии является изучение составов расплавов, которые могут быть генерированы плавлением мантийных пород. В основном варианте методики экспериментально при мантийных P-T параметрах плавят смесь, отвечающую по составу интересующей породы [Brey et al., 2011, 2009, 2008; Ghosh et al., 2009]. Этот вариант хорошо подходит для изучения расплавов, образующихся при высоких степенях плавления, поскольку они обособляются в значительном объеме, доступном, после закалки образца, для последующего анализа. Однако при термическом режиме верхней мантии в основном образуются близсолидусные расплавы. Так геохимические расчеты предполагают, что степень плавления источников многих океанических базальтов не превышала 5% [Hirschmann and Dasgupta, 2007; Clague and Frey, 1982; Chauvel et al., 1992; Thomas et al., 1999; Frey et al., 2000]. Частичное плавление в наиболее глубоких базальтовых источниках, вызванное H<sub>2</sub>O или CO<sub>2</sub> флюидом, может быть существенно ниже этого значения [Eggler, 1976; Plank and Langmuir, 1992; Hirth and Kohlstedt, 1996; Karato and Jung, 1998; Presnall et al., 2002; Asimow and Langmuir, 2003; Dasgupta and Hirschmann, 2006]. Существующие модели генерации кимберлитов также предполагают, что образование кимберлитовых расплавов происходило при степени плавления карбонатизированных гранатовых перидотитов <1% [Eggler and Wendlandt, 1979; Canil and Scarfe, 1990; Dalton and Presnall, 1998].

Определение состава частичного расплава, при степени плавления образца <<10%, представляет собой значительную экспериментальную проблему. Возникающие трудности связаны с тем, что мелкие обособления расплава (когда размер дендритов, образующихся при закалке расплава, сопоставим с размером обособления) сложно анализировать методом расфокусированного пучка микрозонда. Кроме того, при закалке в маленьком объеме метастабильная кристаллизация на поверхностях окружающих фаз приводит к существенному изменению химического состава расплава. Для того чтобы преодолеть эти проблемы было разработано несколько методик, включая сэндвич-метод, ловушки расплава, термическую сегрегацию и микродайки [Stolper, 1980;

Takahashi and Kushiro, 1983; Hirose and Kushiro, 1993; Baker and Stolper, 1994; Zhang and Herzberg, 1994; Walter, 1998; Laporte et al., 2004]. Каждый из них имеет свои преимущества и недостатки.

Среди этих подходов одним из наиболее используемых является сэндвич-метод. В его простейшем варианте слой с составом исследуемого расплава помещают между двумя слоями модельной породы - «матрицы» (например, такой как перидотит). В ходе эксперимента состав расплава приближается к равновесию с фазами породы за счет процессов растворения-перекристаллизации и диффузионного обмена. При этом расплав, как правило, образует обширную гомогенную область, которая после его закалки, пригодна для анализа микронзондовыми методами.

У наиболее простого варианта сэндвич-методики есть два основных недостатка:

1. Для достижения равновесия по всем компонентам (особенно щелочам) требуется эксперименты очень большой длительности.
2. Добавка значительного количества исследуемого расплава создает опасность того, что исследуемый расплав будет не насыщен по отношению к фазам интересующей породы.

Первый из этих недостатков может быть устранен путем проведения итеративных сэндвич-экспериментов, при которых состав расплава после каждого проведенного эксперимента используется в качестве исходного расплава для каждого последующего эксперимента. Такой метод был успешно применен при плавлении карбонатизированного лерцолита [Wallace and Green, 1988; Thibault, 1992] и шпинелевого перидотита, номинально не содержащего летучих [Robinson et al., 1998]. Итеративный метод не требует полного равновесия между расплавом и матрицей на каждом экспериментальном шаге. Однако для достижения равновесия в распределении наиболее несовместимых элементов требуется значительное количество итераций: иногда более 20 [Dasgupta and Hirschmann, 2007]. Также итеративный подход частично устраняет второй недостаток, потому

что повторяющееся использование матрицы одного и того же состава в итоге приводит расплав к тому составу, который находится в равновесии со всеми фазами исходной породы.

Для сокращения количества итераций был предложен метод модифицированных итеративных сэндвич-экспериментов (МИСЭ) [Hirschmann and Dasgupta, 2007; Dasgupta and Hirschmann, 2007]. В этом методе предлагается вносить изменения в состав расплава перед каждой последующей итерацией до момента достижения равновесия с исходной матрицей, состав которой не меняется от итерации к итерации. Для этого по результатам первого эксперимента определяются значения коэффициентов распределения между расплавом ( $C_i^L$ ) и матрицей ( $C_i^R$ ) для каждого компонента ( $i$ ) в первом приближении:

$$D_i = \frac{C_i^R}{C_i^L}.$$

Затем на их основе производится оценка состава расплава ( $C_i^{L,1}$ ) и матрицы ( $C_i^{R,1}$ ) в конце первой итерации для планируемой доли расплава ( $F$ ):

$$C_i^L = (C_i^0 / (F - FD_i + D_i)),$$

$$C_i^R = (C_i^0 / (D_i F - FD_i + D_i)),$$

где  $C_i^0$  - концентрация  $i$ -го компонента в валовом составе интересующей породы. Тогда для следующей итерации при доле расплава ( $x$ ) и доле матрицы ( $1-x$ ) можно рассчитать состав расплава:

$$C_i^{m,z} = \frac{x C_i^{L,1} + (1-x)(C_i^{R,1} - C_i^0)}{x}.$$

Применяя эту процедуру итеративно, возможно быстрее получить ожидаемый состав расплава при заданной степени плавления породы. Используя этот метод, его авторам [Dasgupta and Hirschmann, 2007] удалось при 6.6 ГПа и 1200-1245°C всего за 4 итерации определить состав околосolidусного расплава безкалиевого карбонатизированного лерцолита с содержанием  $\text{Na}_2\text{O} < 1\%$ .

В соответствии с целями работы на начальном этапе мы попытались использовать МИСЭ для определения состава богатого щелочами карбонатного расплава, равновесного с лерцолитом при 1200°C и 5.5 ГПа. Однако большие погрешности в определении состава закаленного расплава не позволили нам с достаточной точностью определить коэффициенты распределения для части компонентов (CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O и, в большей степени, K<sub>2</sub>O). Это привело к большим ошибкам при расчете составов для следующих итераций, и, соответственно, к тому, что компонентный состав расплава после проведения первых итераций не стремился к равновесным значениям.

Важным основанием для того, чтобы отказаться от использования МИСЭ послужило то, что нас в большей степени интересовало именно *реакционное* взаимодействие карбонатного расплава с перидотитом и состав расплава, равновесного с уже измененной породой. Поэтому для наших экспериментов был выбран наиболее простой вариант сэндвич-метода. Необходимо отметить, что по аналогичной методике было проведено изучение реакционного взаимодействия карбонатных расплавов с перидотитами И. Тибаултом с соавторами [Thibault et al., 1992]. В своей работе авторы использовали следующую схему. Предварительно при 3 ГПа был итерационным методом изучен состав K<sub>2</sub>O-содержащих карбонатных расплавов, равновесных с флогопитовым лерцолитом и карбонатизированным флогопитовым лерцолитом. Затем полученные составы расплавов с использованием сэндвич-методики при 2 ГПа были приведены в реакционное взаимодействие с перидотитами.

Для образования в сэндвич образцах равновесных ассоциаций за один эксперимент его длительность должна быть достаточно велика. В продуктах предварительных экспериментов при 6.3 ГПа, 1200-1350°C и длительности 60 часов присутствовали фазы с зональностью и, поэтому, полного равновесия в образце достигнуто не было. Основываясь на том, что на начальных этапах наших экспериментов карбонатный расплав находится в реакционном взаимодействии с матрицей и лишь затем уравнивается с продуктами реакции, нами был

сделан вывод, что при температуре  $1200^{\circ}\text{C}$  длительность экспериментов должна достигать 150 часов. Эксперименты с такой и большей длительностью являются уникальными и были реализованы ранее лишь в работе [Yaxley and Brey, 2004].

Выбор P-T параметров экспериментов по моделированию взаимодействия «карбонатный расплав-перидотит» был осуществлен на основании данных изучения мантийных ксенолитов из кимберлитов и, прежде всего, трубки Удачная. Согласно данным термобарометрии ксенолитов из тр. Удачная температура в субкратонной литосферной мантии под ней демонстрируют бимодальное распределение [Boyd et al., 1997; Goncharov et al., 2012] (Рис. 2.5). "Перегиб" геотермы от 40 к  $45 \text{ мВт/м}^2$  [Pollack and Chapman, 1977] который наблюдается в нижней трети литосферной мантии [Goncharov et al., 2012] был интерпретирован как результат воздействия горячего метасоматического агента из нижних частей литосферы [Goncharov et al., 2012] или тепла мантийного плюма [Howardth et al., 2014] Причем этот процесс непосредственно предшествовал извержению кимберлитов [Goncharov et al., 2012]. Принимая во внимание, что толщина литосферной мантии под тр. Удачная составляет приблизительно 220 км [Goncharov et al., 2012], пересечение геотермы  $45 \text{ мВт/м}^2$  с мантийной адиабатой соответствует температурам потенциального источника кимберлитовых магм в диапазоне  $1320$  до  $1400^{\circ}\text{C}$  (рис. 2.5). По данным [Howarth et al., 2014] более ранний низкотемпературный метасоматоз в литосферной мантии под Сибирским кратоном осуществлялся при температуре  $900$ - $1100^{\circ}\text{C}$ . Более высокотемпературный метасоматоз и генерация собственно кимберлитовых магм при  $T > 1200^{\circ}\text{C}$ . Выбор давлений для экспериментов опирается на данные

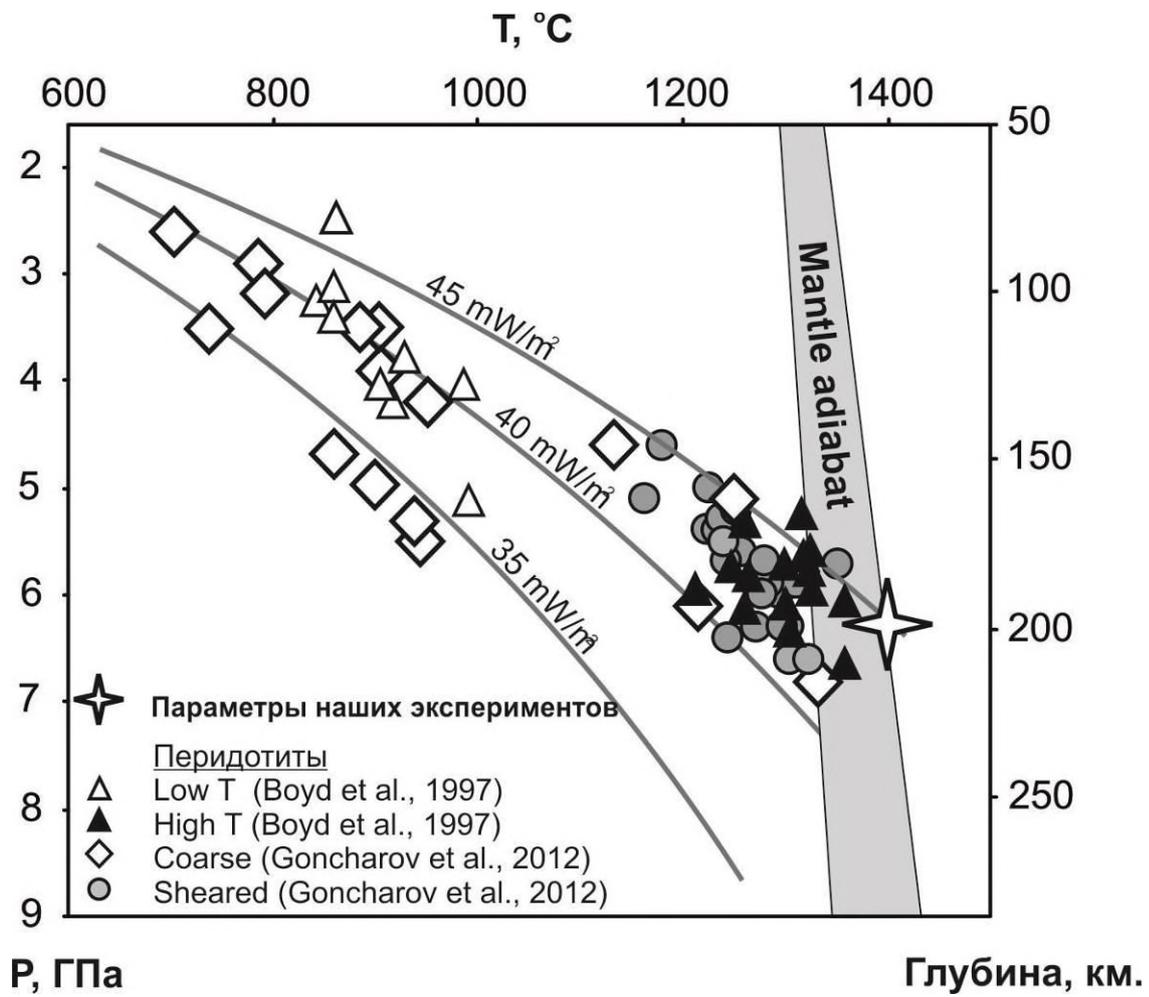


Рис 2.5.

барометрии, полученных при изучении наиболее глубоких ксенолитов, которые формировались при давлении 5,5-7,0 ГПа. Таким образом, анализ приведенных данных показал, что наиболее важным для исследования процессов взаимодействия карбонатных расплавов с перидотитами является диапазон давлений 5,5 -7,0 ГПа и температур 1200-1350°C.

### **2.3. Метод изучения условий генерации глубоких магм по фазовому составу модельной системы вблизи ликвидуса (метод мультифазного насыщения)**

Важнейшими параметрами, контролирующими процесс образования кимберлитовых магм, являются фазовый и химический состав материнских мантийных пород, а также концентрация в них летучих. Выяснить эти параметры экспериментально можно с использованием метода мультифазного насыщения [Eggler and Wendlandt, 1979; Ringwood et al., 1992]. Его суть заключается в том, что непосредственно в момент отделения равновесная с материнской породой кимберлитовая магма, взятая как изолированная система, находится вблизи собственного ликвидуса (так как содержит незначительное количество кристаллической фазы). Поэтому, необходимым (но не достаточным) условием экспериментального воспроизведения  $P$ - $T$ - $X_{\text{летучих}}$  параметров генезиса кимберлита является равновесность кимберлитовой магмы в момент отделения с оливином, пироксеном и гранатом – основными минералами протолита. Давление, при котором фиксируется такое равновесие, должно соответствовать геобарометрическим оценкам глубины формирования кимберлитов, а ликвидусные температуры должны быть не ниже чем максимальные по данным геотермометрии ксенолитов для области их генерации [Eggler and Wendlandt, 1979]. Таким образом, оливин гранат и пироксен как основные минералы перидотитового протолита должны быть стабильны на ликвидусе кимберлита или непосредственно под ним при давлении, температуре, а также  $f\text{CO}_2$  и  $f\text{H}_2\text{O}$ , при

Таблица 2.1. Составы стартовых смесей  
лерцолита (LC), гарцбургита (НС) и карбоантитов (С, GS, B6 и B10) (мас. %).

	LC	НС	GS	С	B6	B10
SiO <sub>2</sub>	45.75	45.78	0.62	5.00	8.03	16.01
TiO <sub>2</sub>	0.18	-	0.02	2.46	0.27	0.19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.06	2.65	0.73	1.45	0.46	0.30
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.47	1.05	-	-	0.00	0.11
FeO	7.53	7.67	3.97	7.38	7.42	18.31
MnO	0.11	0.11	-	0.17	0.23	0.34
NiO	0.35	0.33	-	-	0.05	0.08
MgO	37.73	41.51	4.77	13.83	23.29	22.21
CaO	3.21	0.57	15.67	22.69	13.25	8.30
Na <sub>2</sub> O	0.33	-	0.18	4.65	0.80	0.47
K <sub>2</sub> O	-	-	31.30	3.58	10.04	5.80
Сумма	99.69	99.67	57.26	61.21	63.84	72.12

Таблица 2.2. Валовый состав сэндвичей (мас. %).

	LC-C	LC-GS	LC-B6	LC-B10	НС-C	НС-GS	НС-B6	НС-B10
SiO <sub>2</sub>	31.08	29.50	32.17	35.04	29.57	27.99	30.66	33.54
TiO <sub>2</sub>	1.00	0.12	0.21	0.18	0.89	0.01	0.10	0.07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.12	2.86	2.76	2.71	2.13	1.87	1.77	1.71
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.30	0.30	0.30	0.34	0.65	0.65	0.65	0.69
FeO	7.48	6.25	7.49	11.41	6.86	5.63	6.88	10.80
MnO	0.13	0.07	0.15	0.19	0.13	0.06	0.15	0.19
NiO	0.22	0.22	0.24	0.25	0.11	0.11	0.13	0.14
MgO	29.13	25.86	32.53	32.14	30.06	26.80	33.47	33.08
CaO	10.22	7.70	6.82	5.04	8.69	6.16	5.29	3.51
Na <sub>2</sub> O	1.89	0.28	0.50	0.38	1.69	0.08	0.30	0.18
K <sub>2</sub> O	1.29	11.27	3.61	2.09	1.29	11.27	3.62	2.09
Total	85.86	84.43	86.80	89.78	82.06	80.64	83.01	85.99
MgO/CaO	2.9	3.4	4.8	6.4	3.5	4.4	6.3	9.4

LC – лерцолит, НС – гарцбургит, С, GS, B6 и B10 – карбонатные расплавы.

которых произошло отделение магмы [Ringwood et al., 1992]. Причем высокие концентрации легких редкоземельных элементов (LREE), но низкие концентрации тяжелых редкоземельных элементов (HREE) в кимберлитах означают, что его источник должен был содержать гранат и, следовательно, частичная жидкость формировалась в присутствии граната [Mitchell 1986; Ringwood et al., 1992; le Roex et al., 2003]. Экспериментальный поиск параметров мультифазного насыщения расплава применим, если: (1) состав экспериментальной загрузки (модельной системы) достаточно точно воспроизводит состав первичной магмы; (2) между расплавной и твердыми фазами достигается равновесие и отсутствуют перитектические реакции [Ulmer and Sweeney, 2002; Funk and Luth, 2012].

## **2.4. Обоснование выбора исходных составов и подготовка к экспериментам исходных смесей**

### **2.4.1. Эксперименты по моделированию взаимодействия «перидотит – карбонатный расплав»**

Эксперименты проведены для моделирования процесса реакционного изменения перидотитовых протолитов кимберлитов карбонатными расплавами. В нашей работе в качестве исходного перидотита был использован состав модельного лерцолита (здесь и далее по тексту LC) [Hart and Zindler, 1986] (табл. 2.1) и состав модельного гарцбургита HC (без добавления  $K_2CO_3$ ), который был использован в работе [Brey et al., 2011] (далее – HC). Выбор такого става перидотитов обусловлен тем, что гарцбургиты и лерцолиты широко распространены среди ксенолитов из кимберлитов во всем мире [Соболев, 1974; Доусон, 1983], в частности в кимберлитах «Удачная» [Соболев, 1974; Соловьева и др., 1994; Зинчук и др., 1993].

В качестве модельных составов карбонатных расплавов использовали четыре

разных состава, которые могли быть генерированы в различных геодинамических обстановках. В общем случае источником вещества карбонатных расплавов могут быть области частичного плавления карбонатизированных перидотитов на глубинах больших, чем зона формирования кимберлитовой магмы. Поэтому, в качестве модельного карбонатного расплава, сформированного в результате плавления под воздействием мантийного плюма, был использован состав выплавки из богатого калием карбонатизированного гарцбургита, полученного при 6 и 10 ГПа, 1400°C (далее В6 и В10) [Brey et al., 2011]. Для моделирования карбонатного расплава, который потенциально может формироваться в зонах субдукции, применяли состав выплавки из карбонатизированного пелита, полученной при 8 ГПа и 1100°C (далее GS)[Grassi and Schmidt, 2011].

Во многих моделях [Foley, 1992; Brey et al., 2009] кимберлиты рассматриваются как продукты кристаллизации магм, образовавшихся по механизму гибридизации расплава карбонатитовых жил и вещества окружающих перидотитов. Учитывая это, для определения состава четвертого карбонатного расплава методом масс-баланса подбирался такой состав, чтобы его совместное плавление с лерцолитом обеспечивало бы образование кимберлитового расплава. При этом в качестве модели первичной магмы кимберлита I группы был использован состав кимберлита трубки «Удачная» [Kamenetsky et al., 2009]. Компонентный состав модельного карбонатного расплава был рассчитан по формуле  $C_i^{Карб.} = C_i^{Кимб.} - p * C_i^{Гарц.}$ , где  $C_i$  – содержание  $i$ -го компонента,  $p$  – массовая доля лерцолитового материала в гибридной магме (кимберлите). Для оценки значения  $p$  были использованы следующие граничные условия:

1. Содержание  $SiO_2$  в исходном карбонатите (жильном веществе) должно быть от 5 до 10%.
2. Исходный лерцолит не содержит  $CO_2$ , а его источником в финальном кимберлите является исключительно карбонатный расплав.

Полученные на базе таких допущений расчетные пропорции для магмы кимберлита трубки «Удачная» составили: 44 вес. % карбонатного расплава С и 56

вес.% лерцолита LC. (табл. 2.1 ).

Образцы для исследования взаимодействия карбонатного расплава и перидотита заполняли послойно (сэндвич метод): «перидотит – карбонатный расплав (36 мас.%) – перидотит». Валовые составы сэндвичей приведены в табл. 2.2

### *Подготовка образцов*

Исходные смеси приготовлены из природного магнезита ( $Mg_{0.9}Ca_{0.1}CO_3$ , месторождение Сатка) и химически чистых реактивов карбонатов ( $CaCO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ ), оксидов ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Ni_2O_3$ ) и металлического марганца. В исходные образцы лерцолита и гарцбургита добавляли синтетический фаялит или природной оливин (9 вес.% FeO) из ксенолита трубки «Удачная». Компоненты были смешаны и гомогенизированы в ступке под слоем спирта и хранились при  $100^\circ C$ . Масса каждого образца составляла ~50 мг. Перед началом каждого эксперимента смеси просушивались повторно.

Образцы размещали в двух контейнерах, изготовленных из графитовых шайб с отверстиями, и изолировались графитовыми крышками (рис. 2.3). Контейнеры позволяли использовать в одной ячейке от 4 до шести образцов. Их применение позволяло минимизировать вынос железа из систем, моделирующих мантийные парагенезисы, и контролировать фугитивность кислорода в силикатных системах на уровне буфера EMOG/D.

После закалки и окончания эксперимента образцы извлекали из контейнера и распиливали на две части. Для проведения анализов одну из частей образцов монтировали внутри алюминиевого кольца, заливали эпоксидной смолой и помещали в вакуум для заполнения смолой порового пространства образцов. После полимеризации смолы, поверхность образцов полировали абразивными микрокристаллическими алмазными пастами различной фракции (от 1 до 20 мкм). Так как закаленные карбонатные расплавы легко адсорбируют воду из воздуха,

образцы хранились в эксикаторе.

#### 2.4.2. Подготовка образца кимберлита тр. Удачная к экспериментам

В качестве кимберлита I группы был использован образец кимберлита из нижних горизонтов трубки Удачная Восточная (#UVS-01/01). Исходный образец был предварительно очищен от вкрапленников оливина и ксенолитов. Процедура очистки была основана на данных об размерных и морфологических особенностях ксенокристов в этих кимберлитах (Brett et al., 2009; Arndt et al., 2010). Ксеноморфные зерна оливина, на которых часто присутствуют следы растворения и которые, как правило, имеют размер более 1 мм также были удалены из исходного кимберлита. Небольшие идиоморфные зерна оливина были оставлены в образце. Концентрации основных компонентов в полученном после очистки образце определяли с помощью рентгено-флуоресцентного анализа с использованием сканирующего спектрометра VRA-20R. Содержание FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, S и F были определены методом мокрой химии, а Cl путем турбидиметрического анализа. Использованный нами состав (табл. 2.3) находится в пределах "близких к первичным" архетипическим кимберлитовым расплавам, с содержанием SiO<sub>2</sub> 21-30 мас.%, MgO 22-28 мас.%, CaO 10-17 мас.%, FeO (общ.) 7-11 мас.%, и CO<sub>2</sub> 5-14 мас.% [Becker and Le Roex 2006; Kopylova et al. 2007]. В целом, этот состав соответствует валовому составу кимберлита тр. Удачная по данным [Kamenetsky et al., 2009a, 2012], с незначительной разницей в содержании Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2,9 против 1,75 мас.%) и H<sub>2</sub>O (2,5 против 0,38 мас.%). Исходный состав кимберлита располагается на кальциевой стороне относительно линии Ol-Cpx на диаграмме CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> (рис. 1.3). Стоит отметить, что состав кимберлита тр. Удачная, приведенный В. Каменецким и соавторами [Kamenetsky et al., 2012] и состав афанитового кимберлита из тр. Весселтон (Южная Африка), исследованный в работах [Edgar et al., 1988] и [Edgar and Charbonneau, 1993], также лежат на кальциевой стороне относительно линии Ol-Cpx. В то же время, валовые составы кимберлитов, исследованных в работе [Mitchell, 1986] ложатся

Таблица 2.3 Валовые составы кимберлита тр. Удачная (мас.%).

	Исходный кимберлит тр. Удачная		Кимберлит тр. Удачная с повышенным содержанием H <sub>2</sub> O					
SiO <sub>2</sub>	27.52	26.54	26.40	25.78	25.56	25.39	25.11	24.97
TiO <sub>2</sub>	1.35	1.30	1.30	1.27	1.26	1.25	1.23	1.23
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12	0.12	0.12	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.93	2.82	2.81	2.74	2.72	2.70	2.67	2.65
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.10	2.99	2.97	2.90	2.88	2.86	2.83	2.81
FeO	5.04	4.86	4.84	4.72	4.68	4.65	4.60	4.57
MnO	0.15	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
MgO	27.68	26.70	26.56	25.93	25.70	25.53	25.24	25.10
NiO	0.21	0.21	0.20	0.20	0.20	0.20	0.19	0.19
CaO	13.32	12.85	12.78	12.48	12.37	12.29	12.15	12.08
Na <sub>2</sub> O	2.56	2.46	2.45	2.39	2.37	2.36	2.33	2.32
K <sub>2</sub> O	1.84	1.78	1.77	1.73	1.71	1.70	1.68	1.67
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.41	0.40	0.39	0.38	0.38	0.38	0.37	0.37
H <sub>2</sub> O	2.49	6.00	6.50	8.70	9.50	10.10	11.10	11.60
CO <sub>2</sub>	9.43	9.10	9.05	8.83	8.76	8.70	8.60	8.56
S	0.33	0.32	0.32	0.31	0.31	0.31	0.30	0.30
F	0.14	0.14	0.14	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
Cl	1.32	1.28	1.27	1.24	1.23	1.22	1.21	1.20
Total	99.94	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
X <sub>Mg</sub>				0.86				
CS				0.34				
X <sub>CO2</sub>	0.61	0.38	0.36	0.29	0.27	0.26	0.24	0.23

X<sub>MgO</sub> = мольное отношение MgO/(MgO+FeO); CS = CO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (мас.%); X<sub>CO2</sub> = мольное отношение CO<sub>2</sub>/(CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O).

точно на линию OI-Cpx. Состав, представляющий кимберлит II группы, исследованный [Ulmer and Sweeney, 2002] беден кальцием и лежит правее этой линии.

В кимберлите тр. Удачная [Maas et al., 2005], в целом и в образце который мы использовали в частности отмечается высокое (1.3 вес.%) содержание хлоридов Na и K. По данным рентгенофазового анализа главной водосодержащей фазой в использованном кимберлите является флогопит. Общее содержание воды ( $H_2O$  в флогопите +  $H_2O$ , адсорбированная на поверхности порошка) в образце, определенное при отжиге навески кимберлита в хроматографе при  $T=1000^\circ C$ , составило 2.5 вес.%. Поэтому для экспериментов с содержанием воды больше 2,5 вес.%, она добавлялась в виде  $H_2O$ .

Известно, что проведение экспериментов с железосодержащими системами в Pt ампулах без защитных контейнеров или футеровок сопровождается потерей Fe, за счет растворения его в Pt. Для проведения экспериментов, спрессованный в таблетки порошок кимберлита массой от 50 до 70 мг., помещался в Pt ампулы с внутренним графитовым контейнером. Такой контейнер позволял минимизировать потери Fe системой и позволял поддерживать фугитивность кислорода на уровне буфера EMOG/D.

Pt-ампулы заваривались при помощи дуговой сварки. Во избежание потери летучих, в момент сварки ампулы охлаждались жидким азотом. Далее ампулы проходили опрессовку с целью выявления их возможной негерметичности, и затем, в случае успешного прохождения теста, запрессовывались в CsCl. Такая схема монтажа обеспечивала в рабочем объеме квазигидростатические условия нагружения для ампул. Подготовленные детали помещались в ячейку высокого давления. Её схема приведена на рис.2.5. После экспериментов образец извлекался из Pt-ампулы и подвергался пропитке эпоксидными смолами. После полимеризации смолы, образцы полировали абразивными микрокристаллическими алмазными пастами различной фракции (от 1 до 20 мкм).

## 2.5. Методы исследования образцов после экспериментов

Оптические наблюдения взаимоотношений фаз и оценка их количественных соотношений выполнены с помощью бинокля МБС – 9 и Carl Zeiss Stemi 2000-с.

Исследование химического состава полученных фаз проводили на микроанализаторах Camebax Micro и Jeol JXA-8100 с напылением графитом ~20-30 нм (аналитик к.г.-м.н. Нигматулина Е.Н.). Параметры съемки: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток электронов 40 нА, время экспозиции 10 секунд, диаметр зонда для кристаллических фаз ~2-3 мкм. Синтезированные в экспериментах кристаллические фазы были устойчивы под электронным зондом и позволяли работать с большим током для лучшего набора статистики. Стандартами служили однородные природные и синтетические минералы: оливин СН-1 для определения MgO, FeO, SiO<sub>2</sub>; гранаты: UD-92 - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, O-145 - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, IGEM – MnO; шпинель NIFE204- NiO; альбит ALBITE - NaO; ортоклаз 359-1 - K<sub>2</sub>O; диопсид DIOPSIDE - CaO; ильменит IL GF-55 - TiO<sub>2</sub>. В процессе расчета концентраций методом PAP [Pouchou, Pichoir, 1985] учитывалось наложение на аналитическую линию P<sub>K $\alpha$</sub>  линии Ca<sub>K $\beta$ 1</sub>, а также взаимные наложения линий Ti<sub>K $\alpha$</sub>  и Ba<sub>L $\alpha$</sub> . Погрешность определений всех компонентов находилась в пределах 2 отн. %.

Не смотря на высокую скорость охлаждения образцов, синтезированный расплав не превращался в стекло. Продукты закалки расплава после эксперимента представлены дендритными кристаллами силикатных и карбонатных фаз. Для определения химического состава закаленного расплава диаметр зонда увеличивали до 50-70 мкм с пересъемкой стандартов. Благодаря этому проводилась съемка по площади и усреднение составов закалочных дендритов. Необходимо отметить, что использование данной методики сопряжено высокой погрешностью, однако она широко применяется в экспериментальных работах [Ulmer and Sweeney, 2002; Brey et al., 2008, 2009; и др.] т.к. альтернатив ей пока не

существует. Пересчет измеренных интенсивностей производился по методу Панкратова из программного обеспечения микроанализаторов.

Для оценки весовых соотношений фаз проведен расчет масс-баланса методом минимизации квадратов отклонений с использованием первичного состава системы и микрозондового анализа фаз. Отметим, что содержание некоторых компонентов в расплаве по данным микрозонда, в частности  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , подвергались корректировке исходя из данных масс-баланса, так как их концентрация была занижена.

Сканирующая электронная микроскопия является базовым методом кристалломорфологического анализа. Она также позволяет осуществлять диагностику микрофаз, определять их пространственные соотношения и качественный химический состав. В нашей работе исследование текстур образцов, зональности фаз и их фотографирование проводили на сканирующем микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU (аналитик М.В. Хлестов). Толщина напыления графита ~25 нм, ускоряющее напряжение съемки 20 кВ, постоянный ток зонда 1.6 нА, время экспозиции 20 сек.

### **Глава 3. Результаты экспериментов по моделированию процессов взаимодействия карбонатных расплавов с перидотитами при 5.5-7.0 ГПа и 1200-1350°C.**

#### **3.1. Анализ равновесности полученных образцов**

Важнейшим условием получения достоверных результатов в петрологическом эксперименте является достижение равновесия в исследуемых продуктах. Существует множество приемов достижения равновесия в экспериментальных системах. Они подробно рассмотрены в Главе 2. Для изучения взаимодействия карбонатных расплавов с перидотитами нами выбран подход, предусматривающий проведение максимально возможно длительных экспериментов (до 150 часов). При этом фиксация равновесного состояния, полученных экспериментально фазовых ассоциаций, проводилась на основании данных кинетических экспериментов, анализа текстурных особенностей образцов и состава и зональности отдельных фаз. Достижение равновесности синтезированных четырехфазных ассоциаций  $O1 - Grt - Crx - Orx$  проверено с помощью термобарометров разработанных для мантийных гранатовых перидотитов, а также анализа зональности фаз. Используемые термобарометры построены на экспериментально изученных зависимостях химического состава сосуществующих равновесных фаз от P-T параметров, поэтому совпадение (в пределах ошибки) значений температур и давлений рассчитанных с помощью термобарометров и фактических P-T параметров экспериментов будет свидетельствовать о достижении равновесия в образцах.

P-T параметры определены с помощью барометра, основанного на содержании Al в ортопироксене [Nickel and Green, 1985], а также двупироксенового и Ca-Orx термометра [Brey and Kohler, 1990]. Расчеты проведены для гранатового лерцолита LC, полученного в тестовом эксперименте при 5,5 ГПа и 1200°C (использованного далее в качестве

матрицы для экспериментов), и для четырехфазных ассоциаций Ol – Grt – Crx – Орх, полученных при 5,5-7,0 ГПа и 1200 и 1350°C в результате взаимодействия карбонатного расплава и перидотита (табл. 3.1). Сопоставление заданных давлений и температур экспериментов и значений, рассчитанных по термобарометрами, приведено в табл. 3.2. Анализ приведенных данных, с учетом собственной ошибки термобарометров в пределах 0.5 ГПа и 60°C, соответственно [Brey and Kohler, 1990; Pearson et al., 2014], позволяет сделать вывод, что для большей части ассоциаций разница между расчетными и реальными значениями незначительна. Такой вывод свидетельствует в пользу равновесности изученных систем. Дополнительным доказательством достижения равновесия является отсутствие зональности и значимых различий в составе между силикатными фазами, кристаллизовавшимися на месте изначального карбонатного слоя, и в перидотитовой матрице (рис. 3.1, 3.2; табл.3.3). Исключение составляют гранаты из образцов HC-C и HC-GS, кристаллизовавшиеся на границе расплава и матрицы при 6.3 ГПа и 1200°C: они зональны и содержат больше CaO и меньше Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, чем гранаты матрицы.

### 3.2. Текстуры образцов

Текстуры образцов были сформированы под влиянием нескольких факторов: (1) послойного заполнения ампул; (2) исходного состава карбонатного расплава; (3) температуры эксперимента; (4) верхнего или нижнего положения образца относительно центра малоградиентной зоны ячейки высокого давления (рис. 3.1-3.2).

Продуктами реакционного взаимодействия модельного гарцбургита (HC) и модельного лерцолита (LC) с карбонатным расплавом GS при температуре 1200°C являются перидотитовая матрица с измененным фазовым и химическим составом и закаленный расплав. В большинстве образцов матрица сложена фазовой ассоциацией Ol – Grt – Crx – Mgs (табл.

Таблица 3.1. Массовые соотношения синтезированных фаз в экспериментальных образцах.

№ эксп.	Образец	P (ГПа)	T (°C)	Ol	Grt	Cpx	Opx	Mst	Liq
1051	LC	5.5	1200	0.52	0.16	0.13	0.19	-	-
1077	HC	5.5	1200	0.57	0.13	-	0.3	-	-
1051	LC-C	5.5	1200	0.29	0.13	0.25	-	0.23	0.1
1516	LC-C	6.3	1200	0.32	0.15	0.23	-	0.2	0.1
1505	LC-C	6.3	1350	0.35	0.13	0.17	-	-	0.35
1106	LC-C	7	1350	0.35	0.12	0.2	-	0.05	0.28
1673	LC-GS	6.3	1350	0.345	0.12	0.165	-	-	0.37
1106	LC-GS	7	1350	0.33	0.11	0.16	-	-	0.4
1051	Lc-B6	5.5	1200	0.52	0.14	0.12	-	0.07	0.15
1097	Lc-B6	5.5	1350	0.44	0.09	0.05	0.1	-	0.32
1669	LC-B6	6.3	1200	0.5	0.14	0.15	-	0.05	0.16
1673	LC-B6	6.3	1350	0.44	0.1	0.06	0.09	-	0.31
1051	LC-B10	5.5	1200	0.57	0.06	0.17	-	0.06	0.14
1673	LC-B10	6.3	1350	0.55	0.12	0.12	0.01	-	0.2
1106	LC-B10	7	1350	0.5	0.12	0.1	0.05	-	0.23
1097	HC-C	5.5	1350	0.41	0.095	0.15	-	0.035	0.27
1669	HC-C	6.3	1200	0.3	0.085	0.25	<0.01	0.205	0.12
1673	HC-C	6.3	1350	0.39	0.1	0.16	-	0.05	0.3
1097	HC-GS	5.5	1350	0.35	0.08	0.1	0.07	-	0.4
1669	HC-GS	6.3	1200	0.42	0.09	0.14	-	-	0.35
1673	HC-GS	6.3	1350	0.43	0.09	0.1	<0.01	-	0.38
1106	HC-GS	7	1350	0.4	0.1	0.08	0.05	-	0.37
1669	HC-B6	6.3	1200	0.41	0.08	0.2	-	0.16	0.15
1673	HC-B6	6.3	1350	0.425	0.085	0.06	0.1	0.08	0.25
1097	HC-B10	5.5	1350	0.43	0.08	0	0.22	0.05	0.22
1669	HC-B10	6.3	1200	0.6	0.12	0.09	<0.01	0.06	0.13

Ol, оливин; Opx, ортопироксен; Cpx, клинопироксен; Grt, гранат; Mgs, магнетит; Liq, расплав.

Массовые отношения фаз определены при помощи масс-баланса, выполненного по методу наименьших квадратов для ограниченного числа компонентов в системе SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO и CaO. Расчеты проводились с использованием валового состава системы и составов фаз. Для всех образцов потери Fe, рассчитанные как  $(FeO_{calc} - FeO_{initial}) / FeO_{initial}$  составляли менее -0.01.

Таблица 3.2. Условия экспериментов и фазовый состав систем.

№ эксп.	Образец	P (ГПа)	T (°C)	τ (ч.)	Фазы на границе		P (GPa) (NG 85)	T (°C) (BKN 2px)	T (°C) (BKN ca opx)
					матрицы и расплава	Фазы матрицы			
<i>Матрица</i>									
1051 t	LC	5.5	1200	150	-	Ol+Cpx+Opx+Grt	5.3	1285	1227
1077 b	HC	5.5	1200	150	-	Ol+Opx+Grt	-	-	-
<i>Лерцолит-карбонатный расплав</i>									
1051 b	LC-C	5.5	1200	150	Grt+Cpx+Ol?	Ol+Cpx+Grt+Mgs	-	-	-
1516 t	LC-C	6.3	1200	60	Grt+Cpx+Ol?	Ol+Cpx+Grt+Mgs	-	-	-
1505 t	LC-C	6.3	1350	60	Ol+Cpx+Grt	Ol+Cpx+Grt	-	-	-
1106 t	LC-C	7	1350	150	Cpx+Grt	Ol+Cpx+Grt+Mgs	-	-	-
1669 b	LC-GS	6.3	1200	150	Ol+Cpx+Grt?	Ol+Cpx+Grt	-	-	-
1673 b	LC-GS	6.3	1350	150	Ol+Cpx	Ol+Cpx+Grt	-	-	-
1106 b	LC-GS	7	1350	150	Ol+Cpx+Grt	Ol+Cpx+Grt	-	-	-
1051 t	LC-B6	5.5	1200	150	Ol+Grt	Ol+Cpx+Grt+Mgs	-	-	-
1097 t	LC-B6	5.5	1350	150	Ol+Grt	Ol+Opx+Grt+Mgs	5.9	1334	1278
1669 t	LC-B6	6.3	1200	150	Ol	Ol+Cpx+Grt+Mgs	-	-	-
1673 b	LC-B6	6.3	1350	150	Cpx+Opx?	Ol+Opx+Cpx+Grt	6.2	1375	1383
1051 t	LC-B10	5.5	1200	150	Ol+Grt	Ol+Cpx+Grt +Mgs	-	-	-
1673 b	LC-B10	6.3	1350	150	Cpx+Opx	Ol+Opx+Cpx+Grt	6.0	1376	1395
1106 t	LC-B10	7	1350	150	Ol+Opx+Cpx+Grt	Ol+Opx+Cpx+Grt	6.1	1417	1429
<i>Гарцбургит-карбонатный расплав</i>									
1097 b	HC-C	5.5	1350	150	Ol+Grt+Cpx	Ol+Cpx+Grt+Mgs	-	-	-
1669 b	HC-C	6.3	1200	150	Grt+Ol	Ol +Cpx+Opx+Grt +Mgs	5.5	1237	1229
1673 t	HC-C	6.3	1350	150	Ol+Grt+Cpx	Ol+Cpx+Grt+Mgs	-	-	-
1097 t	HC-GS	5.5	1350	150	Ol+Grt+Opx	Ol+Opx+Cpx+Grt	6.0	1404	1417
1669 b	HC-GS	6.3	1200	150	Cpx+Grt	Ol+Cpx+Grt	-	-	-
1673 t	HC-GS	6.3	1350	150	Ol+Grt+Cpx	Ol+Opx+Cpx+Grt	-	-	-
1106 b	HC-GS	7	1350	150	Cpx+Grt+Opx	Ol +Opx+Cpx+Grt	6.6	1364	1435
1669 b	HC-B6	6.3	1200	150	Ol+Grt	Ol+Cpx+Grt+Mgs	-	-	-
1673 t	HC-B6	6.3	1350	150	Ol+Grt+Cpx	Ol+Opx+Cpx+Grt+Mgs-	-	-	-
1669 t	HC-B10	6.3	1200	150	Ol+Grt	Ol+Cpx+Opx+Grt+Mgs	5.6	1208	1274
1097 t	HC-B10	5.5	1350	150	Ol+Grt	Ol+Opx+Grt+Mgs	-	-	-

LC - лерцолит, HC - гарцбургит, C, GS, B6 и B10 – карбонатные расплавы (таблица 1, 2). NG 85 - Al-Opx барометр [Nickel and Green, 1985], точность 0.5 ГПа (2δ) [Brey and Kohler, 1990; Pearson et al., 2014]; BKN 2px и BKN ca-opx и дупироксеновый и Ca-Opx термометры, [Brey and Kohler, 1990], точность 60°C (2δ) [Brey and Kohler, 1990; Pearson et al., 2014].

t - образец помещали в верхней части графитового контейнера;

b - образец помещали в нижней части графитового контейнера.

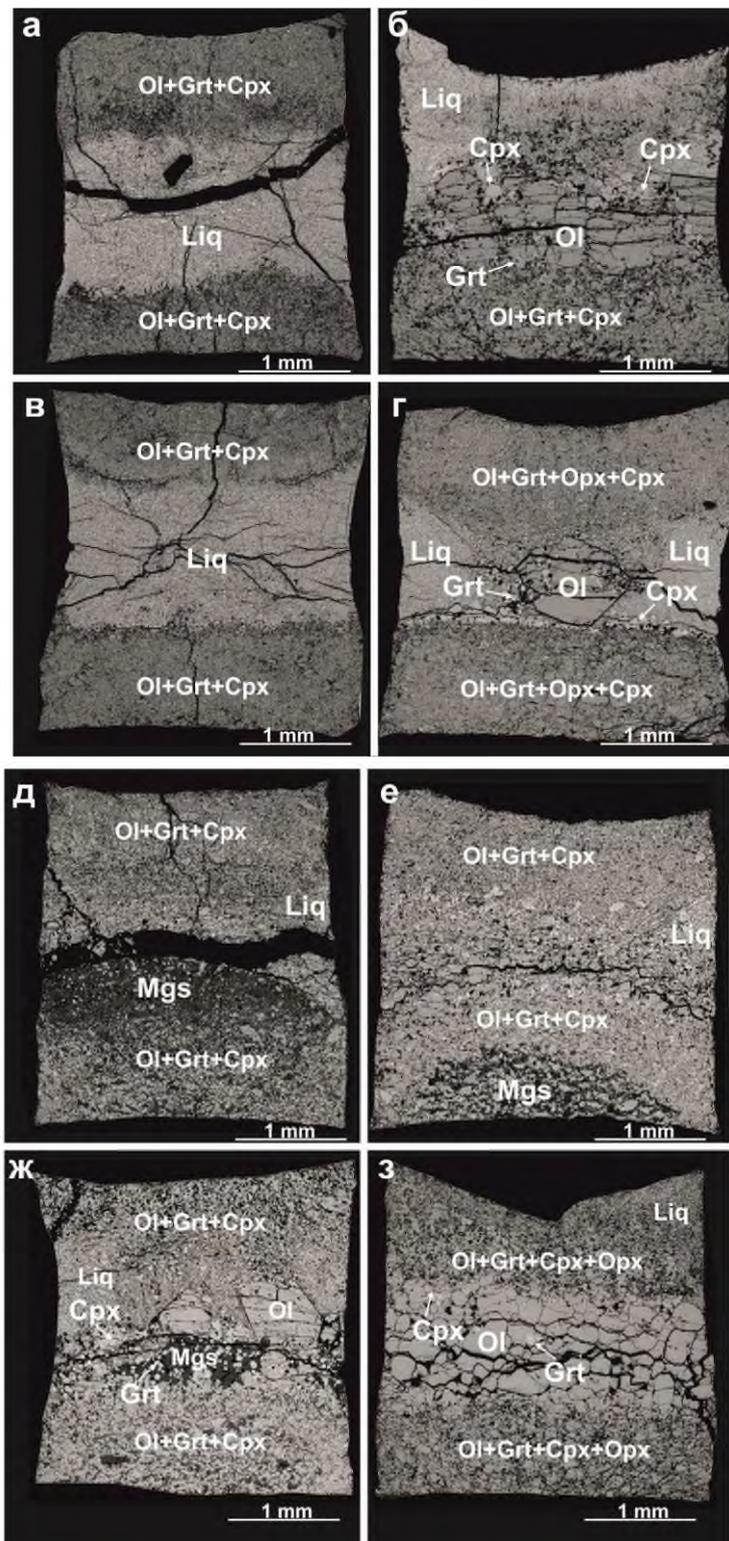


Рис.3.1 Микрофотографии репрезентативных образцов после экспериментов при различных температурах, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии: а) № 1669, LC-GS, 1200°C (низ); б) № 1673, LC-GS, 1350°C (низ); в) № 1669, HC-GS, 1200°C (низ); г) № 1673, HC-GS, 1350°C (верх); д) № 1669, HC-B6, 1200°C (низ); е) № 1673, HC-B6, 1350°C (верх); ж) № 1097 HC-C (низ); з) № 1673, LC-B10 (низ). Обозначения фаз: Ol - оливин; Opx - ортопироксен; Cpx - клинопироксен; Grt - гранат; Mgs - магнезит; Liq - расплав.

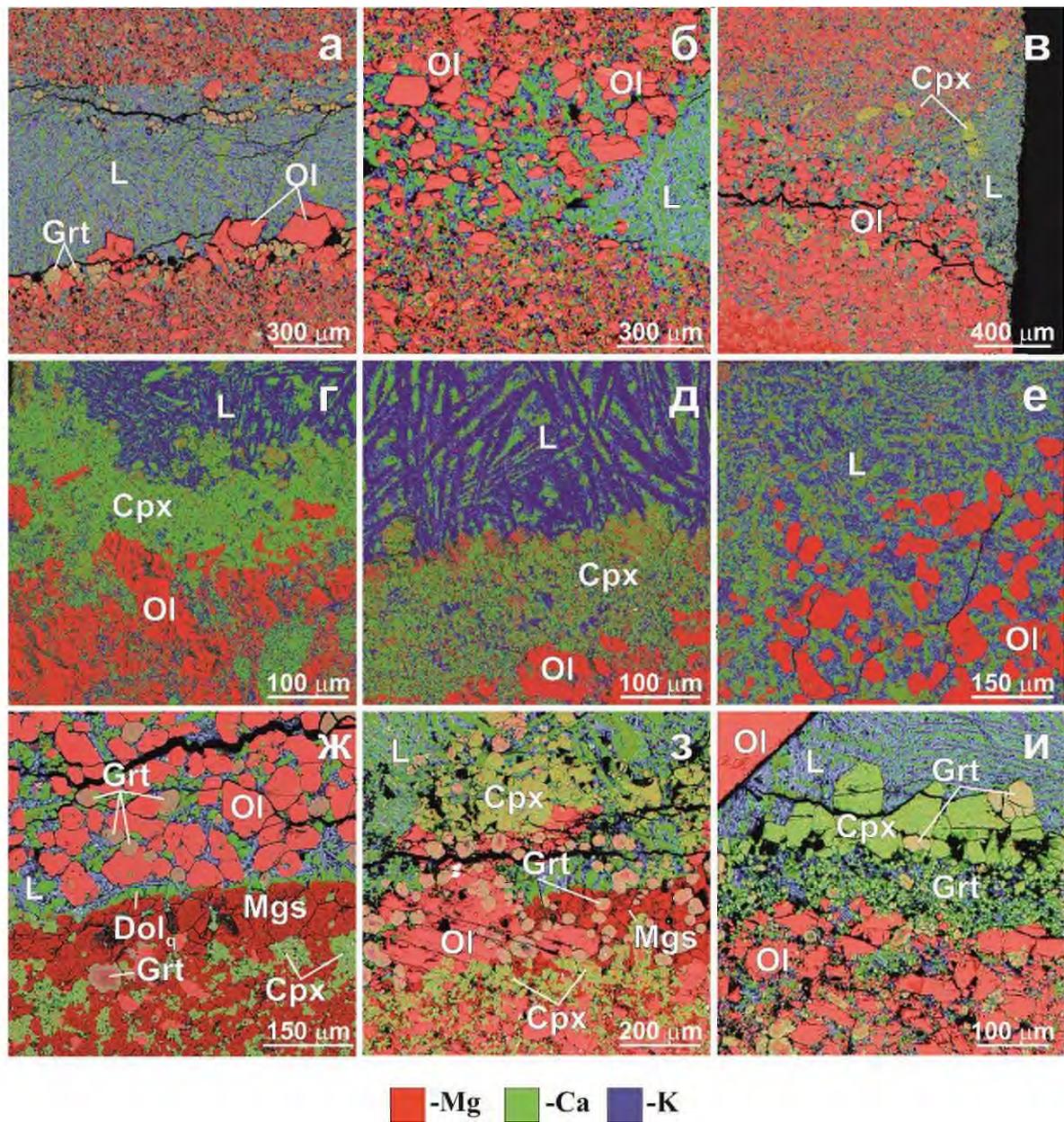


Рис 3.2. Карты распределения элементов (псевдо-окрашенные) в образцах: а) № 1097, HC-GS; б) № 1097, HC-B10; в) № 1673, HC-B6; г) № 1663, HC-GS; д) № 1673 LC-GS; е) № 1669 LC-B6; ж) № 1051, LC-B6; з) № 1097, HC-C; и) № 1673, HC-GS.

Таблица 3.3. Средние составы (мас.%) синтезированных фаз

№ эксп.	образец	фаза	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	NiO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	сумма	Mg#	Ca#
1051	LC-C	Ol [5]	40.4 (2)				13.2 (6)	0.1 (1)	0.59 (7)	46.2 (6)				100,7	86	
1051	LC-C	Cpx [9]	55.4 (1)		1.9 (2)	0.32 (6)	3.9 (1)	0.1 (1)		16.6 (3)	20.03 (9)	1.5 (2)	0.13 (2)	100,3	88	46
1051	LC-C	Grt [7]	41.6 (2)	1.5 (4)	19.6 (4)	0.6 (3)	11.0 (2)	0.2 (1)		16.8 (5)	8.25 (9)	0.2 (1)		99,7	73	26
1051	LC-C	Mst [6]					7.3 (1)	0.1 (1)		38.6 (3)	2.4 (2)			48,7	90	4
1051	LC-C	Liq [5]	2 (1)	0.6 (4)	0.8 (3)		7 (1)	0.2 (1)		11 (2)	14 (1)	3.2 (6)	12 (2)	51,4	76	47
1516	LC-C	Ol [9]	40.8 (1)				10.4 (1)			48.3 (2)				99,7	89	
1516	LC-C	Cpx [6]	55.0 (2)	0.4 (1)	1.8 (1)	0.5 (1)	3.3 (2)			17.2 (3)	19.8 (8)	1.6 (1)	0.14 (1)	99,7	90	45
1516	LC-C	Grt [6]	41.4 (3)	1.9 (2)	19.7 (4)	1.1 (3)	9.3 (2)	0.1 (1)		18.1 (4)	7.7 (5)	0.2 (1)		99,5	78	23
1516	LC-C	Mgs [5]					7.0 (2)	0.1 (1)		38.7 (3)	2.3 (2)			48,5	90	4
1516	LC-C	Liq [5]	2 (1)	0.4 (2)	2 (1)	0.05 (4)	4.0 (6)	0.1 (1)	0.04 (2)	15 (2)	20 (2)	2.7 (8)	4 (1)	50,3	87	49
1505	LC-C	Ol [13]	41 (4)				10.0 (1)	0.1 (1)		48.7 (4)				100,0	90	
1505	LC-C	Cpx [9]	55.4 (4)	0.4 (1)	1.8 (1)	0.39 (4)	4.2 (8)	0.1 (1)		20.4 (3)	15.8 (3)	1.3 (1)		99,9	90	36
1505	LC-C	Grt [10]	42.2 (5)	1.8 (2)	20.2 (5)	1.2 (4)	7.8 (1)	0.1 (1)		21 (2)	5.6 (4)	0.1 (1)		100,1	83	16
1505	LC-C	Liq [12]	6 (1)	1.6 (4)	0.6 (2)		6.7 (8)	0.1 (1)	0.20 (3)	18 (1)	18.8 (8)	4.2 (9)	2.6 (5)	58,7	83	43
1106	LC-C	Ol [9]	40.9 (1)				10.1 (1)	0.1 (1)	0.5 (3)	48.5 (1)				100,3	90	
1106	LC-C	Grt [7]	42.2 (5)	2.0 (4)	20 (1)	1.1 (5)	8.6 (2)	0.1 (1)		20.1 (8)	5.9 (5)			100,2	81	18
1106	LC-C	Cpx [10]	55.7 (3)	0.4 (1)	2.0 (5)	0.5 (1)	3.6 (2)	0.1 (2)		18.4 (3)	17.7 (6)	1.5 (2)		99,9	90	41
1106	LC-C	Mgs [5]					5.6 (1)	0.1 (1)		38.0 (8)	2.86 (5)			46,6	92	5
1106	LC-C	Liq [9]	3.7 (8)	1.3 (2)	1.5 (3)		6.0 (4)	0.1 (1)	0.05 (1)	16 (4)	18.9 (5)	4.1 (6)	2.8 (3)	54,5	83	46
1669	LC-GS	Ol [6]	40.8 (3)				9.8 (1)	0.1 (1)	0.40 (4)	48.8 (1)				100,0	89	
1669	LC-GS	Cpx [10]	55.5 (4)		1.2 (2)	0.3 (1)	3.5 (3)	0.1 (1)		19.5 (9)	18.7 (6)	0.5 (1)	0.4 (1)	99,8	90	40
1669	LC-GS	Grt [9]	42.2 (3)	0.2 (1)	20.7 (6)	1.6 (4)	7.6 (1)	0.2 (1)		18.7 (9)	8 (1)			99,2	78	25
1669	LC-GS	Liq [7]	3.5 (1)		0.3 (1)		4.4 (2)	0.1 (1)	0.03 (1)	9.7 (3)	10 (1)	0.8 (1)	27 (1)	55,1	81	39
1673	LC-GS	Ol [6]	40.8 (3)				9.8 (1)	0.1 (1)	0.40 (4)	48.8 (1)				100,2	90	
1673	LC-GS	Cpx [10]	55.5 (4)		1.2 (2)	0.3 (1)	3.5 (3)	0.1 (2)		20 (1)	18.7 (6)	0.5 (1)	0.4 (1)	99,9	91	41
1673	LC-GS	Grt [9]	42.2 (3)	0.2 (1)	20.7 (6)	1.6 (4)	7.6 (1)	0.2 (1)		19 (1)	8 (1)			99,3	81	23

Таблица 3.3. Средние составы (мас.%) синтезированных фаз

№ экп.	образец	фаза	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	NiO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	сумма	Mg#	Ca#
1673	LC-GS	Liq [5]	3.5 (1)	-	0.3 (0)	-	4.4 (2)	0.1 (1)	0.03 (1)	9.7 (3)	10 (1)	0.8 (0)	27 (1)	55,1	80	42
1106	LC-GS	Ol [10]	40.7 (1)	-	-	-	9.5 (1)	-	0.36 (7)	49 (1)	-	-	-	99,8	90	-
1106	LC-GS	Cpx [11]	55.3 (3)	-	1.5 (3)	0.4 (1)	-	-	-	18.1 (4)	20.4 (9)	0.5 (1)	0.5 (1)	99,9	92	45
1106	LC-GS	Grt [5]	42 (7)	0.2 (1)	21 (1)	1.9 (9)	6.8 (3)	0.2 (1)	-	18 (2)	10 (3)	-	-	99,4	83	27
1106	LC-GS	Liq [15]	3.2 (4)	-	1.0 (2)	-	4.4 (2)	0.1 (1)	0.03 (1)	13 (3)	9.3 (6)	0.5 (1)	26 (2)	58,3	84	34
1051	Lc-B6	Ol [5]	40.2 (3)	-	-	-	13.0 (1)	0.2 (1)	0.50 (2)	46.6 (4)	-	-	-	100,7	86	-
1051	LC-B6	Cpx [9]	55.5 (2)	0.14 (2)	1.19 (6)	0.42 (5)	4.1 (2)	0.2 (1)	-	18.2 (5)	19.1 (6)	0.8 (1)	0.11 (2)	100,0	89	43
1051	LC-B6	Grt [7]	42.0 (4)	0.76 (1)	19.9 (2)	1.2 (4)	10.9 (3)	0.6 (1)	-	18.2 (2)	6.4 (2)	-	-	100,0	75	20
1051	LC-B6	Mst [6]	-	-	-	-	7 (1)	0.3 (1)	-	37.6 (2)	2.18 (8)	-	-	100,0	91	4
1051	LC-B6	Liq [5]	2.7 (8)	0.30 (2)	0.52 (8)	-	6.8 (5)	0.3 (1)	0.04 (2)	10.9 (8)	15.4 (4)	1.9 (2)	13.8 (8)	52,6	74	50
1097	LC-B6	Ol [9]	40.9 (3)	-	-	-	10.1 (2)	0.2 (1)	0.45 (1)	48.6 (2)	-	-	-	100,2	90	-
1097	LC-B6	Cpx [6]	55.1 (3)	-	1.3 (1)	0.3 (1)	3.8 (1)	0.2 (1)	-	20.1 (6)	17.6 (4)	0.7 (1)	0.10 (1)	99,4	90	39
1097	LC-B6	Opx [5]	55.9 (3)	-	0.9 (1)	0.2 (1)	6.6 (1)	0.2 (1)	-	34.7 (1)	-	-	-	100,0	90	2
1097	LC-B6	Grt [7]	42.4 (2)	0.5 (1)	20.8 (1)	2.0 (5)	8 (1)	0.4 (3)	-	21.8 (1)	3.5 (1)	-	-	99,4	83	10
1097	LC-B6	Mgs [4]	-	-	-	-	5.2 (3)	0.3 (1)	-	38.6 (6)	2.32 (4)	-	-	46,4	93	4
1097	LC-B6	Liq [7]	5 (3)	-	3 (2)	-	4.8 (4)	0.2 (1)	0.02 (1)	12 (1)	15 (2)	1.6 (2)	8 (1)	50,4	83	47
1669	LC-B6	Ol [7]	39.8 (2)	-	-	-	14.9 (2)	0.2 (1)	0.39 (1)	45 (1)	-	-	-	100,3	89	-
1669	LC-B6	Cpx [6]	54.9 (3)	-	1.1 (1)	0.3 (1)	5.8 (1)	0.2 (1)	-	19.7 (2)	16.0 (3)	0.9 (1)	-	99,1	89	39
1669	LC-B6	Opx [5]	56.5 (2)	-	0.6 (1)	0.2 (1)	8.4 (2)	0.2 (1)	-	31.9 (1)	1.3 (1)	0.2 (1)	-	99,5	87	3
1669	LC-B6	Grt [7]	41.4 (3)	0.6 (3)	19.5 (7)	2.2 (4)	11.4 (8)	0.5 (1)	-	18.5 (3)	5.6 (8)	-	-	99,7	76	21
1669	LC-B6	Mgs [5]	-	-	-	-	6.1 (3)	0.3 (1)	-	39.8 (5)	2.0 (2)	-	-	48,2	92	3
1669	LC-B6	Liq [5]	6.9 (8)	-	0.7 (1)	-	8.6 (7)	0.3 (1)	0.04 (2)	12 (2)	11.6 (7)	1.4 (1)	10 (1)	52,0	80	43
1673	LC-B6	Ol [9]	40.7 (3)	-	-	-	10.3 (1)	0.2 (1)	0.45 (2)	48.5 (3)	-	-	-	100,3	89	-
1673	LC-B6	Cpx [6]	55.4 (5)	-	1.0 (1)	0.30 (1)	4 (1)	0.2 (1)	-	20.9 (4)	17.2 (4)	0.7 (1)	-	100,1	90	37
1673	LC-B6	Opx [5]	57.3 (3)	-	0.6 (1)	0.20 (1)	6 (1)	0.2 (2)	-	33.3 (1)	1.3 (1)	0.2 (1)	-	99,3	91	3
1673	LC-B6	Grt [6]	42.5 (10)	0.3 (1)	22 (2)	1.2 (1)	7.9 (6)	0.4 (1)	-	20.6 (9)	5.9 (14)	0.1 (1)	-	100,3	82	17

Таблица 3.3. Средние составы (мас.%) синтезированных фаз (продолжение)

№ экп.	образец	фаза	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	NiO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	сумма	Mg#	Ca#
1673	LC-B6	Liq [6]	3.4 (7)	-	2.1 (7)	-	3.7 (7)	0.3 (1)	0.03 (1)	12 (2)	14.9 (8)	1.6 (2)	9 (1)	47,1	85	48
1051	LC-B10	Ol [7]	39.7 (2)	-	-	-	16.4 (7)	0.2 (1)	0.49 (2)	43.5 (5)	-	-	-	100,4	83	-
1051	LC-B10	Cpx [6]	55.4 (4)	0.13 (1)	1.21 (6)	0.6 (1)	5.7 (5)	0.2 (3)	-	18.2 (3)	17.9 (3)	0.9 (1)	0.14 (4)	100,4	85	41
1051	LC-B10	Grt [5]	40.6 (4)	0.8 (2)	17 (1)	4.0 (8)	15.6 (4)	0.8 (3)	-	14.8 (3)	6.7 (4)	0.1 (1)	-	100,6	63	24
1051	LC-B10	Mst [6]	-	-	-	-	9.5 (2)	0.3 (2)	-	36.7 (4)	1.8 (1)	-	-	100,0	87	3
1051	LC-B10	Liq [8]	4 (1)	0.4 (2)	1.3 (7)	0.11 (1)	8.1 (5)	0.3 (1)	-	9 (1)	12.5 (9)	1.6 (2)	15 (1)	53,0	68	49
1673	LC-B10	Ol [7]	39.8 (2)	-	-	-	14.9 (2)	0.2 (1)	0.39 (1)	45 (1)	-	-	-	100,5	84	-
1673	LC-B10	Cpx [6]	54.9 (3)	-	1.1 (1)	0.30 (1)	5.8 (1)	0.2 (1)	-	19.7 (2)	16 (3)	0.9 (1)	0.10 (1)	99,3	86	37
1673	LC-B10	Opx [5]	56.5 (2)	-	0.6 (1)	0.20 (1)	8.4 (2)	0.2 (1)	-	31.9 (1)	1.3 (1)	0.2 (1)	-	99,5	87	3
1673	LC-B10	Grt [7]	41.4 (3)	0.6 (3)	19.5 (7)	2.2 (4)	11.4 (8)	0.5 (1)	-	18.5 (3)	5.6 (8)	-	-	99,7	74	18
1673	LC-B10	Liq [5]	6.9 (8)	0.2 (1)	0.7 (1)	0	8.6 (7)	0.3 (1)	0.04 (2)	12.3 (2)	11.6 (7)	1.4 (1)	10 (1)	52,0	72	40
1106	LC-B10	Ol [9]	40.1 (2)	-	-	-	14 (6)	0.2 (1)	0.44 (1)	45.7 (5)	-	-	-	100,5	85	-
1106	LC-B10	Opx [9]	57 (3)	-	0.6 (2)	0.2 (1)	7.6 (6)	0.2 (1)	-	31.9 (3)	1.4 (3)	0.2 (1)	-	99,4	88	3
1106	LC-B10	Cpx [9]	55.1 (4)	-	1.3 (2)	0.3 (1)	5.6 (2)	0.2 (1)	-	20 (1)	15.6 (12)	0.9 (1)	0.11 (2)	99,1	86	36
1106	LC-B10	Grt [5]	41.9 (2)	0.4 (1)	19.9 (4)	1.9 (4)	11.5 (6)	0.5 (1)	-	17.6 (6)	6.2 (3)	-	-	100,1	73	20
1106	LC-B10	Liq [7]	5 (1)	0.3 (1)	2.0 (3)	-	7.7 (8)	0.3 (1)	0.04 (1)	13 (2)	11 (2)	1.6 (2)	8.9 (6)	49,2	75	37
1097	HC-C	Ol [7]	40.6 (2)	-	-	-	10.3 (2)	0.1 (1)	0.4 (1)	48.6 (3)	-	-	-	100	89	-
1097	HC-C	Cpx [6]	55.1 (3)	0.6 (1)	1.9 (1)	1.0 (1)	4 (2)	0.1 (1)	0.09 (1)	18.9 (7)	16 (6)	1.8 (1)	0.10 (1)	99,4	89	38
1097	HC-C	Grt [5]	41.8 (2)	2.5 (7)	18.8 (5)	1.6 (11)	8.5 (5)	0.1 (1)	-	20.4 (4)	6.1 (6)	0.2 (1)	-	100,1	81	18
1097	HC-C	Mst [5]	-	-	-	-	5.6 (0)	-	-	38.5 (7)	3.4 (3)	-	-	47,5	92	6
1097	HC-C	Liq [8]	2.4 (6)	1.0 (3)	0.4 (1)	-	4.9 (4)	0.1 (1)	-	14.9 (7)	19.2 (5)	3.6 (4)	5 (2)	50,4	84	48
1669	HC-C	Ol [12]	40.5 (3)	-	-	-	9.7 (3)	0.1 (1)	0.4 (1)	49.5 (3)	-	-	-	100,2	90	-
1669	HC-C	Grт <sub>1</sub> [5]	41.3 (2)	2.07 (7)	19.0 (2)	5.5 (4)	7.2 (2)	0.2 (1)	-	17.3 (5)	6.5 (5)	0.2 (1)	-	98,2	81	21
1669	HC-C	Grт <sub>2</sub> [8]	41.1 (4)	2.1 (1)	18.5 (2)	2.1 (3)	9.8 (2)	0.1 (1)	-	16.7 (3)	9.0 (5)	-	-	99,2	75	28
1669	HC-C	Opx [5]	56.3 (2)	0.07 (3)	0.79 (3)	0.16 (7)	7.0 (2)	0.1 (1)	-	34.5 (4)	0.9 (3)	0.2 (1)	-	100,0	90	2
1669	HC-C	Cpx [6]	54.9 (5)	0.4 (2)	1.8 (6)	1.1 (7)	4.7 (1)	0.1 (1)	-	18.3 (2)	17.0 (2)	2.1 (5)	0.22 (4)	100,6	87	40

Таблица 3.3. Средние составы (мас.%) синтезированных фаз (продолжение)

№ экп.	образец	фаза	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	NiO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	сумма	Mg#	Ca#
1669	HC-C	Mst [5]	-	-	-	-	6 (1)	0.1 (1)	0.12 (1)	37.5 (1)	2.4 (1)	-	-	46.2	92	5
1669	HC-C	Liq [7]	1 (1)	0.3 (1)	0.40 (3)	-	4.5 (3)	-	-	11.8 (9)	14.9 (3)	5.7 (6)	12.3 (1)	61.0	82	48
1673	HC-C	Ol [7]	40.6 (2)	-	-	-	10.3 (1)	0.1 (1)	0.5 (1)	48.8 (3)	-	-	-	100,6	89	-
1673	HC-C	Cpx [8]	55.5 (1)	0.5 (1)	1.8 (1)	0.8 (1)	4.1 (2)	0.1 (1)	-	19.3 (6)	16.1 (8)	1.6 (1)	0.12 (1)	99,9	89	38
1673	HC-C	Grt [12]	41.5 (3)	2.4 (6)	18.1 (6)	2.3 (9)	8.9 (1)	0.1 (1)	-	19.5 (5)	6.4 (5)	0.2 (1)	0.10 (1)	99,6	80	19
1673	HC-C	Mst [7]	-	-	-	-	5.6 (1)	0.1 (1)	-	37.8 (2)	2.6 (1)	-	-	46,3	92	5
1673	HC-C	Liq [7]	2.5 (5)	1.1 (3)	0.5 (1)	-	5.7 (4)	0.1 (1)	-	14.2 (8)	16.9 (5)	4.2 (4)	7 (2)	52,4	82	46
1097	HC-GS	Ol [8]	40.9 (1)	-	-	-	9.6 (1)	0.1 (1)	0.41 (1)	48.7 (2)	-	-	-	99,8	90	-
1097	HC-GS	Opx [7]	57.2 (2)	-	0.9 (1)	0.4 (1)	5.5 (1)	0.1 (1)	0.23 (2)	33.8 (5)	1.6 (4)	0.1 (0)	0.14 (2)	99,8	92	3
1097	HC-GS	Cpx [7]	55.9 (3)	-	0.9 (2)	1.1 (1)	3.7 (1)	-	-	20.6 (2)	16.4 (3)	0.3 (1)	-	98,9	91	36
1097	HC-GS	Grt [7]	42.1 (7)	0.11 (5)	19 (3)	4 (3)	7.7 (8)	0.1 (1)	-	19 (2)	8 (2)	-	0.23 (6)	100,1	82	22
1097	HC-GS	Liq [8]	2 (1)	-	0.2 (1)	-	4.4 (1)	0.1 (1)	-	12.9 (4)	13.2 (4)	0.6 (0)	21 (1)	54,9	84	42
1669	HC-GS	Ol [11]	40.6 (2)	-	-	0.04 (2)	9.4 (1)	0.1 (1)	0.46 (3)	49.4 (2)	-	-	-	100	90	-
1669	HC-GS	Gr <sub>1</sub> [6]	41.4 (1)	-	15.2 (3)	8.7 (4)	8.2 (4)	-	-	18.3 (1)	6.8 (2)	-	-	98,6	80	21
1669	HC-GS	Gr <sub>2</sub> [8]	41.5 (4)	-	19.6 (7)	2.1 (6)	9.3 (4)	0.1 (1)	-	17.4 (9)	9 (1)	-	-	98,9	77	27
1669	HC-GS	Cpx [1]	55.0 (2)	-	0.7 (2)	1.2 (4)	3.2 (1)	-	-	19.0 (5)	19.7 (6)	0.3 (1)	0.7 (2)	99,85	91	43
1669	HC-GS	Liq [7]	2 (1)	-	0.4 (1)	-	4.0 (2)	-	0.03 (1)	10.6 (3)	10.1 (4)	0.4 (6)	26 (1)	53,2	83	41
1673	HC-GS	Ol [7]	40.6 (2)	-	-	-	9.1 (1)	0.1 (1)	0.45 (3)	45.0 (2)	-	-	-	100,43	91	-
1673	HC-GS	Cpx [6]	55.4 (4)	-	0.8 (1)	0.8 (2)	3.6 (4)	0.1 (1)	0.08 (1)	21 (1)	17 (1)	0.4 (1)	0.39 (1)	99,81	91	37
1673	HC-GS	Gr <sub>1</sub> [6]	41.5 (3)	0.10 (3)	18.1 (9)	2.3 (8)	8.9 (7)	0.1 (1)	-	19.5 (8)	6.3 (7)	0.2 (1)	-	99,64	80	19
1673	HC-GS	Liq [7]	2.0 (2)	-	0.24 (3)	-	4.3 (2)	0.1 (1)	-	12.1 (4)	12.6 (7)	0.5 (1)	21.2 (8)	53,15	83	43
1106	HC-GS	Ol [11]	40.8 (1)	-	-	-	8.8 (1)	0.1 (1)	0.5 (1)	49.3 (1)	-	-	-	99,6	91	-
1106	HC-GS	Opx [2]	57.4 (2)	-	0.7 (2)	0.3 (1)	5.7 (4)	0.1 (1)	-	34.4 (1)	1.4 (3)	-	0.1 (1)	99,6	92	3
1106	HC-GS	Cpx [6]	55.3 (2)	-	0.9 (2)	1.0 (2)	3.2 (1)	0.1 (1)	-	19.5 (2)	18.6 (7)	0.3 (1)	0.6 (1)	99,4	92	41
1106	HC-GS	Gr <sub>1</sub> [5]	42.5 (2)	0.11 (2)	19 (2)	2.0 (2)	8.1 (6)	0.1 (1)	-	17 (1)	8 (1)	-	0.2 (1)	99,5	80	24
1106	HC-GS	Liq [15]	4.1 (3)	0.10 (1)	1.4 (2)	-	3.7 (3)	-	-	8.4 (7)	10 (1)	1 (1)	27 (3)	55,7	80	47
1669	HC-B6	Ol [8]	39.9 (3)	-	-	-	10.8 (4)	0.2 (1)	0.4 (1)	48.9 (3)	-	-	-	100,4	89	-

Таблица 3.3. Средние составы (мас.%) синтезированных фаз (продолжение)

№ эксл.	образец	фаза	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	NiO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	сумма	Mg#	Ca#
1669	НС-В6	Срх [5]	54.8 (2)	-	0.9 (1)	1.2 (1)	4.1 (2)	0.2 (1)	-	19.2 (9)	18 (11)	0.9 (1)	0.30 (1)	99,6	89	40
1669	НС-В6	Грт [7]	41.6 (2)	0.5 (1)	18.4 (2)	3.1 (5)	10.6 (2)	0.6 (1)	-	17.8 (3)	6.7 (1)	-	-	99,30	75	21
1669	НС-В6	Мст [9]	-	-	-	-	6.2 (2)	0.2 (1)	-	37.7 (3)	2.0 (2)	-	-	46,4	92	4
1669	НС-В6	Лiq [9]	4 (1)	0.3 (1)	1.9 (3)	-	5.1 (2)	0.3 (1)	-	12.8 (3)	10.6 (2)	1.1 (5)	20 (1)	56,2	82	37
1673	НС-В6	Оl [8]	40.3 (2)	-	-	-	10.1 (1)	0.2 (1)	0.4 (1)	49.3 (2)	-	-	-	100,6	90	-
1673	НС-В6	Орх*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1673	НС-В6	Срх [8]	55 (2)	-	0.9 (1)	0.7 (1)	3.8 (1)	0.2 (1)	-	20 (3)	17.9 (3)	0.6 (1)	0.22 (1)	99,5	90	39
1673	НС-В6	Грт [8]	41.9 (6)	0.4 (3)	18 (2)	4 (2)	8.2 (5)	0.4 (2)	-	20.7 (8)	5.6 (4)	-	0.10 (1)	100	82	16
1673	НС-В6	Мст [7]	-	-	-	0.1 (0)	5.5 (1)	0.2 (1)	-	37.6 (3)	2.9 (3)	-	-	46,5	92	5
1673	НС-В6	Лiq [5]	2.3 (3)	-	0.2 (0)	-	4.7 (3)	0.2 (1)	-	13 (7)	11.4 (9)	1.1 (4)	23 (2)	56,1	83	39
1097	НС-В10	Оl [15]	40.7 (3)	-	-	-	9.6 (1)	0.2 (1)	0.4 (1)	48.8 (2)	-	-	-	99,9	90	-
1097	НС-В10	Орх [5]	54.9 (1)	-	1.1 (2)	0.52 (3)	6.7 (2)	-	-	34.5 (1)	1.1 (1)	0.1 (1)	-	99,0	91	2
1097	НС-В10	Грт [5]	42.2 (4)	0.6 (3)	18.6 (5)	4 (1)	7.9 (6)	0.4 (1)	-	22.1 (4)	4.2 (4)	-	-	99,7	83	12
1097	НС-В10	Мст [8]	-	-	-	-	5 (3)	0.2 (1)	-	37.4 (2)	2.2 (1)	-	-	45,3	93	4
1097	НС-В10	Лiq [6]	2.1 (2)	-	0.6 (1)	-	4.4 (1)	0.2 (1)	-	14.2 (4)	15.2 (5)	1.1 (1)	15.7 (8)	53,6	85	44
1669	НС-В10	Оl [5]	39.1 (3)	-	-	-	14.4 (4)	0.2 (1)	0.38 (2)	45.9 (8)	-	-	-	99,96	89	-
1669	НС-В10	Орх [6]	56.5 (2)	-	0.7 (1)	0.2 (1)	9.0 (5)	0.3 (1)	-	32.7 (4)	1.0 (3)	0.1 (2)	-	100,5	90	2
1669	НС-В10	Срх [7]	54.8 (2)	0.05 (2)	0.7 (1)	1.0 (1)	5.5 (3)	0.2 (1)	0.1 (1)	18.0 (6)	18.9 (6)	0.7 (1)	0.21 (1)	100,2	91	43
1669	НС-В10	Грт [6]	40.8 (7)	0.5 (3)	15.1 (6)	7 (1)	10 (1)	0.5 (1)	-	18 (1)	7 (1)	-	-	100,2	76	22
1669	НС-В10	Мст [9]	-	-	-	-	8.3 (4)	0.2 (1)	0.09 (1)	37.2 (4)	2.1 (2)	-	-	47,9	89	4
1669	НС-В10	Лiq [7]	1.3 (7)	-	0.4 (2)	-	6 (1)	-	0.4 (1)	10 (1)	11 (1)	1.1 (5)	2.2 (2)	60,7	75	44

обозначения фаз: Оl, оливин; Орх, ортопироксен; Срх, клинопироксен; Грт, гранат; Мgs, магнезит; Лiq, расплав.

Mg# - мольное отношение MgO/(MgO+FeO). Ca# - мольное отношение CaO/(MgO+CaO).

\* зафиксировано только при исследовании на электронном микроскопе;

Грт1 - гранат перидотитовой матрицы; Грт2 - гранат, кристаллизовавшийся на границе матрицы и расплава.

Количество анализов указано в квадратных скобках.

Число в круглых скобках - стандартное отклонение для последнего значащего числа

3.1, 3.2 рис. 3.1 а, б). Исключением является эксперимент с системой HC-GS, в котором отсутствовал магнезит. Кроме того, в образцах с системами HC-C и HC-B10 присутствует небольшое количество ортопироксена (рис. 3.1 г, з).

Сэндвич-образцы после экспериментов сохраняют послойное строение (рис. 3.1а, в). Объем закаленного расплава в образцах с карбонатным расплавом GS приблизительно равен объему, занимаемому им перед проведением эксперимента. В тоже время в образцах с карбонатными расплавами C, B6 и B10 объем, занимаемый закаленным расплавом значительно меньше. При температуре 1200°C, расплав образует зону в перекристаллизованной перидотитовой матрице приблизительно на уровне середины высоты образца (рис. 3.1е). При этом форма и размер расплавной зоны практически не зависит от позиции сэндвича внутри ячейки. По данным карт распределения Ca, Mg, K в образцах, значительное количество расплава присутствует также в пространстве между новообразованными перидотитовыми фазами вблизи центра образца (Рис. 3.2 б, в, г).

Характерной деталью текстур большей части образцов после экспериментов при 1200°C (кроме экспериментов с GS) является присутствие больших, практически мономинеральных линз магнезита (рис. 3.1 е, 3.2 г, д). Кроме того, в образцах, полученных в результате взаимодействия перидотитов HC и LC с карбонатным расплавом GS на границе с перидотитовой матрицей формировался слой клинопироксена толщиной до 100 мкм (Рис. 3.2 д, е). Объем кристаллизации других силикатных фаз на этой границе был незначителен. Только множество мелких (<50 мкм) кристаллов граната было зафиксировано в закаленном расплаве сэндвича HC-GS (эксп. №1669). Образцы, полученные при температуре 1350°C, текстурно существенно отличаются от образцов, полученных при 1200°C. В высокотемпературных экспериментах расплав концентрировался в наиболее горячей зоне ампулы (рис. 3.2, 3.3). Так, при расположении сэндвича в нижней части малоградиентной зоны ячейки (рис. 2.3), расплав оказывался в ее верхней части. Его перемещение осуществлялось в результате полного

переноса вещества верхней части перидотитовой матрицы в более холодную зону реакционного объема, при этом кристаллизовались очень крупные, часто субпараллельные, гипидиоморфные и идиоморфные кристаллы оливина (до 1 мм), а также крупные (до 200 мкм) идиоморфные или гипидиоморфные индивиды клинопироксена и граната. При верхнем расположении образцов расплав оставался в средней части образца. В этом случае на границе перидотитовой матрицы и расплава, а также в объеме расплава кристаллизовались единичные идиоморфные кристаллы оливина размером до 800 мкм (рис. 3.1 г), клинопироксена и граната, размером до 300 мкм.

Полная или частичная перекристаллизация перидотитовых фаз в карбонатно-силикатном расплаве, свидетельствуют о его мультифазном насыщении и, следовательно, буферировании активности основных компонентов в изученных системах. Однако следует отметить, что поскольку количество синтезированных фаз в образцах ( $Ol - Grt - Crx \pm Opx \pm Mgs - L$ ) было меньше, чем компонентов в системах, то активность части компонентов, зафиксирована не была (например  $K_2O$ , который практически не растворялся в твердых фазах).

### 3.3. Состав расплава

Согласно данным, полученным при исследовании образцов на сканирующем микроскопе и, в частности, картам распределения элементов (рис. 3.1-3.3), после закалки расплавы образуют дендриты, обогащенные К, Са и Mg (рис. 3.3). Размеры дендритов варьируют от нескольких десятков микрон, в межзерновом пространстве (рис. 3.2 а, б, в, ж, и), до 500 мкм, в крупных областях обособления расплава (рис. 3.2 а, г, д, и). При этом, необходимо отметить, что составы расплавов в межзерновом пространстве и в крупных обособлениях идентичны в большинстве образцов.

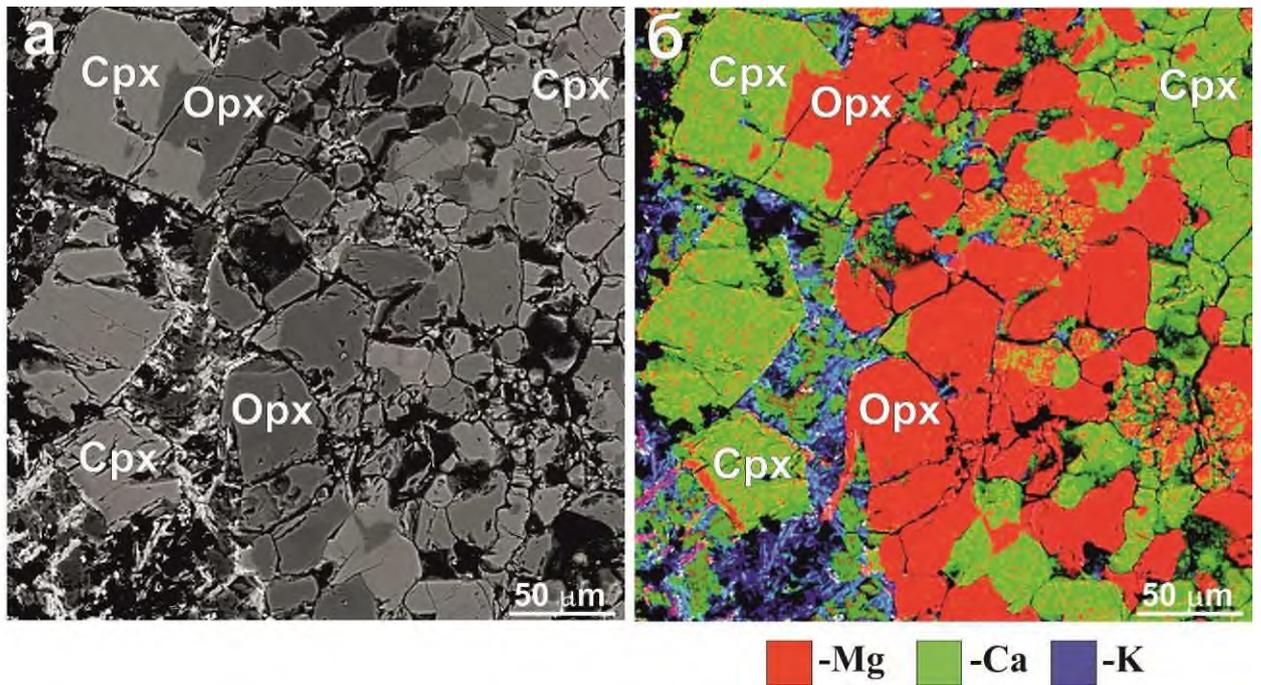


Рис 3.3. Замещение ортопироксена клинопироксеном в образце LC-B10 (эксперимент № 1106): микрофотография (а) и карта распределения элементов (псевдо-окрашенная) (б).

Составы мультифазно насыщенных расплавов в основном определяются составом стартового карбонатного расплава и в меньшей степени составом перидотита или параметрами эксперимента (Рис. 3.4). Согласно данным микронзондового исследования содержание кремнезема в расплаве составляет от 1 до 5 мас.% и от 2 до 7 мас.% при температурах 1200°C и 1350°C, соответственно (таблица 3.1, рис. 3.5а), то есть находившийся в равновесии с перидотитом при 1200-1350°C расплав был преимущественно карбонатным, а зафиксированное увеличение содержания в нем SiO<sub>2</sub> лишь незначительно превышало аналитическую ошибку. При этом вариации Ca# в синтезированных расплавах (37 до 50, рис. 3.4, 3.5б) были значительно меньше, чем в стартовых карбонатных расплавах (от 20 до 70, табл. 2.1). Следует отметить, что Ca#, зафиксированный в закаленном расплаве из образцов с карбонатным расплавом GS, полученных при температуре 1200°C, вероятно занижен. Это связано с тем, что методика анализа с помощью расфокусированного пучка микроанализатора не позволила оценить вклад слоя частично закалочного клинопироксена ( $\leq 10$  об.% от общего количества закаленного расплава), кристаллизовавшегося на контакте расплава и перидотитовой матрицы.

Как правило, концентрации CaO и MgO в расплаве не показывают систематических изменений при увеличении температуры от 1200 до 1350°C. Однако было зафиксировано незначительное увеличение их концентраций при росте давления от 5.5 до 7 ГПа (таблица 3.3; рис. 3.5б). При этом содержания K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O и FeO в расплаве главным образом зависели от стартового карбонатного расплава. Так концентрация K<sub>2</sub>O увеличивалась с ~ 5 до ~25 мас.% в ряду экспериментов с карбонатитами C → B10 → B6 → GS, а содержания Na<sub>2</sub>O и FeO были относительно высокими только в образцах с использованием карбонатных расплавов C и B10, соответственно (таблица 3.3).

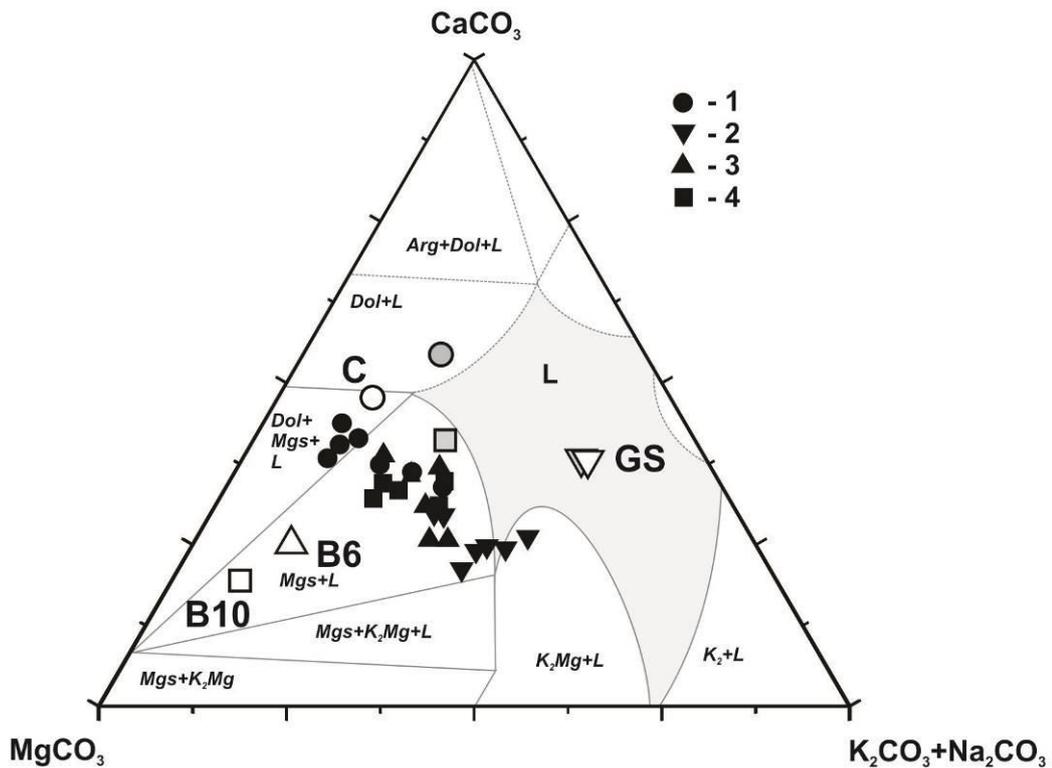


Рис 3.4. Положение точек составов расплавов, полученных в сэндвич-экспериментах в на диаграмме  $\text{MgCO}_3$ –  $\text{K}_2\text{CO}_3+\text{Na}_2\text{CO}_3$ –  $\text{CaCO}_3$ . Карбонатитовые составы: 1 – C, 2 – GS, 3 – B6, 4 – B10. Незакрашенные символы – стартовые составы карбонатитов. Серые символы – расплавы, полученные при плавлении карбонатитов [Sokol et al., 2015a]. Поля кристаллизации отображены в соответствии с данными по плавлению псевдо-бинарной системы  $\text{K}_2\text{CO}_3$  –  $\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{CO}_3$ , при 6 ГПа и 1200°C [Шацкий и др., 2015]. L = расплав,  $\text{K}_2$  =  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{K}_2\text{Mg}$  =  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ ; Mgs = магнезит; Dol = доломит; Arg = арагонит.

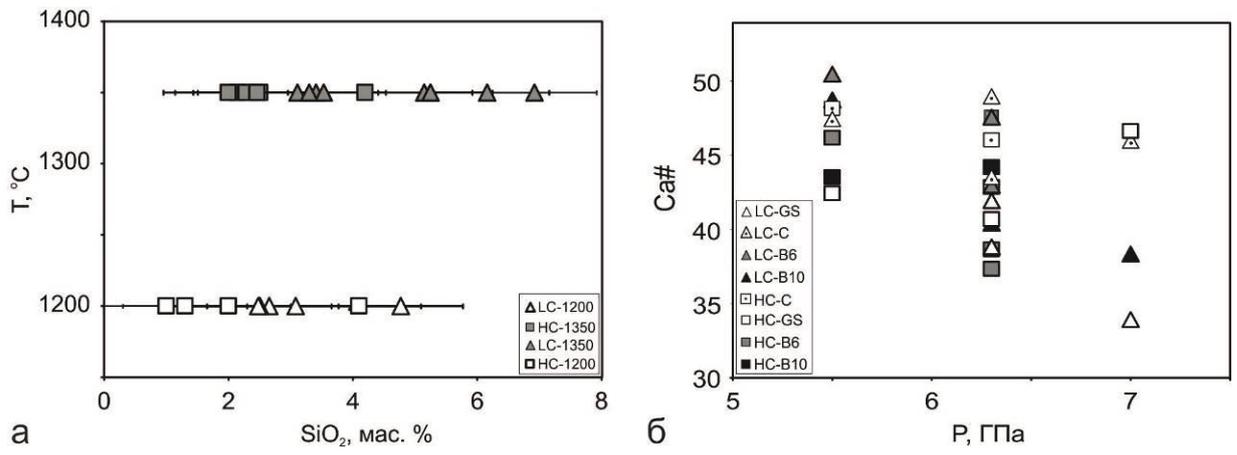


Рис 3.5. Составы карбонатитовых расплавов (анализы не нормированы на 100 мас.%). а: содержание SiO<sub>2</sub> в зависимости от экспериментальной T; б: Ca # (мольное CaO / (CaO + MgO) x 100) в зависимости от P.

### 3.4 Состав силикатных и карбонатных фаз

#### *Оливин*

Оливин зафиксирован во всех образцах после экспериментов. Морфология и размеры полученных кристаллов контролировались преимущественно их расположением в объеме образца. Зерна оливина, расположенные в перидотитовой матрице чаще имеют ксеноморфный, иногда гипидиоморфный призматический облик, и варьируют по размеру от ~30-100 мкм, при температуре 1200°C, до ~50-200 мкм, при 1350°C; при этом более мелкие кристаллы бесцветны, а крупные имеют зеленоватый оттенок. Как отмечалось ранее, оливины, кристаллизовавшиеся на границе или непосредственно в расплаве имеют идиоморфный или гипидиоморфный облик (рис. 3.1 б, г, ж, з). Важно отметить, что все оливины вне зависимости от размера и расположения имеют идентичный состав. Оливины, полученные в экспериментах с богатым железом карбонатным расплавом В10, систематически имеют более низкий Mg#, варьирующий от 82 до 85 (таблица 3.3, рис. 3.6а). Mg# оливинов, синтезированных в результате взаимодействия карбонатных расплавов В6, С, GS с лерцолитом, был несколько ниже, чем в случае, когда в качестве перидотита использовался гарцбургит (Mg# 86-90 и 89-91, соответственно). Коэффициент распределения железа и магния  $K_D = (X_{Fe(melt)} \cdot X_{Mg(olivine)}) / (X_{Fe(olivine)} \cdot X_{Mg(melt)})$  между оливином и расплавом составлял от 0,3 до 0,7 (рис. 3.6б). При этом зависимость  $K_D$  от температуры в диапазоне параметров использованных в экспериментах не была зафиксирована. Стоит отметить, что полученные значения  $K_D$  согласуются с данными, приведенными в работе [Dasgupta and Hirschmann 2007a] для системы «перидотит-CO<sub>2</sub>».

#### *Гранат*

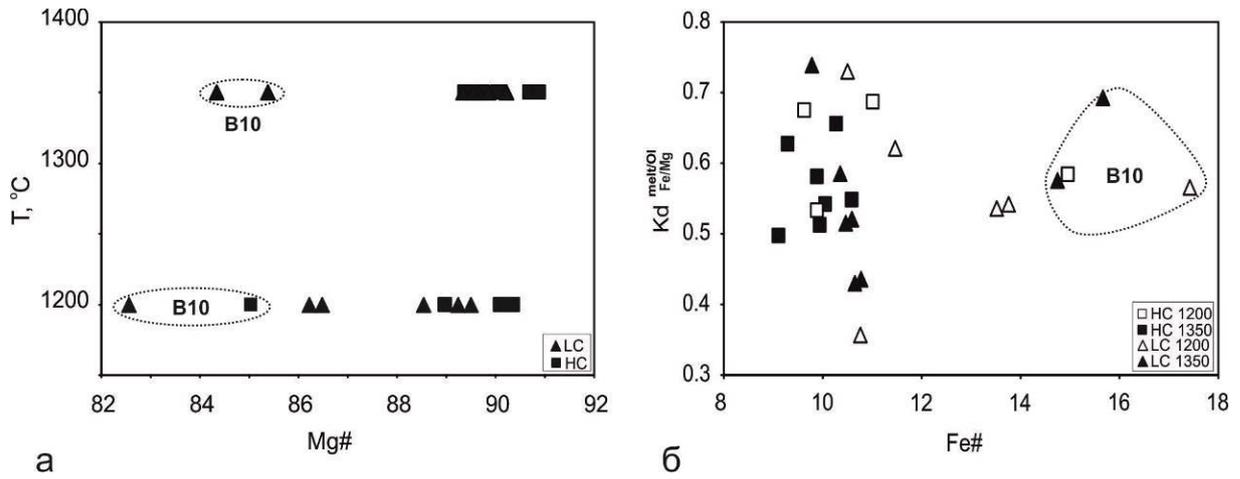


Рис 3.6. Составы оливинов. а: Mg # как функция T; б: коэффициент распределения Fe и Mg между оливином и расплавом.  $KD = \frac{X_{Fe(melt)} \times X_{Mg(olivine)}}{X_{Fe(olivine)} \times X_{Mg(melt)}}$  как функция Fe# (Fe# = мольное FeO/(MgO+FeO) x 100).

Гранат, также как и оливин, был зафиксирован во всех образцах. Индивиды имели размер от 10 до 150 мкм и изометричный облик. В частности, идиоморфные кристаллы наблюдались на границе перидотитовой матрицы с расплавом, а их размер варьировал от 20-50 мкм при 1200°C (рис. 3.1в) и до 150 мкм при 1350°C (рис. 3.1 б, 3.2 а, и). В перидотитовой матрице размер гранатов обычно составлял 20-100 мкм. При этом в них не было обнаружено зональности. Мелкие кристаллы были бесцветны, а цвет крупных кристаллов варьировал от розового до розовато-лилового.

Составы гранатов оказались весьма чувствительны к условиям проведения экспериментов и составам стартовых систем (рис. 3.7). Гранаты, полученные в результате взаимодействия между карбонатным расплавом и гарцбургитом при 1200°C, содержат на 3-4 мас.% больше СаО, чем гранаты в исходном гарцбургите. При этом содержание Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в них варьирует от 5,5 до 10 мас.%. На СаО-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> диаграмме составы таких гранатов в основном располагаются в пределах области гранатов лерцолитового парагенезиса (Соболев и др., 1969). Характерно, что их местоположение на этой диаграмме, как правило, согласуется с фазовым составом перидотитовой матрицы после эксперимента. Гранаты в образцах НС-С и НС-GS, кристаллизовавшиеся при 6.3 ГПа и 1200°C на границе матрицы с расплавом или непосредственно в его объеме содержали большее количество СаО и меньшее Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, чем гранаты в перидотитовой матрице (табл. 3.3). В образцах с другими системами различия в составах гранатов отсутствовали.

Полученные в результате взаимодействия «карбонатный расплав-гарцбургит» при 1350°C гранаты имели существенно более низкое содержание Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, чем гранаты исходного гарцбургита: 2-4 мас.% против 7 мас.% [Сокол и др., 2015б]. Концентрация СаО в высокотемпературных гранатах (1350°C) составляла от 6 до 8 мас.% в сэндвичах с богатыми кальцием карбонатными расплавами GS и С, и 4-6 мас.% в равновесии с другими карбонатитовыми составами. Гранаты, синтезированные при взаимодействии «карбонатный расплав-лерцолит» при 1200-1350°C содержат

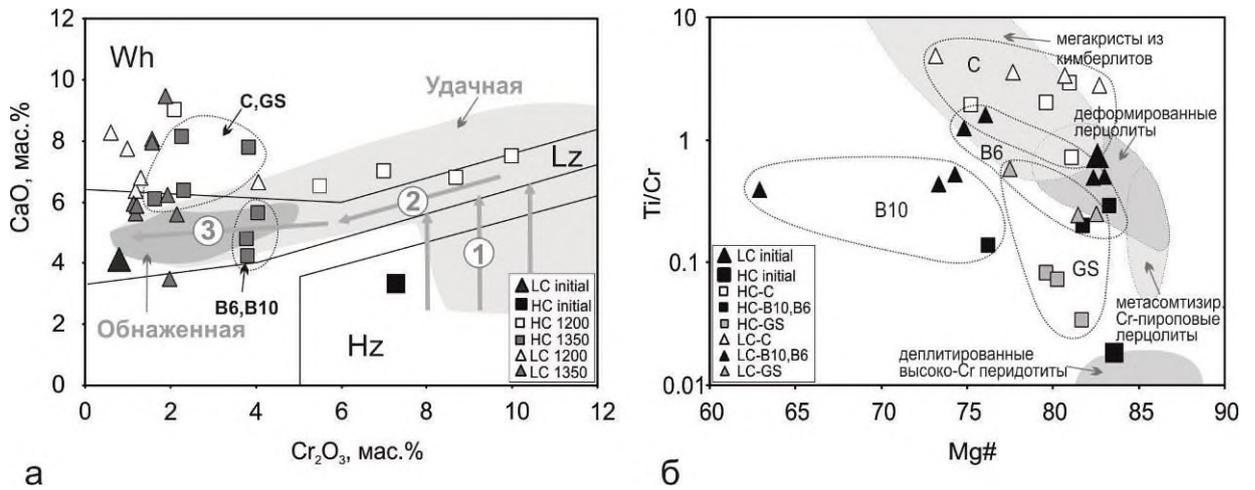


Рис 3.7. Составы гранатов. а: в координатах CaO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1-3 вариации составов гранатов из ксенолитов перидотитов тр. Удачная и тр. Обнаженная [Howarth et al., 2014]. Стрелками на диаграмме показаны изменения состава граната вследствие: 1 = перехода из гарцбургитового к лерцолитовому парагенезису в результате рефертилизации перидотитов из-за циркуляции низкотемпературных флюидов/расплавов до начала частичного плавления CLM; 2 и 3 = высокотемпературная (> 1200 ° C) метасоматическая стадия с последующим частичным плавлением SCLM под воздействием плюма; б: вариации Ti/Cr отношения и Mg # гранатов.

больше CaO и меньше Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> чем гранаты, синтезированные в образцах с гарцбургитом. Их составы лежат на границе полей составов гранатов лерцолитового и верлитового парагенезисов в левой части диаграммы CaO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Соболев и др., 1969] (рис. 3.7а), при этом, их составы не демонстрируют явной зависимости от температуры и составов исходных карбонатных расплавов.

Максимальные значения Ti/Cr соотношений (0.7–5), характерные для мегакристов гранатов из кимберлитов (Рис. 7б), были зафиксированы в гранатах из образцов после реакционного взаимодействия перидотитов с карбонатным расплавом С. Кроме того, они содержали 8-11 мас.% FeO, имели низкий Mg# (72-82), высокое содержание TiO<sub>2</sub> (1.5–2.5 мас.%), повышенные концентрации Na<sub>2</sub>O (до 0.12–0.22 мас.%), и низкие содержания Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2.1–5.1 мас.% в НС матрице и 0.6-1.1 мас.% в LC матрице). Большинство гранатов, кристаллизовавшихся в сэндвичах с карбонатными расплавами В6 и В10, имели Ti/Cr отношение от 0,1 до 1,0, типичное для гранатов из деформированных лерцолитов. В образцах с карбонатным расплавом В10 гранаты имели низкий Mg# (62-66) вследствие высокого содержания FeO в системе. Гранаты с низким Ti/Cr отношением и высоким Mg# 77-82 были зафиксированы в перидотитовой матрице, полученной при взаимодействии с карбонатным расплавом GS. Их составы, имеют промежуточные значения между гранатами из деплетированного высокохромистого перидотита, деформированного лерцолита и метасоматизированного хром-пиропового лерцолита.

### *Клинопироксен*

Состав клинопироксенов оказался также чувствителен к условиям экспериментов. Их Ca# варьировал от 39 до 46 при 1200°C, и снижался до 35-41 при 1350°C (за исключением одного образца, где достигал 45) (рис. 3.8а). Все проанализированные клинопироксены по содержанию магния и

железа можно разделить на две группы: с  $Mg\#$  от 85.1 до 86.3, кристаллизовавшиеся в сэндвичах с Fe-богатым карбонатным расплавом В10, и с более высоким  $Mg\#$  от 87.4 до 91.6, полученных в экспериментах с остальными карбонатными расплавами (рис. 3.8а, б). В клинопироксенах из сэндвичей с гарцбургитом и лерцолитом  $Cr/(Cr+Al)$  отношение варьировало от 0,24 до 0,53 и от 0,1 до 0,23, соответственно, при этом содержание  $Cr_2O_3$  в них незначительно снижалось с повышением температуры. Содержание  $K_2O$  варьировало от 0,5 до 0,6 мас.% в образцах с богатым калием карбонатным расплавом GS, и не превышало 0,3 мас.% в образцах с остальными карбонатными расплавами. Коэффициенты распределения  $K_2O$  и  $Na_2O$  между клинопироксеном и расплавом колебались от 0,006 до 0,02 и от 0,3 до 0,9, соответственно. С увеличением температуры от 1200 до 1350°C коэффициент распределения  $K_2O$  несколько увеличивался, а  $Na_2O$  снижался.

### *Ортопироксен*

Ортопироксен кристаллизовался преимущественно в продуктах взаимодействия «карбонатный расплав-перидотит» при 1350°C (табл. 3.1, 3.2). Он также был обнаружен в двух образцах из экспериментов при 1200°C. Его индивиды имели гипидиоморфный призматический облик, размер не превышал 10-50 мкм. Все ортопироксены содержали более 0,15 мас.%  $Cr_2O_3$ , что является характерной чертой для ортопироксенов мантийных перидотитов (Рис. 3.9). По магнезиальности и железистости они могут быть разделены на две группы: 1) с  $Mg\#$  от 86 до 88, полученные в образцах с карбонатным расплавом В10; 2) с  $Mg\#$  от 90 до 91.5, зафиксированные во всех остальных образцах. При увеличении температуры от 1200°C до 1350°C концентрация  $CaO$  в ортопироксенах увеличилась с 0,9-1,0 до 1.1-1.6 мас.%, при этом концентрация  $Al_2O_3$  варьировала от 0,56 до 1,1 мас.%, достигая максимума при 5.5 ГПа и 1350°C и минимума при 7.0 ГПа и 1350°C (Таблица 3.3).

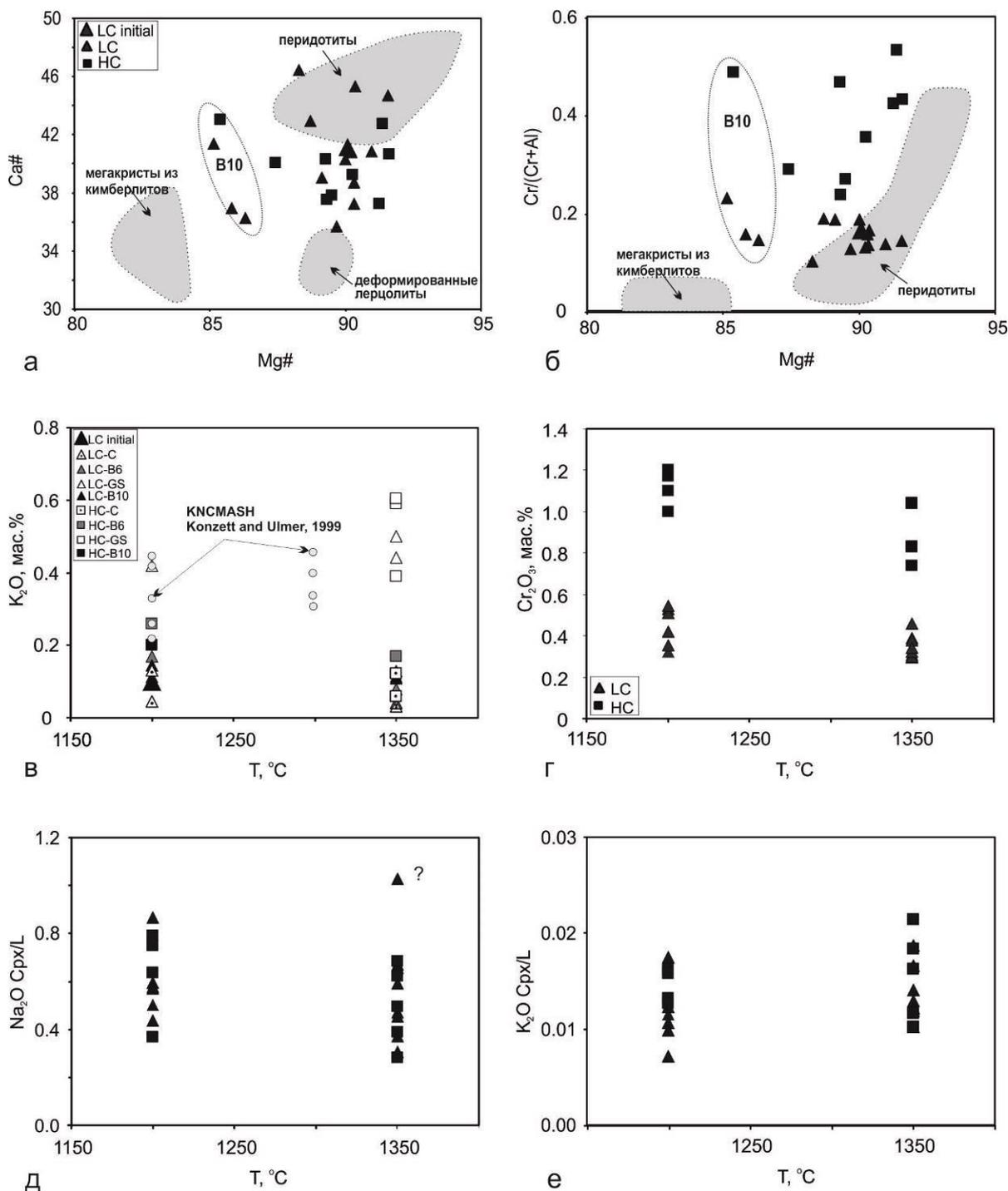


Рис 3.8. Состав клинопироксенов. а: Ca # в зависимости от Mg #; б: Cr/(Cr + Al) в зависимости от Mg#; в: K<sub>2</sub>O в зависимости от температуры (данные для системы KNCMASH по данным [Konzett and Ulmer, 1999]; г: содержание Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в зависимости от температуры; д: коэффициент распределения Na<sub>2</sub>O между Срх и карбонатитовым расплавом в зависимости от температуры; е: коэффициент распределения K<sub>2</sub>O между Срх и карбонатитовым расплавом как функция Т.

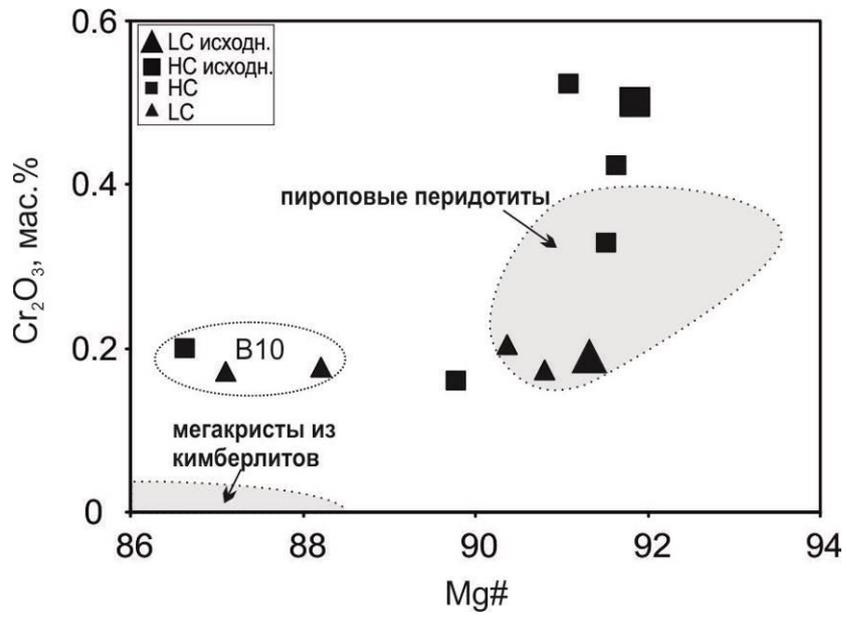


Рис 3.9. Состав ортопироксенов в координатах  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Mg#.

### *Магнезит*

Состав магнезита был более стабильным в сравнении с остальными кристаллическими фазами (табл. 3.1, 3.2). В магнезите, кристаллизовавшемся в сэндвичах с карбонатным расплавом В10, зафиксировано несколько большее содержание FeO, чем в магнезитах из экспериментов с другими карбонатными расплавами (8.3-9.5 мас.% против 5.0-7.3 мас.%). Содержание CaO в магнезите возрастало с 1.83-2.4 мас.% при температуре 1200°C до 2.2-3.4 мас.% при 1350°C.

### **3.5. Заключение**

Анализ составов силикатных фаз, полученных экспериментально при взаимодействии карбонатного расплава и перидотита показывает, что они, как правило, имеют составы сходные с составами мантийных минералов, особенно высокотемпературных перидотитов (рис. 3.10). Исключения касаются фаз, полученных при взаимодействии перидотитов с карбонатным расплавом В10, обогащенным Fe, а также несколько повышенным содержанием Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в большей части клинопироксенов. Отличие составов синтезированных фаз от мегакристов из кимберлитов хорошо видно на Рис. 3.10, на котором приведено сравнение полученных результатов с данными работы (Haggerty, 1995). В целом, заключение о схожести состава синтезированных силикатных фаз перидотитовой матрицы с составами минералов мантийных перидотитов позволяет сделать вывод, что в сэндвич-экспериментах получены мультифазно насыщенные расплавы, которые должны быть стабильны в основании континентальной литосферной мантии. При этом собственно измененная перидотитовая матрица является моделью метасоматизированного под воздействием карбонатного расплава мантийного перидотита.

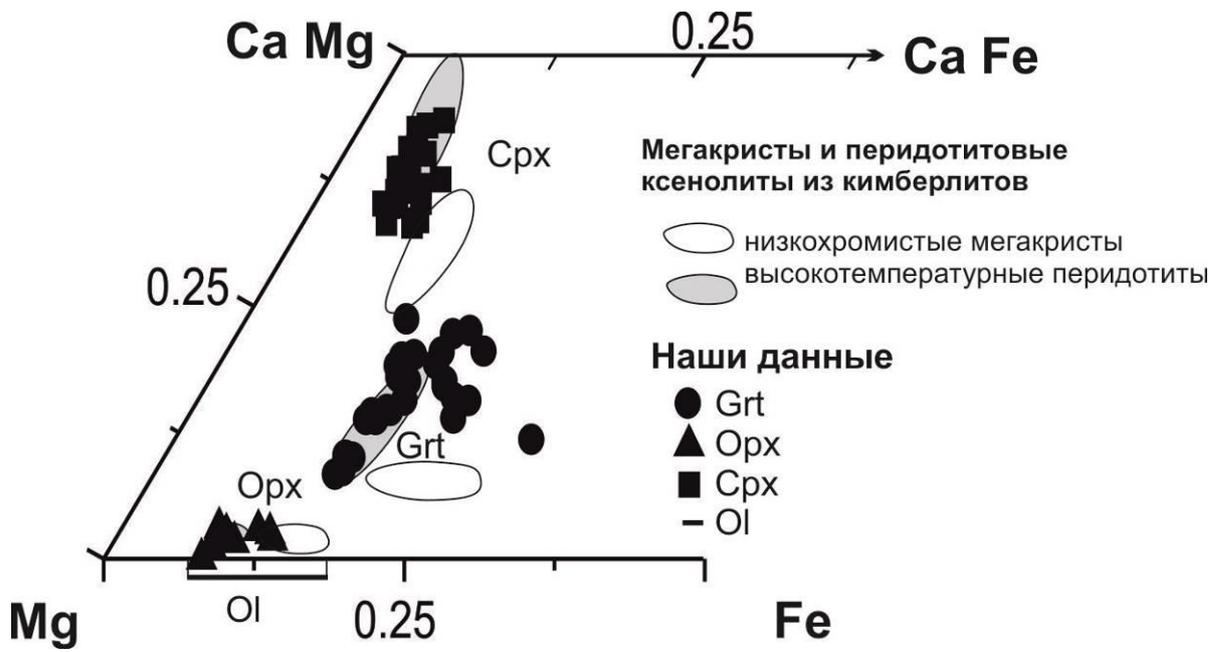


Рис 3.10. Составы экспериментально полученных оливина, ортопироксена, граната и клинопироксена на Mg - Fe – Ca диаграмме, в сравнении с составами минералов в мантийных парагенезисах [Haggerty, 1995].

## Глава 4. Результаты экспериментов по изучению фазовых отношений кимберлита трубки Удачная при 6.3-7.5 ГПа и 1300-1700°C.

### 4.1. Анализ равновесности полученных образцов

В целом, обладающие низкой вязкостью водосодержащие карбонатно-силикатные расплавы и силикатные фазы при температурах  $\geq 1300^\circ\text{C}$  и длительностях экспериментов 40 часов должны достигать равновесия [Brey et al., 2009]. Дальнейшее увеличение длительности невозможно из-за повышенной утечки водорода из Pt ампул с водосодержащими образцами кимберлита и, как следствие, их частичного окисления. Ранее в работах [Sokol and Pal'yanov, 2008; Sokol et al., 2009] было показано, что в углероднасыщенных системах C–O–H и  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{–H}_2\text{O–C}$  при схожих P–T параметрах утечка водорода приводит к появлению избыточного  $\text{CO}_2$  и кристаллизации магнезита, соответственно. Дополнительным важным фактором, нарушающим равновесие в длительных экспериментах, может быть вынос железа из образцов в Pt ампулу. Согласно расчетам масс-баланса, наибольшая потеря железа зафиксирована в 40-часовых экспериментах без графитовых контейнеров. В большей части остальных экспериментов она находилась в интервале 1-2 отн. %, причем в образцах с содержанием воды  $> 8$  мас.%, потеря железа была несколько выше, (как правило составляла  $\sim 3$  отн. %).

Для того чтобы оценить равновесность полученных образцов, был использован оливин-гранатовый геотермометр, который основан на температурной зависимости коэффициента распределения железа и магния между оливином и гранатом. Эта зависимость откалибрована в работе [O'Neill and Wood, 1979] до давления 6 ГПа для низкожелезистых перидотитов, имеющих гранат с  $\text{Ca}\# < 0.3$ . На рис. 4.1 показано различие между экспериментальной и расчетной температурой для наших образцов. Для большей части экспериментов расчетная температура на 12-150°C ниже измеренной. Однако эти значения находятся в пределах допустимой ошибки (180°C) для данного геотермометра [Pearson et al.,

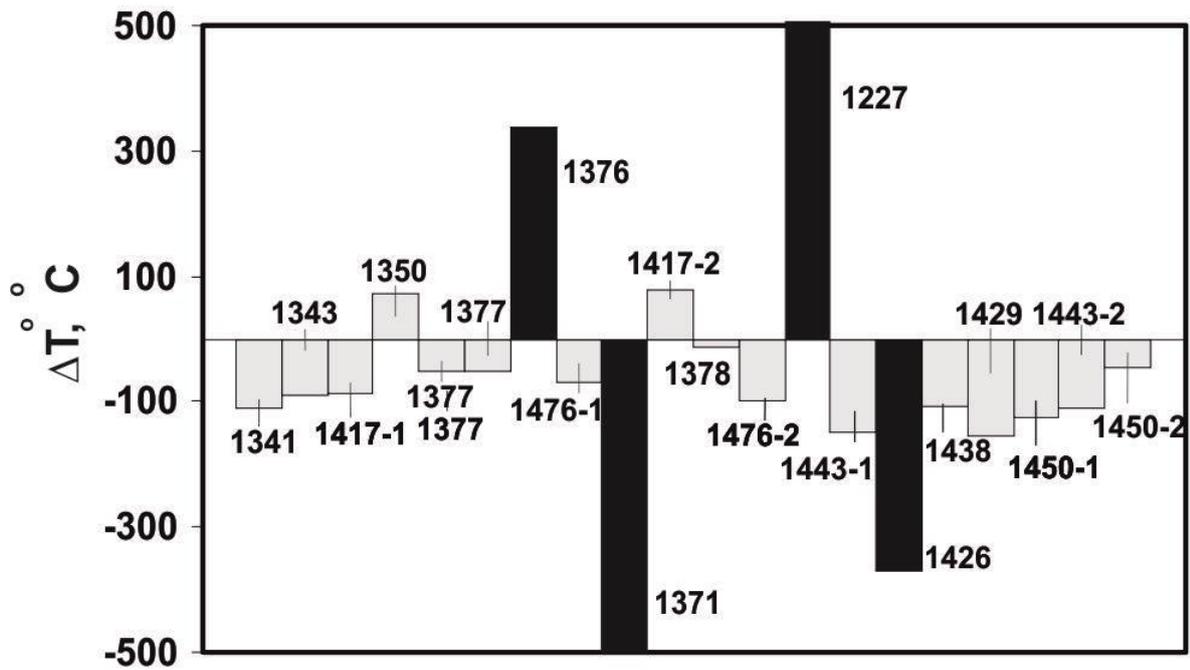


Рис 4.1. Разность между температурами, рассчитанными по оливин-гранатовому геотермометру (O'Neill и Wood, 1979), и фактическими температурами экспериментов. Эксперименты, для которых разность температур находится в пределах ошибки термометра показаны серым цветом. Эксперименты, где равновесие не было достигнуто приведены черным цветом.

2014]. При этом оливины и гранаты из экспериментов 1371, 1376, 1227 и 1426 вероятно были неравновесны, так как разница между фактической и расчетной температурами оказалась  $>180^{\circ}\text{C}$ . Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что в большей части образцов кимберлита трубки Удачная в экспериментах при 6.3 - 7.5 ГПа и температурах  $\geq 1300^{\circ}\text{C}$  было достигнуто равновесие.

Дополнительным индикатором достижения равновесия в этих экспериментах было то, что полученные кристаллические фазы гомогенны и лишены зональности. Только в части низкотемпературных образцов ( $1300^{\circ}\text{C}$ ) содержание FeO в оливинах заметно варьировало от ядра к поверхности, а в закаленных расплавах варьировали концентрации SiO<sub>2</sub>, MgO, и CaO.

#### 4.2. Текстуры и фазовый состав образцов

Исследование закаленных образцов с использованием сканирующей микроскопии и микрозондового анализа показывает, что при давлении 6,3 ГПа расплав кимберлита тр. Удачная находится в равновесии с ассоциацией Ol+Crх+Grt в диапазоне температур 1300-1570 $^{\circ}\text{C}$  и содержаниях воды в 2,5-6 мас.% (табл. 4.1). При увеличении температуры наблюдается уменьшение количества сосуществующих с расплавом силикатных фаз, в то время как доля расплава увеличивается. Так, образец, полученный при низких содержаниях воды (2,5 мас.%) и температуре в 1470 $^{\circ}\text{C}$  (рис 4.2), представлен плотным светло-серым агрегатом, состоящим из мелких кристаллических силикатных фаз размером до 50 мкм и расположенного в интерстициях расплава. Рассчитанная с помощью масс-баланса степень плавления этого образца составляет 42 мас.%.

С повышением температуры наблюдается разделение реакционного объема ампулы на зоны. В образце, полученном в эксперименте при 1520 $^{\circ}\text{C}$  (рис. 2.4, 4.3) в горячей части фиксируется темно-серая зона, состоящая из закалочных дендритных кристаллов и большого количества чешуек графита. В холодной

Таблица 4.1. Параметры проведения экспериментов и содержание фаз в полученных образцах.

№	Параметры эксперимента			Содержание (мас.)					
	Р (ГПа)	Т (°С)	Длительность (час)	H <sub>2</sub> O (мас.%)	Ol	Срх	Grt	Pv	Liq
1341	6.3	1470	40	2.5	0.42	0.12	0.09	0.01	0.37
1343	6.3	1520	40	2.5	0.40	0.05	0.06	0.01	0.49
1417-1	6.3	1520	40	2.5	0.31	0.11	0.08	<0.01	0.50
1350	6.3	1570	40	2.5	0.26	0.09	0.05	-	0.60
1500	6.3	1630	1	2.5	0.25	-	-	-	0.75
1377	6.3	1300	40	6	0.35	0.15	0.13	0.01	0.37
1376	6.3	1400	40	6	0.28	0.11	0.08	<0.01	0.53
1476-1	6.3	1470	40	6	0.27	0.17	0.07	<0.01	0.49
1371	6.3	1520	40	6	0.21	0.16	0.05	<0.01	0.58
1417-2	6.3	1520	40	6	0.25	0.11	0.09	-	0.55
1378	6.3	1570	40	6	0.20	0.09	0.04	-	0.68
1502-1	6.3	1670	1	6	-	-	-	-	1.00
1502-2	6.3	1670	1	6	-	-	-	-	1.00
1476-2	6.3	1470	40	8.3	0.16	0.15	0.06	<0.01	0.63
1444-1	6.3	1470	40	8.7	0.15	-	-	-	0.85
1444-2	6.3	1470	40	11.1	-	-	-	-	1.00
1227	7.5	1300	15	2.5	0.38	0.15	0.08	0.02	0.37
1443-1	7.5	1450	40	2.5	0.26	0.10	0.16	0.02	0.46
1426	7.5	1570	40	2.5	0.25	0.03	0.02	<0.01	0.70
1501	7.5	1670	1	2.5	0.20	-	-	-	0.80
1438	7.5	1570	40	6	0.38	-	0.12	-	0.50
1429	7.5	1570	40	6	0.43	-	0.12	-	0.45
1503-1	7.5	1670	1	6	-	-	-	-	1.00
1503-2	7.5	1670	1	6	0.05	-	-	-	0.95
1450-1	7.5	1500	40	6.5	0.23	0.06	0.11	-	0.60
1443-2	7.5	1450	40	9.5	0.13	0.04	0.08	-	0.75
1450-2	7.5	1500	40	10.1	0.11	0.01	0.08	-	0.80
723	7.5	1600	40	11.6	-	-	-	-	1.00

Обозначения фаз: Liq – расплав; Ol – оливин; Срх – клинопироксен; Grt – гранат; Pv – перовскит.

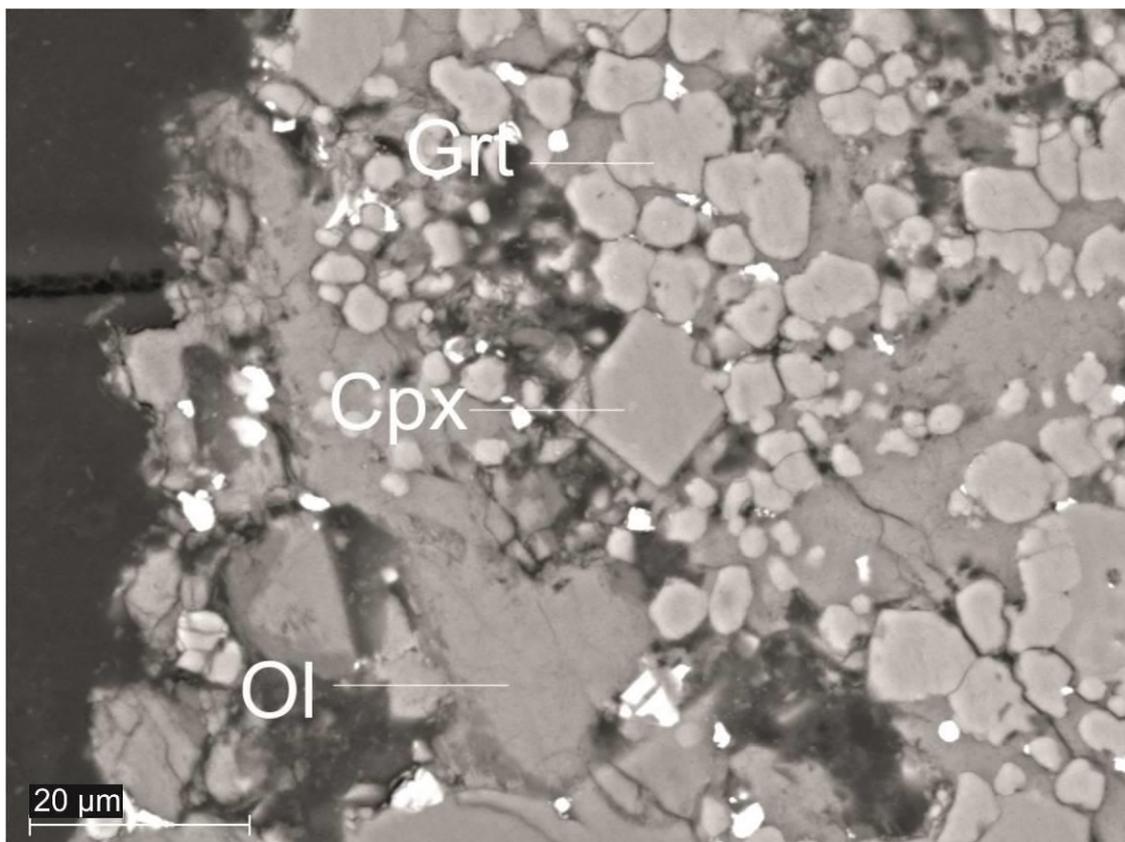
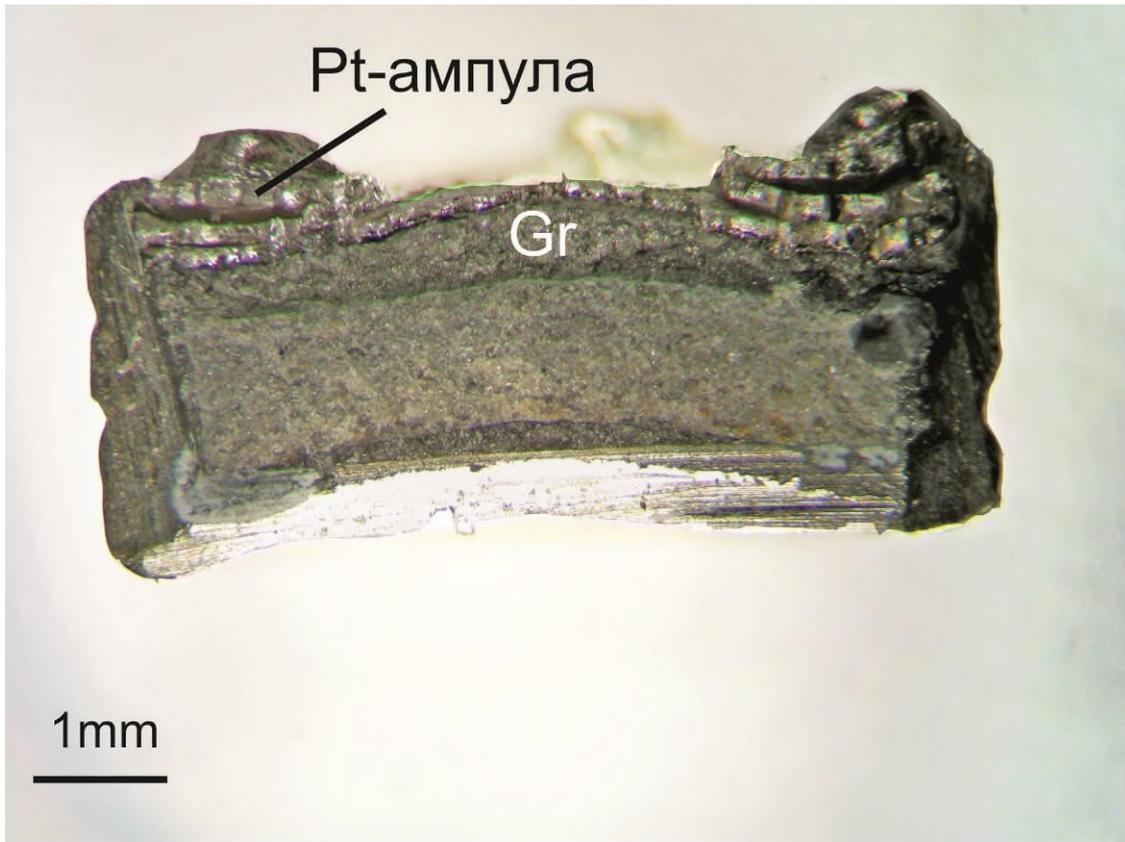


Рис 4.2. Скол (а) и полированный фрагмент (б) образца после эксперимента № 1341 (6.3 ГПа, 1470°C, 2,5 мас.% H<sub>2</sub>O). Gr – графит.

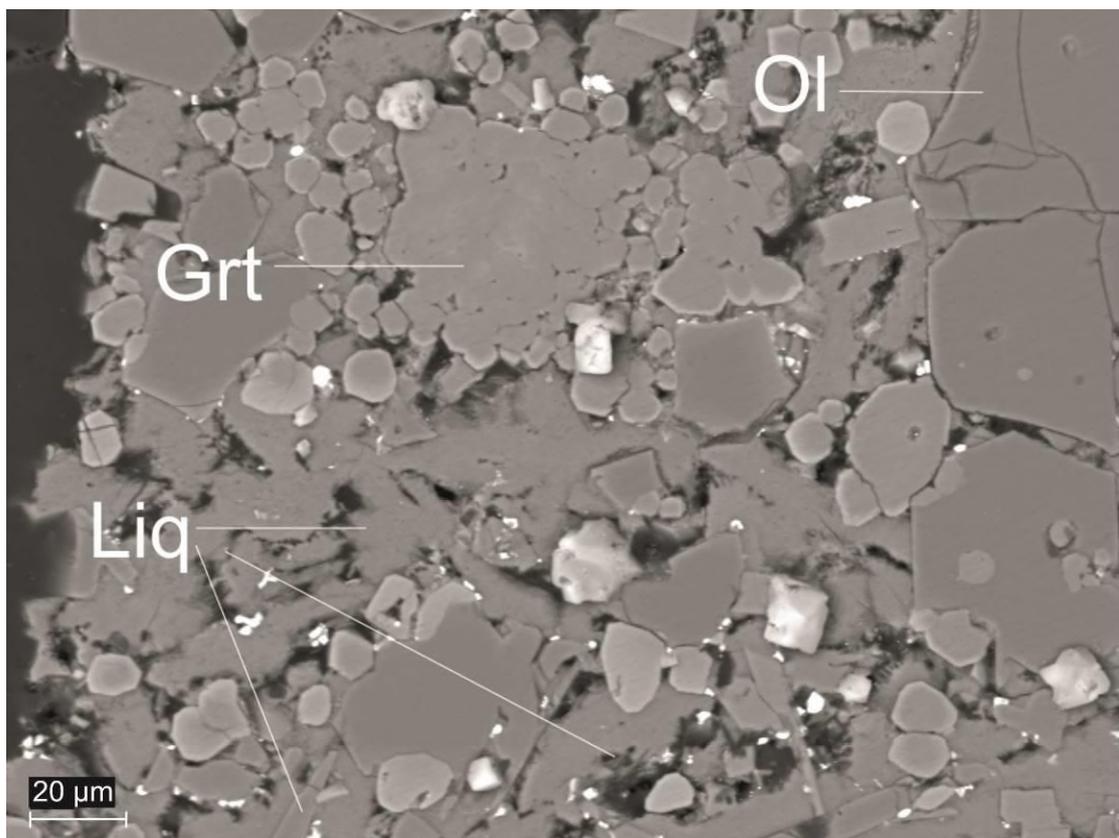
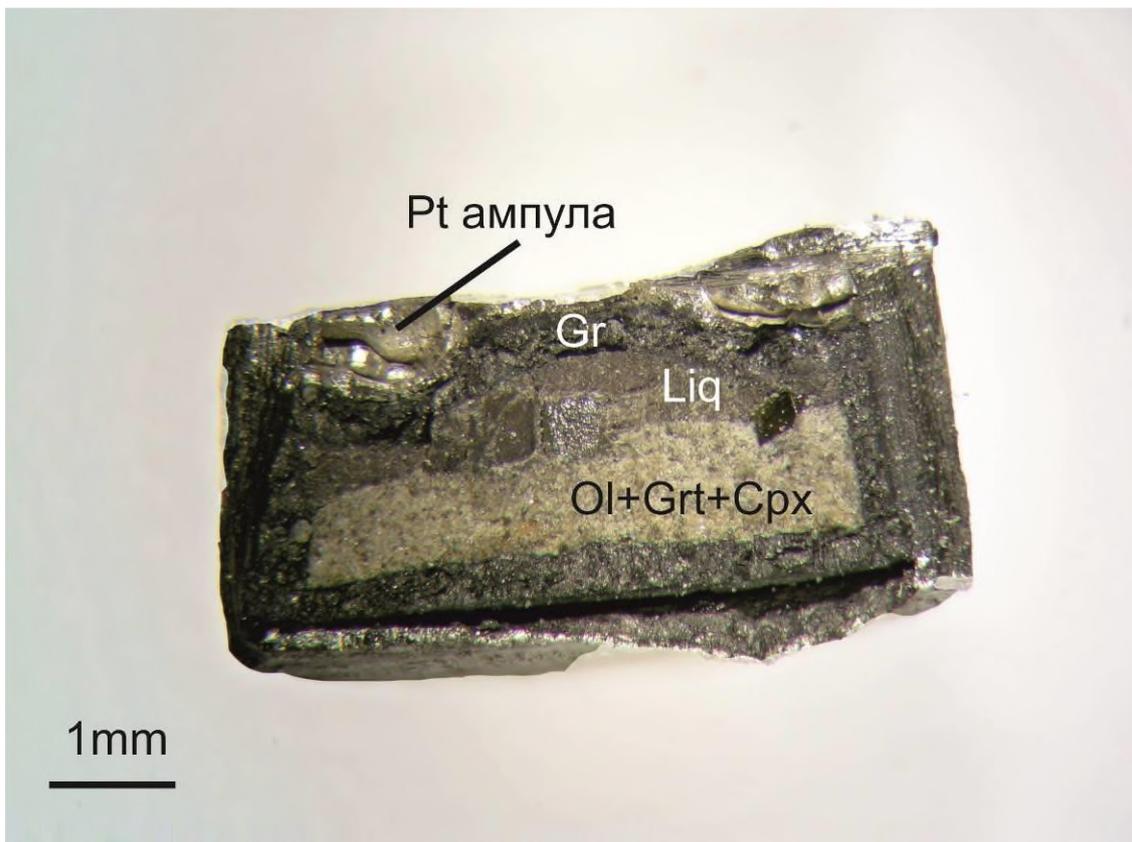


Рис 4.3. Скол (а) и полированный фрагмент (б) образца после эксперимента № 1343 (6.3 ГПа, 1520°C, 2,5 мас.% H<sub>2</sub>O).

части находится более светлая зона, образованная силикатными фазами. При этом кристаллы графита присутствуют в зоне закаленного расплава и в части зоны кристаллических фаз. Степень плавления этого образца составляет 49 мас.%. При температуре 1570°C в графитовом контейнере, где был размещен кимберлит трубки Удачная, зафиксирован синтез алмаза. Этот процесс сопровождался пропиткой новообразованного поликристаллического алмазного агрегата расплавом (рис 4.4). В горячей части ампулы сформировалась темно-серая зона с большим количеством чешуек графита и дендритными закалочными кристаллами. В холодной части фиксируется более светлая зона ликвидусных кристаллов. Степень плавления этого образца не может быть оценена точно, так как часть расплава была отделена от основной массы при синтезе алмаза. Из расчета масс-баланса и визуальных наблюдений следует, что содержание расплава составляет около 60 мас.%.

Для всех экспериментов с кимберлитом тр. Удачная при повышенном содержанием воды (>6 мас.%) характерно разделение образцов на 3 зоны. Верхняя часть, занимающая от 1/6 до 3/5 объема, образована закалочным агрегатом светло розового цвета, нижняя часть сложена силикатными фазами, а средняя, имеющая сравнительно малую толщину и более насыщенный зеленый цвет, сложена более крупными (до 300 мкм) гипидиоморфными или идиоморфными кристаллическими фазами, преимущественно клинопироксеном (рис 4.5). При увеличении содержания  $H_2O$  в стартовом составе наблюдается увеличение степени плавления образцов. Так при температуре 1470°C увеличение содержания воды в стартовом кимберлите с 2,5 до 8,3% степень плавления возрастает более чем на 25%. При давлении 6.3 ГПа и содержании воды 2,5 мас.% наиболее высокотемпературный эксперимент проведен при 1630°C. Степень плавления образца в нем достигла 75 мас.%, а единственной кристаллической фазой в равновесии с расплавом был оливин. При концентрации  $H_2O$  6 мас.%, полное плавление образца кимберлита было зафиксировано при 1670°C, а при 11,6 мас.%  $H_2O$  уже при 1470°C. Непосредственно под ликвидусом зона мультифазного насыщения отсутствует, а в равновесии с расплавом сосуществует

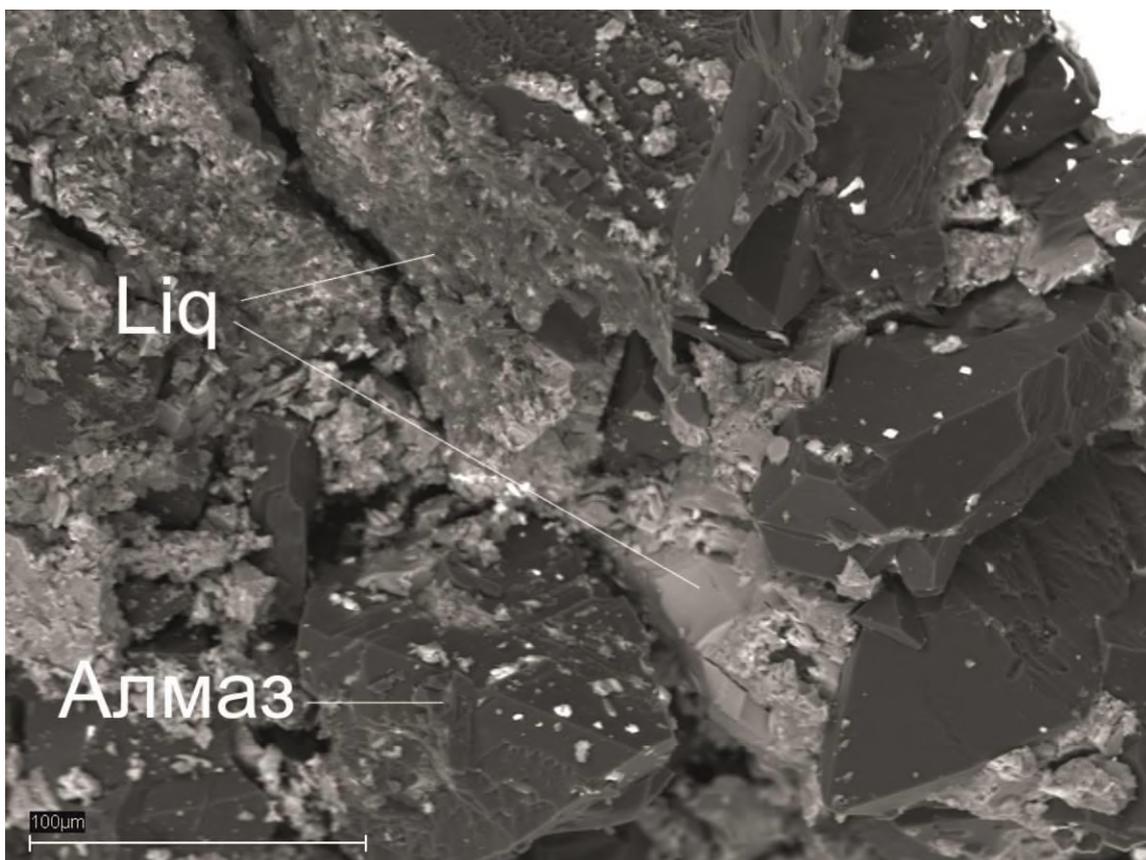


Рис 4.4. Алмаз и отделившийся закаленный расплав на месте графитового контейнера. Эксп. № 1350 (6.3 ГПа, 1570°C, 2,5 мас.% H<sub>2</sub>O.).



Рис 4.5. Скол образца после эксперимента №1378 (6.3 ГПа, 1570°C, 6 мас.% H<sub>2</sub>O.).

только оливин. Экстраполяция полученных данных позволяет сделать вывод, что при 2,5 мас.%  $H_2O$ , ликвидус системы находится при температуре 1700-1750°C.

В экспериментах при давлении 7.5 ГПа и содержании  $H_2O$  2,5 мас.%, с увеличением температуры с 1450° до 1570°C, степень плавления образцов возрастает с 47 до 70 мас.%. Также наблюдается разделение образцов на зоны. В горячей части образцов располагается зона, сложенная закалочным агрегатом дендритных кристаллов (закаленным расплавом) от белого с кремовым оттенком, до светло-розового цвета, а в холодной части ампулы – зона, состоящая из крупных гипидиоморфных и идиоморфных кристаллов силикатных фаз (рис. 4.6). При содержании воды  $\leq 6$  мас.% и температурах до 1500°C, также как и при 6,3 ГПа, в равновесии с расплавом находится ассоциация Ol+Grt+Cpx, однако с повышением температуры до 1570°C клинопироксен становится не стабилен, а равновесными с расплавом кристаллическими фазами остаются оливин и гранат. При концентрации воды 6 мас.% полное плавление образца зафиксировано при 1670°C. С повышением концентрации воды до 9-10 мас.% минимальная температура полного плавления образцов снижается на 100-150°C. При этих концентрациях  $H_2O$  вблизи ликвидуса (при температуре менее чем на 100°C ниже ликвидуса) существует зона, где расплав находится в равновесии с оливином, гранатом и клинопироксеном. Ликвидус кимберлита при содержании  $H_2O$  - 2,5 мас.% не был определен. По нашим оценкам, полное плавление происходит при 1730°C.

### 4.3. Состав расплава

Расплавы в образцах после экспериментов представлены закалочным агрегатом, состоящим из дендритных кристаллов силикатов и карбонатов. Химический состав расплавов (табл. 4.2) зависит в основном от степени плавления образцов, которая растет с увеличением содержания воды и температуры. В экспериментах с кимберлитом, при относительно низких температурах (1300-1470°C) и содержаниях воды 2,5-6 мас.%, расплав имеет

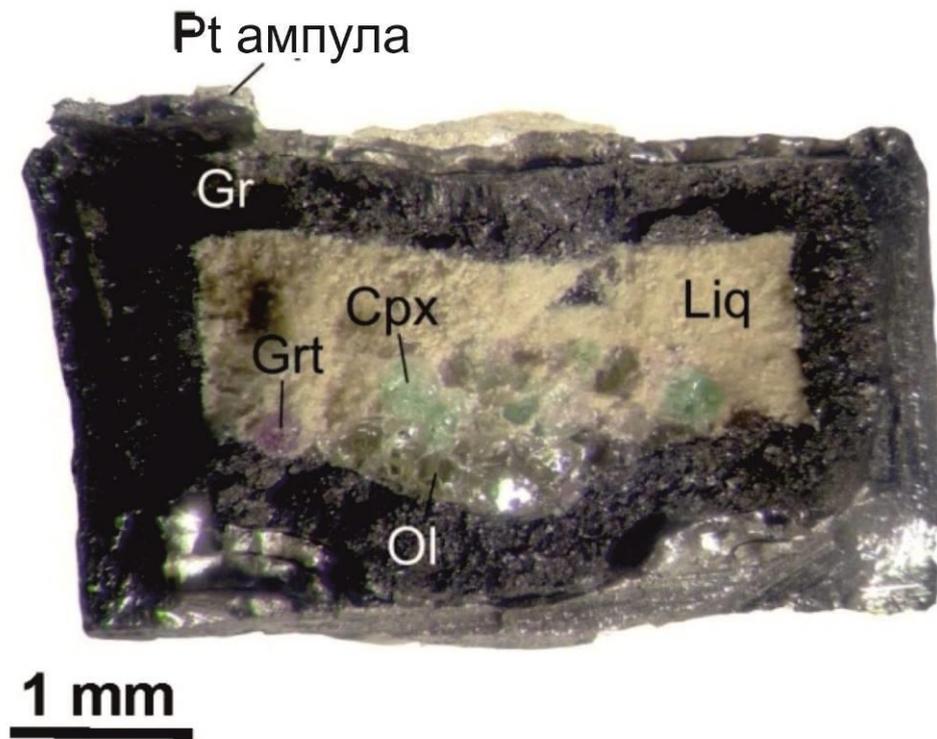


Рис 4.6. Скол образца после эксперимента №1443-2 (7.5 ГПа, 1450 С, 9.5 мас.% H<sub>2</sub>O)..

Таблица 4.2. Средние составы (мас.%) синтезированных фаз

№ экзп. образец	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	NiO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total	Mg#	Ca#
1341	Ol**[23]	41.0(4)	0.04(1)	0.06(2)	-	9.0(5)	49.1(6)	0.15(6)	0.2(6)	-	-	99.71	0.91	-
1341	Grt [5]	39.6(3)	4.3(2)	1.04(7)	17.1(3)	5.7(1)	13.1(5)	18.9(3)	-	0.21(4)	-	100.07	0.44	0.45
1341	Cpx [14]	54.6(8)	0.6(2)	0.2(3)	2.7(7)	2.5(2)	16.4(2)	22.4(6)	-	1.2(1)	0.05(4)	100.73	0.48	0.48
1341	Pv [5]	0.1(5)	55.4(5)	0.8(1)	0.2(5)	0.77(4)	-	37.3(1)	-	-	-	95.16	-	-
1341	Liq [5]	12(4)	1.8(5)	0.2(1)	3(2)	5(1)	13(4)	24(2)	-	7(2)	5.2*	71.14	-	-
1343	Ol**[15]	41.2(2)	0.03(2)	0.03(1)	-	7.7(4)	50.5(5)	0.2(2)	0.2(1)	-	-	100.19	0.92	-
1343	Grt [11]	40.7(4)	2.7(3)	1.3(2)	19.2(5)	4.8(1)	14.3(4)	16.7(5)	-	0.14(1)	-	99.95	0.49	0.41
1343	Cpx [12]	52(1)	3.1(3)	0.06(7)	3(1)	3.9(5)	15.9(3)	21.1(7)	-	1.4(2)	0.09(7)	99.92	0.48	0.46
1343	Pv [3]	0.1(3)	55.5(6)	0.3(1)	0.2(3)	0.81(4)	-	37.5(6)	-	-	-	94.79	-	-
1343	Liq [5]	17(1)	2(2)	0.04(2)	3(3)	6.4(6)	13(2)	27(1)	-	4.7*	3.56*	76.80	-	-
1417-1	Ol**[3]	40.9(1)	0.04(1)	0.04(0)	-	8.9(3)	49.4(2)	0.22(7)	0.2(2)	-	-	99.94	0.96	-
1417-1	Grt [6]	40.9(8)	3.61(8)	1.1(1)	17(1)	5.3(3)	13.1(8)	17.8(8)	-	0.2(1)	-	99.47	0.45	0.44
1417-1	Cpx [6]	52.0(1)	3.7(6)	0.03(3)	1.9(5)	4.2(1)	15.5(2)	20.9(1)	-	1.25(6)	0.11(3)	99.99	0.47	0.46
1417-1	Liq [10]	12(2)	1.7(4)	0.05(4)	2(1)	5.9(5)	12(2)	23(1)	-	5.3(7)	3.88*	66.38	-	-
1350	Ol**[15]	41.6(2)	0.04(1)	0.03(1)	-	4.7(7)	52.5(6)	0.25(5)	0.15(7)	-	-	99.55	0.95	-
1350	Grt [10]	41.9(4)	2.7(1)	1.19(9)	19.8(4)	3(4)	18(1)	13(1)	-	0.16(2)	-	100.20	0.63	0.32
1350	Cpx [11]	54.4(5)	0.62(9)	0.24(5)	3.3(7)	1.9(4)	17.1(5)	21.1(8)	-	1.24(9)	0.03(1)	99.86	0.51	0.45
1350	Liq [5]	19(7)	1.5(2)	0.2(2)	5(1)	5(3)	21(3)	15(4)	-	3.79*	2.9*	73.04	-	-
1500	Ol [6]	41.2(1)	0.03(2)	0.05(4)	-	7.0(5)	50.7(5)	0.37(6)	0.15(7)	-	-	99.60	0.93	-
1500	Liq [7]	24.6(7)	1.9(5)	0.24(6)	5.2(8)	5(2)	24(3)	16(1)	-	3.2(9)	2.58*	80.51	-	-
1377	Ol [8]	41.3(4)	0.05(1)	0.02(1)	-	7.0(1)	51.2(6)	0.1(1)	-	0.03(1)	-	99.86	0.93	-
1377	Grt [9]	41.4(3)	2.4(1)	1.2(2)	19.4(2)	5.3(4)	15.5(7)	14.6(7)	-	0.19(3)	-	100.19	0.54	-
1377	Cpx [7]	54.8(2)	0.39(5)	0.19(8)	2.2(2)	1.9(3)	17.2(2)	22(2)	-	1.19(9)	0.02(1)	99.85	0.50	0.46
1377	Pv [3]	0.1(2)	55.7(4)	0.31(5)	0.22(1)	0.8(1)	-	37.3(1)	-	-	-	94.81	-	-
1377	Liq [9]	4.1(9)	1.6(3)	0.02(2)	0.6(4)	3.3(4)	16(2)	25(3)	-	6.9*	5.38*	63.24	-	-
1376	Ol**[13]	41.3(3)	0.02(2)	0.03(0)	-	7.0(1)	51(1)	0.07(3)	0.3(1)	-	-	99.64	0.93	-
1376	Grt [8]	41.5(7)	1.6(1)	1.13(4)	20.4(4)	4.1(4)	21.5(6)	9.4(6)	-	0.13(1)	-	100.1	0.73	0.23
1376	Cpx [6]	54.5(5)	0.48(6)	0.31(2)	3(2)	1.3(3)	17.9(8)	20.9(4)	-	1.46(9)	0.06(7)	99.85	0.53	0.45
1376	Liq [4]	15(4)	2(1)	0.12(6)	2.1(3)	4(2)	18(5)	14(2)	-	4.8*	3.65*	63.68	-	-
1476-1	Ol**[14]	41.5(2)	0(0)	0.04(1)	-	5(1)	52(1)	0.12(2)	0.09(3)	-	-	99.18	0.95	-

№ экзп. образец	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	NiO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total	Mg#	Ca#
1476-1 Grt [5]	42.3(4)	1.03(9)	2.0(2)	20.4(4)	3.9(4)	0.2(1)	20(1)	9.5(9)	-	0.12(3)	-	99.85	0.71	0.23
1476-1 Cpx [5]	55.1(2)	0.26(1)	0.55(4)	2.7(1)	1.22(9)	0.06(1)	18.3(2)	20(1)	-	1.4(3)	0.04(1)	99.52	0.55	0.43
1476-1 Liq [6]	12(1)	2.2(6)	0.08(4)	2(1)	2.9(4)	0.16(2)	19(2)	19(3)	-	5(2)	3.95*	64.28	-	-
1371 Ol**[12]	42(1)	0.02(1)	0.04(0)	-	1.86(4)	0.07(0)	54.8(2)	0.15(5)	0.08(2)	-	-	99.07	0.98	-
1371 Grt [5]	43.1(6)	0.86(5)	1.2(2)	21.1(8)	2.3(4)	0.16(6)	24(2)	6(1)	-	0.12(5)	-	99.38	0.81	0.15
1371 Cpx [5]	54.9(6)	0.22(2)	0.34(4)	2.7(1)	0.9(6)	0.06(1)	20.3(8)	18.6(5)	-	1.47(7)	0.03(1)	99.47	0.59	0.39
1371 Liq [8]	16(1)	1.9(3)	0.04(2)	3(6)	0.44(6)	0.13(2)	22(3)	16.6(7)	-	4.2*	3.29*	67.73	-	-
1417-2 Ol**[14]	41.8(2)	0.02(0)	0.03(0)	-	4.1(8)	0.08(1)	52.8(5)	0.14(1)	0.1(3)	0.09(1)	-	99.07	0.96	-
1417-2 Grt [7]	43.3(5)	0.94(3)	1.2(2)	21.8(4)	2.9(6)	0.17(2)	23(2)	8(1)	-	0.1(3)	-	100.51	0.76	0.18
1417-2 Cpx [5]	55.2(2)	0.25(6)	0.31(1)	2.7(2)	1.3(4)	0.07(1)	18.8(8)	19.3(9)	-	1.46(7)	-	99.30	0.56	0.41
1417-2 Liq [10]	15(2)	2(2)	0.02(1)	2(4)	3(2)	0.17(2)	23(2)	17(1)	-	4.99*	3.8*	71.20	-	-
1476-2 Ol**[10]	41.6(3)	0.02(0)	0.04(0)	-	4.2(6)	0.08(0)	53(5)	0.13(1)	0.05(2)	-	-	99.10	0.96	-
1476-2 Grt [5]	43(3)	0.75(7)	2.2(4)	21.2(2)	3.4(6)	0.2(1)	23(2)	6(1)	-	0.12(3)	-	100.65	0.80	0.16
1476-2 Cpx [7]	55.8(4)	0.5(4)	0.5(2)	2.7(2)	1.3(2)	0.09(1)	21(1)	17(1)	-	1.54(7)	0.04(1)	100.02	0.62	0.36
1476-2 Liq [6]	18(1)	1.8(2)	0.06(1)	2.2(1)	2.5(1)	0.1(1)	24(2)	15(1)	-	4(1)	3.0*	68.7	-	-
1378 Ol [7]	40.6(4)	0(2)	0.04(2)	-	6.8(8)	0.09(2)	51.9(7)	0.2(0)	-	0.04(2)	-	99.77	0.93	-
1378 Grt [10]	41.7(2)	1.43(1)	1.3(2)	20.4(2)	4.27(3)	0.16(2)	17.4(6)	13.1(6)	-	0.1(2)	-	99.99	0.60	0.32
1378 Cpx [6]	53.2(5)	0.35(2)	0.29(3)	3.1(0)	1.6(1)	0.04(1)	17.8(2)	20.5(2)	-	1.35(2)	0.03(1)	98.28	0.53	0.44
1378 Liq [8]	17.4*	2.0(4)	0.05(2)	2.3(7)	4.8(9)	0.15(2)	24.0*	17.0*	-	4.4(7)	3.01*	75.18	-	-
1502-1 Liq [8]	28(2)	1.4(1)	0.19(3)	4.2(7)	5.8(3)	0.13(2)	29(3)	12(1)	-	1.3(2)	0.3(6)	82.50	-	-
1502-2 Liq [9]	27(2)	1.38(9)	0.19(2)	4.3(7)	1.6(2)	0.12(3)	29(2)	12(1)	-	1.6(4)	0.28(9)	76.98	-	-
1444-1 Ol**[9]	42.1(1)	0.02(0)	0.06(0)	-	1.6(9)	0.06(0)	54.8(5)	0.09(1)	0.06(4)	-	-	98.78	0.98	-
1444-1 Liq [4]	25(1)	1.6(1)	0.19(3)	2.7(2)	0.38(6)	0.2(1)	25(1)	16(5)	-	3.5*	2.26*	76.98	-	-
1444-2 Liq [4]	27(5)	1.3(3)	0.16(2)	2.7(7)	0.2(2)	0.11(1)	26(1)	14(1)	-	0.9(2)	0.6(3)	72.43	-	-
1227 Ol [5]	40.8(2)	0.03(2)	-	-	8(2)	0.13(3)	51(1)	0.2(3)	-	0.05(3)	-	99.60	0.92	-
1227 Grt [3]	42(9)	3.1(4)	1(1)	19(1)	2.7(2)	0.3(4)	16.7(6)	16(1)	-	0.3(1)	-	100.10	0.57	0.38
1227 Cpx [4]	54.2(4)	0.3(1)	0.4(2)	2(6)	2.2(2)	0.07(4)	17.3(4)	21.4(3)	-	1.46(8)	0.04(1)	99.44	0.51	0.45
1227 Pv [5]	0.11(2)	55.4(5)	0.2(5)	0.35(6)	0.83(4)	0.04(8)	-	37.3(2)	-	0.79(8)	0.14(6)	95.17	-	-
1227 Liq [5]	5(3)	0.6(1)	0.17(7)	4(1)	2(2)	0.19(2)	15(4)	25(1)	-	5.1*	4.44*	61.03	-	-
1443-1 Ol**[10]	40.7(1)	0.03(0)	0.03(0)	-	8.8(2)	0.08(0)	50.7(2)	0.13(1)	0.09(1)	-	-	100.56	0.91	-

№ экпл.	образец	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	NiO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total	Mg#	Ca#
1443-1	Liq [4]	11.9(4)	0.96(8)	0.02(1)	-	0.4(2)	-	26.8(5)	-	0(6)	5.4(5)	4.12*	70.06	-	-
	1426 Ol**[8]	41.9(3)	0.04(0)	0.04(0)	-	2.1(4)	0.12(0)	54.4(4)	0.2(1)	0.18(4)	-	-	99.1	0.98	-
	1426 Grt [6]	42.7(7)	1(1)	1.5(1)	21.3(4)	2(3)	0.15(1)	19(1)	12.1(8)	-	0.08(1)	-	99.76	0.66	0.30
	1426 Cpx [6]	50.5(5)	2.9(2)	0.19(2)	6(1)	1.11(6)	0.07(1)	16.3(9)	19.6(6)	-	2(4)	0.08(1)	99.05	0.53	0.45
	1426 Liq [10]	22(2)	1.7(3)	0.07(1)	3.3(4)	2.5(2)	0.18(2)	19(4)	20(2)	-	3.72*	2.78*	75.92	-	-
	1501 Ol	41(3)	0.03(1)	0.09(2)	-	5.7(4)	0.07(2)	52.5(2)	0.4(2)	-	-	-	100.03	0.94	-
	1501 Liq	26(1)	2.2(5)	0.3(5)	4.2(6)	6(2)	0.18(2)	22(2)	17(1)	-	3.7(1)	1.3(3)	83.27	-	-
	1438 Ol**[10]	41.3(2)	0.04(0)	0.04(1)	-	6.6(6)	0.11(1)	50.6(4)	0.27(4)	0.1(8)	-	-	99.20	0.93	-
	1438 Grt [7]	40.7(4)	2.6(2)	1.9(1)	18.4(3)	4.1(1)	0.18(2)	13.3(4)	18.6(4)	-	0.11(2)	-	99.83	0.46	0.46
	1438 Liq [6]	17(1)	2.1(2)	0.08(4)	1.3(4)	5.9(2)	0.21(2)	14.9(6)	25(1)	-	4.5(2)	3.89*	73.99	-	-
	1429 Ol**[10]	40.8(2)	0.02(0)	0.01(0)	-	7.2(5)	0.16(1)	51.5(3)	0.09(4)	0.28(2)	-	-	100.07	0.93	-
	1429 Grt [4]	40.7(9)	2.8(2)	1.11(8)	18.2(4)	4.8(2)	0.22(1)	13.3(5)	18.4(8)	-	0.16(2)	-	99.77	0.45	0.45
	1429 Liq [10]	14(1)	1.9(2)	-	2(1)	5.6(3)	0.21(1)	14.5(9)	23(1)	-	5.5(3)	4.3*	70.88	-	-
1503-1	Liq [5]	27(2)	1.1(2)	0.17(3)	3.9(9)	6(5)	0.13(2)	29(4)	13(2)	-	1.4(4)	0.5(2)	82.56	-	-
1503-2	Ol [5]	41.4(1)	0.02(1)	0.06(3)	-	3.8(4)	0.07(2)	54.4(3)	0.22(6)	0.05(1)	0.08(2)	100(1)	100.17	0.96	-
1503-2	Liq [7]	27(1)	1.6(2)	0.23(2)	3.9(7)	3.7(4)	0.14(1)	27(5)	13(3)	-	2.4(9)	0.6(2)	79.36	-	-
1450-1	Ol [5]	42.5(5)	0.03(0)	0.04(1)	-	5.91(2)	0.09(1)	51(2)	0.2(0)	-	-	-	100.16	0.95	-
1450-1	Grt [4]	43(7)	1.8(2)	1.8(3)	19.7(1)	4.2(1)	0.18(1)	16.5(4)	12.9(4)	-	0.09(2)	-	100.12	0.58	0.33
1450-1	Cpx [4]	55.2(7)	0.24(3)	0.41(4)	2.5(1)	1.7(2)	0.05(2)	18(5)	20.5(2)	-	1.31(4)	0.02(1)	99.98	0.53	0.44
1450-1	Liq [5]	19(2)	2.14(6)	0.07(1)	1.3(0)	6(8)	0.18(2)	17(3)	20(1)	-	4.31*	3.23*	73.18	-	-
1443-2	Ol**[13]	42.3(1)	0.02(0)	0.03(0)	-	3(5)	0.06(0)	54.4(3)	0.06(0)	0.04(2)	-	-	99.92	0.97	-
1443-2	Grt [6]	44.1(5)	0.86(9)	2.2(2)	21(4)	3(1)	0.17(2)	22(2)	8(1)	-	0.06(1)	-	101.05	0.76	0.19
1443-2	Cpx [4]	56.9(3)	0.12(1)	0.48(4)	2(1)	1.01(6)	0.06(1)	18.9(4)	19.6(2)	-	1.22(7)	-	100.31	0.56	0.42
1443-2	Liq [5]	24(2)	1.9(2)	0.09(1)	1.7(1)	1.5(1)	0.17(1)	18(6)	15.2(8)	-	3.52(4)	2.59(8)	68.69	-	-
1450-2	Ol**[10]	42(2)	0.02(0)	0.03(0)	-	2.6(8)	0.06(0)	54.3(7)	0.07(1)	0.09(4)	-	-	99.18	0.97	-
1450-2	Grt [5]	44.4(3)	0.88(8)	2.11(4)	21.1(3)	2.1(4)	0.17(1)	22.4(8)	8(1)	-	0.07(1)	-	100.21	0.77	0.19
1450-2	Cpx [7]	56.5(3)	0.13(1)	0.46(4)	2(2)	1(4)	0.06(1)	19(1)	19.8(4)	-	1.23(9)	0.02(1)	100.27	0.56	0.42
1450-2	Liq [5]	25(1)	1.8(1)	0.09(2)	1.7(2)	1.22(7)	0.18(1)	18(1)	17(1)	-	3.35(0)	2.44(0)	71.02	-	-
723	Liq [8]	28.6(1)	1.38(2)	0.14(1)	3(1)	0.24(1)	0.13(0)	29.2(6)	14.5(8)	-	1.5(3)	0.21(6)	78.83	-	-

Количество анализов указано в квадратных скобках.

Число в круглых скобках - стандартное отклонение для последнего значащего числа.

\* - значение рассчитано с помощью масс-баланса

преимущественно карбонатный состав. Содержание  $\text{SiO}_2$  в нем не превышает 10 мас.%, при этом он богат щелочами (до 6 мас.%  $\text{Na}_2\text{O}$  и до 5 мас.%  $\text{K}_2\text{O}$ ) и имеет  $\text{Ca}\# > 35$ . При повышении температуры основной зафиксированной закономерностью являлось увеличение содержания  $\text{SiO}_2$  (рис. 4.7 а, б). Поскольку температура ликвидуса растет с уменьшением концентрации воды в кимберлите, то при низком содержании  $\text{H}_2\text{O}$  концентрация  $\text{SiO}_2$  в расплаве достигает 25 мас.% только при температурах выше  $1600^\circ\text{C}$ , как при 6,3, так и 7,5 ГПа. При содержании воды 8-10 мас.%, концентрация  $\text{SiO}_2$  в расплаве приближается к 25 мас.% уже при температуре около  $1500^\circ\text{C}$ . При этом, в расплавах, полученных в образцах с содержанием  $\text{H}_2\text{O}$  2,5 мас.%,  $\text{Ca}\#$  расплава уменьшался с 0,4 до приблизительно 0,3 с увеличением температуры от 1300 до  $1600^\circ\text{C}$  (рис. 4.7 в). Увеличение содержания воды в стартовом составе способствует понижению  $\text{Ca}\#$ . Так, при содержании  $\text{H}_2\text{O}$  6 мас.%,  $\text{Ca}\#$  становился меньше 25 уже при температуре  $1450\text{-}1500^\circ\text{C}$ . Следует отметить, что полученные в результате экспериментов богатые водой высокотемпературные расплавы, имели отношение  $\text{Al}$  к двухвалентным катионам, характерное для первичных кимберлитовых магм I группы [Becker and Le Roex, 2006].

Таким образом, в экспериментах при 6.3 и 7.5 ГПа с увеличением температуры и содержания  $\text{H}_2\text{O}$  отмечается снижение содержания  $\text{CaO}$  и щелочей, и увеличение концентрации  $\text{MgO}$ , при этом содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  остается практически постоянным. По концентрации основных петрогенных компонентов состав расплава приближается к исходному кимберлитовому при содержаниях  $\text{H}_2\text{O}$  в 2,5-6 мас.%, температуре  $1570\text{-}1600^\circ\text{C}$  и степени плавления 60-90 мас.%. В тоже время при содержаниях воды в системе  $\geq 8$  мас.%, состав расплава становится близким к кимберлитовому уже при  $1450\text{-}1500^\circ\text{C}$  и степени плавления  $\sim 70$  мас.%.

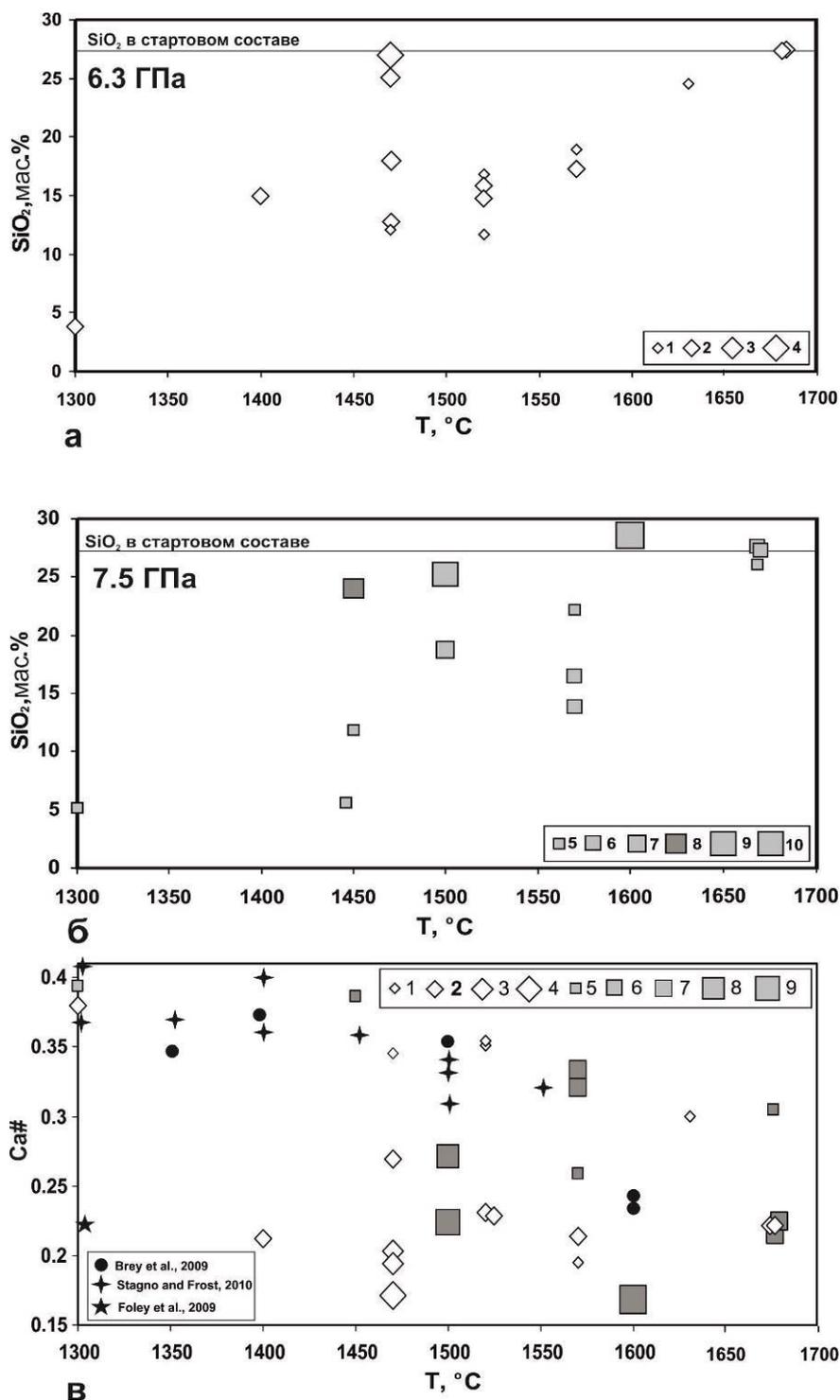


Рис 4.7. Содержания  $\text{SiO}_2$  (а и б), и  $\text{Ca}\#$  (в) в закаленных расплавах в зависимости от температуры. 1 - эксперименты при 6,3 ГПа, 2,5 мас.%  $\text{H}_2\text{O}$ ; 2 - 6,3 ГПа, 6 мас.%  $\text{H}_2\text{O}$ ; 3 - 6,3 ГПа, 8,3-8,7 мас.%  $\text{H}_2\text{O}$ ; 4 - 6,3 ГПа, 11,1 мас.%  $\text{H}_2\text{O}$ ; 5 - 7,5 ГПа, 2,5 мас.%  $\text{H}_2\text{O}$ ; 6 - 7,5 ГПа, 6 мас.%  $\text{H}_2\text{O}$ ; 7 - 7,5 ГПа, 6,5 мас.%  $\text{H}_2\text{O}$ ; 8 - 7,5 ГПа, 9,5 мас.%  $\text{H}_2\text{O}$ ; 9 - 7,5 ГПа, 10,1 мас.%  $\text{H}_2\text{O}$ ; 10 - 7,5 ГПа, 11,6 мас.%  $\text{H}_2\text{O}$ . Увеличение размера символов соответствует увеличению концентрации  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### 4.4. Состав силикатных фаз

##### *Оливин*

В субликвидусных экспериментах оливин кристаллизовался во всем исследуемом диапазоне температур и давлений (табл. 4.1). Его химический состав приведен в табл. 4.2. Кристаллы, полученные в относительно низкотемпературных экспериментах (1300-1470°C) с низким содержанием  $H_2O$ , имеют ксеноморфный облик и размеры до 50 мкм. При повышении температуры до 1500-1600°C и содержания воды  $\geq 6$  мас.% индивиды приобретают округлый, иногда призматический облик, а их размеры увеличиваются до 100-500 мкм. Мелкие ксеноморфные кристаллы бесцветны, а крупные имеют светло-зеленый цвет. Содержание форстеритового минала в оливинах варьирует от  $Fo_{90}$  до  $Fo_{97}$ . Слабая зональность оливинов по содержанию железа наблюдается только в низкотемпературных экспериментах ( $T = 1300^\circ C$ ). С ростом содержания воды и увеличением температуры наблюдается уменьшение  $Fe\#$  (рис 4.8). Эта тенденция известна по предыдущим экспериментальным работам [Ulmer and Sweeney, 2002; Brey et al., 2009]. Такое изменение состава оливина может быть связано как с изменением коэффициента распределения Fe между оливином и расплавом, так и с потерей части железа образцом, за счет его выноса и сплавления с Pt ампулой [Brey et al., 2011]. Как отмечалось ранее, не смотря на использование защитных графитовых контейнеров, потеря железа в образцах может быть довольно значительной, особенно в экспериментах с высоким содержанием  $H_2O$ . Нарушение целостности контейнера при синтезе алмаза в нем так же создавало дополнительные проблемы. Так, оливины из эксперимента 1444-1 не вписываются в общую закономерность. По-видимому, повреждение графитового контейнера привело к повышенному выносу железа из образца. Практически все синтезированные оливины содержат заметную примесь CaO и NiO (до 0,4 и 0,1 мас.%, соответственно).

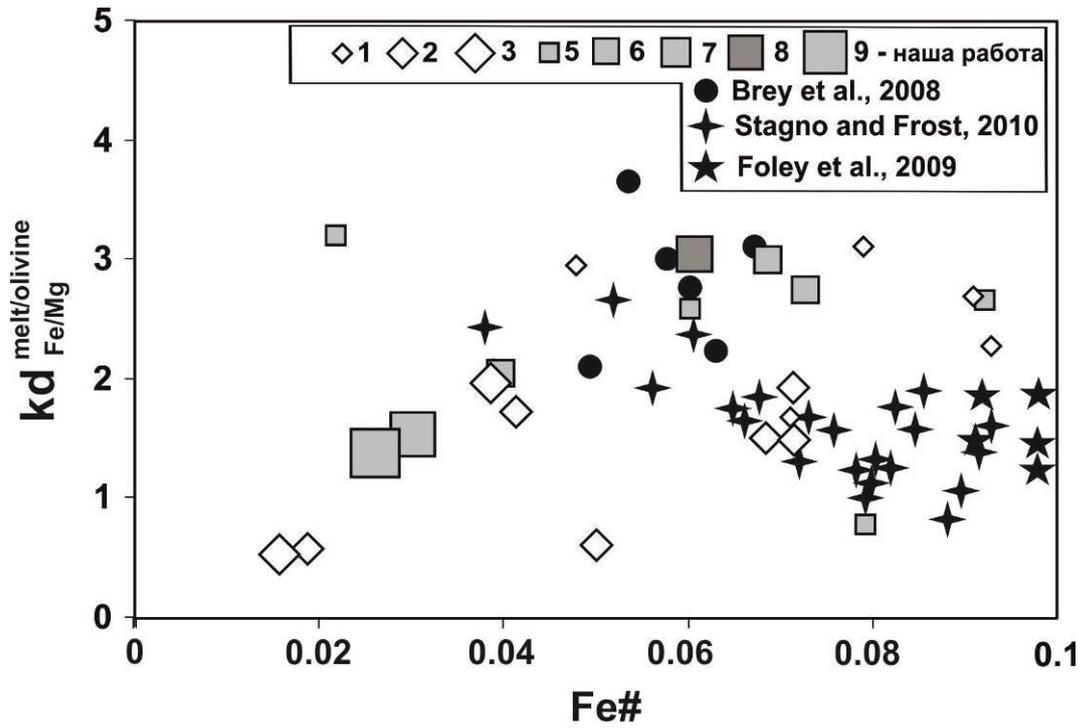


Рис 4.8. Коэффициент распределения Fe-Mg ( $KD = (X_{\text{Fe}(\text{melt})} \times X_{\text{Mg}(\text{olivine})}) / (X_{\text{Fe}(\text{olivine})} \times X_{\text{Mg}(\text{melt})})$ ) между расплавом и оливином как функция  $\text{Fe\#}$  оливина ( $\text{Fe\#}$  - мольное отношение  $\text{FeO}/(\text{MgO} + \text{FeO})$ ). Условные обозначения приведены на рис. 4.7

## ***Гранат***

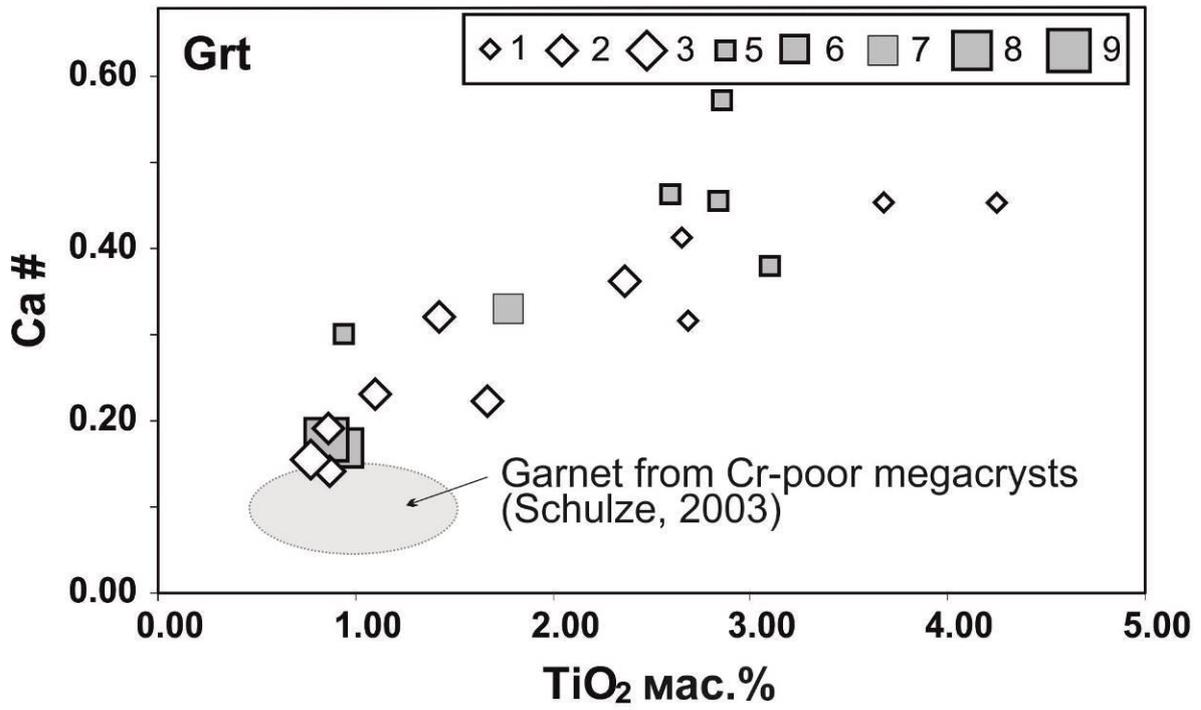
Ассоциации с гранатом фиксировались в большинстве экспериментов с кимберлитом (табл 4.1). При низких температурах и содержаниях воды гранат встречается в виде скоплений мелких бесцветных кристаллов размером до 20 мкм, а также в виде единичных включений в кристаллах оливина. С повышением температуры и содержания  $H_2O$  размер граната увеличивается до 100, а иногда и до 500 мкм. Индивиды приобретают светло-розовый, иногда бледно-фиолетовый цвет. Такой цвет особенно характерен для гранатов из экспериментов с высоким содержанием воды.

Составы синтезированных в экспериментах гранатов, приведены в табл. 4.2. Наиболее информативными для гранатов мантийных ассоциаций являются примеси  $Cr_2O_3$ ,  $CaO$  и  $TiO_2$  [Соболев, 1977; Доусон, 1980]. Изменение содержания  $CaO$  и  $TiO_2$  в них показано на рис. 4.9. Для гранатов, кристаллизовавшихся при температуре  $1470^\circ C$  и концентрации  $H_2O$  2,5 мас.%, содержания  $CaO$  достигают 22 мас.%, а  $Cr_2O_3$  незначительно превышают 1 мас.%. С увеличением температуры и концентрации воды в исходных образцах, наблюдается снижение содержания  $CaO$  в гранатах до 6-8 мас.% при концентрации  $Cr_2O_3$  до 2 мас.%. На диаграмме  $CaO-Cr_2O_3$  [Соболев и др., 1969] полученные гранаты попадают в область гранатов верлитового парагенезиса.

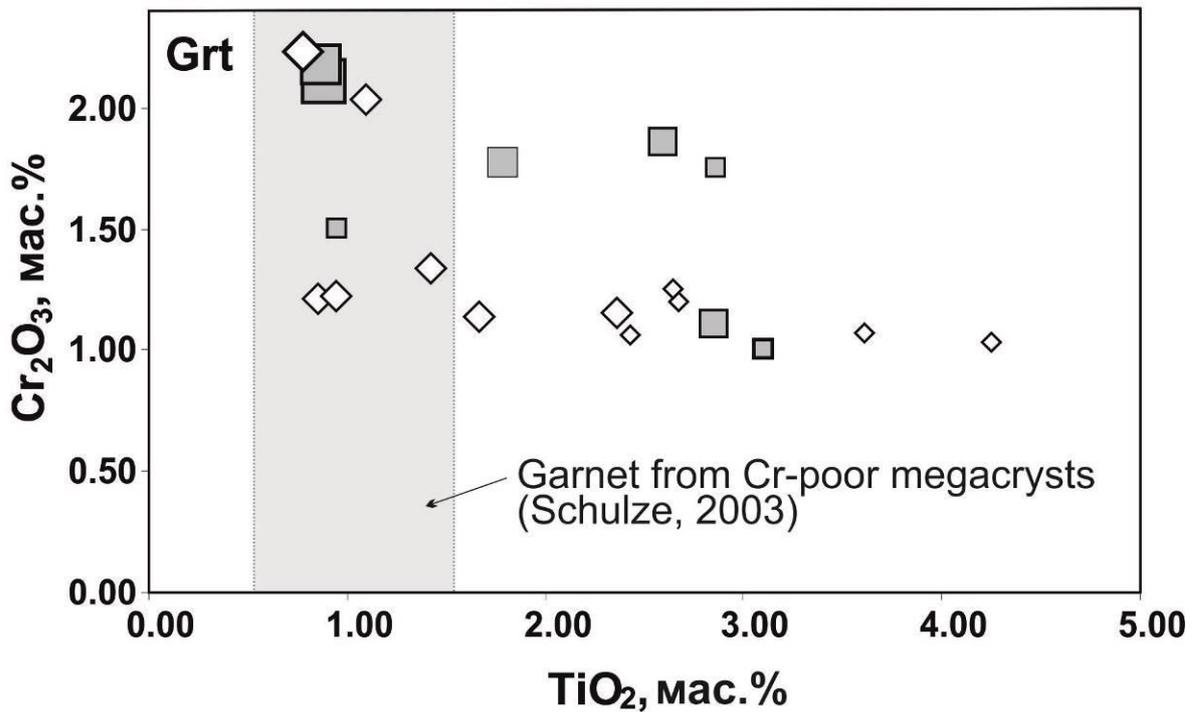
В экспериментах при  $1300^\circ C$  с 2,5 мас.%  $H_2O$ , содержание  $TiO_2$  может достигать в гранатах 5 мас.%. Однако при повышении температуры и количества воды, содержание  $TiO_2$  снижается до  $>1$  мас.%.

## ***Клинопироксен***

Клинопироксен зафиксирован в большинстве образцов (табл 4.2). Кристаллы, полученные при температуре  $1300-1470^\circ C$  имеют призматический облик и размер 30-100 мкм. С повышением температуры до  $1570^\circ C$  их размер может достигать 700 мкм, а цвет изменяется от бесцветного до светло-зеленого. Химические



a



б

Рис. 4.9. Составы гранатов в полученных образцах. Ca # (а) и содержание Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б) как функция содержания TiO<sub>2</sub>. Составы бедных хромом гранатовых мегакристов [Schulze, 2003] приведены для сравнения. Условные обозначения приведены на рис. 4.7

составы синтезированных клинопироксенов показаны на рис. 4.10 и приведены в табл. 4.2. Все они близки к диопсиду с незначительной примесью жадеитового минала. С ростом содержания воды наблюдается увеличение концентрации  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (от 0,1 до 0,5 мас.%). Содержание  $\text{TiO}_2$  в них составляет менее 1 мас.%, а концентрация  $\text{Na}_2\text{O}$  колеблется в пределах от 1 до 1,7 мас.%

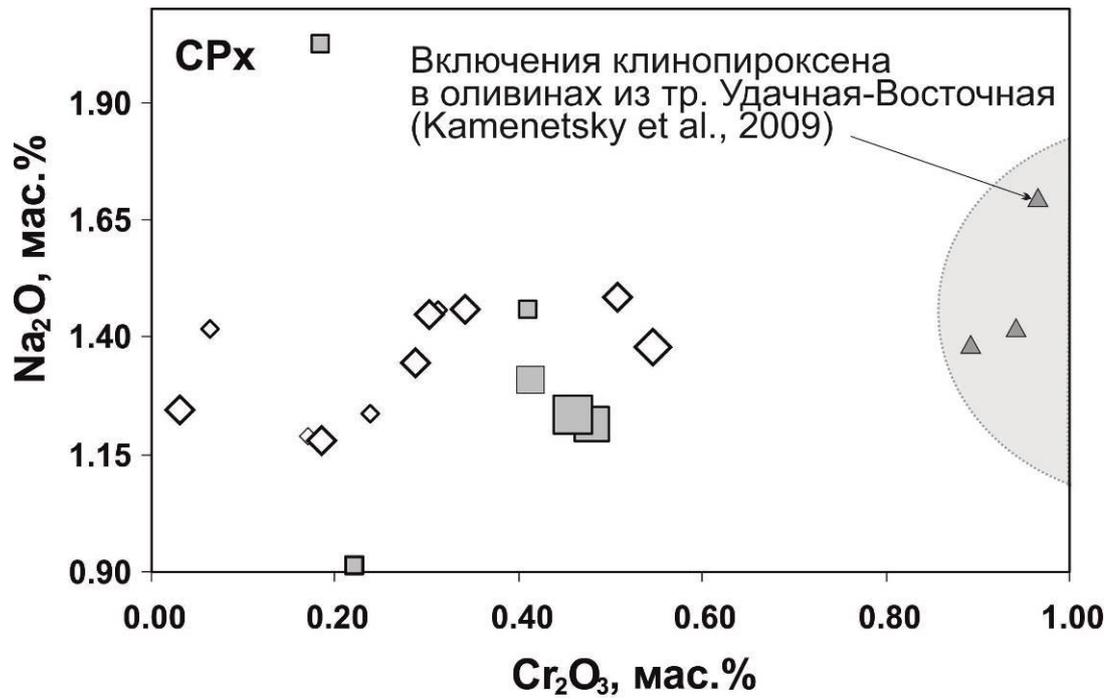
### ***Перовскит***

Перовскит был зафиксирован почти во всех образцах, полученных в результате экспериментов с низкой концентрацией  $\text{H}_2\text{O}$  (табл. 4.1), и представлен округлыми зернами (табл. 4.1). Его количество составляет не более 2%, и уменьшается с увеличением температуры. Состав перовскита практически не меняется в зависимости условий экспериментов, и варьирует в пределах 54-55 мас.%  $\text{TiO}_2$ , 36-37 мас.%  $\text{CaO}$ , 0,7-0,8 мас.%  $\text{FeO}$ , 0,8 мас.%  $\text{Na}_2\text{O}$ .

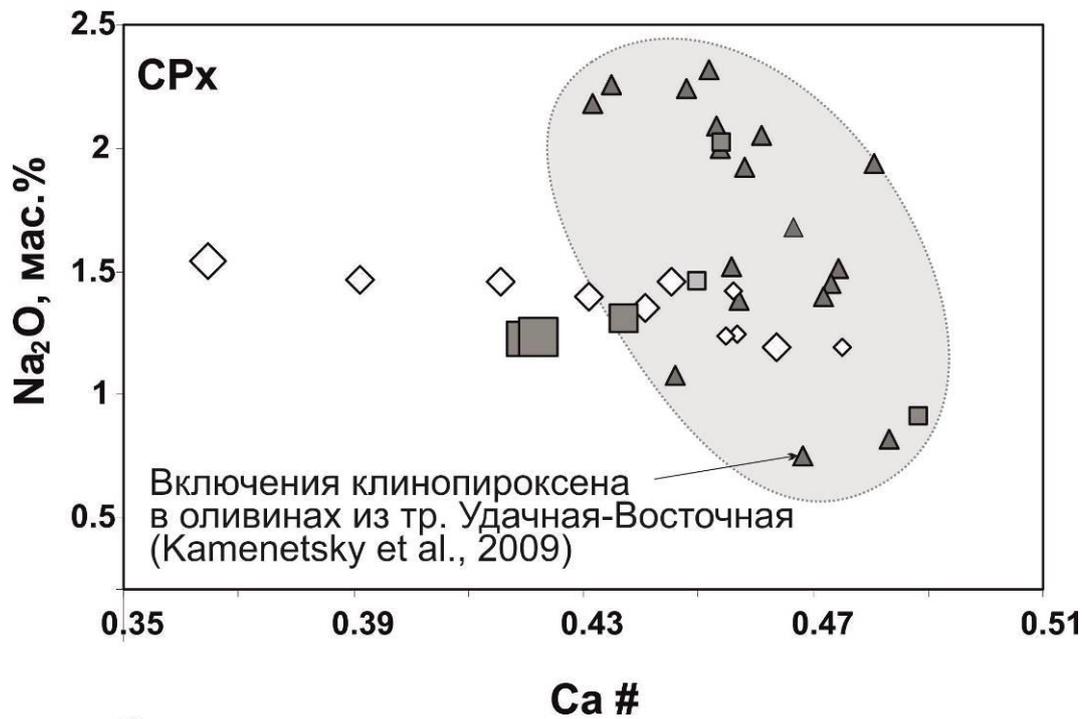
## **4.5. Заключение к главе**

Одной из важнейших задач нашей работы был поиск условий, в которых при давлениях, характерных для областей зарождения магм, богатые водой кимберлитовые расплавы насыщены относительно ассоциации силикатных минералов  $\text{Ol}+\text{Grt}+\text{Px}$ . Для поиска таких условий проведены две серии экспериментов, анализ которых позволяет построить фазовые диаграммы для 6.3 и 7.5 ГПа в координатах температура - концентрация воды (рис. 4.11).

Как следует из полученных данных (рис.4.11), непосредственно вблизи ликвидуса кимберлита трубки Удачная стабильна ассоциация  $\text{Ol}+\text{Liq}$ . Расплав, образующийся при плавлении кимберлита при 6,3 ГПа, в диапазоне концентраций воды 6-8 мас.% вблизи ликвидуса ( $\Delta T \leq 100^\circ\text{C}$ ) равновесен с ассоциацией оливин+клинопироксен+гранат. При содержании воды 2,5 мас.% мультифазное насыщение фиксируется при  $\Delta T \geq 150^\circ\text{C}$  относительно ликвидуса. Аналогичная ситуация наблюдается при концентрации воды  $>8$  мас.%, клинопироксен и гранат оказываются нестабильны вблизи ликвидуса.

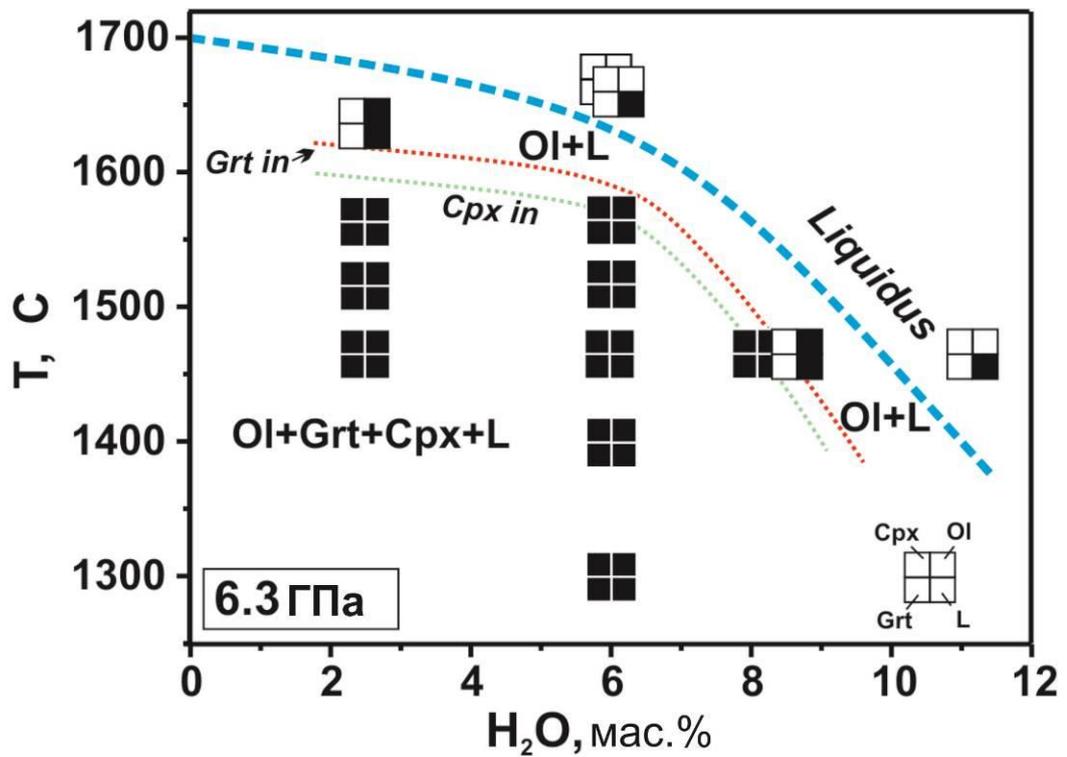


а

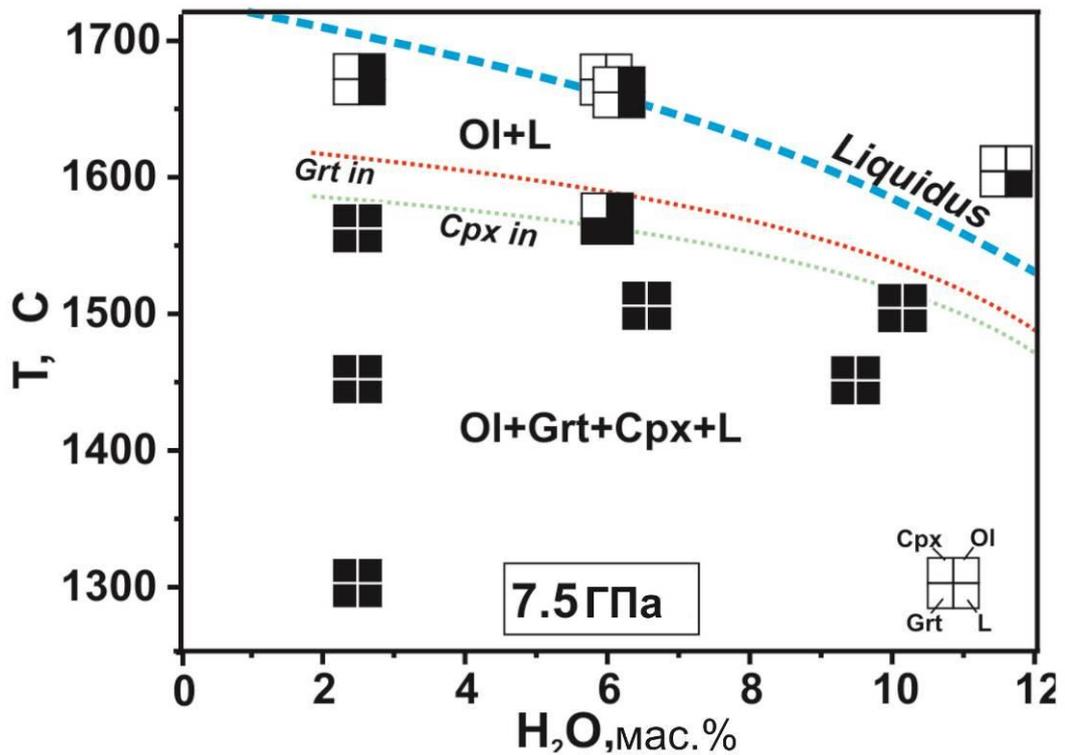


б

Рис. 4.10. Содержание Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а) и Ca # (б) в клинопироксенах как функция концентрации Na<sub>2</sub>O. Для сравнения приведены данные по составу клинопироксена из кимберлита тр. Удачная [Kamenetsky et al., 2009]. Условные обозначения приведены в рис. 4.7.



а



б

Рис. 4.11. Фазовая диаграмма кимберлита тр. Удачная в координатах «температура – концентрация  $\text{H}_2\text{O}$ » при  $P = 6,3 \text{ ГПа}$  (а) и  $7,5 \text{ ГПа}$ . Залитый черным сектор квадрата означает присутствие соответствующей фазы, пустой – ее отсутствие.

При давлении 7,5 ГПа (рис 4.1б) в диапазоне концентраций воды от 2,5 до 6 мас.%, непосредственно под ликвидусом расплав кимберлита тр. Удачная сосуществует с оливином. При этом  $\Delta T$  между ликвидусом и зоной, где стабильна ассоциация Ol+Grt+Cpx, составляет более 100°C. При повышении содержания H<sub>2</sub>O до  $\geq 9$  мас.% наблюдается снижение температуры ликвидуса, а вблизи его ( $\Delta T \leq 100^\circ\text{C}$ ) появляется зона мультифазного насыщения, где расплав равновесен с оливином, гранатом и клинопироксеном.

## **Глава 5. Анализ полученных экспериментальных данных**

Проведенные исследования главным образом были направлены на изучение процессов реакционного взаимодействия карбонатных расплавов с мантийными гарцбургитами и лерцолитами, а также на реконструкцию условий генерации кимберлитовых магм и их связи с карбонатным метасоматозом в континентальной литосферной мантии. Новые экспериментальные данные фактически позволяют детально проанализировать, как метасоматоз под воздействием карбонатных расплавов приводит к изменению минерального состава потенциальных протолитов и при поступлении летучих может влиять на состав и параметры генерации кимберлитовых магм.

### **5.1. Устойчивость магнезита и механизм Mg-Ca обмена между карбонатным расплавом и перидотитом**

Применение многоампульной методики для экспериментального изучения реакционного взаимодействия между карбонатным расплавом и перидотитом позволило использовать широкий спектр составов карбонатных расплавов (богатый CaO и K<sub>2</sub>O - GS; C, с относительно высоким содержанием CaO и Na<sub>2</sub>O, MgO и богатые K<sub>2</sub>O и FeO - B6 и B10) и перидотитов (лерцолит LC и гарцбургит HC). Такое разнообразие исходных составов и большая продолжительность значительной части экспериментов (150 часов), с одной стороны, обеспечила достижение равновесия в продуктах взаимодействия, а с другой, позволила реконструировать механизмы Ca-Mg обмена между карбонатными метасоматическими агентами и CLM перидотитами (таблица 3.1, 3.2, 3.3, рис. 5.1).

Ассоциации фаз, образовавшиеся при взаимодействии карбонатных расплавов с перидотитами в диапазоне давлений 5,5-7,0 ГПа при температурах 1200 и 1350°C, заметно различаются. После экспериментов при 1200°C образуется

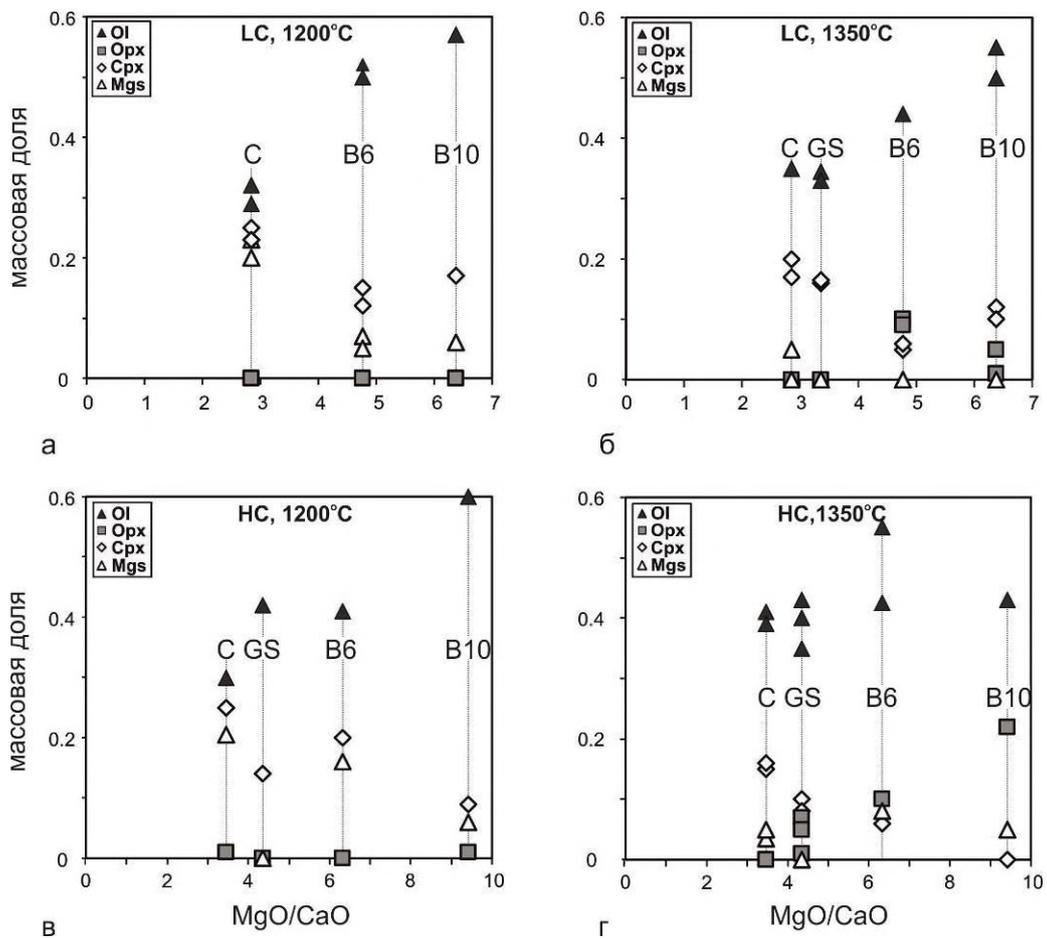


Рис. 5.1. Массовая доля оливина, ортопироксена, клинопироксена и магнетита в экспериментах с лерцолитом (а, б) и гарцбургитом (в, г) в зависимости от отношения MgO / CaO в стартовом составе «перидотит-карбонатный расплав» сэндвичей при 1200°C (а, в) и 1350°C (б, г).

перидотитовая матрица, содержащая незначительное количество ортопироксена (вплоть до полного отсутствия), большое количество клинопироксена и до 16% магнезита. В результате реакции перидотита с изученными карбонатными расплавами образуется фазовая ассоциация  $Ol - Grt - Crx \pm Opx \pm Mgs$ . При температуре 1350°C концентрация клинопироксена и магнезита в матрице резко падает (до его полного исчезновения), а содержание ортопироксена растет. При этом, в некоторых высокотемпературных образцах ортопироксен зафиксирован не только в перидотитовой матрице, но и на границе матрицы с расплавом. В результате при 1350°C в образце образуется фазовая ассоциация  $Ol - Grt - Opx \pm Crx \pm Mgs$ .

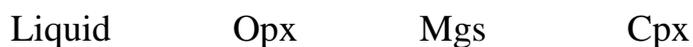
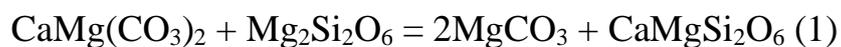
Характерной чертой синтезированных при взаимодействии карбонатных расплавов с перидотитами жидкостей является то, что, несмотря на широкий диапазон вариаций исходных составов, концентрация CaO и MgO в расплавах, полученных и при 1200 и при 1350°C варьировала в узких пределах. При этом содержание SiO<sub>2</sub> в них при 1350°C ( $\leq 7$  мас.%) было лишь незначительно выше, чем при 1200°C ( $\leq 5$  мас.%) и, фактически, расплавы оставались существенно карбонатными. (рис. 3.4, 3.5).

Рассмотрим более детально механизм взаимодействия в изученных образцах. Как можно видеть на диаграмме рис. 3.4 исходный карбонатный расплав GS был наиболее богат CaO и K<sub>2</sub>O и полностью плавился при 1200°C. Его взаимодействие как с модельным гарцбургитом так и модельным лерцолитом приводило к полному исчезновению ортопироксена. Это позволяет сделать вывод, что в экспериментах с использованием карбонатного расплава GS при 1200°C протекает реакция с расходом CaO расплава (рис. 3.4, 3.5)



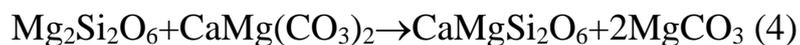
Причем, полученный в результате реакции расплав был заметно обогащен MgO, однако кристаллизация магнезита в матрице не происходила.

В экспериментах с карбонатным расплавом С, клинопироксен образуется преимущественно в результате реакции между ортопироксеном и расплавом:



В пользу такого вывода свидетельствует тот факт, что в предварительных экспериментах по плавлению карбонатного состава С что при давлении 5,5 ГПа и 1200°C в равновесии с расплавом кристаллизуется доломит. Следовательно, образующийся в сэндвич экспериментах расплав был также пересыщен доломитом. Поэтому в результате взаимодействия происходила кристаллизация магнезита, хотя Mg# образующегося расплава был лишь немного больше, чем Mg# карбонатного расплава GS.

Взаимодействие перидотита с карбонатными расплавами В6 и В10 приводит к уменьшению количества расплава в сравнении с исходным количеством карбоната, а кристаллизация магнезита происходит за счет расходования доломитовой составляющей расплава.



Финальный состав перидотита после реакции с каждым из использованных типов карбонатного расплава при 1200°C был практически идентичен - Ol – Grt – Срх ± Mgs, независимо от лерцолитового или гарцбургитового состава исходной матрицы. Исключение составляет эксперимент №1669, в котором в исходно гарцбургитовой матрице сохранилось незначительное количество ортопироксена.

Увеличение температуры от 1200 до 1350°C приводит к началу плавления магнезитсодержащей перидотитовой матрицы по реакции, характерной для магнезитсодержащих лерцолитов [Dasgupta and Hirschmann, 2007b], фактически аналогичной реакции (1). Плавление матрицы обеспечивает гибридизацию исходного карбонатного расплава с выплавкой из магнезитсодержащего. В

результате  $Ca\#$  расплава остается практически неизменным, происходит исчезновение магнезита и кристаллизация ортопироксена. Отметим, что в системе HC-GS кристаллизация ортопироксена происходила при температуре 1350°C при давлении 5,5 и 7 ГПа (эксперименты №1097 и 1106 соответственно), но не зафиксирована при 6,3 ГПа (№1673). В отсутствие магнезита реакция (1) с участием карбонатного расплава GS возможна только за счет магния карбонатного расплава. В этих образцах систематическое увеличение  $Ca\#$  расплава отсутствовало, вероятно, потому, что объем кристаллизующегося ортопироксена был незначителен, в то время как количество расплава – велико.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что карбонатные расплавы с массовым отношением  $MgO/CaO > 0.3$ , возникшие в результате плавления карбонатизированных перидотитов при 6-10 ГПа, при проникновении из более горячей астеносферы (~1400 °C) в более холодную (~1200 °C) континентальную литосферную мантию (CLM) могут метасоматически превращать гарцбургиты в магнезитсодержащие лерцолиты или верлиты. Проникновение обогащенных калием и кальцием карбонатных расплавов, образующихся при высоких давлениях и температурах  $\leq 1100^\circ C$  в результате плавления субдуцированных карбонатизированных пелитов, при взаимодействии с перидотитами CLM, напротив, приводят к образованию безмагнезитовых, обогащенных клинопироксеном лерцолитов или верлитов.

## **5.2. Реконструкция характерных особенностей карбонатного метасоматоза**

Гранат в силу своих, кристаллохимических особенностей, содержит наиболее важную генетическую информацию, и представляет наибольший интерес для реконструкции условий кристаллизации мантийных парагенезисов. Нами экспериментально показано, что состав гарцбургитового граната может быть индикатором, как состава, так и температуры карбонатного метасоматоза в CLM [Сокол и др., 2015в; Sokol et al., 2016]. А именно, Так, например, гранаты

кристаллизовавшиеся при 1200°C в сэндвичах «карбонатный расплав-гарцбургит» имели на 3-4 вес.% больше CaO чем в исходных гарцбургитах и при этом сохраняли достаточно высокие содержания Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (от 5,5 до 10 мас.%). На диаграмме CaO - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Соболев и др., 1969), составы этих новообразованных гранатов находятся преимущественно в пределах лерцолитового поля (рис. 3.7а). Взаимодействие «перидотит-карбонатный расплав» при температуре 1350°C приводило к заметному уменьшению в гранатах содержания Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (до 2-4 мас.%), в то время как концентрация CaO в них зависела от состава исходного карбонатного расплава и варьировала от 6 до 8 мас.% в гранатах из образцов с карбонатным расплавом GS и C, и от 4 до 6 мас.% с карбонатными расплавами B6 и B10. Составы этих гранатов на диаграмме CaO - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> располагаются в пределах верлитового и лерцолитового полей, что согласуется с конечным фазовым составом перидотитовой матрицы после взаимодействия «карбонатный расплав-гарцбургит».

Выявленные тенденции изменения содержания CaO и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в гранатах в результате воздействия карбонатного расплава на гарцбургит при 1200°C и за тем при 1350°C фактически воспроизводят основные этапы эволюции состава некоторых гранатов, которые реконструированы по метасоматизированным перидотитовым ксенолитам для CLM под кимберлитовой трубкой Удачная [Howarth et al., 2014; Соловьева и др., 2014]. По данным работы [Howarth et al., 2014] первый этап метасоматоза приводил к обогащению гранатов CaO при практически постоянном содержании Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и формированию вертикального тренда на диаграмме CaO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от гарцбургитового к лерцолитовому полю. По мнению авторов, такое изменение составов гранатов было обусловлено циркуляцией низкотемпературных расплавов генетически связанных с суперплюмом, до начала его термического воздействия на CLM. Метасоматоз на этом этапе привел к рефертилизации CLM под Сибирским кратоном [Howarth et al., 2014]. Важно отметить существование других трендов, зафиксированных в гранатах из ксенолитов мантийных перидотитов. Так, пироповые гранаты из ксенолита метасоматизированного перидотита трубки Мир отличаются

существенной зональностью, которая проявляется в увеличении содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  от центра (5 мас. %) к краю зерен (8 мас. %) [Соболев, 1974, Соболев и др. 1997]. Сопоставление составов гранатов из перидотитовых ксенолитов трубок Удачная и Обнаженная дает два разных тренда на  $\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$  диаграмме: увеличение концентрации  $\text{CaO}$  при постоянной концентрации  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в пределах поля гарцбургитового парагенезиса и снижение  $\text{CaO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в пределах поля лерцолитового парагенезиса. Согласно [Pochilenko et al., 1999], гранаты из ксенолитов трубки Обнаженная и трубки Удачная несут следы воздействия богатых  $\text{SiO}_2$  базальтоподобных и кимберлитовых расплавов-флюидов соответственно.

Полученные нами экспериментальные данные показывают, что карбонатные расплавы, которые обеспечили такую эволюцию состава гарцбургитовых гранатов, скорее всего, являлись безводным. Нами ранее было показано, что при  $1200^\circ\text{C}$ , воздействие водосодержащего карбонатного расплава на гарцбургиты приводит лишь к незначительному изменению концентрации  $\text{CaO}$  в гранате в пределах гарцбургитового поля на  $\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$  диаграмме (Рис. 3.7а) [Сокол и др., 2015в]. Следует отметить, что кристаллизация клинопироксена как результат взаимодействия «карбонатный расплав-перидотит» не фиксировалась, если исходная система имела мольное отношение  $\text{CO}_2/(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}) > 0,6$  [Сокол и др., 2015в].

Согласно реконструкции [Howarth et al., 2014], высокотемпературная ( $> 1200^\circ\text{C}$ ) стадия метасоматоза была вызвана частичным плавлением CLM, связанным с термическим воздействием Сибирского суперплюма, приблизившегося к границе «астеносфера-литосфера». Гранаты лерцолитового парагенезиса из метасоматизированных перидотитов тр. Удачная, соответствующие этой стадии, демонстрируют одновременное снижение концентраций  $\text{CaO}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Тенденция изменения концентраций  $\text{CaO}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в гранатах при повышении температуры взаимодействия карбонатного расплава с гарцбургитом (особенно, в сэндвичах с карбонатными расплавами В6 и В10) от  $1200$  до  $1350^\circ\text{C}$  в наших экспериментах хорошо воспроизводит тренд в

мантийных гранатах при переходе от низкотемпературного к высокотемпературному метасоматозу. Остается неясным, способно ли взаимодействие водосодержащих карбонатных расплавов с перидотитом при 1350°C обеспечить аналогичные изменения составов гранатов.

Богатый щелочами карбонатный расплав является эффективной средой роста алмаза [Palyanov et al., 2007; Palyanov and Sokol, 2009; Пальянов и др., 2015]. Кристаллизацию алмазов с фибриллярным строением обычно связывают с воздействием метасоматических агентов на CLM и генерацией кимберлитов [Navon, 1999]. Микровключения в таких алмазах имеют преимущественно карбонатный состав [Klein-BenDavid et al., 2007, 2009; Logvinova et al., 2008; Zedgenozov et al., 2009; Kopylova et al., 2010]. Нами установлено, что в результате взаимодействия между перидотитом и карбонатным расплавом при 5,5-7,0 ГПа и 1200-1350°C образуется расплав с MgO/CaO отношением, которое в узких пределах контролируется реакциями (1-4) [Сокол и др., 2015а; Sokol et al., 2016; Крук и др., 2016]. При этом, согласно полученным данным, содержание щелочей и железа в расплаве в основном зависят от состава метасоматического агента, поступающего в CLM. На Mg - Fe - Ca диаграмме с составами флюидных включений в алмазах с фибриллярным строением из различных регионов мира [Klein-BenDavid et al., 2007; Zedgenozov et al., 2009; Kopylova et al., 2010], карбонатные расплавы равновесные как с гарцбургитами, так и лерцолитами совпадают только с полями высокомагнезиальной серии карбонатных включений (рис. 5.2). Учитывая разнообразие исследованных карбонатных расплавов, можно сделать предположение, что большинство из богатых кальцием карбонатных включений неравновесны с перидотитом. Возможно, некоторые алмазы могли иметь в качестве среды кристаллизации богатые кальцием карбонатиты, равновесные с карбонатизированным эклогитом. Генерация богатых железом карбонатных расплавов из включений (рис. 5.2) была невозможна в равновесии с перидотитами CLM и, вероятно, имела место либо в эклогитах, либо в какой-то другой литологии.

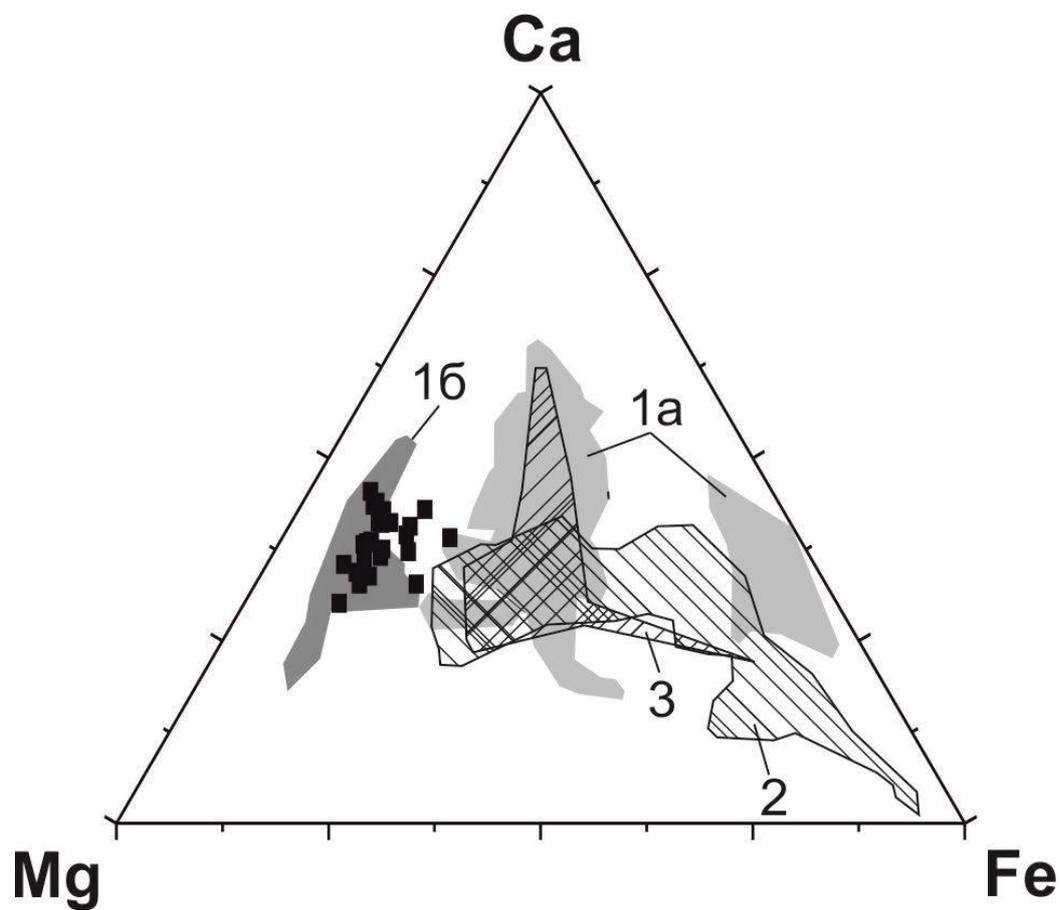


Рис 5.2. Mg-Fe-Ca диаграмма (мол.%) с составами равновесных с перидотитом карбонатных расплавов (прямоугольники), и включений в волокнистых алмазах. 1a и 1б – по данным (Klein-Ben David et al., 2009); 2 – по данным (Zedgenizov et al., 2009); 3 – по данным (Kopylova et al., 2010).

Механизм подъема метасоматического агента (расплава/флюида) в мантии остается предметом дискуссий [Green and Wallace, 1988; Wallace and Green, 1988; Shatskiy et al., 2013]. Поскольку карбонатный расплав хорошо смачивает силикаты, то он может двигаться вверх по межзерновому пространству [Green and Wallace, 1988; Wallace and Green, 1988]. Согласно точке зрения [Shatskiy et al., 2013] при наличии градиента температуры карбонатный расплав может перемещаться за счет растворения и перекристаллизации силикатных фаз. В наших сэндвич-экспериментах перемещение карбонатного расплава в образцах сопровождалось перекристаллизацией фаз перидотита, приводившей к образованию крупных до 300-1000 мкм кристаллов оливина, клинопироксена, граната и иногда Орх (рис. 3.1, 3.2). Очевидно, что рост таких индивидов, например, параллельно ориентированных кристаллов оливина (рис. 3.1б), происходил путем растворения перидотитовой матрицы в горячей части образца и осаждения растворенного материала в холодной части. По приблизительным оценкам, скорость роста наиболее крупных кристаллов оливина в расплаве карбоната достигала 5 мкм/ч при градиенте температур в образце  $\sim 10^\circ\text{C}/\text{мм}$  (рис. 3.1г). В процессе перекристаллизации, расплав мог целиком перемещаться в высокотемпературную зону (рис. 3.1б), оставляя за собой крупные индивиды. Таким образом, наши эксперименты подтверждают возможность перемещения карбонатного расплава из холодной части ампулы в горячую при направлении вектора силы тяжести в противоположную сторону.

В мантии схожее отношение градиента температур и силы тяжести на пути движения карбонатных расплавов может реализовываться, например, при подъеме расплавов из холодного субдуцированного слэба в горячие породы мантийного клина. При таком подъеме. В этом случае возможно участие механизма, предложенного А. Шацким с соавторами [Shatskiy et al., 2013] и реализованного в нашей работе. Однако при подъеме мантийного плюма, отделяющиеся от него расплавы должны двигаться в направлении от горячего источника к холодной литосфере. В этом случае их движение возможно либо по межзерновому пространству, либо по ослабленным зонам [Doucet et al., 2014].

### **5.3. Условия мультифазного насыщения модельных кимберлитовых расплавов**

#### *Специфика исследованных модельных составов*

Экспериментальное исследование процессов генерации кимберлитовых магм имеет долгую историю. Учитывая широкое разнообразие исследованных экспериментально кимберлитовых и кимберлитоподобных составов, целесообразным представляется провести сравнение и обобщение результатов предшествующих работ с полученными нами данными о фазообразовании в кимберлите тр. Удачная. Такое обобщение позволит провести анализ полей стабильности ликвидусных фаз в зависимости от валового состава мультикомпонентных систем и флюидного режима магмогенерации. Прежде всего, необходимо отметить, что экспериментальное исследование фазового состава кимберлитоподобных систем проведено в широком диапазоне давлений. Поскольку максимальные глубины с которых кимберлитовые магмы выносятся подавляющее большинство ксенолитов оцениваются в  $\leq 200-240$  км., рассмотрим только результаты экспериментов, выполненных в диапазоне давлений 5,5-7,5 ГПа (Табл. 1.2, Рис. 1.3).

В этом диапазоне давлений были исследованы следующие ряд модельных составов. Одним из первых было выполнено изучение условий мультифазного насыщения усредненного состава кимберлитов из трубок Лесото, Южная Африка [Eggler and Wendland, 1979]. А. Эдгар с соавторами [Edgar et al., 1988] для экспериментов использовали образец кимберлита I группы из трубки Весселтон (Wesselton), Южная Африка. Этот образец представлял собой афанитовый кимберлит, в котором фиксируются оливиновые микрофенокристы, а также переменные количества кальцита, монтичелита, илменита, шпинели, перовскита,

апатита, серпентина и изредка флогопита. Ксенокристы оливина и флогопита, а также ксенолиты вмещающих пород встречаются чрезвычайно редко. Авторы отмечают, что кимберлит имеет более низкие содержания  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , но более высокие  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ , чем содержащие макрокристы кимберлиты I группы из того же района. Этот состав значительно отличается от кимберлита, использованного в работе [Eggler and Wendlandt, 1979]. В более поздней работе [Edgar and Charbonneau 1993] был использован тот же кимберлит трубки Весселтон. Отсутствие ксенолитов и ксенокристов, а также мелкозернистая структура позволила авторам сделать вывод, что состав этого кимберлита близок к составу первичной магмы. При этом они отмечают, что истинная природа кимберлита с точки зрения целей работы не столь важна. Более существенно, что его состав характерен для бедных  $\text{SiO}_2$  и богатых  $\text{CaO}$  кимберлитов, некоторые из которых могут быть примитивными. Основным отличием выбранного состава является низкая величина  $X_{\text{CO}_2}$ .

А. Гирнис с соавторами [Girnis et al., 1995] для экспериментов использовали относительно низкокальциевый состав (9 вес.%  $\text{CaO}$ ), соответствовавший усредненному составу кимберлитов Ia группы. Состав летучих задавался варьированием мольной доли  $\text{CO}_2$  ( $X_{\text{CO}_2} = \text{CO}_2 / (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ ) в системе от 1,0 до 0,31. В более поздней работе [Girnis et al., 2011] был использован состав обогащенный кальцием (15 вес.%  $\text{CaO}$ ).  $X_{\text{CO}_2}$  в исходных смесях изменяли от 1 до 0,16. Авторами было отмечено, что концентрация  $\text{CaO}$  в первичной магме до сих пор является предметом дискуссии и потенциально может варьировать от 15 до 24 вес.%. Однако, даже наиболее низкие значения для этого диапазона находятся далеко от средних значений для кимберлитов Ia группы. П. Ульмер и Р. Суини [Ulmer and Sweeney, 2002] для исследования условий генерации богатых калием кимберлитов II группы (оранжитов) использовали состав близкий к среднему для данной группы кимберлитов, согласно данным [Smith et al., 1985]. При этом исходный состав был несколько обогащен  $\text{Na}_2\text{O}$  (0,93 мас.%) и имел более высокое значение  $X_{\text{CO}_2} = 0,37$ , чем усредненный состав (0,1 мас. % и 0,18,

соответственно). Этот же состав, но с переменным количеством воды ( $X_{\text{CO}_2}$  от 0,24 до 0,37) был использован в работе [Sokol et al., 2014].

Несколько экспериментальных работ было выполнено с кимберлитом I группы из трубки Удачная [Литасов и др., 2010; Шарыгин и др., 2013]. В этих работах использовались синтетический аналог и образцы гипабиссального неизменного кимберлита, соответственно. В первой из них в исходный состав дополнительно вводились хлориды калия и натрия (Cl - 5 вес%). В работе [Шарыгин и др., 2013] использовался порошок практически безводного (0,5 вес.%  $\text{H}_2\text{O}$ ) жильного кимберлита, приготовленный из фрагментов породы, дробленных до фракции 0,5-1,0 мм, и не содержащих ксенолитов и ксенокристов. В работе [Сокол, Крук, 2015] были исследованы составы с повышенным содержанием CaO (~13 мас. % CaO) и низким  $X_{\text{CO}_2}$ , которые согласно оценкам [Sparks et al., 2009] могут возникать вследствие контаминации коровых ксенолитов.

Для анализа составов кимберлитов и модельных систем в качестве основных параметров нами были использованы весовые отношения  $\text{SiO}_2/\text{MgO}$ ,  $\text{MgO}/\text{CaO}$  и  $\text{CO}_2/\text{SiO}_2$ , а также  $X_{\text{CO}_2}$ . Так как для большей части работ содержания  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  в расплавах после экспериментов не определялись, то значение  $X_{\text{CO}_2}$  рассчитывалось для валового состава исходных систем. Необходимо отметить, что полученные таким образом значения отражают  $X_{\text{CO}_2}$  в расплаве только для составов без ликвидусного магнезита. Кроме того, при использовании в экспериментах Pt ампул с графитовыми контейнерами (см. Табл. 1.2, «Материал контейнера») концентрация  $\text{CO}_2$  в образцах в процессе экспериментов могла незначительно расти вследствие окисления графита (за счет утечки водорода из Pt ампул). В результате, разница в значениях  $X_{\text{CO}_2}$  для исходного валового состава и для реального расплава могла достигать 0,1. По нашему мнению, комбинация выбранных для анализа параметров позволяет как анализировать специфику фазового состава модельных систем, так и сопоставлять экспериментальные данные с реконструкциями трендов изменения составов кимберлитов. В качестве фактурной подосновы для рисунков 1.1 и 1.2 были использованы диаграммы,

приведенные в работах [Sparks et al., 2009] и [Ulmer and Sweeney, 2002], соответственно.

Общее сопоставление данных приведенных в таблицах 1.1, 1.2, а также на рисунках 1.1 и 1.3 свидетельствует о том, что, в целом, экспериментальные образцы хорошо соответствуют потенциальным составам первичных магм. Более того, и те и другие в основных чертах соответствуют составам высокотемпературных выплавок, полученных при плавлении как упрощенной системы  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CO}_2$  (CMAS- $\text{CO}_2$ ) [Dalton and Presnall, 1998] (Рис.1.1), так и более сложных систем лерцолит- $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , лерцолит- $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-MgCO}_3$  и гарцбургит- $\text{K}_2\text{CO-MgCO}_3$  [Brey et al., 2009; 2011] (Рис. 1.2). При этом, часть исследованных модельных систем попадают в области нетипичных составов кимберлитов, которые согласно оценкам [Sparks et al., 2009] возникают благодаря интенсивной ассимиляции оливиновых ксенокристов (Рис. 1.1).

### ***Условия мультифазного насыщения модельных систем***

Анализ имеющегося массива экспериментальных данных целесообразно начать с анализа температур ликвидуса кимберлитовых составов при давлении 5,5-7,5 ГПа. Необходимо отметить, что рассмотрение деталей измерения температур и точности определения ликвидуса лежат за пределами задач данной работы. Однако нужно учитывать, что точность фиксации температур более 1500°C при давлениях 5,5-7,5 ГПа, относительно не велика.

Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что полное плавление исследованных модельных кимберлитов фиксировалось в диапазоне температур от 1470°C до >1700°C (Рис 4.11.). Причем при увеличении  $X_{\text{CO}_2}$  в исходных составах с 0,15÷0,31 до 0,9÷1,0 температура их ликвидуса в среднем растет на ~200°C (рис 5.3). Состав первой стабильной под ликвидусом фазы зависит как от концентрации основных петрогенных компонентов, так и  $X_{\text{CO}_2}$ . Для изученных

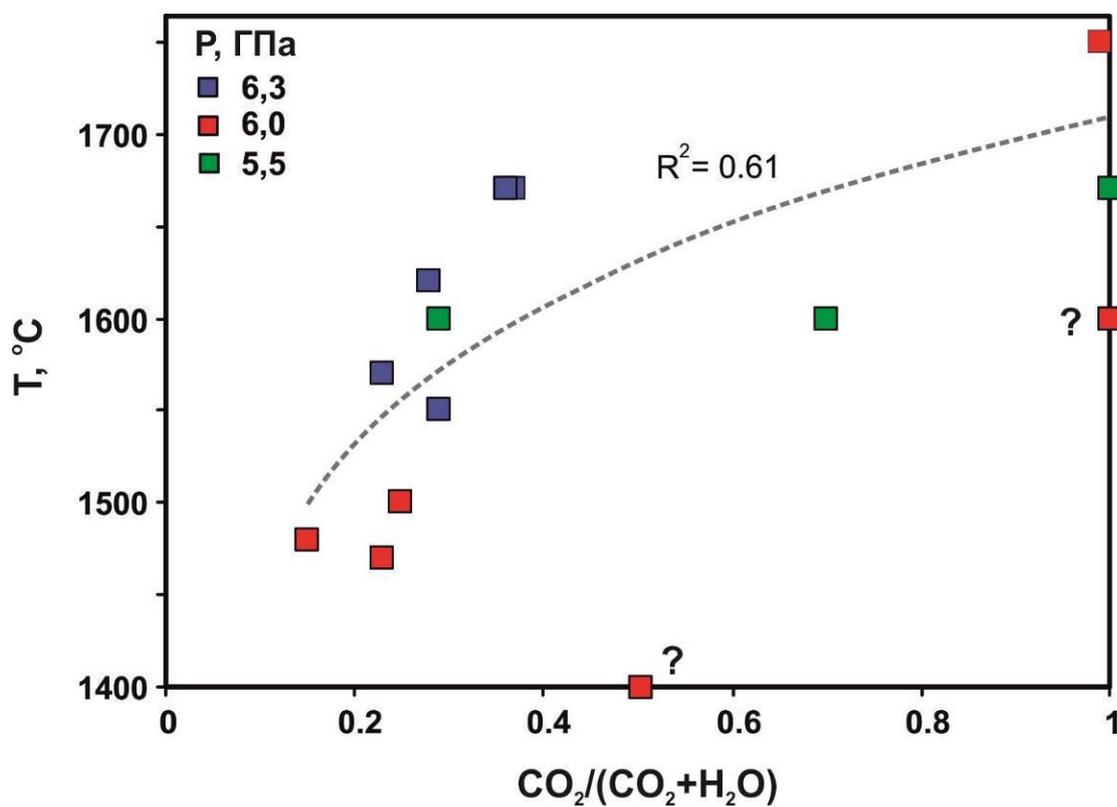


Рис. 5.3. Тенденция увеличения температуры ликвидуса мульткомпонентных систем, моделирующих первичные кимберлитовые магмы, при увеличении в их составе мольного отношения  $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O})$ .  $R^2$  – величина достоверности аппроксимации. Экспериментальные точки, помеченные знаком вопроса, исключены из анализа.

составов с  $X_{\text{CO}_2} < 0,5$  и при весовом отношении  $\text{SiO}_2/\text{MgO}$  от 1 до 1,5 и  $\text{MgO}/\text{CaO} < 3$  ликвидусной фазой является оливин (Рис. 5.4). В бедных кальцием составах, при  $\text{MgO}/\text{CaO} > 3$ , первой стабильной фазой является ортопироксен. Для изученного нами высоко кальциевого состава с весовым отношением  $\text{SiO}_2/\text{MgO} = 2$ , ликвидусной фазой оказался клинопироксен (Табл. 1.2, Рис. 5.4). С увеличением  $X_{\text{CO}_2}$  до  $0,6 \div 0,89$  отмеченные закономерности сохраняются. Однако при  $X_{\text{CO}_2} = 0,9 \div 1,0$  оливин как ликвидусная фаза больше не фиксируется в продуктах экспериментов, уступая место гранату или клинопироксену.

Для четкой систематизации имеющихся литературных данных (полученных с использованием разных методических приемов) и фиксации параметров мультифазного насыщения, температуру «вблизи ликвидуса» определяли как температуру на  $100^\circ\text{C}$  ниже ликвидуса ( $T_L - 100^\circ\text{C}$ ). Выбор диапазона в  $100^\circ\text{C}$  связан с тем, что эксперименты при столь высоких P-T параметрах, как правило, проводятся с шагом  $\geq 50^\circ\text{C}$ . При этом объем кристаллов в системе при  $T_L - 100^\circ\text{C}$ , как правило, не превышает 40% (т.е. приблизительно соответствует объему транспортируемого магмой кристаллического материала), а состав расплавной фазы уже близок к валовому составу системы. Перидотитовый состав фазовой ассоциации, равновесной с расплавом при такой температуре, будет означать потенциальную возможность генерации магмы аналогичного состава из мантийного перидотита. Примеры изменения состава модельных систем можно видеть на фазовых диаграммах «температура – концентрация  $\text{H}_2\text{O}$ », приведенных на рисунке 4.11. Их анализ показывает, что с увеличением концентрации воды в системе область стабильности трехфазных ассоциаций  $\text{Ol} + \text{Grt} + \text{Cpx}$  (Рис. 4.11) может либо приближаться либо удаляться от ликвидуса.

Как это видно на рис. 5.5, фазовый состав экспериментально исследованных систем при температуре на  $100^\circ\text{C}$  ниже ликвидуса закономерно изменяется. В области составов с преобладанием  $\text{H}_2\text{O}$  над  $\text{CO}_2$  фиксируется оливинсодержащая мультифазная ассоциация. Ее стабильность при  $X_{\text{CO}_2}$  в диапазоне  $0,15 - 0,31$  ограничена относительно низкими отношениями  $\text{MgO}/\text{CaO} < 3 \div 4$ . При более

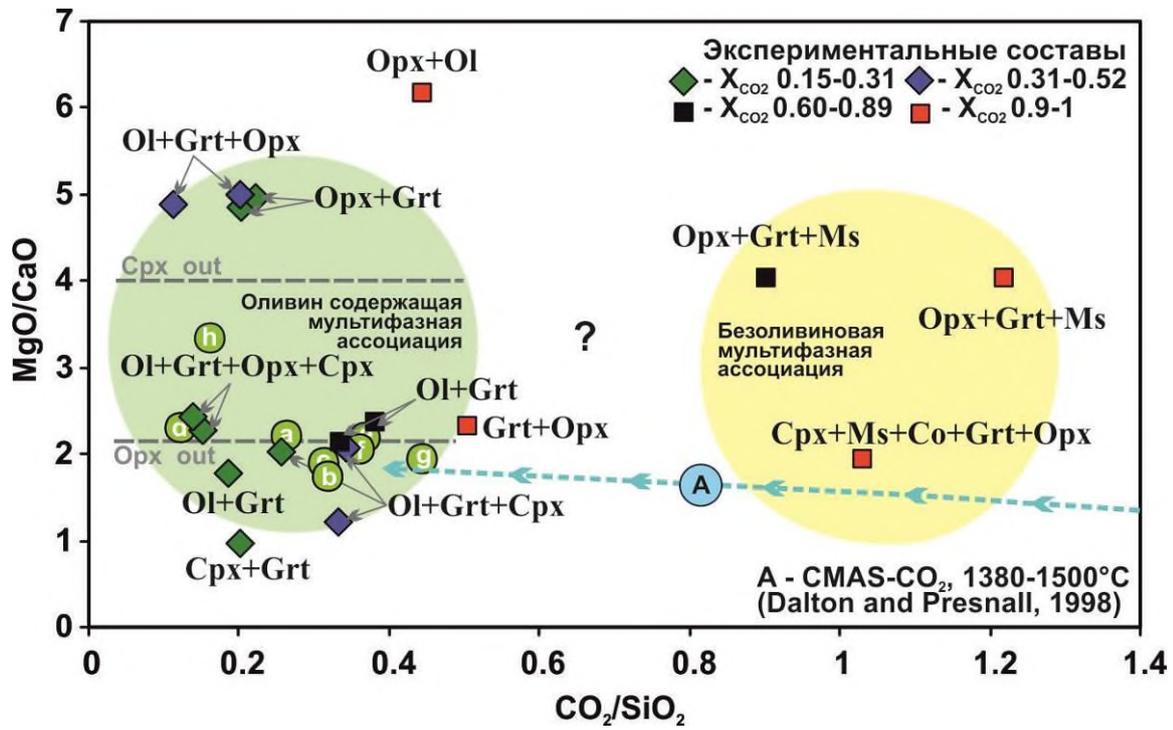


Рис. 5.4. Расположение полей оливинсодержащих и безоливиновых мультифазных ассоциаций вблизи ликвидуса кимберлитоподобных систем, а также тренд (A) составов первичных выплавов в системе CMAS—CO<sub>2</sub> [Dalton, Presnall, 1998]. Кружки - реконструированные составы первичных магм (условные обозначения на рис. 1.1).

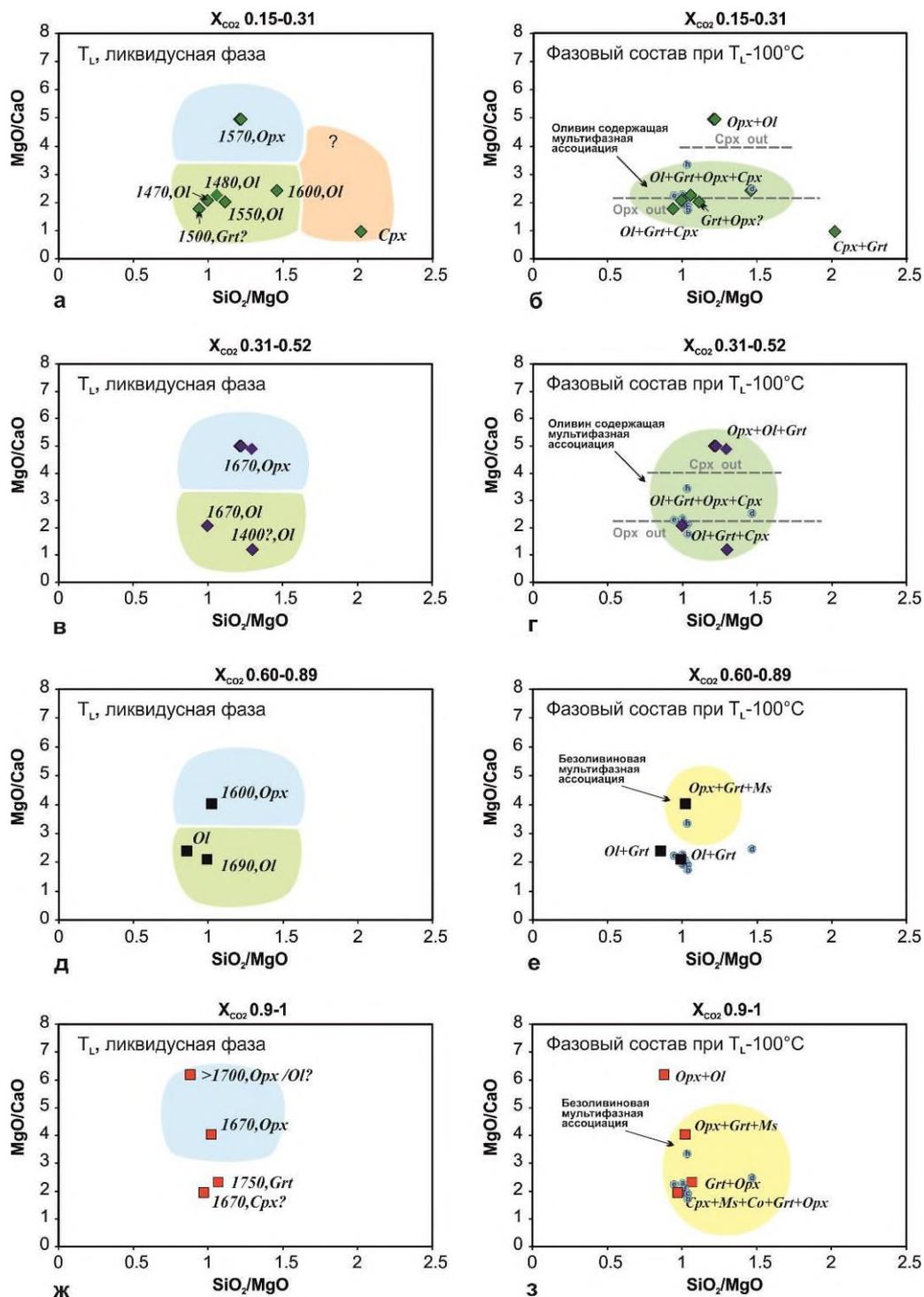


Рис 5.5. (а, в, д, ж) Температуры ликвидуса и первая кристаллическая фаза под ликвидусом для исследованных кимберлитоподобных систем (цветом выделены оценочные поля кристаллизации фаз); (б, г, е, з) Фазовый состав в равновесии с расплавом при температуре на 100 °С ниже ликвидуса (цветом выделены оценочные поля мультифазных ассоциаций). Кружки — реконструированные составы первичных магм по литературным данным (условные обозначения на рис. 1.1); Cpx out и Opx out — клинопироксен и ортопироксен отсутствуют, соответственно.

высоких значениях этого отношения вблизи ликвидуса оказывается нестабилен гранат. В области повышенных концентраций  $\text{SiO}_2$ , при весовом отношении  $\text{SiO}_2/\text{MgO} > 2$ , фазовая ассоциация состоит из клинопироксена и граната. С увеличением значения  $X_{\text{CO}_2}$  до  $0,31 \div 0,52$  поле мультифазной ассоциации расширяется в сторону больших значений  $\text{MgO}/\text{CaO}$  отношений за счет расширения поля стабильности граната. Имеющиеся данные позволяют оценить границы стабильности  $\text{Orx}$  и  $\text{Crx}$  в расплаве. На приведенных диаграммах (рис. 5.5) оценочные границы располагаются субгоризонтально, последовательно разделяя при снижении  $\text{MgO}/\text{CaO}$  отношения ассоциации с  $\text{Orx}$ ,  $\text{Orx}+\text{Crx}$  и  $\text{Crx}$ .

Для составов с преобладанием  $\text{CO}_2$  над  $\text{H}_2\text{O}$  вблизи ликвидуса появляется безоливиновая мультифазная ассоциация, состоящая из  $\text{Orx}+\text{Grt}+\text{Mgs}$  (рис. 5.5 е, з). Причем, при  $X_{\text{CO}_2} = 0,60 \div 0,89$  такой набор фаз фиксируется, только при относительно высоких  $\text{MgO}/\text{CaO}$  отношениях в стартовом составе. При этом в системах с низким содержанием летучих и отношением  $\text{MgO}/\text{CaO} < 3$  стабилен только оливин и гранат. В составах с резким преобладанием  $\text{CO}_2$  границы стабильности безоливиновой мультифазной ассоциации несколько расширяются и в ней дополнительно появляются клинопироксен и коэзит. Оливин оказывается стабилен только в исходных составах искусственно обогащенных оливином до  $\text{MgO}/\text{CaO}$  отношения около 6.

Отмеченные закономерности и обособленность полей оливинсодержащих и безоливиновых ассоциаций в хорошо видны на рис. 5.4, на котором для исходных составов вместо  $\text{SiO}_2/\text{MgO}$  приведено массовое отношение  $\text{CO}_2/\text{SiO}_2$ . В таких координатах исходные составы с низким содержанием летучих, но преобладанием  $\text{CO}_2$  ( $X_{\text{CO}_2} > 0,52$ ), продуцирующие вблизи ликвидуса не содержащие магнезит двухфазные ассоциации  $\text{Ol}+\text{Grt}$ ,  $\text{Grt}+\text{Orx}$  и  $\text{Orx}+\text{Ol}$  оказываются в области стабильности оливин содержащих мультифазных ассоциаций или непосредственно рядом с ними. На рис. 5.4 приведен тренд изменения состава расплава образующегося при частичном плавлении системы  $\text{CMAS}-\text{CO}_2$  в диапазоне температур  $1380-1500^\circ\text{C}$  [Dalton and Presnall, 1998]. Согласно этим

данным по мере увеличения степени плавления системы состав расплава изменяется от практически чисто карбонатного ( $\text{SiO}_2 \sim 5$  вес.%) до кимберлитоподобного. Во всем исследованном диапазоне температур образующийся расплав равновесен с четырехфазной ассоциацией  $\text{Ol} + \text{Opx} + \text{Cpx} + \text{Grt}$ . При этом тренд изменения состава образующегося расплава пересекает область безоливиновой, магнезитсодержащей ассоциации. Лишь при максимальных температурах ( $1500^\circ\text{C}$ ) состав образующегося в системе  $\text{CMAS}-\text{CO}_2$  расплава оказывается близок к валовому составу систем генерирующих кимберлитоподобные расплавы, равновесные вблизи ликвидуса с оливином. Это кажущееся противоречие объясняется тем, что при тех же значениях  $\text{CO}_2/\text{SiO}_2$ , образующийся в системе  $\text{CMAS}-\text{CO}_2$  расплав не равновесен с магнезитом, в то время как в экспериментах по мультифазному насыщению вблизи ликвидуса в равновесии с расплавом был стабилен магнезит. Появление магнезита свидетельствует о максимально возможной активности  $\text{CO}_2$ , контролируемой равновесием между карбонатно-силикатным расплавом (содержащим щелочи, железо и другие компоненты) и твердым магнезитом. Вероятно, в расплаве упрощенной системы  $\text{CMAS}-\text{CO}_2$  растворимость  $\text{CO}_2$  несколько выше, и требуются более высокие концентрации двуокиси углерода для насыщения расплава до появления равновесного магнезита.

#### **5.4. Роль богатых летучими карбонатных расплавов в метасоматическом изменении потенциальных протолитов кимберлитовых магм**

Полученные данные позволяют развить концепцию жильного метасоматоза перидотитов богатыми летучими карбонатными расплавами как предварительной стадии генерации кимберлитовых магм в литосферной мантии, предложенную в работах [Foley 1992; Tappe et al., 2008; Brey et al., 2009]. Для этого целесообразным представляется детальное сравнение результатов, полученных при изучении взаимодействия «перидотит-карбонатный расплав» с данными

экспериментов по мультифазному насыщению о минеральном составе потенциальных перидотитовых источников кимберлитовых магм.

Экспериментальные работы по поиску областей мультифазного насыщения [Eggler and Wendlandt, 1979; Edgar et al., 1988; Ulmer and Sweeney, 2002; Giris et al., 1995, 2011; Sokol et al., 2013a, 2014; 2015d] демонстрируют закономерность изменения фазового состава потенциального литосферного источника при увеличении  $MgO/CaO$  в исследуемом модельном кимберлите от 1,8 до  $>4$ :  $Ol - Grt - Crx \rightarrow Ol - Grt - Opx - Crx \rightarrow Ol - Grt - Opx$ . Таким образом, значения массового отношения  $MgO/CaO < 4$ , реконструированные для составов первичной кимберлитовой магмы [Le Roex et al., 2003; Harris et al., 2004; Becker, Le Roex, 2006; Kjarsgaard et al., 2009; Kopylova et al., 2007], исключает их происхождение из карбонатизированного гарцбургитового источника в условиях литосферы.

Согласно полученным нами экспериментальным данным по взаимодействию «карбонатный расплав-перидотит», литосферный гарцбургит при метасоматозе сухими карбонатными расплавами при 1200-1350°C, должен терять ортопироксен (полностью или частично) и преобразовываться в лерцолит, или иногда в верлит. Следует отметить, что, метасоматические реакции могут быть локальными вдоль контакта карбонатитовых жил с вмещающими мантийными перидотитами [Doucet et al., 2014]. В таких условиях при увеличении температуры, образование кимберлитовой магмы может идти по механизму гибридизации выплавки образующейся при плавлении магнезитсодержащего лерцолита, так и уже существующего расплава карбонатитовых жил [Foley 1992; Brey et al., 2009]. Именно плавление магнезитсодержащих гарцбургитов при  $\sim 6$  ГПа по мнению [Brey et al., 2009] может приводить к образованию богатой  $CO_2$  флюидной фазы в равновесии с кимберлитовым расплавом, которая должна вызвать отделение от протолита и способствовать быстрому подъему магмы. Однако, как отмечено выше, метасоматоз сухими карбонатными расплавами перидотитов СЛМ не может приводить к образованию магнезитсодержащих гарцбургитов, так как ортопироксен исчезает при образовании магнезита, а последний при увеличении температуры до 1350°C расходуется в результате

плавления перидотитовой матрицы. Как было показано ранее, в пользу сухости карбонатных агентов метасоматоза свидетельствуют особенности трендов зональности в гранате из метасоматически измененных перидотитов [Howarth et al., 2014; Соловьева и др., 2014].

Направление и интенсивность Mg-Ca обмена между карбонатным расплавом и перидотитом должны быть различными в зависимости от того содержит ли метасоматический агент воду или нет. Водосодержащие карбонатные расплавы могут получать воду из номинально безводных минералов содержащих OH дефекты в структуре [Sokol et al., 2013b]. Следует отметить, что проанализированные ксенолиты перидотитов Сибирского кратона имеют содержание H<sub>2</sub>O от 6 до 323 ppm в оливине, 28-301 ppm в ортопироксене, 100- 272 ppm клинопироксене и 0-23 ppm в гранате [Doucet et al., 2014]. При этом, содержание воды в минералах коррелируют с модальным содержанием клинопироксена и граната. Как предполагается в работе [Doucet et al., 2014] обогащенные водой перидотиты локализованы только в зонах метасоматоза (возможно ранних этапов). В остальных частях мантии, перидотиты содержат  $\leq 50$  ppm H<sub>2</sub>O. Полученные нами данные позволяют сделать вывод, что расплавы в равновесии с бедными водой перидотитами при тепловом режиме CLM (1200-1350°C) должны быть существенно карбонатными (SiO<sub>2</sub>  $\leq 7$  мас.%, Ca# от 37 до 50). По составу такие расплавы отличаются от составов реконструированных первичных кимберлитовых магм как I так и II группы [Le Roex et al., 2003; Harris et al., 2004; Becker, Le Roex, 2006; Kjarsgaard et al., 2009; Копылова et al., 2007], а также от свежего кимберлита тр. Удачная [Kamenetsky et al., 2009].

### ***Состав протолита и финальная стадия генерации магмы, по данным экспериментального моделирования***

Схожесть по содержанию главных петрогенных компонентов составов экспериментально исследованных систем и реконструированных составов

первичных магм позволяет нам выполнить оценку условий генерации кимберлитов. Основой для этого будет являться фазовый состав модельных систем вблизи ликвидуса.

Прежде всего, температуры ликвидуса для практически всех изученных модельных составов достаточно высоки и изменяются от 1470 до  $>1700^{\circ}\text{C}$  (Табл. 1.2, Рис.5.3). Необходимо отметить, что эти значения выше температур потенциального протолита ( $\sim 1400^{\circ}\text{C}$ ), фиксируемых термометрией для наиболее глубоких ксенолитов из всех кимберлитовых провинций [Pearson et al., 2003; 2014]. Различие между температурой ликвидуса кимберлита и потенциального протолита минимально для составов богатых летучими и значением  $X_{\text{CO}_2} < 0,31$ . По мнению П. Ульмера и Р. Суини [Ulmer and Sweeney, 2002] столь высокие температуры плавления могут быть связаны с недооценкой степени контаминации кимберлитами тугоплавкого материала гарцбургитовых ксенолитов. По нашему мнению, тугоплавкость модельных систем, фактически аналогичных по содержанию главных петрогенных компонентов с реконструированными составами первичных магм, свидетельствует в пользу сделанного в работе [Brey et al., 2009] вывода об участии дополнительного источника тепла в процессе образования магмы. Необходимо отметить, что образование кимберлита в СЛМ при тепловом потоке  $40\text{-}45 \text{ мВт/м}^2$ , потенциально возможно при более высоких, чем в реконструированных составах магм концентрациях  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  (при  $X_{\text{CO}_2} < 0,3$ ).

Необходимо отметить, что ни в одной из рассмотренных нами работ (Табл. 1.2) непосредственно сразу под ликвидусом не было зафиксировано равновесного существования расплава и мультифазной ассоциации. Оливин как первая под ликвидусом фаза стабилен в составах с весовыми отношениями  $\text{MgO}/\text{CaO} < 3$  в широком диапазоне  $X_{\text{CO}_2}$ . При увеличении степени магнезиальности состава, характерного для кимберлитов с высокой долей ассимиляции оливиновых ксенокристов (Рис. 1.1) на ликвидусе оказывается стабилен ортопироксен. В случае составов характерных для кимберлитов с существенной ассимиляцией

коровых ксенолитов ( $\text{SiO}_2/\text{MgO} > 1,5$  и  $\text{MgO}/\text{CaO} < 2$ ) ликвидусным оказывается клинопироксен.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что оливинсодержащие мультифазные ассоциации в основном стабильны вблизи ликвидуса при  $X_{\text{CO}_2} < 0.5$ . Они также фиксируются в бедных летучими составах при более высоких  $X_{\text{CO}_2}$  [Шарыгин и др., 2013]. По нашим данным только оливин и ортопироксен равновесен с расплавом вблизи ликвидуса в обогащенных водой и  $\text{SiO}_2$  составах с  $\text{MgO}/\text{CaO} > 4$  и  $X_{\text{CO}_2} < 0.3$  [Sokol et al., 2014]. При характерном для тренда ассимиляции оливиновых ксенокристов увеличении весового отношения  $\text{MgO}/\text{CaO}$  в составах от 1,8 до  $> 4$  (Рис. 5.4) происходит смена стабильных вблизи ликвидуса ассоциаций:  $\text{Ol} + \text{Grt} + \text{Cpx} \rightarrow \text{Ol} + \text{Grt} + \text{Opx} + \text{Cpx} \rightarrow \text{Ol} + \text{Grt} + \text{Opx}$ . Магнезитсодержащие мультифазные ассоциации стабильны при  $X_{\text{CO}_2} > 0.5$ . При этом, оливин и магнезит вблизи ликвидуса был фиксирован только для составов с  $\text{MgO}/\text{CaO} > 6$  [Girnis et al., 2011]. Необходимо подчеркнуть, что еще существует плохо изученная область кимберлитовых составов с весовыми отношениями  $\text{CO}_2/\text{SiO}_2$  в диапазоне от 0,5 до 0,8, в которой при больших концентрациях летучих вблизи ликвидуса потенциально возможно мультифазное насыщение расплава относительно оливин-пироксен-гранат-магнезитовой ассоциации (Рис. 5.4).

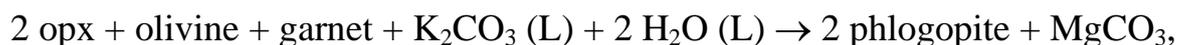
В целом, эксперименты по плавлению систем, моделирующих кимберлит, позволяют сделать вывод, что значительная часть реконструированных первичных магм попадают в область составов, генерация которых возможна при флюидном режиме с  $X_{\text{CO}_2} < 0.5$  из карбонатизированного гранатсодержащего лерцолита. Часть составов располагаются в области, для которой возможна генерация из карбонатизированного гранатсодержащего верлита. Характерно, что для проанализированного диапазона давлений (5,5-7,5 ГПа) ни один из реконструированных составов первичных магм не попадает в область генерации из карбонатизированного гарцбургита. При этом необходимо отметить, что по данным А. Гирниса с соавторами [Girnis et al., 2011] расплавы с содержанием  $\text{CaO}$

близким к среднему составу кимберлитов группы I [Smith et al., 1985] могут генерироваться из гарцбургитового источника при давлении более 7,5 ГПа. В целом существенно обогащенные кальцием составы первичных магм ( $MgO/CaO < 3$ ) прямо указывают на значительную или полную верлитизацию потенциального протолита в субкратонной литосфере. По нашим данным этот процесс связан с предварительным реакционным взаимодействием протолита с карбонатными расплавами при температурах  $\sim 1200^\circ C$ . Экспериментальные данные также свидетельствуют о гипотетической возможности генерации кимберлитовых расплавов при  $X_{CO_2} > 0,5$  из безоливиновых протолитов - гранатовых ортопироксенитов или вебстеритов.

В зависимости от состава трансмантийного карбонатного расплава (прежде всего концентраций  $SiO_2$ , K,  $H_2O$ , а также  $fO_2$ ) метасоматоз восстановленного перидотита может приводить к его окислению и кристаллизации некоторых количеств, как карбонатов, так и водосодержащих фаз [Creighton et al., 2009]. Соответственно, как минимум начальная фаза плавления такого метасоматизированного перидотита будет осуществляться при буферировании концентраций  $H_2O$  и  $CO_2$  в расплаве [Wyllie 1977a,b; Eggler and Wendland, 1979]. К сожалению экспериментальных данных о составе расплава, образующегося при частичном плавлении карбонат- и флогопитсодержащего перидотита при параметрах генерации кимберлитов нет. Расплав, полученный в равновесии с  $OI + Or_x + (\pm Cpx) + Grt + Ms$ , содержит мало  $SiO_2$  и  $MgO$ , но много  $CaO$  в сравнении с кимберлитами [Brey et al., 2009]. Лишь при давлении 10 ГПа образующийся в равновесии с магнезитсодержащим гарцбургитом расплав по содержанию  $MgO$  и  $SiO_2$  становится похож на кимберлит I группы, однако он обладает очень низкими концентрациями  $Al_2O_3$  ( $< 0,2$  мас.%). Эти данные позволили Г. Брау с соавторами [Brey et al., 2009] сделать вывод, что образование кимберлитового расплава невозможно через плавление магнезитсодержащих лерцолитов или гарцбургитов в одну стадию. С другой стороны, плавление флогопитсодержащего протолита, по-видимому, не в состоянии обеспечить образование расплава с концентрациями воды, характерными для реконструированных составов первичных

кимберлитовых магм [Becker and le Roex 2006; Kjarsgaard et al., 2009]. Согласно экспериментальным данным, плавление флогопитсодержащего карбонатизированного лерцолита при давлении 3,0 ГПа приводит к образованию богатого щелочами доломитового расплава, содержащего только 2,7 вес.% H<sub>2</sub>O [Thibault et al. 1992]. При увеличении степени плавления, карбонаты и/или водосодержащие фазы в протолите могли быть полностью израсходованы. Согласно экспериментальным данным исчезновение равновесного карбоната приводит к быстрому росту концентрации SiO<sub>2</sub> в расплаве [Dalton and Presnall, 1998; Brey et al., 2009; Dasgupta et al., 2013]. Очевидно, в таких условиях процесс плавления мог приводить к генерации относительно бедных водой кимберлитовых магм.

Богатые водой магмы, вероятно, могли возникать за счет экстракции в протокимберлитовой расплавы воды из номинально безводных минералов перидотита (Sokol et al., 2013b). В зависимости от температуры и концентрации калия в расплаве можно предположить два варианта процесса. При высоком содержании калия, характерном, например, для кимберлитов II группы, но относительно низких температурах, обеспечивающих стабильность флогопита, возможна реакция [Ulmer and Sweeney 2002]

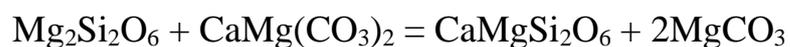


которая буферит активности H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub> в расплаве. При этом часть воды (экстрагированной из номинально безводных минералов) и CO<sub>2</sub> будет связываться с образованием флогопита и карбоната, обеспечивая дополнительную метасоматическую переработку протолита кимберлитовым расплавом. Свидетельством в пользу этой реакции могут служить находки в кристаллах алмаза из кимберлита сингенетичных включений флогопита [Соболев и др., 2009]. Сходная реакция также может реализовываться при взаимодействии остывающей кимберлитовой магмы с перидотитом в промежуточных очагах. В бедных калием составах, характерных для кимберлитов I группы, роль данной реакции вероятно незначительна. При этом содержание в магме воды будет определяться только

коэффициентом распределения  $H_2O$  между номинально безводными минералами протолита и магмой.

## Заключение

Проведенные исследования показывают, что взаимодействие карбонатных расплавов с гарцбургитом или лерцолитом при P-T параметрах основания литосферной мантии, в основном осуществляется через Mg-Ca обмен по реакции:



и приводит к образованию богатого щелочами, но бедного  $\text{SiO}_2$  ( $\leq 7$  мас.%) карбонатного расплава. Его Ca# варьирует от 37 до 50 и контролируется минеральным составом перидотита. Взаимодействие при  $1200^\circ\text{C}$  приводит к верлитизации перидотита за счет расходования ортопироксена и кристаллизации клинопироксена и магнезита. С увеличением температуры до  $1350^\circ\text{C}$  этот процесс прекращается, концентрация клинопироксена и магнезита в перидотите падает, а ортопироксена увеличивается. Таким образом, метасоматоз сухими карбонатными расплавами может вызвать генерацию карбонатизированных лерцолитов или иногда верлитов, являющихся потенциальным источником кимберлитовых магм, но такой метасоматоз не может приводить к образованию магнезитсодержащих гарцбургитов. Силикатные фазы, образующиеся в результате взаимодействия карбонатных расплавов и перидотитов имеют составы, схожие составами минералов высокотемпературных перидотитов, но заметно отличаются от мегакристов из кимберлитов. Гранаты, кристаллизующиеся в результате реакционного взаимодействия между карбонатными расплавами и гарцбургитом с увеличением температуры от  $1200$  до  $1350^\circ\text{C}$ , демонстрируют изменение содержания CaO и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , воспроизводящее основные закономерности эволюции состава гранатов из ксенолитов метасоматизированных перидотитов кимберлита трубки Удачная. В тоже время, равновесные с перидотитами карбонатные расплавы близки по составу только к богатым магнием карбонатным включениям в алмазах.

Проведенный нами анализ свидетельствует о том, что вариации составов исследованных экспериментально модельных систем (табл. 1.1, Рис. 1.1-1.3) практически перекрывают составы реконструированных первичных магм (табл. 1.2, рис. 1.1-1.3) по концентрациям главных петрогенных компонентов и в значительной мере возможные вариации  $X_{\text{CO}_2}$ . Это позволило нам, через анализ и обобщение данных об условиях плавления и мультифазного насыщения модельных систем вблизи ликвидуса, выявить закономерные комбинации составов протолитов, температур и флюидных режимов, при которых в условиях субкратонной литосферы (5,5-7,5 ГПа) возможна генерация расплавов, соответствующих реконструированным первичным кимберлитовым магмам.

Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что температуры ликвидуса практически всех изученных модельных систем ( $>1470^\circ\text{C}$ ) превышают максимальные температуры ( $\sim 1400^\circ\text{C}$ ), фиксируемые термометрией для наиболее глубоких ксенолитов из кимберлитов [Pearson et al., 2003]. Снижение температуры ликвидуса исследованных составов при уменьшении в них  $X_{\text{CO}_2}$  свидетельствует о том, что для генерации богатых водой кимберлитовых магм требуется существенно менее мощный дополнительный источник тепла. Вблизи ликвидуса кимберлитоподобных систем границы стабильности отдельных фаз и мультифазного насыщения в целом, зависят как от концентрации главных петрогенных компонентов, так и от  $X_{\text{CO}_2}$  в стартовом составе. Оливинсодержащая мультифазная ассоциация стабильна вблизи ликвидуса при  $X_{\text{CO}_2} < 0,5$ . Причем при увеличении  $\text{MgO}/\text{CaO}$  весового отношения в составах от 1,8 до  $>4$  происходит смена равновесных с расплавом ассоциаций:  $\text{Ol}+\text{Grt}+\text{Cpx} \rightarrow \text{Ol}+\text{Grt}+\text{Opx}+\text{Cpx} \rightarrow \text{Ol}+\text{Grt}+\text{Opx}$ . В изученных системах с преобладанием воды ( $X_{\text{CO}_2} < 0,3$ ) мультифазное насыщение расплава не фиксируется для составов с  $\text{MgO}/\text{CaO}$  отношением около 5 и для высококальциевых составов с  $\text{SiO}_2/\text{MgO}$  отношением более 2. Магнезитсодержащие мультифазные ассоциации стабильны при  $X_{\text{CO}_2} > 0,5$ .

Согласно подходу, сформулированному в работах [Wyllie 1977; Eggler and Wendland, 1979], эксперименты с составами первичных кимберлитов должны воспроизводить вблизи ликвидуса равновесную фазовую ассоциацию аналогичную перидотиту при фиксированном давлении. В соответствии с этим, карбонатизированный гранатсодержащий лерцолит может быть материнской породой для значительной части составов первичных магм с  $X_{CO_2} < 0,5$ . Генерация первичных магм с высоким содержанием кальция ( $MgO/CaO < 2$ ) и  $X_{CO_2} < 0,5$  возможна из карбонатизированного гранатсодержащего верлита. В диапазоне проанализированных давлений реконструированные составы первичных магм не попадают в область генерации из карбонатизированного гарцбургита. Первичные расплавы с высокой долей  $CO_2$  ( $X_{CO_2} > 0,5$ ) гипотетически могут образовываться в безоливиновых породах - карбонатизированных гранатовых ортопироксенитах или вебстеритах.

Вопрос о том, в какой мере реакции с участием карбонатов и водосодержащих фаз буферировали процесс генерации кимберлитовой магмы, остается открытым. Имеющиеся геохимические и петрологические данные свидетельствуют о том, что источником  $CO_2$  и  $H_2O$  для процессов генерации кимберлитовых расплавов выступали метасоматические расплавы/флюиды, обеспечивавшие многостадийное преобразование протолита. Важным, а возможно и главным, источником воды могли быть номинально безводные минералы, содержащие ОН дефекты в своей структуре. Причем последние экспериментальные данные [Sokol et al., 2013b] свидетельствуют о том, что формирование богатых водой кимберлитовых магм было возможно именно благодаря экстракции воды из перидотитов с повышенным содержанием ОН-дефектов в минералах.

**Список литературы**

1. Agashev A.M., Pokhilenko N.P., Takazawa E., McDonald J.A., Vavilov M.A., Watanabe I., Sobolev N.V. Primary melting sequence of a deep (> 250 km) lithospheric mantle as recorded in the geochemistry of kimberlite-carbonatite assemblages, Snap Lake dyke system, Canada // *Chem. Geol.*, 2008, v. 255, p. 317—328.
2. Arndt N. T., Guitreau M., Boullier A. M., Le Roex A., Tommasi A., Cordier P. and Sobolev A., Olivine, and the origin of kimberlite // *J. Petrol.*, 2010, v. 51, p. 573—602.
3. Asimow P. D., Langmuir C. H. The importance of water to ocean ridge melting regimes // *Nature*, 2003, v. 421, p. 815—820.
4. Baker M.B., Stolper E.M. Determining the composition of high-pressure mantle melts using diamond aggregates // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, v. 58, p. 2811—2827.
5. Becker M., Le Roex A.P. Geochemistry of South African on- and off-craton, Group I and Group II kimberlites: Petrogenesis and source region evolution // *J. Petrol.*, 2006, v. 47, p. 673—703.
6. Boyd, F.R., Pokhilenko, N.P., Pearson, D.G., Mertzman, S.A., Sobolev, N.V., Finger, L.W. Composition of the Siberian cratonic mantle: evidence from Udachnaya peridotite xenoliths // *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1997, 128, 228—246.
7. Brett R. C., Russell J. K. and Moss S., Origin of olivine in kimberlite: phenocryst or impostor? // *Lithos*, 2009, v. 112, p. 201—212.
8. Brey, G.P., Köhler, T. Geothermobarometry in four-phase lherzolites II. New thermobarometers, and practical assessment of existing thermobarometers // *Journal of Petrology*, 1990, v. 31, 1353—1378.
9. Brey G.P., Bulatov V.K., Girnits A.V., Lahaye Y. Experimental melting of carbonated peridotite at 6—10 GPa // *J. Petrol.*, 2008, v. 49, p. 797—821.
10. Brey G.P., Bulatov V.K., Girnits A.V. Influence of water and fluorine on melting of carbonated peridotite at 6 and 10 GPa // *Lithos*, 2009, v. 112, p. 249—259.

11. Brey G.P., Bulatov V.K., Gurnis A.V. Melting of K-rich carbonated peridotite at 6–10 GPa and the stability of K-phases in the upper mantle // *Chem. Geol.*, 2011, v. 281, p. 333–342.
12. Canil D. and Scarfe C. M. Phase relations in peridotite+CO<sub>2</sub> Systems to 12 GPa: Implications for the origin of kimberlite and carbonate stability in the Earth's upper mantle // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1990, V. 95, Issue B10, P. 15805–15816.
13. Chauvel C., Hofmann A.W., Vidal P. HIMU-EM: the French Polynesian connection // *Earth Planet. Sci.*, 1992, Lett. 110, p. 99–119.
14. Clague D. A., Frey F. A. Petrology and trace element geochemistry of the Honolulu Volcanics, Oahu: implications for the oceanic mantle below Hawaii // *J. Petrol.*, 1982, v. 23, p.447–504
15. Coe N., Le Roex A., Gurney J., Pearson D.G., Nowell G. Petrogenesis of the Swartuggens and Star Group II kimberlite dyke swarms, South Africa: constraints from whole rock geochemistry // *Contr. Miner. Petrol.*, 2008, v. 156, p. 627–652.
16. Creighton S., Stachel T., Matveev S., Hofer H., McCammon C., Luth R.W. Oxidation of the Kaapvaal lithospheric mantle driven by metasomatism // *Contr. Miner. Petrol.*, 2009, v. 157, p. 491–504.
17. Dalton J.A., Presnall D.C. The continuum of primary carbonatitic-kimberlitic melt compositions in equilibrium with lherzolite: Data from the system CaO—MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>—CO<sub>2</sub> at 6 GPa // *J. Petrol.*, 1998, v. 39, p. 1953–1964.
18. Dalton J. A. and Wood B. J. The compositions of primary carbonate melts and their evolution through wallrock reaction in the mantle, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1993, V.119, p. 511-525.
19. Dasgupta, R., Hirschmann, M.M. Effect of variable carbonate concentration on the solidus of mantle peridotite // *American Mineralogist*, 2007a, v. 92, p. 370–379.
20. Dasgupta, R., Hirschmann, M.M. A modified iterative sandwich method for determination of near-solidus partial melt compositions. II. Application to determination of near-solidus melt compositions of carbonated peridotite // *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2007b, v. 154, p. 647–661.

21. Dasgupta, R., Mallik, A., Tsuno, K., Withers, A.C., Hirth, G., Hirschmann, M.M. Carbon-dioxide-rich silicate melt in the Earth's upper mantle. *Nature*, 2013, v. 493, p. 211–222.
22. Dawson J.B. *Kimberlites and their xenoliths*. Berlin, Springer, 1980.
23. Doucet L.S., Peslier A.H., Ionov D.A., Brandon A.D., Golovin A.V., Ashchepkov I.V. High water content in the Siberian cratonic mantle linked to melt metasomatism: an FTIR study of Udachnaya peridotite xenoliths // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2014, v. 137, p. 159—187.
24. Edgar A.D., Charbonneau H.E. Melting experiments on a SiO<sub>2</sub>-poor, CaO-rich aphanitic kimberlite from 5—10 GPa and their bearing on sources of kimberlite magmas // *Amer. Miner.*, 1993, v. 78, p. 132—142.
25. Edgar A.D., Arima M., Baldwin D.K., Bell D.R., Shee S.R., Skinner E.M.W., Walker E.C. Highpressure high-temperature melting experiments on a SiO<sub>2</sub>-poor aphanitic kimberlite from the Wesselton mine, Kimberley, South Africa // *Amer. Miner.*, 1988, v. 73, p. 524—533.
26. Edgar A.D., Charbonneau H.E. Melting experiments on a SiO<sub>2</sub>-poor, CaO-rich aphanitic kimberlite from 5—10 GPa and their bearing on sources of kimberlite magmas // *Amer. Miner.*, 1993, v. 78, p. 132—142.
27. Egglar D.H., Wendlandt R.F. Experimental studies on the relationships between kimberlite magma and partial melting of peridotite // *Kimberlites, diatremes and diamonds: their geology, petrology, and geochemistry* / Eds. F.R. Boyd, H.O.A. Meyer. Washington, American Geophysical Union, 1979, p. 331—378.
28. Egglar D. H. Does CO<sub>2</sub> cause partial melting in the low-velocity layer of the mantle? // *Geology*, 1976, v. 4, p. 69–72.
29. Erlank A.J., Waters F.G., Hawkesworth C.J., Haggerty S.E., Allsopp H.L., Rickard R.S., Menzies M. Evidence for mantle metasomatism in peridotite nodules from the Kimberley Pipes, South Africa // *Mantle metasomatism* / Eds. M.A. Menzies, C.J. Hawkesworth. London, Academ. Press, 1987, p. 221—310.

30. Foley, S.F., Yaxley, G.M., Rosenthal, A., Buhre, S., Kiseeva, E.S., Rapp, R.P., Jacob, D.E. The composition of near-solidus melts of peridotite in the presence of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O between 40 and 60 kbar // *Lithos*, 2009, v. 112, p. 274–283.
31. Foley S. Vein-plus-wall-rock melting mechanisms in the lithosphere and the origin of potassic alkaline magmas // *Lithos*, 1992, v. 28, p. 435-453.
32. Foley S.F. A reappraisal of redox melting in the Earth's mantle as a function of tectonic setting and time // *J. Petrol.*, 2011, v. 52, p. 1363—1391.
33. Freestone I.C., Hamilton D.L. The role of liquid immiscibility in the genesis of carbonatites — An experimental study // *Contr. Miner. Petrol.*, 1980, v. 73, p. 105—117.
34. Frey F.A., Clague D., Mahoney J.J., Sinton J.M. Volcanism at the edge of the Hawaiian plume: Petrogenesis of submarine alkalic lavas from the North Arch volcanic field // *J. Petrol.*, 2000, v. 41, p. 667–691
35. Funk S.P., Luth R.W. An experimental study of a minette from the Milk River area, southern Alberta, Canada // *Contr. Miner. Petrol.*, 2012, v. 164, p. 999—1009.
36. Ghosh S., Ohtani E, Litasov K. D., Terasaki H. Solidus of carbonated peridotite from 10 to 20 GPa and origin of magnesiocarbonatite melt in the Earth's deep mantle // *Chemical Geology*, 2009, v.262, p. 17–28.
37. Ghosh S., Litasov K., Ohtani E. Phase relations and melting of carbonated peridotite between 10 and 20 GPa: a proxy for alkali- and CO<sub>2</sub>-rich silicate melts in the deep mantle // *Contr. Miner. Petrol.*, 2014, v. 167, p. 964—987.
38. Gurnis A.V., Brey G.P., Ryabchikov I.D. Origin of Group IA kimberlites: fluid saturated melting experiments at 45—55 kbar // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1995, v. 134, p. 283—296.
39. Gurnis A.V., Bulatov V.K., Brey G.P. Formation of primary kimberlite melts — Constraints from experiments at 6—12 GPa and variable CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O // *Lithos*, 2011, v. 127, p. 401—413.
40. Goncharov A.G., Ionov D.A., Doucet L.S., Pokhilenko L.N. Thermal state, oxygen fugacity and C-O-H fluid speciation in cratonic lithospheric mantle: New data on

- peridotite xenoliths from the Udachnaya kimberlite, Siberia // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2012, v. 357, p. 99—110.
41. Grassi D., Schmidt M.W. The melting of carbonated pelites from 70 to 700 km depth // *J. Petrol.*, 2011, v. 52, p. 765—789.
42. Green D. H. and Wallace M. E. Mantle metasomatism by ephemeral carbonatite melts // *Nature*, 1988, v. 336, p. 459-462.
43. Gudfinnsson G. H. and Presnall D. C. Melting behavior of model lherzolite in the system CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-FeO at 0.7 to 2.8 Gpa // *J. Petrol.*, 2010, v. 41, p. 1241-1269.
44. Haggerty, S.E. Upper mantle mineralogy // *Journal of Geodynamics*, 1995, v. 20, p. 331–364.
45. Hammouda, T., Laporte, D. Ultrafast mantle impregnation by carbonatite melts // *Geology*, 2000, v. 28, p. 283–285.
46. Harris M., le Roex A., Class C. Geochemistry of the Uintjiesberg kimberlite, South Africa: petrogenesis of an off-craton, group I, kimberlite // *Lithos*, 2004, v. 74, p. 149—165.
47. Hart, S.R., Zindler, A. In search of a bulk-earth composition. *Chemical Geology*, 1986, v. 57, p. 247–267.
48. Hernlund, J., Leinenweber, K., Locke, D., Tyburczy, J. A numerical model for steady-state temperature distributions in solid-medium high-pressure cell assemblies. *American Mineralogist*, 2006, v. 91, p. 295–305.
49. Hirose K., Kushiro I. Partial melting of dry peridotites at high pressures: determination of compositions of melts segregated from peridotite using aggregates of diamond // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1993, v. 114, p. 477–489.
50. Hirschmann M. M., Dasgupta R. A modified iterative sandwich method for determination of near-solidus partial melt compositions. I. Theoretical considerations. // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2007, v. 154, p. 635–645.
51. Hirth G, Kohlstedt D. L. Water in the oceanic upper-mantle: implications for rheology, melt extraction and the evolution of the lithosphere // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1996, v. 144, p. 93–108.

52. Howarth, G.H., Barry, P.H., Pernet-Fisher, J.F., Baziotis, I.P., Pokhilenko, N.P., Pokhilenko, L.N., Bodnar, R.J., Taylor, L.A., Agashev, A.M. Superplume metasomatism: evidence from Siberian mantle xenoliths // *Lithos*, 2014, v. 184–187, p. 209–224.
53. Kamenetsky V.S., Kamenetsky M.B., Sharygin V.V., Golovin A.V. Carbonate-chloride enrichment in fresh kimberlites of the Udachnaya-East pipe, Siberia: A clue to physical properties of kimberlite magmas // *Geophys. Res. Lett.*, 2007, v. 34, L09316.
54. 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. 112, p. 334—346.
55. Kamenetsky V.S., Kamenetsky M.B., Golovin A.V., Sharygin V.V., Maas R. Ultrafresh salty kimberlite of the Udachnaya-East pipe (Yakutia, Russia): A petrological oddity or fortuitous discovery? // *Lithos*, 2012, v. 152, p. 173—186.
56. Karato S., Jung H. Water, partial melting and the origin of the seismic low velocity and high attenuation zone in the upper mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1998, v. 157, p. 193–207
57. Kennedy C. S. and Kennedy G. The equilibrium boundary between graphite and diamond // *J. Geophys. Res.*, 1976, v. 81, p. 2467–2470.
58. Kjarsgaard B.A., Pearson D.G., Tappe S., Nowell G.M., Dowall D.P. Geochemistry of hypabyssal kimberlites from Lac de Gras, Canada: Comparisons to a global database and applications to the parent magma problem // *Lithos*, 2009, v. 112, p. 236—248.
59. Klein-BenDavid O., Izraeli E. S., Hauri E., Navon O. Fluid inclusions in diamonds from the Diavik mine, Canada and the evolution of diamond-forming fluids // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, v. 71, p. 723–744.
60. Klein-BenDavid O., Logvinova A.M., Schrauder M., Spetius Z.V., Weiss Y., Hauri E.H., Kaminsky F.V., Sobolev N.V., Navon O. High-Mg carbonatitic

- microinclusions in some Yakutian diamonds — a new type of diamond-forming fluid // *Lithos*, 2009, v. 112S, p. 648—659.
61. Kogarko L.N. Alkaline magmatism and enriched mantle reservoirs: Mechanisms, time, and depth of formation // *Geochemistry International*, 2006, v. 44, Issue 1, p. 3-10
62. Konzett J., Ulmer P. The Stability of Hydrous Potassic Phases in Lherzolitic Mantle—an Experimental Study to 9.5 GPa in Simplified and Natural Bulk Compositions // *Journal of Petrology*, 1999, v. 40, I. 4, p.629-652
63. Kopylova M.G., Matveev S., Raudsepp M. Searching for parental kimberlite melt // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, v. 71, p. 3616—3629
64. Kopylova M., Navon O., Dubrovinsky L., Khachatryan G. Carbonatitic mineralogy of natural diamond-forming fluids // *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, v. 291 I. 1-4, p. 126-137
65. Kopylova M.G., Kostrovitsky S.I., Egorov K.N. Salts in southern Yakutian kimberlites and the problem of primary alkali kimberlite melts // *Earth-Sci. Rev.*, 2013, v. 119, p. 1—16.
66. Laporte D., Toplis M.J., Seyler M., Devidal J.L. A new experimental technique for extracting liquids from peridotite at very low degrees of melting: application to partial melting of depleted peridotite // *Contrib. Mineral Petrol.*, 2004, v. 146, p. 463—484.
67. Le Roex A.P., Bell D.R., Davis P. Petrogenesis of group I kimberlites from Kimberley, South Africa: Evidence from bulk-rock geochemistry // *J. Petrol.*, 2003, v. 44, p. 2261—2286.
68. Litasov K.D., Ohtani E. Phase relations in the peridotite-carbonate-chloride system at 7.0—16.5 GPa and the role of chlorides in the origin of kimberlite and diamond // *Chem. Geol.*, 2009, v. 262, p. 29—41.
69. Litasov K.D., Shatskiy A., Ohtani E., Yaxley G.M. Solidus of alkaline carbonatite in the deep mantle // *Geology*, 2013, v. 41, p. 79—82.

70. Logvinova A. M., Wirth R., Fedorova E. N., Sobolev N. V. Nanometre-sized mineral and fluid inclusions in cloudy Siberian diamonds: new insights on diamond formation // *European Journal of Mineralogy*, 2008, v.20, I.3, p. 317-331
71. Luth R.W. Mantle volatiles — distribution and consequences // *Treatise on geochemistry* / Eds. H.D. Holland, K.K. Turekian. 2004, Elsevier, p. 319—361.
72. Luth R.W. The activity of silica in kimberlites, revisited // *Contr. Miner. Petrol.*, 2009, v. 158, p. 283— 294.
73. McCammon C., Kopylova M. G. A redox profile of the Slave mantle and oxygen fugacity control in the cratonic mantle // *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2004, v. 148, I.1, p.55-68
74. Mitchell R.H. Petrology of hypabyssal kimberlites: Relevance to primary magma compositions // *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 2008, v. 174, p. 1—8.
75. Mitchell R., Tappe S. Discussion of «Kimberlites and aillikites as probes of the continental lithospheric mantle», by D. Francis and M. Patterson (*Lithos*, v. 109, p. 72—80) // *Lithos*, 2010, v. 115, p. 288—292.
76. Mitchell R.H. *Kimberlites: mineralogy, geochemistry and petrology*. New York, Plenum Press, 1986, 441 p.
77. Mitchell R.H. Experimental studies at 5—12 GPa of the Ondermatjie hypabyssal kimberlite // *Lithos*, 2004, v. 76, p. 551—564.
78. Moore K. R., Wood B. J. The Transition from Carbonate to Silicate Melts in the CaO—MgO—SiO<sub>2</sub>—CO<sub>2</sub> System // *Journal of Petrology*, 1998, v. 39, I. 11-12, p. 1943-1951
79. Navon O. Diamond formation in the Earth's mantle // *Proceedings of the 7th International Kimberlite Conference*, 1999, v.2, p.584-604
80. Nickel K. G., Green D.H. Empirical geothermobarometry for garnet peridotites and implications for the nature of the lithosphere, kimberlites and diamonds // *Earth and Planetary Science Letters*, 1985, v.73, I. 1, p.158-170.
81. O'Neill H. S. C., Wood B. J. An experimental study of Fe-Mg partitioning between garnet and olivine and its calibration as a geothermometer // *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1979, v. 70. №. 1. p. 59-70.

82. Palyanov Y.N., Sokol A.G. The effect of composition of mantle fluids/melts on diamond formation processes // *Lithos*, 2009, v. 112, p. 690—700.
83. Palyanov Y.N., Shatsky V.S., Sobolev N.V., Sokol A.G. The role of mantle ultrapotassic fluids in diamond formation // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2007, v. 104, p. 9122—9127.
84. Pearson, D.G., Canil, D., Shirey, S.B. Mantle samples included in volcanic rocks: xenoliths and diamonds // *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*, 2014, 3 (5), p. 169–253.
85. Plank T., Langmuir C. H. Effects of the melting regime on the composition of the oceanic crust // *J. Geophys. Res.*, 1992, v. 97, p. 19749–19770.
86. Pollack H. N., Chapman D.S. On the regional variation of heat flow, geotherms, and lithospheric thickness // *Tectonophysics*, 1977, v. 38, I. 3-4, p. 279-296.
87. N. Pokhilenko, N.V. Sobolev, S.S. Kuligin, N. Shimizu. Peculiarities of distribution of pyroxenite paragenesis garnets in Yakutian kimberlite and some aspects of the Evolution of the Siberian Craton lithospheric mantle // *Proceedings of the VIIth International Kimberlite Conference*, 1999, pp. 689–698
88. Presnall D. C., Gudfinnsson G. H., Walter M. J. Generation of mid-ocean ridge basalts at pressures from 1 to 7 Gpa // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, v. 2002, I. 12, p. 2073-2090
89. Ringwood A.E., Kesson S.E., Hibberson W., Ware N. Origin of kimberlites and related magmas // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1992, v. 113, p. 521—538.
90. Robinson J., Wood B.J., Blundy J.D. The beginning of melting of fertile and depleted peridotite at 1.5 Gpa // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1998, v. 155, p. 97–111.
91. Rohrbach A., Schmidt M.W. Redox freezing and melting in the Earth's deep mantle resulting from carbon-iron redox coupling // *Nature*, 2011, v. 472, p. 209—212.
92. Safonov O.G., Kamenetsky V.S., Perchuk L.L. Links between carbonatite and kimberlite melts in chloride-carbonate-silicate systems: experiments and application to natural assemblages // *J. Petrol.*, 2011, v. 52, p. 1307—1331.
93. Sharygin I. S., Litasov K.D., Shatskiy A., Golovin A. V., Othani E., Pokhilenko N. P. Melting phase relations of the Udachnaya-East Group-I kimberlite at 3.0–6.5

- GPa: Experimental evidence for alkali-carbonatite composition of primary kimberlite melts and implications for mantle plumes // *Gondwana Research*, 2015, v. 28, I.4, p. 1391-1414.
94. Shatskiy A., Gavryushkin P.N., Sharygin I.S., Litasov K.D., Kupriyanov I.N., Higo Yu., Borzdov Yu.M., Funakoshi K., Palyanov Yu.N., Ohtani E. Melting and subsolidus phase relations in the system  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—MgCO}_3 \pm \text{H}_2\text{O}$  at 6 GPa and the stability of  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  in the upper mantle // *Amer. Miner.*, 2013a, v. 98, p. 2172—2182.
95. Shatskiy A., Sharygin I.S., Gavryushkin P.N., Litasov K.D., Borzdov Yu.M., Shcherbakova A.V., Higo Yu., Funakoshi K., Palyanov Yu.N., Ohtani E. The system  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{—MgCO}_3$  at 6 GPa and 900—1450 °C // *Amer. Miner.*, 2013b, v. 98, p. 1593—1603.
96. Sokol A.G., Pal'yanov Yu.N. Diamond formation in the system  $\text{MgO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O—C}$  at 7.5 GPa and 1600 °C // *Contr. Miner. Petrol.*, 2008, v. 155, p. 33—43.
97. Sokol A.G., Palyanova G. A., Palyanov Yu. N., Tomilenko A. A., Melenevsky V. N. Fluid regime and diamond formation in the reduced mantle: Experimental constraints // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, v. 73, I. 19, p. 5820-5834
98. Sokol, A.G., Kruk, A.N., Palyanov, Yu.N. The role of water in generation of group II kimberlite magmas: constraints from multiple saturation experiments // *American Mineralogist*, 2014, v. 99, p. 2292–2302.
99. 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  $\text{H}_2\text{O}$  in magma generation and formation of hydrous olivine // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2013a, v. 101, p. 133—155.
100. Sokol A.G., Kupriyanov I.N., Palyanov Yu.N. Partitioning of  $\text{H}_2\text{O}$  between olivine and carbonate-silicate melts at 6.3 GPa and 1400 °C: Implications for kimberlite formation // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2013b, v. 383, p. 58—67.
101. Sokol, A.G., Kruk, A.N., Chebotarev, D.A., Palyanov, Yu.N., Sobolev, N.V. Conditions of carbonatization and wehrlitization lithospheric peridotites in their

- interaction with carbonatite melt // *Doklady Earth Sciences*, 2015a, v. 465, p. 1262–1267.
102. Sokol, A.G., Borzdov, Yu.M., Palyanov, Yu.N., Khokhryakov, A.F., High temperature calibration a multi-anvil high-pressure apparatus // *High Pressure Research*, 2015b, v.35, p.139–147
103. Sokol A.G., Kruk A.N., Chebotarev D.A., Palyanov Yu.N. Carbonatite melt–peridotite interaction at 5.5–7.0 GPa: Implications for metasomatism in lithospheric mantle // *Lithos*, 2016, v. 248-251, p. 66-79
104. Sparks R.S.J., Baker L., Brown R.J., Field M., Schumacher J., Stripp G., Walters A. Dynamical constraints on kimberlite volcanism // *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 2006, v. 155, p. 18—48.
105. Sparks R.S.J., Brooker R.A., Field M., Kavanagh J., Schumacher J.C., Walter M.J., White J. The nature of erupting kimberlite melts // *Lithos*, 2009, v. 112, p. 429—438.
106. Stachel T., Harris J. W. The origin of cratonic diamonds — Constraints from mineral inclusions // *Ore Geology Reviews*, 2008, v. 34, I. 1-2, p. 5-32
107. Stagno V., Ojwang D.O., McCammon C.A., Frost D.J. The oxidation state of the mantle and the extraction of carbon from Earth’s interior // *Nature*, 2013, v. 493, p. 84—88.
108. Stolper E. A phase diagram for mid-ocean ridge basalts: preliminary results and implications for petrogenesis // *Contrib. Mineral Petrol.*, 1980, v. 74, p. 13–27.
109. Strong H. M., Bundy F. P. Fusion Curves of Four Group VIII Metals to 100 000 Atmospheres // *Phys. Rev.*, 1959, v. 115, p. 278
110. Takahashi E., Kushiro I. Melting of a dry peridotite at high pressures and basalt magma genesis // *Am. Mineral.*, 1983, v. 68, p.859–879
111. Tape S., Foley S. F., Kjarsgaard B. A., Romer R. L., Heaman L. M., Stracke A., Jenner G. A. Between carbonatite and lamproite—Diamondiferous Torngat ultramafic lamprophyres formed by carbonate-fluxed melting of cratonic MARID-type metasomes // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, v. 72, I. 13, p. 3258-3286

112. Thibault Y., Edgar A.D., Lloyd F.E. Experimental investigation of melts from a carbonated phlogopite lherzolite — implications for metasomatism in the continental lithospheric mantle // *Amer. Miner.*, 1992, v. 77, p. 784—794.
113. Thomas L.E., Hawkesworth C.J., Van Calsteren P., Turner S.P., Rogers N.W. Melt generation beneath ocean islands: a U–Th–Ra isotope study from Lanzarote in the Canary Islands // *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1999, v. 63, p. 4081–4099
114. Ulmer P., Sweeney R.J. Generation and differentiation of group II kimberlites: Constraints from a highpressure experimental study to 10 GPa // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002, v. 66, p. 2139—2153.
115. Wallace M.E., Green D.H. An experimental determination of primary carbonatite magma composition // *Nature*, 1988, v. 335, p.343–346
116. Walter M. J. Melting of Garnet Peridotite and the Origin of Komatiite and Depleted Lithosphere // *J. Petrology*, 1998, v. 39 (1), p. 29-60.
117. Woodland, A. B., Koch, M. Variation in oxygen fugacity with depth in the upper mantle beneath the Kaapvaal craton, Southern Africa // *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, v. 214, p. 295–310.
118. Wyllie, P.J. Magmas and volatile components // *American Mineralogist*, 1979, v. 64, p. 469–500.
119. Wyllie P. J. The origin of kimberlite // *Journal of Geophysical Research*, 1980, v. 85, I. b12, p. 6902-6910
120. Yaxley G. M., Brey G. P. Phase relations of carbonate-bearing eclogite assemblages from 2.5 to 5.5 GPa: implications for petrogenesis of carbonatites // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2004, v. 146, p. 606–619
121. Yaxley G.M., Berry A.J., Kamenetsky V.S., Woodland A.B., Golovin A.V. An oxygen fugacity profile through the Siberian Craton — Fe K-edge XANES determinations of Fe<sup>3+</sup>/∑ Fe in garnets in peridotite xenoliths from the Udachnaya East kimberlite // *Lithos*, 2012, v. 140, p. 142—151.
122. Zedgenizov, D.A., Ragozin, A.L., Shatsky, V.S., Araujo, D., Griffin, W.L., Kagi, H. Mg and Fe-rich carbonate-silicate high-density fluids in cuboid diamonds

- from the Internationalnaya kimberlite pipe (Yakutia) // *Lithos*, 2009, v.112 (Suppl. 2), p. 638–647.
123. Zhang J.Z., Herzberg C. Melting experiments on anhydrous peridotite KLB-1 from 5.0 to 22.5 Gpa // *J. Geophys. Res.*, 1994, v. 99, p. 17729–17742
124. Василенко В.Б., Зинчук Н.Н., Красавчиков В.О., Будаев Д.А., Кузнецова Л.Г. Критерии петрохимической идентификации кимберлитов // *Геология и геофизика*, 2000, т. 41 (12), с. 1749—1759.
125. Гирнис А.В., Булатов В.К., Брай Г.П. Переход кимберлитовых расплавов в карбонатитовые при мантийных параметрах: экспериментальное изучение // *Петрология*, 2005, т. 13, с. 3—18.
126. Гирнис А.В., Рябчиков И.Д. Условия и механизмы генерации кимберлитовых магм // *Геология рудных месторождений*, 2005, т. 47, с. 524—53
127. Доусон Дж. Б. Кимберлиты и ксенолиты в них // Москва, Мир 1983, 300 с.
128. Зинчук, Н. Н., Специус, З. В., Зуенко, В. В., Зуев, В. М и др. Кимберлитовая трубка Удачная // Новосибирск: изд-во Новосибирского ун-та. – 1993
129. Крук А.Н., Сокол А.Г., Чеботарев Д.А., Пальянов Ю.Н., Соболев Н.В. Состав карбонатитового расплава, равновесного с лерцолитом при 5.5-6.3 ГПа, 1350°C // *Доклады академии наук*, 2016, т. 467, №3, с. 324-328.
130. Литасов К.Д., Шарыгин И.С., Шацкий А.Ф., Головин А.В., Отани Е., Похиленко Н.П. Роль хлоридов в образовании и эволюции кимберлитовой магмы по данным экспериментальных исследований // *ДАН*, 2010, т. 435, № 5, с. 667—672
131. Условия кристаллизации алмаза в кимберлитовом расплаве по экспериментальным данным // *Геология и геофизика*, 2015, т. 56 (1—2), с. 254—272.
132. Похиленко Н.П., Агашев А.М., Литасов К.Д., Похиленко Л.Н. Взаимоотношения карбонатитового метасоматоза деплетированных

- перидотитов литосферной мантии с алмазообразованием и карбонатит-кимберлитовым магматизмом // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (1—2), с. 361—383.
133. Соболев В. С. Най Б. С, Соболев Н.В. и др. Ксенолиты алмазоносных пироповых серпентинитов из трубки Айхал (Якутия) // Докл. АН СССР, 1969, Т. 188. С. 5.
134. Соболев Н.В., Соболев А.В., Томиленко А.А., Ковязин С.В., Батанова В.Г., Кузьмин Д.В. Парагенезис и сложная зональность вкрапленников оливина из неизмененного кимберлита трубки Удачная-Восточная (Якутия): связь с условиями образования и эволюцией кимберлита // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (1—2), с. 337—360.
135. Соболев Н. В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии // Новосибирск, Наука, 1974, 264 с.
136. Сокол А.Г., Крук А.Н., Чеботарев Д.А., Пальянов Ю.Н., Соболев Н.В. Условия карбонатизации и верлитизации литосферных перидотитов при их взаимодействии с карбонатитовыми расплавами // Доклады академии наук, 2015а, т. 465, № 5, с. 577-582.
137. Сокол А.Г., Крук А.Н., Чеботарев Д.А., Пальянов Ю.Н., Соболев Н.В. Условия образования флогопита при взаимодействии карбонатитовых расплавов с перидотитами субкратонной литосферы // Доклады академии наук, 2015б, т.462, №6, с. 696-700.
138. Сокол А.Г., Крук А.Н., Чеботарев Д.А., Пальянов Ю.Н., Соболев Н.В. Состав гранатов как индикатор условий взаимодействия перидотит-карбонатит в субкратонной литосфере (по экспериментальным данным) // Доклады академии наук, 2015в, т. 463, № 3, с. 331-336.
139. Парагенезис и сложная зональность вкрапленников оливина из неизмененного кимберлита трубки Удачная- Восточная (Якутия): связь с условиями образования и эволюцией кимберлита // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (1—2), с. 337—360.

140. Шарыгин И.С., Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Головин А.В., Отани Е., Похиленко Н.П. Экспериментальное исследование плавления кимберлита трубки Удачная-Восточная при 3—6.5 ГПа и 900— 1500 °С // Доклады академии наук, 2013, т. 448, № 4, с. 452—457.
141. Шацкий А. Ф., Литасов К. Д., Пальянов Ю. Н. Фазовые взаимоотношения в карбонатных системах при P-T параметрах литосферной мантии: обзор экспериментальных данных //Геология и геофизика, 2015, Т. 56. С. 1-2.