СОДЕРЖАНИЕ

_

Том 66, номер 8, 2021

Специальный выпуск: Геохимия мантии Земли: эксперимент и природные данные	
Минералы титана и их ассоциации в мантии Земли: обзор природных и экспериментальных данных <i>Е. А. Матросова, А. В. Бобров, Л. Бинди, Д. Ю. Пущаровский</i>	675
Эволюция литосферной мантии в районе Накынского кимберлитового поля по данным изучения гранатов из ксенолитов мантийных перидотитов трубок Нюрбинская и Ботуобинская	
А. Л. Рагозин, А. М. Агашев, Д. А. Зедгенизов, А. А. Денисенко	694
Экспериментальное изучение реакций образования флогопита и калиевых титанатов – индикаторных минералов метасоматоза в верхней мантии В. Г. Бутвина, О. Г. Сафонов, С. С. Воробей, Е. В. Лиманов, С. А. Косова, К. В. Ван, Г. В. Бондаренко, В. К. Гаранин	709
Экспериментальное моделирование образования зональных магнезиальных гранатов в условиях изменяющегося в среде кристаллизации содержания Ca, Al и Cr под воздействием водного флюида	
А. И. Туркин, А. А. Чепуров, Е. И. Жимулев, В. В. Лин, Н. В. Соболев	731
Фазовые взаимоотношения в системе CaSiO ₃ до 100 ГПа и 2500 К	
Д. Н. Сагатова, А. Ф. Шацкий, Н. Е. Сагатов, К. Д. Литасов	745
Петрогенезис гранат-содержащего карбонатита, район Тромсе, Норвегия	
А. В. Костюк, Н. С. Горбачев, А. Н. Некрасов	756

МИНЕРАЛЫ ТИТАНА И ИХ АССОЦИАЦИИ В МАНТИИ ЗЕМЛИ: ОБЗОР ПРИРОДНЫХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

© 2021 г. Е. А. Матросова^{а, *}, А. В. Бобров^{а, b, c}, Л. Бинди^d, Д. Ю. Пущаровский^b

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия ^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет,

Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия ^сИнститут экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, ул. Акад. Осипьяна, 4, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия ^dDipartimento di Scienze della Terra, Università di Firenze, Via La Pira 4, 50121 Florence, Italy

> *e-mail: ekaterina.a.sirotkina@gmail.com Поступила в редакцию 17.12.2020 г. После доработки 02.03.2021 г. Принята к публикации 05.03.2021 г.

В статье приведен обзор имеющихся сведений о составе и распространенности титансодержащих фаз в мантии Земли. Основное внимание уделено обсуждению природных минералов: приведены особенности минералогии мантийных титансодержащих фаз (рутил, FeTiO₃ ильменит, гранат, пироксен, шпинель и постшпинелевые фазы, фазы со структурами ильменита и перовскита, армолколит), рассмотрены возможные механизмы вхождения титана в данные минералы, а также предельные концентрации титана в мантийных фазах. Обобщена новая экспериментальная информация о составе и условиях образования титансодержащих минералов и их фазовых ассоциаций на различных мантийных глубинах: рассмотрены фазовые отношения в Ti-содержащих системах (MgO-SiO₂-TiO₂ \pm Al₂O₃) и влияние титана на параметры важнейших фазовых превращений в условиях мантии Земли. Согласование результатов экспериментов с природными данными позволяет уточнить особенности межфазового распределения титана и примесного состава глубинных геосфер Земли.

Ключевые слова: титан, мантия Земли, переходная зона мантии, эксперимент при высоких *PT*-параметрах

DOI: 10.31857/S0016752521080057

введение

Для титана характерны невысокие валовые концентрации в мантии Земли (0.2 мас. % TiO₂; McDonough, Sun, 1995), хотя в перидотитах отмечается повышение содержания ТіО₂ до 0.8 мас. %. Еше более высокие значения этого показателя отмечаются для кимберлитов (до 2.5 мас. %) и эклогитов (ильменитовые и рутиловые разности) из ксенолитов в кимберлитах. В связи с тем, что океанические толеитовые базальты (до 3 мас. % TiO₂) являются одним из главных компонентов погружающегося корового вещества, можно предполагать, что накопление титана в мантии Земли происходит посредством корово-мантийного взаимодействия при субдукции океанической коры на различные мантийные глубины. Тем самым, повышенные валовые концентрации титана и образование титансодержащих минералов в мантийных породах могут служить надежными индикаторами взаимодействия мантийного вещества с коровыми породами при их субдукционном погружении.

В настоящей работе охарактеризованы основные фазы — концентраторы титана на разных уровнях глубинности мантии Земли. Для сопоставления и установления возможных механизмов вхождения титана в данные минералы приведен также обзор результатов экспериментов, проведенных в модельных системах при мантийных P-T параметрах, в которых были получены фазыконцентраторы титана.

МИНЕРАЛЫ-КОНЦЕНТРАТОРЫ ТИТАНА В МАНТИИ ЗЕМЛИ

Рутил является наиболее характерным оксидом титана, связанным с алмазами эклогитового парагенезиса, алмазоносными эклогитами. Его часто обнаруживают во включениях в алмазах и в сростках с ними. Он достаточно редко встречается в гранатовых перидотитах и пироксенитах, а также среди включений в алмазах перидотового парагенезиса (Sobolev, Yefimova, 2000). Такие находки известны в основном в метасоматизиро-



Рис. 1. Особенности состава ильменита различных мантийных минеральных ассоциаций: *1* – из включений в литосферных алмазах (Kaminsky et al., 2000 и др.), *2* – из включений в сублитосферных алмазах (Kaminsky et al., 2001), *3* – из ксенолитов перидотитов (Grégoire et al., 2000 и др.), *4* – мегакристаллы ильменита в кимберлитах (Tompkins, Haggerty, 1985), *5* – из ксенолитов эклогитов (Meyer, Boctor, 1975), *6* – из основной массы кимберлитов (Tompkins, Haggerty, 1985), *7* – из нодулей MARID (Dawson, Smith, 1977).

ванных ксенолитах из щелочных базальтов, также в виде включений в ксенокристаллах пиропа ультраосновного парагенезиса из высокоалмазоносной кимберлитовой трубки Интернациональная. Образование рутила в мантийных перидотитах связано с процессами модального метасоматоза. Рутил является важным компонентом нодулей MARID (Mica-Amphibole-Rutile-Ilmenite-Diopside), но его концентрации сильно варьируют, возможно, в результате реакции рутила с Fe²⁺-содержащими силикатами или расплавом с образованием ильменита или армолколита.

В работе (Sobolev, Yefimova, 2000) в рутилах из включений в алмазах Якутии описан ряд тончайших ориентированных ламелей, скорее всего, представленных корундом. Наряду с корундом, рутил нередко содержит ламели пикроильменита (гейкилита), ильменита и магнетита. В кимберлитах рутил часто бывает представлен крупными кристаллами (желваками), может образовывать сростки с ильменитом, а также присутствует в реакционных каймах вокруг ильменитов, перовскитов или хромшпинелидов.

Ильменит (FeTiO₃), наряду с пироповым гранатом и хромитом, является одним из индикаторных минералов кимберлитов. Присутствующий в кимберлитах ильменит может встречаться в составе мантийных ксенолитов перидотитов и эклогитов или в виде мегакристаллов (крупных зерен в кимберлите) (Tompkins, Haggerty, 1985), нодулей типа MARID (Dawson, Smith, 1977). Очень часто ильменит (пикроильменит) обнаруживается в основной массе кимберлитовых пород. Состав ильменита из редких находок включений в алмазах изменяется от почти чистого FeTiO₃ (Kaminsky et al., 2000 и др.) до пикроильменита с содержанием MgO до 20 мас. %. Такие ильмениты характеризуются переменным, а иногда очень высоким (от 0.05 до 16.23 мас. %) содержанием Cr_2O_3 , что позволяет использовать этот минерал в качестве индикатора при поиске алмазоносных кимберлитов.

Ильменит из ксенолитов перидотитов в кимберлитах характеризуется значительно более высокими содержаниями магния и трехвалентного железа. Содержание Fe_2O_3 достигает 20 мас. % (18 мол. % гематитового компонента), в то время как концентрации магния в таких ильменитах не превышает 10 мас. % MgO. Высокомагнезиальные (до 18 мас. % MgO) и хромистые (до 3.2 мас. % Cr_2O_3) разновидности ильменита также достаточно часто встречаются в ксенолитах перидотитов (рис. 1).

Мегакристаллы ильменита в кимберлитах, повидимому, имеют ксеногенное происхождение и не сильно отличаются по составу от ильменитов из ксенолитов перидотитов (рис. 1). Для них характерны высокие содержания магния (до 16 мас. % MgO), а также примеси Cr_2O_3 (до 4 мас. %) (Tompkins, Haggerty, 1985) и Al_2O_3 (до 1.1 мас. %), что указывает на ксеногенное происхождение данных мегакристов в кимберлитах, которые, вероятно, были извлечены кимберлитовой магмой из мантийных пород.

Ильмениты из основной массы кимберлитов характеризуются сильным разнообразием соста-

вов. Для них характерны высокие концентрации хрома (до 5 мас. % Cr_2O_3). Содержание гематитового компонента варьирует от 1 до 23 мол. %.

Ильменит является важным компонентом нодулей MARID. Составы ильменитов MARID схожи с составами ильменитов из основной массы кимберлитов, за исключением крайне низкого содержания Fe³⁺.

Отдельно следует упомянуть об ильменитах из включений в "сверхглубинных алмазах" района Джуина (Бразилия) (Kaminsky et al., 2001). В таких алмазах обнаружены разности с низким содержанием магния (до 0.75 мас. % MgO) и пикроильмениты (до 12 мас. % MgO). Ильмениты с низким содержанием магния характеризуются достаточно высокими концентрациями марганца (2–11.5 мас. % MnO). Для пикроильменитов из включений в нижнемантийных алмазах характерны низкие содержания марганца (до 0.25 мас. % MnO).

CaTiO₃ перовскит — достаточно распространенный минерал кимберлитов, образующийся во время кристаллизации их основной массы. Перовскит в кимберлитах может встречаться как в виде отдельных зерен в основной массе, так и в составе реакционных кайм вокруг пикроильменита и других Тi-содержащих оксидов. Такие перовскиты характеризуются низкими содержаниями кремния (до 0.7 мас. % SiO₂) и хрома (до 0.3 мас. % Cr₂O₃), в то время как содержания алюминия достигают 1.1 мас. % Al₂O₃.

СаТіО₃ перовскит является достаточно редким минералом во включениях в алмазах и в мантийных ксенолитах. В частности, в работе (Sobolev, Yefimova, 2000) сообщалось об изолированном зерне богатого хромом перовскита в ассоциации с включениями титанистого хромита в алмазе из кимберлитовой трубки Сытыканская (Якутия). Известна также находка включения CaTiO₃ перовскита в ассоциации с мэйджоритовым гранатом в сверхглубинном алмазе (Kaminsky et al., 2001). Такие перовскиты характеризуются относительно высокими концентрациями кремния (до 3.9 мас. % SiO₂), алюминия (до 2.3 мас. % Al₂O₃) и натрия (до 0.33 мас. % Na₂O) (Kaminsky et al., 2001; Zedgenizov et al., 2014).

Далее рассмотрим титансодержащие породообразующие минералы, относящиеся к верхней мантии Земли.

Минералы группы шпинели и постшпинелевые фазы. В шпинелидах Ti^{4+} занимает октаэдрическую позицию, образуя обращенную шпинель со следующим расположением катионов: $I^{V}(M^{2+})^{VI}(M^{2+}Ti^{4+})O_4$. Составы природных шпинелидов можно описать с помощью двух основных трендов, которые прослеживаются на треугольных диаграммах (Fe³⁺ + Ti)-(Al + Cr)-(Fe²⁺ + Mg) (рис. 2) и Fe³⁺-Ti-(Fe²⁺ + Mg) (рис. 3). Для значительной части шпинелидов первого тренда (1) характерно преобладание хромитового компонента. Минералы из включений в алмазах, в основном, имеют высокую хромистость, а содержание титана в них редко превышает 0.5 мас. % ТіО₂. Хромиты из хромитовых рудопроявлений (хромититов) офиолитовых комплексов характеризуются высокой хромистостью (75-82%) и магнезиальностью (до 77%). Для них также характерны низкие содержания титана (0.15-0.25 мас. % ТіО₂). Шпинелиды из ксенолитов гранатовых перилотитов тоже характеризуются высокой хромистостью (80-86%). Наименьшая хромистость (25-45%) характерна для шпинелей из ксенолитов шпинелевых перидотитов в кимберлитах, а содержание титана в них достигает 4.2 мас. % TiO₂. На всем протяжении тренда (1) присутствуют точки составов шпинелидов из лампрофиров. Содержание титана в них изменяется от 0.5 до 16 мас. % TiO₂. Максимальное содержание титана в шпинелидах из карбонатитов первого тренда составляет 8 мас. % TiO₂.

В шпинелидах тренда (2) содержания титана и трехвалентного железа существенно выше. К данному тренду относятся шпинелиды из карбонатитов и лампрофиров. Содержание титана в шпинелидах из лампрофиров тренда (2) достигает 21 мас. % TiO_2 (Тарре et al., 2006). Такие высокие концентрации титана характерны для титаномагнетитов из ультрамафитовых лампрофиров Лабрадора (айлликитов). Максимальные концентрации титана (23 мас. % TiO_2) достигаются в шпинелидах из карбонатитов.

Следует отметить, что шпинелиды из кимберлитов принадлежат обоим трендам, что отражает сочетание в кимберлитах минералов мантийных ксенокристов и собственных зёрен, преимущественно представляющих ассоциацию микрокристаллических оксидов основной массы. На рис. 2 видно незначительное отклонение составов шпинелидов из кимберлитов и лампрофиров от линии Chr-Mt, это является результатом того, что в некоторых составах реализуются сразу два изоморфных ряда: хромит-магнетит (1) и магнетит-ульвошпинель (2). Наиболее отчетливо влияние вхождения ульвошпинелевого компонента на первый тренд заметно на рис. 3.

Следует отметить единственную находку титансодержащей (до 1 мас. % TiO₂) фазы с постшпинелевой ромбической структурой во включении в нижнемантийном алмазе из Рио Сорисо (Бразилия) (Kaminsky et al., 2015) в ассоциации с богатым железом периклазом. Са–Сг оксид имеет состав

 $(Ca_{1.07}Mg_{0.02}Mn_{0.02})_{\Sigma 1.11}(Cr_{1.71}Fe_{0.06}^{3+}V_{0.06}Ti_{0.03}Al_{0.03})_{\Sigma 1.89}O_4.$

Как известно, в мантии Земли широко распространены фазы состава Mg_2SiO_4 (форстерит—вадслеит—рингвудит). Содержания TiO_2 в мантийных *оливинах* не превышают 0.05 мас. %. Известны



Рис. 2. Особенности состава минералов группы шпинели из различных пород. *1* – кимберлиты (Roeder, Schulze, 2008 и др.), *2* – ксенолиты и ксенокристаллы в кимберлитах (Schulze, 2001), *3* – офиолиты (Zhou et al., 1996), *4* – включения в алмазах (Davies et al., 2004 и др.), *5* – лампрофиры (Tappe et al., 2006), *6* – карбонатиты (Dawson et al., 1995). Цифры в скобках – тренды изменения составов шпинелидов, обсуждаемые в тексте.

случаи, когда оливины из гранатовых лерцолитов содержат ориентированные включения ильменита (Альпе Арами (Dobrzhinetskava et al., 1996), Даби Сулу (Hacker et al., 1997)). Обнаружение ориентированных включений ильменита в оливине из перидотита Альпе Арами (Центральные Альпы, Швейцария) привело к предположению (Dobrzhinetskaya et al., 1996), что эти породы были образованы в условиях переходной зоны мантии Земли, а исходный минерал (вадслеит) до распада содержал 0.6 мас. % TiO₂. Risold et al. (2001) предложили альтернативное объяснение, согласно которому включения ильменита, выстроенные параллельно плоскости (001) оливина, образуются в результате дегидратации титан-клиногумитовых плоских дефектов при давлении ~3 ГПа и температуре ~800°С. Интересно, что с этим механизмом может быть связано и вхождение воды в мантийный оливин.

Пироксены являются основными породообразующими минералами в верхней мантии Земли. Содержание TiO₂ в ортопироксенах мантийных ксенолитов не превышает 0.3 мас. %; в пироксенах из включений в алмазах и мантийных ксенолитов концентрация титана выше и достигает 2 мас. % TiO₂ (Gregoire et al., 2000).

Установлено, что вхождение титана в низкокалышевые пироксены. богатые калышем пироксены и Ті-эгирины из щелочных пород происходит в результате принципиально различных механизмов замещения (рис. 4). Вхождение Ti⁴⁺ в октаэдрическую позицию (М1) может осуществляться синхронно с изоморфизмом одновалентных катионов (главным образом, Na) в искаженную октаэдрическую позицию (М2). Совместное вхождение натрия и титана в состав пироксена может быть объяснено при помощи двух принципиально различных механизмов замещения. Первый тип замещения (1) описывает вхождение натрия в состав пироксена совместно с трехвалентными катионами в виде компонентов $NaM^{3+}Si_2O_6$ (где M^{3+} это Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Sc^{3+} , а также Ti^{3+}), в ре-зультате следующей реакции: $Na^+(M_2) + M^{3+}(M_1) =$ $= Mg^{2+} (M_1) + Mg^{2+} (M_2)$. Данный тип замещения чаще реализуется в кальциевых пироксенах. Совместное вхождение натрия и титана в состав ромби-



Рис. 3. Особенности состава природных шпинелидов. *1* – кимберлиты (Roeder, Schulze, 2008 и др.), *2* – ксенолиты и ксенокристаллы в кимберлитах (Schulze, 2001), *3* – офиолиты (Zhou et al., 1996), *4* – включения в алмазах (Davies et al., 2004 и др.), *5* – лампрофиры (Tappe et al., 2006 и др.), *6* – карбонатиты (Dawson et al., 1995). Пунктирными линиями показаны три тренда изменения составов шпинелидов.



Рис. 4. Составы Na- и Ti-содержащих природных пироксенов (Curtis, Gittins, 1979; Davies et al., 2004 и др.). Пунктирная линия, пересекающая поле пироксенов с низким содержанием кальция, указывает на вхождение компонента $Na(Mg_{0.5}Ti_{0.5})Si_2O_6$.

ческого пироксена чаще всего описывается схемой (2): Na⁺ (M₂) + 0.5M²⁺ (M1) + 0.5Ti⁴⁺ (Si⁴⁺) (M1) = M^{2+} (M₁) + M^{2+} (M₂), которая обуславливает появление компонента Na $(M_{0.5}^{2+}Ti_{0.5}^{4+})$ Si₂O₆ (где M²⁺ это Mg²⁺, Fe²⁺) в составе пироксена. Примером этого типа замещения могут служить как низкокальциевые пироксены из включений в алмазах и мантийных ксенолитов (рис. 4), содержание TiO₂ и Na₂O в которых не превышает 0.3 и 0.4 мас. %, соответственно (Bishop et al., 1978 и др.), так и высоконатриевые пироксены из щелочных пород с содержание TiO₂ до 8 мас. %.

Главную роль при вхождении титана в низкокальциевые пироксены при высоких давлениях играет компонент Na(Mg_{0.5}Ti_{0.5})Si₂O₆ (Sirotkina et al., 2016), в то время как богатые титаном эгирины характеризуются наличием Ca–Ti-конечных членов (CaTi⁴⁺Al₂O₆ и/или CaTi³⁺AlSiO₆ (Mason, 1974); Ca(Mg_{0.5}Ti⁴⁺_{0.5})AlSiO₆).

Как известно *гранат* характеризуется широким диапазоном стабильности в мантии Земли. Примесь титана характерна преимущественно для гранатов эклогитового парагенезиса. Такие гранаты нередко образуются в условиях значительных глубин (и даже относятся к мэйджоритовому типу).



Рис. 5. Соотношение содержаний натрия и титана в гранатах из ксенолитов эклогитов и включений в алмазах эклогитового (Davies et al., 2004 и др.) и перидотитового (Kaminsky et al., 2000 и др.) парагенезисов.

По аналогии с богатыми титаном кальциевыми гранатами щелочных пород, для которых в ряде случаев явно устанавливалась отрицательная корреляция между содержаниями кремния и титана, рядом авторов высказывались соображения о том, что титан замещает кремний в тетраэдрической позиции (например, Scordari et al., 2003). Размещение титана в тетраэдрической позиции может быть описано простым механизмом замещения типа $^{IV}Si^{4+} = {}^{IV}Ti^{4+}$. Однако, другие исследователи, основываясь на вариациях химического состава титансодержащих гранатов (Proyer et al., 2013), исследованиях спектров XANES этих минералов и результатах атомистического моделирования (Proyer et al., 2013; Еремин и др., 2021) отводят ведущую роль именно титану в октаэдрической координации.

Баланс зарядов при вхождении Ti^{4+} в октаэдрические позиции может соблюдаться в результате одновременного присутствия одновалентных катионов (главным образом, Na) в додекаэдрической позиции, либо при вхождении двухвалентных катионов в октаэдрическую позицию. Так, для граната были предложены следующие механизмы вхождения титана: (1) $VIM^{2+} + VITi^{4+} = VIAI^{3+} +$ $+ VIAI^{3+}$, в виде компонента $M_3^{2+}(Al_{2-2x}M_x^{2+}Ti_x)Si_3O_{12}$ ($0 \le x \le 1$, $M^{2+} = Mg^{2+}$, Fe^{2+} , Ca^{2+}) (Proyer et al., 2013); (2) $VIIINa^+ + VITi^{4+} = VIIICa^{2+} + VIAI^{3+}$, в виде компонента $(Na_xCa_{3-x})(Al_{2-x}Ti_x)Si_3O_{12}$ ($0 \le x \le 2$) (Bishop et al., 1978); (3) $VITi^{4+} + IVM^{3+} = VIM^{3+} + IVSi^{4+}$, в виде компонента $Ca_3Ti_2^{4+}(M_2^{3+}Si)O_{12}$, (Proyer et al., 2013) в сочетании с $Mg^{2+} + Si^{4+} = 2AI^{3+}$ или Na⁺ + Si⁴⁺ = Ca²⁺ + Al³⁺ (Sobolev, Lavrent'ev, 1971); (4) ^{VI}Ti⁴⁺ + ^{IV}Al³⁺ = ^{IV}Si⁴⁺ + ^{VI}Al³⁺, в виде компонента M^{2+}_{3} (Ti⁴⁺Al)(AlSi₂)O₁₂ (Litvinovsky et al., 2000); (5) ^{VIII} + 2^{VI}Ti⁴⁺ = ^{VIII}M²⁺ + 2^{VI}Al³⁺, в виде компонента $M_{2,5}$ TiAlSi₃O₁₂.

Вхождение титана в состав граната по изоморфной схеме (1) будет осуществляться при условии, что сумма (M²⁺ + Na⁺) > 3. Небольшой избыток двухвалентных катионов и натрия относительно 3 ф.е. наблюдается в гранатах из эклогитов. Присутствие Na-Тi компонентов в природных гранатах по схеме (2) подтверждается положительной корреляцией между содержаниями натрия и титана в гранатах эклогитового парагенезиса из включений в алмазах (рис. 5). В составе мантийных гранатов также может быть установлено присутствие высокобарического компонента – натриевого мэйджорита Na₂MgSi₅O₁₂ (Бобров и др., 2009), иногда входящего в состав гранатов эклогитового парагенезиса из включений в сублитосферных алмазах. Механизм (4) может быть реализован только в том случае, если количество кремния в тетраэдрах становится значительно ниже 3 ф.е.

Нередки случаи, когда гранаты мантийных ксенолитов содержат структуры распада, позволяющие определить высокобарическое происхождение таких пород (например, Alifirova et al., 2015). В таких гранатах часто диагностируются ламели титансодержащих фаз (рутила и ильменита), и они встречаются в различных породах — пироксенитах (орто- и клино-), вебстеритах, лерцолитах и эклогитах. Наличие гранатов со структурами



Рис. 6. Особенности состава флогопитов из различных пород. *1* – флогопитовые верлиты (Kargin et al., 2019); *2* – гранатовые перидотиты (Kargin et al., 2019); *3* – флогопиты из основной массы кимберлитов (Larionova et al., 2016); *4* – ксенолиты эклогитов (Kargin et al., 2019); *5* – MARID (Dawson, Smith, 1977); *6* – мегакристаллы из кимберлитов (Larionova et al., 2016; Kargin et al., 2019).

распада титансодержащих фаз обычно интерпретируется как результат декомпрессии и охлаждения в мантийном резервуаре.

В мегакристаллах из кимберлитов описываются ильменит-гранатовые (или ильменит-пироксеновые) симплектитовые срастания, природа которых пока не до конца понятна (Ringwood, Lovering, 1970; Boyd, Nixon, 1973 и др.). Ряд авторов считают, что такие срастания были образованы в результате распада более высокобарических фаз (Ringwood, Lovering, 1970). В частности, предполагается, что такой высокобарической фазой мог быть гранат состава (CaNa₂)Ti₂Si₃O₁₂ или (Ca₂Na)(AlTi)Si₃O₁₂, а ильменит "растворяется" в структуре граната в ходе следующей реакции: $2AI^{3+} = M^{2+} + Ti^{4+}$, где $M = Mg^{2+}$, Fe^{2+} Вместе с тем, есть и альтернативное мнение о магматическом происхождении ильменит-гранатовых срастаний в результате котектической или эвтектической кристаллизации из "протокимберлитового" или базальтового расплава (Boyd, Nixon, 1973 и др.).

Среди водосодержащих фаз важным концентратором титана в мантии Земли является *флогопит*. Его довольно редко можно встретить во

ГЕОХИМИЯ том 66 № 8 2021

включениях в алмазах, в ассоциации с минералами перидотитового (оливин, ортопироксен, клинопироксен, высокохромистый пироп, хромит) и эклогитового (гранат, клинопироксен, рутил) парагенезисов.

В литературе выделяют несколько групп среди богатых флогопитом ксенолитов, выносимых кимберлитами провинции Кимберли (Ю. Африка). Среди них нодули MARID, нодули PIC (phlogopite-ilmenite-clinopyroxene), а также глиммериты. Многочисленные исследования кратонных ксенолитов как из кимберлитов, так и из родственных пород, показали, что флогопит является минералом-индикатором мантийного метасоматоза. В частности, в мантийных ксенолитах описано постепенное замещение ассоциации гранат/шпинель + ортопироксен флогопитом и моноклинным пироксеном (Dawson, Smith, 1977; Erlank et al., 1987).

На рис. 6 показана зависимость содержания TiO_2 (мас. %) от магнезиальности флогопитов. Флогопиты из верлитов и гранатовых перидотитов отчетливо разделяются на низко- и высокотитанистые (Kargin et al., 2019). Обогащение тита-

ном (>2 мас. % TiO₂) – типичная особенность более поздних флогопитов в мантийных ксенолитах. Содержание TiO₂ в низкотитанистых флогопитах из *Phl*-верлитов и гранатовых перидотитов варьирует в пределах 0.4–0.6 мас. % при магнезиальности 92–94%. Высокотитанистые флогопиты из ксенолитов характеризуются чуть более низкой магнезиальностью (90–92%), а концентрация TiO₂ в них достигает 3.5 мас. %. В эклогитовых ксенолитах этот минерал образуется реже (Kargin et al., 2019). Слюды эклогитового типа представлены флогопитом с широкими колебаниями содержания TiO₂, достигающего 3 мас. %, в то время как магнезиальность таких флогопитов изменяется от 75 до 95%.

Флогопиты из включений в алмазах перидотитового парагенезиса характеризуется высокой магнезиальностью от 92 до 95, содержание TiO₂ достигает 3.5 мас. %. При этом для флогопитов дунит-гарцбургитового парагенезиса характерно преобладание Cr_2O_3 над TiO₂, в то время как для флогопита из лерцолитового парагенезиса установлена обратная зависимость. Слюды эклогитового типа из включений в алмазах представлены флогопитом с исключительно широкими колебаниями содержания TiO₂, достигающего 12 мас. %, в то время как магнезиальность таких флогопитов изменяется от 55 до 90%. Флогопиты из кимберлитов сильно варьируют по размеру, от мегакристаллов (>1 см) до флогопитов основной массы (<0.5 мм). Считается, что мегакристаллы размером более 1 см имеют ксеногенное происхождение, однако также допускается их кристаллизация в виде вкрапленников из кимберлитовой магмы. Типичные флогопиты из кимберлитов характеризуются высокими концентрациями титана (до 2.5 мас. % TiO₂) и алюминия (до 17.5 мас. % Al₂O₃) на фоне низких содержаний хрома. Магнезиальность варьирует в пределах 90-94%. Флогопиты из основной массы кимберлитов характеризуются высокими концентрациями титана (2–3.6 мас. % TiO₂) при магнезиальности 85-90%.

В литературе были предложены различные механизмы вхождения Ті во флогопит, при которых он располагается в октаэдрической позиции, замещая двухвалентный катион: (1) $2^{VI}Mg^{2+} = {^{VI}Ti^{4+}} + \square$ (Forbes, Flower, 1974); (2) ${^{VI}Mg^{2+}} + 2^{IV}Si^{4+} = {^{VI}Ti^{4+}} + 2^{IV}Al^{3+}$ (Robert, 1976); (3) ${^{VI}Mg^{2+}} + 1^{V}Si^{4+} = {^{VI}Ti^{4+}} + {^{IV}Mg^{2+}}$ (Robert, 1976); (4) $Mg^{2+} + 2OH^- = Ti^{4+} + 2O^{2-}$ (Arima, Edgar, 1981). Для флогопитов с низкими содержаниями титана Robert (1976) предложил механизм (2), который он подтвердил положительной корреляцией между Ті и Аl. Для слюд с высокими содержаниями титана, авторы предлагают механизм (3), где вхождение титана в октаэдрическую позицию позволяет ввести двухвалентный катион (магний) в тетраэдрическую позицию.

Ранее, из-за широкого распространения в ксенолитах из кимберлитов, флогопит считался доминирующей фазой, содержащей летучие компоненты в верхней мантии. Позже накопились сообщения об *амфиболе* в мантийных парагенезисах. Для мантийных ассоциаций характерны паргасит (наиболее распространен в перидотитах, в том числе его богатая титаном разность), керсутит (встречается в пироксенитах) и калиевый рихтерит. Последний минерал встречается в сильно метасоматизированных гарцбургитах и лерцолитах из некоторых южноафриканских кимберлитов (Erlank, Rickard, 1977), в нодулях MARID в кимберлитах (Dawson, Smith, 1977; Waters, 1987) и в лампроитах (Wagner, Velde, 1986).

Амфиболы из мантийных ксенолитов довольно сильно отличаются по составу (рис. 7). Большинство амфиболов характеризуются высокими значениями магнезиальности (рис. 7а), отражая тугоплавкие протолиты верхней мантии. Паргасит и Ti-паргасит из ксенолитов перидотитов характеризуются высокой магнезиальностью (Mg/(Mg + + Fe) > 87), содержат значительные концентрации алюминия (до 15 мас. % Al_2O_3) (рис. 7б) и хрома (до 2.5 мас. % Cr_2O_3), а содержание титана в них довольно низкое (до 2 мас. % TiO_2). В некоторых ксенолитах отмечается замещение более ранних минералов (клинопироксена, граната) титанистым амфиболом.

Керсутиты большей частью принадлежат к парагенезисам ультраосновных ксенолитов (Frey, Prinz, 1978), где они ассоциируются с высоко-Al и -Ti клинопироксеном. Эти богатые ТіО₂ (до 6 мас. %) амфиболы заметно отличаются по составу от паргаситов, встречающихся в некоторых лерцолитах и вебстеритах. Для них также характерны повышенные содержания алюминия (13–16 мас. % Al₂O₃) (рис. 7б). Магнезиальность данных минералов средняя и составляет 65-80% (рис. 7а). Составы керсутитов из ксенолитов частично перекрываются с составами мегакристаллов амфибола (рис. 7а, 7б), которые часто встречаются в ассоциации с ними, а также в составе агрегатов с мегакристаллами титансодержащего флогопита. Для этих амфиболов характерны высокие содержания Ті (до 6 мас. % TiO₂) и, наоборот, чрезвычайно низкие количества Cr₂O₃. Содержание алюминия в этих амфиболах высокое и достигает 16 мас. % Al₂O₃ (рис. 7б). Интересно, что вода является преобладающим летучим компонентом, содержание которого уменьшается с увеличением концентрации титана в мегакристаллах амфиболов.

К-рихтерит характеризует природные ассоциации, пересыщенные щелочами, в которых (K_2O + + Na₂O)/Al₂O₃ > 1, т.е. для него не характерны па-



Рис. 7. Особенности состава амфиболов из различных пород. (а) зависимость содержания TiO_2 от #Mg; (б) соотношение содержаний TiO_2 и Al_2O_3 . 1 – паргаситы из ксенолитов перидотитов (Dawson Smith, 1977 и др.); 2 – керсутиты из ультраосновных ксенолитов (Frey, Prinz, 1978); 3 – К-рихтериты из ксенолитов перидотитов (Erlank, Rickard, 1977 и др.); 4 – керсутиты из мегакристаллов (Frey, Prinz, 1978); 5 – К-рихтериты из ксенолитов типа MARID (Dawson, Smith, 1977); 6 – К-рихтериты из включений в алмазах (Meyer, McCallum, 1986); 7 – К-рихтериты из лампроитов (Wagner, Velde, 1986).

рагенезисы с глиноземистыми фазами (шпинелью, гранатом, высоко-Al пироксеном). По этой причине данный минерал достаточно редок в мантийных парагенезисах, но широко распространен в нодулях MARID в кимберлитах и щелочных вулканитах (Dawson, Smith, 1977) и метасоматизированных перидотитовых нодулях (Erlank et al., 1987), а также в лампроитах (Wagner, Velde, 1986). К-рихтериты из нодулей MARID являются менее титанистыми (до 1.2 мас. % TiO₂), чем керсутиты (рис. 7а), и менее хромистыми, чем паргаситы, а их очень низкий уровень Al_2O_3 (до 2 мас. %) соответствует таковому у сосуществующих флогопитов. Магнезиальность К-рихтеритов варьирует в диапазоне 85–95%.

Рихтериты из лампроитов имеют достаточно широкий разброс по содержанию титана (1.5–8.5 мас. % TiO₂) и магнезиальности (50–90). Wagner, Velde (1986) сообщили, что в К-рихтеритах с высоким содержанием титана его вхождение создает вакансию в структуре и описывается схемой \Box + Ti + Fe²⁺ = 3Mg.

На сегодняшний день известно несколько находок включений K-*Rich* в алмазе (например Меуег, McCallum, 1986). При этом данный минерал образует сростки с *Phl*, близким по составу к флогопитам MARID. Рихтерит из включения в алмазе имеет высокое соотношение Mg/(Mg + Fe) = = 0.96 (рис. 7a), и низкое содержание глинозема (до 0.5 мас. % Al₂O₃) (рис. 76). Содержание титана также низкое и не превышает 0.5 мас. % TiO₂.

Далее рассмотрим содержание титана в *фазах со структурами перовскита*, которые характерны для переходной зоны и нижней мантии Земли.

В природе MgSiO₃ перовскит (бриджманит) с содержаниями TiO₂ до 0.4 мас. % был обнаружен в метеоритах. Важно отметить, что ни в одном из включений в природных алмазах не была подтверждена перовскитовая структура этого минерала, однако алмазы традиционно рассматриваются нижнемантийными, а (Mg, Fe)SiO₃ энстатит интерпретируется как результат регрессивного преобразования первичного бриджманита, если в ассоциации с ним присутствует (Mg, Fe)O ферропериклаз (например, Zedgenizov et al., 2020). Для нижнемантийных бриджманитов нередки примеси титана до 0.2 мас. % TiO₂, что соответствует средним концентрациям титана в мантии Земли. Тем не менее, некоторые комбинированные включения в алмазах были интерпретированы как продукты декомпрессионного разложения бывшей более высокобарической фазы (бриджманита). Рассчитанный состав первичного бриждманита характеризуется более высокими содержаниями титана, которые изменяются в диапазоне от 4 до 7 мас. % ТіО₂ (Walter et al., 2011).

Фаза состава CaSiO₃ достаточно часто встречается в качестве включений в сверхглубинных алмазах. В алмазах этот минерал обычно представлен CaSiO₃ со структурой типа валстромита (брейитом), а предположение о его первичной структуре делается на основе принадлежности к ассоциациям других нижнемантийных минералов. Данные фазы характеризуются практически чистым составом с незначительными содержаниями Al₂O₃, MgO, Na₂O (обычно менее 0.2 мас. %), но часто обогащены титаном (до 6.5 мас. % TiO₂) (Kaminsky et al., 2001). Nestola et al. (2018) исследовали включение CaSiO₃ в алмазе из кимберлитовой трубки Куллинан в Южной Африке (Cullinan). Методами рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния авторам удалось подтвердить перовскитовую структуру для данного включения, ставшего единственной находкой CaSiO₃-перовскита (в том числе, для синтетических фаз), который при атмосферном давлении сохранил структуру высокого давления. Авторы также обнаружили, что кристалл CaSiO₃ перовскита содержит многочисленные включения фазы с составом CaTiO₃. Текстура, размер и обилие этих вростков очень похожи на те включения, о которых сообщалось в фазах CaSiO₃ со структурой валстромита из сверхглубинных алмазов Джуины, Бразилия (Walter et al., 2011). Авторы предполагают, что природный Са-Ру, обнаруженный внутри "сверхглубинного" алмаза, был результатом распада твердого раствора Ca(Si,Ti)O₃ перовскита, который содержал около 4 мас. % TiO₂.

В работе Zedgenizov et al. (2014) сообщалось о наличии во включениях в сверхглубинных алмазах симплектитовых срастаний CaSiO₃ с CaTiO₃, которые авторы интерпретируют, как продукты ретроградного распада фазы Ca(Si,Ti)O₃, стабильной при давлении более 9 ГПа (Kubo et al., 1997; Kaminsky et al., 2001). В некоторых алмазах такие комбинированные включения ассоциируют с мэйджоритовыми гранатами с высокими содержаниями кальция (до 15 мас. % СаО) и практически полным отсутствием примеси хрома (Zedgenizov et al., 2014). Кроме того, в ассоциации с такими включениями присутствует фаза состава SiO₂ (предположительно, бывший стишовит), что связывает образование таких включений с глубоко субдуцированной базальтовой океанической корой.

В составе комбинированных включений из сверхглубинных алмазов, помимо ортопироксена, который наследует химический состав бриджманитов (высокое содержание алюминия, низкое содержание никеля), фазы оливинового состава и ферропериклаза, был установлен *джеффбенит (ТАРР)* (Nestola et al., 2016; Zedgenizov et al., 2020). Джеффбенит (Mg,Fe³⁺)^{VI}(Al,Cr,Mn)₂^{VI}(Mg,Fe²⁺)₂^{VI}Si₃O₁₂ – тетрагональная фаза альмандин-пиропового состава – встречается в природе исключительно в виде включений (однофазных или комбинированных) в сверхглубинных алмазах (Kaminsky et al., 2001; Zedgenizov et al., 2020), причем только в регионе Джуина, Бразилия, и лишь одна находка была сделана в районе Канкан. Гвинея (Brenker et al., 2002). Однофазные включения практически не содержат титана (0.1 мас. % ТіО₂). Однако, в литературе сообщается о включениях джеффбенита с содержаниями ТіО₂ более 4 мас. %. Такие высокие содержания титана (до 8 мас. % TiO₂) больше характерны для комбинированных включений (Kaminsky et al., 2001; Brenker et al., 2002; Zedgenizov et al., 2020).

Целый ряд титанистых минералов рассматриваются в качестве индикаторов мантийного метасоматоза.

Прайдерит представляет собой сложный твердый раствор в системе $A^{2+}B^{2+}Ti_7O_{16}-A_2^+B^{2+}Ti_7O_{16}-A_2^{2+}B_2^{3+}Ti_6O_{16}-A_2^+B_2^{3+}Ti_6O_{16}$, где A = Ba, K, Na, Pb; B = Mg, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al, Cr, замещающие Ti. Oн известен в метасоматизированных перидотитовых ксенолитах из кимберлитов, а также в виде включений в алмазах (Giuliani et al., 2012).

Матиасит K(Ti,Cr,Fe,Mg,Zr)₂₁O₃₈ и *линдслеит* (Ba,Sr)(Ti,Zr,Fe,Cr)₂₁O₃₈ являются титанатами группы кричтонита. Линдслеит был впервые обнаружен в кимберлитовой трубке Де Бирс, ЮАР. Впоследствии эти минералы были описаны в метасоматизированных перидотитовых ксенолитах из кимберлитов Южной Африки (Haggerty, 1975).

Именгит K(Cr,Ti,Mg,Fe,Al)₁₂O₁₉ был впервые описан в кимберлитовых дайках провинции Шаньдун, Китай (Dong et al., 1983). Как продукт метасоматических изменений ксенокристаллов хромита, именгит обнаружен в тяжелом концентрате из кимберлитовой дайки в Венесуэле. Также были обнаружены включения именгита в алмазах (Nixon, Condliffe, 1989).

Армолколит, представляющий собой твердый раствор между ферропсевдобрукитом ($FeTi_2O_5$) и карроитом ($MgTi_2O_5$), был детально охарактеризован в составе лунных пород (Wechsler et al., 1976). О находке армолколита в Южноафриканских кимберлитах было впервые сообщено в работе (Haggerty, 1975). Ассоциация армолколита с рутил-ильменитовыми срастаниями, которые часто можно встретить в кимберлитовых породах, дает возможность интерпретировать эти срастания как результат распада армолколита при снижении температуры и давления (Raber, Haggerty, 1979).

К числу более редких титанистых фаз в составе кимберлитов можно отнести также титанит

ГЕОХИМИЯ том 66 № 8 2021

CaTiSiO₅, фрейденбергит $Na_2(Ti,Fe)_8O_{16}$ и кудрявцеваит $Na_3MgFe^{3+}Ti_4O_{12}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ФАЗ ПРИ *Р*–*Т* ПАРАМЕТРАХ МАНТИИ ЗЕМЛИ

В первую очередь, следует кратко рассмотреть полиморфизм TiO₂ в условиях мантии Земли. Рутил – наиболее распространенная форма TiO₂ в природе. Он имеет четыре плотных полиморфа: ромбическую фазу типа α -PbO₂ (*Pbcn*) (Bendeliany et al., 1966), акаогиит (El Goresy et al., 2010) – моноклинную фазу типа бадделеита (MI, $P2_1/c$), ромбическую фазу (OI, Pbca) (Baur, 1961), и ромбическую фазу со структурой типа котуннита (PbCl₂) (OII, Pnma) (Dubrovinskaia et al., 2002). Эти фазы не были обнаружены в природе, за исключением TiO₂ со структурой типа α -PbO₂ и акаогиита (MI). Hwang et al. (2000) сообщили, что α-PbO₂(TiO₂) встречается во включениях в гранатах алмазоносных кварц-полевошпатовых пород саксонских Рудных гор, Германия. Wu et al. (2005) обнаружили α-PbO₂ (TiO₂) в омфаците из коэситсодержаших эклогитов в восточной части гор Даби, Китай. Olsen et al. (1999) показали, что давление перехода рутил/α-РbO₂ для нанофазного материала (~10 нм) составляет ~4 ГПа при температуре 900°С (~6 ГПа при температуре 850°С для размерности >0.7 мкм). Кроме того, наклон изменяется с отрицательного на положительный с повышением температуры. Таким образом, включения TiO₂ типа α-PbO₂ в минералах метаморфических пород могут быть полезным индикатором Р-Т условий в области стабильности алмаза. Фазовое превращение α-PbO₂/акаогиит (MI) происходит при 14 ГПа, 450°С (Tang, Endo, 1993). Граница между акаогиитом (MI) и α-PbO2 может быть свидетельством возможной субдукции в переходную зону мантии, если TiO₂ (MI) сохраняется в минерале-хозяине с довольно высоким модулем объемной упругости, таком как алмаз. Wu et al. (2010) сообщили о следующих фазовых переходах: рутил \rightarrow MI \rightarrow \rightarrow OI \rightarrow OII с давлением и OII \rightarrow OI \rightarrow MI $\rightarrow \alpha$ -PbO₂ в результате декомпрессии.

При давлении и температуре окружающей среды, MgTiO₃ гейкилит имеет структуру типа ильменита с пространственной группой R. Увеличение давления (до 18 ГПа при 1600°С и 21 ГПа при 1200°С) способствует формированию фазы MgTiO₃ со структурой ниобата лития и пространственной группой R3c (Linton et al., 1999). Структурное превращение ильменит/ниобат лития для состава FeTiO₃ наблюдается при давлении 10 ГПа, что существенно ниже, чем для MgTiO₃ при соответствующих температурах. Используя термодинамические расчеты, Mehta et al. (1994) показали, что при высоких давлениях (>15 ГПа) FeTiO₃ имеет структуру перовскита, в то время как полиморф ниобата лития является метастабильной фазой.

Akaogi et al. (2017) изучили фазовые отношения в системе FeTiO₃ до давлений 35 ГПа при температуре 1600°С. Экспериментальные результаты показали, что давление образования FeTiO₃ со структурой перовскита составляет 11-14 ГПа (1000-1400°С). FeTiO₃ перовскит стабилен до давления 16 ГПа (1000°С), при увеличении давления образуется ассоциация Fe₂TiO₄ со структурой титаната кальция и TiO₂ OI – типа (*Pbca*) (при температуре ниже 1200°С) или FeTi₂O₅ (при температуре более 1200°С). Linton et al. (1999) провели эксперименты для трех промежуточных составов в ряду FeTiO₃-MgTiO₃, что позволило подтвердить существование непрерывного твердого раствора перовскита при высоком давлении и температуре. Проведенное исследование фазовых превращений в системе Mg_2TiO_4 (Akaogi et al., 2019) показало, что при давлении 3-15 ГПа стабильна ассоциация $MgTiO_3(Ilm) + MgO(Per)$. Авторы цитируемой работы сообщили, что MgTiO₃ (ильменит) переходит в MgTiO₃ (перовскит) в лиапазоне давлений 14-18 ГПа и температур 1000–1600°С. MgTiO₃ перовскит (ниобат лития) стабилен до давлений 21-23 ГПа при 1000-1600°С, а при увеличении давления распадается с образованием MgO периклаза и TiO₂ со структурой бадделеита (акаогиит) при давлении 21-24 ГПа.

Киbo et al. (1997) экспериментально установили наличие несмесимости в ряду $CaTiO_3-CaSiO_3$ при давлении менее 9 ГПа и температуре 1200°С. При данной температуре полная смесимость для компонентов $CaSiO_3$ и $CaTiO_3$ достигается при давлении 12.3 ГПа.

Негтапп et al. (2005) экспериментально исследовали растворимость титана в оливине в зависимости от состава и температуры в простой модельной системе $TiO_2-MgO-SiO_2$. Авторы обнаружили, что максимальное содержание Ti (1.25 мас. % TiO_2) достигается при температуре 1500°С и при атмосферном давлении в ассоциации со шпинелью при простом механизме замещения: Si⁴⁺ = Ti⁴⁺. Снижение температуры приводит к значительному уменьшению растворимости титана в оливине (до 0.2 мас. % при 1200°С).

Ранее нами были проведены эксперименты в системе $MgSiO_3-MgTiO_3$ ($\pm Al_2O_3$) при давлении 10–24 ГПа и температуре 1600°С (Matrosova et al., 2020). Была построена фазовая диаграмма для этой системы, а также синтезированы титансодержащие фазы, такие как оливин/вадслеит, рутил, пироксен, $MgTiSi_2O_7$ -веберит (Bindi et al.,

2017а), бриджманит и высокотитанистый MSTбриджманит (таблица 1, рис. 8). Оливин и пироксен характеризуются довольно низкими содержаниями титана (<0.6 и <0.3 мас. % TiO₂, соответственно), тогда как содержание титана в вадслеите (рис. 8а, 8б) достигает 2 мас. % ТіО₂ при давлении 12 ГПа. Увеличение давления приводит к уменьшению содержания титана в вадслеите до 0.5 мас. % при 17 ГПа. Концентрация титана в веберите MgTiSi₂O₇ достигает 52 мас. % TiO₂ (при 14 ГПа), однако увеличение давления приводит к уменьшению его содержания до 43 мас. % TiO₂ (при 18 ГПа). В исследуемой системе были обнаружены две фазы со структурами перовскита (MgSiO₃ бриджманит и Mg(Si,Ti)O₃ бриджманит) (рис. 8в, 8г). MgSiO₃ бриджманит образуется при давлении более 20 ГПа и характеризуется значительной растворимостью титана (до 13 мас. % ТіО₂ при 24 ГПа). Mg(Si,Ti)O₃ бриджманит образуется при давлении более 17 ГПа. Концентрация ТіО₂ в этой фазе достигает 49 мас. %. Было установлено. что добавление титана в систему смещает границы фазовых превращений Ol/Wad в область более низких давлений.

В связи с тем, что мантийные гранаты и нижнемантийные бриджманиты характеризуются значительными содержаниями алюминия, добавление алюминия к стартовым составам позволило нам экспериментально воспроизвести составы природных титансодержащих гранатов и бриджманитов. Опыты по исследованию системы пироп-гейкилит проводились в широком диапазоне давлений (10-24 ГПа) и при постоянной температуре 1600°С. Важно отметить, что во всем диапазоне давлений стабилен гранат мэйджорит-пиропового состава (рис. 8д, 8е). Интересно, что при давлении 10-17 ГПа гранат ассоциирует с гейкилитом (рис. 8д), который характеризуются незначительным содержанием кремния, за счет чего в гранате возрастает содержание мэйджоритового компонента до 20 мол. % Мај (при 17 ГПа). Дальнейшее увеличение давления (18–24 ГПа) приводит к уменьшению роли мэйджоритового компонента (4 мол. % Мај при 24 ГПа) за счет ассоциации граната с бриджманитом (рис. 8е). В системе пироп-гейкилит при давлении 18-24 ГПа был синтезирован титансодержащий бриджманит (Ti-Brd) в ассоциации с рутилом и периклазом (Bindi et al., 2017b). Появление бриджманита в данных системах при давлении 18 ГПа позволяет сделать важный вывод о влиянии титана и алюминия на фазовые отношения в изученных системах: установлен конкурирующий эффект алюминия и титана на параметры превращений, при этом эффект титана оказался сильнее.



Рис. 8. Результаты изучения фазовых отношений в системах MgSiO₃-MgTiO₃ (а-г) и Mg₃Al₂Si₃O₁₂-MgTiO₃ (д-е) при 10–24 ГПа и 1600°С. Изображения в отраженных электронах. а – ассоциация крупных кристаллов вадслеита и мелких зерен пироксена и веберита; б – мелкие удлиненные зерна гейкилита в ассоциации с более мелкими зернами рутила и вадслеита; в – массивные трещиноватые агрегаты бриджманита и MST-бриджманита; г – агрегат граната с крупных зерен МST-бриджманита; д – ассоциация мелких зерен граната и гейкилита; е – массивный агрегат граната с крупными зернами MST-бриджманита.

МАТРОСОВА и др.

			Систе	ma MgSiO ₃ —N	MgTiO ₃			
<i>Р</i> , ГПа	1	0	12		14	16	18	24
Обр.	2854	-50-1	1611-50		1707-30	1705-10	2955-70	2853-30
Фаза	Ol	Rt	Wad	Gkl	Web	Px	MST-Brd	Brd
MgO	57.39	0.49	57.51	31.86	15.36	40.26	35.77	38.34
SiO ₂	42.21	0.47	42.29	1.33	30.64	60.39	15.48	47.27
TiO ₂	0.78	99.27	2.03	67.11	54.43	0.29	50.27	14.27
Сумма	100.38	100.23	101.83	100.30	100.43	100.94	101.52	99.88
	1	I	Рассчитанн	ые коэффиц	иенты (ф.е.)			
0	4	2	4	3	7	3	3	3
Mg	1.999	0.010	1.977	0.943	0.965	0.993	1.000	0.99
Si	0.987	0.006	0.976	0.026	1.292	1.000	0.291	0.819
Ti	0.014	0.989	0.035	1.002	1.725	0.004	0.709	0.186
Сумма	3.000	1.005	2.989	1.971	3.982	1.996	2.000	1.995
			Система	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$	-MgTiO ₃			
<i>Р</i> , ГПа	1	0		18			24	
Обр.	2854	-50-2		2851-50-2			2873-30	
Фаза	G	Frt		MST-Brd			Brd	
MgO	29	9.97		29.88			33.93	
Al_2O_3	2.	3.68		15.11			13.89	
SiO ₂	44	4.02		14.21			42.51	
TiO ₂		1.34		43.00			10.86	
Сумма	99	9.01		102.20			100.83	
	I		Рассчитанн	ые коэффиц	иенты (ф.е.)			
0	12	2		3			3	
Mg		3.034		0.813			0.863	
Al		1.897		0.325			0.279	
Si		2.992		0.259			0.720	
Ti	(0.068		0.590			0.139	
Сумма	,	7.991		1.988			2.001	

Таблица 1. Представительные составы фаз, полученных в экспериментах по изучению систем $MgSiO_3 - MgTiO_3$ и $Mg_3Al_2Si_3O_{12} - MgTiO_3$

Примечание. Использованы составы фаз из работы (Matrosova et al., 2020).

УСЛОВИЯ НАКОПЛЕНИЯ ТИТАНА В МАНТИИ ЗЕМЛИ

В связи с тем, что корово-мантийное взаимодействие при субдукции океанической коры на различные мантийные глубины является главным для обеспечения высоких содержаний TiO_2 в локальных участках мантии Земли, следует более подробно обсудить составляющие этого процесса. Рассматривая возможные минеральные реакции в ходе погружения океанической коры на различные глубины, важно учитывать как фазовые превращения богатых титаном минералов с давлением, так и процессы смешения субдуцированного материала с мантийным веществом.

Простое механическое смешение приведет к увеличению валового содержания титана в мантии Земли. Добавление небольшого количества титана, соответствующего его содержанию в составе GLOSS/MORB, существенно не повлияет на фазовые ассоциации. В то же время, увеличение концентрации титана в мантийном веществе может существенно повлиять на параметры фазовых превращений. В частности, на основе *PX*-диаграммы системы En-Gkl (1600°С) (Matrosova et al., 2020)

688

нами было показано, что добавление Ті в систему смещает границы фазового превращения *Ol/Wad* в область более низких давлений (~12 ГПа) по сравнению с системой MgO–SiO₂, не содержащей титан (14.8 ГПа).

Irifune et al. (2000) показали, что взаимная растворимость компонентов в ряду MgSiO₃-CaSiO₃ достаточно низкая. Соответственно, увеличение давления до нижнемантийных значений приводит к образованию двух фаз со структурой перовскита, таких как MgSiO₃ бриджманит и CaSiO₃ перовскит. Согласно экспериментальным исследованиям Walter et al. (2008), проведенным в системе MgSiO₃-CaSiO₃-CaTiO₃ при давлениях 20-50 ГПа. добавление титана в стартовые составы увеличивает растворимость Са и Мд в бриджманите и CaSiO₃-перовските, соответственно. Однако для получения соединения в пределах твердого раствора MgSiO₃-CaSiO₃ путем значительного уменьшения поля двух перовскитов требуется гораздо более высокое давление (более 100 ГПа).

Matrosova et al. (2020) показали, что новая Тібриджманитоподобная фаза устойчива при давлении переходной зоны (17 ГПа, рис. 8в, 8г). Кроме того, был синтезирован Ті-содержащий бриджманит MgSiO₃ при давлении 20 ГПа, соответствующем условиям нижней части переходной зоны. Это говорит о том, что вхождение титана стабилизирует структуру бриджманита до более низких давлений, как и в случае богатого титаном CaSiO₃-перовскита (Kubo et al., 1997). При давлениях выше ~12 ГПа (1200°С) между перовскитами CaSiO₃ и CaTiO₃ существует широкий диапазон смесимости. Эти две фазы не изоструктурны, так как CaSiO₃ имеет кубическую сингонию и пространственную группу Fm3m, тогда как CaTiO₃ представляет собой ромбический перовскит с пространственной группой Pbnm (Kubo et al., 1997). Описанные выше экспериментальные исследования важны в том числе для интерпретации фазовых ассоциаций CaTiO₃ и CaSiO₃ перовскитов. Образование комбинированных включений титаната кальция и силиката кальция многие авторы связывают с распадом ультравысокобарической фазы CaSi_{1-x}Ti_xO₃ со структурой перовскита, стабильной при давлении более 9.5 ГПа (Zedgenizov et al., 2014).

Вместе с тем, сценарий взаимодействия субдуцированного материала и окружающей перидотитовой мантии более сложен, чем простое объемное смешение, поскольку новый компонент может плавиться раньше и более интенсивно, чем окружающий перидотит. Распределение титана между кристаллическими фазами и расплавом зависит от давления, температуры и состава сосуществующих фаз. Prytulak, Elliott (2007) изучали распределение титана в процессе частичного

ГЕОХИМИЯ том 66 № 8 2021

плавления шпинелевого и гранатового перидотита в диапазоне давлений 1-3 ГПа и температур 1200-1500°С. Минералами, которые в наибольшей степени контролируют коэффициент распределения титана (D_{TiO_2}) , являются клинопироксен и гранат. При давлении 1.5 ГПа (для шпинелевой фации глу-При давлении 1.5 Г па (для шпинелевой фации глу-бинности) получены следующие коэффициенты распределения: $D_{\text{TiO}_2}^{CPx/L} = 0.361$, $D_{\text{TiO}_2}^{CPx/L} = 0.186$, $D_{\text{TiO}_2}^{Sp/L} = 0.124$, $D_{\text{TiO}_2}^{Ol/L} = 0.031$. Для гранатовой фации глубинности (3 ГПа) получены следующие значе-ния: $D_{\text{TiO}_2}^{CPx/L} = 0.173$, $D_{\text{TiO}_2}^{OPx/L} = 0.125$, $D_{\text{TiO}_2}^{Grt/L} = 0.315$, $D_{\text{TiO}_2}^{Ol/L} = 0.02$. Установлено, что $D_{\text{TiO}_2}^{CPx/L}$ сильно зави-сит от содержания адюминия в минераде (Wood сит от содержания алюминия в минерале (Wood, Blundy, 2003). В частности, алюминий в тетраэдрической позиции клинопироксена положительно коррелирует с $D_{\text{TiO}_2}^{CP_X/L}$. Авторы выявили эмпирическую взаимосвязь между содержанием алюминия в тетраэдрической позиции и $D_{\text{TiO}}^{CPx/L}$: $D_{\text{TiO}_2}^{CPx/L} = -0.838 + 2.71^{\text{IV}}$ Al. Интересно, что только состав клинопироксена используется для оценки $D_{\text{TiO}_{2}}^{CPx/L}$. Однако, его состав зависит от давления и температуры, которые в итоге и влияют на распределение титана. Pertermann, Hirschmann (2003) провели эксперименты со смесями пироксенитового и перидотитового состава и выяснили, что $D_{\text{TiO}_2}^{CPx/L}$ более чувствителен к изменению температуры, чем давления. Prytulak, Elliott (2007) установили отрицательную корреляцию $D_{\text{TiO}_2}^{CPx/L}$ с температурой.

Присутствие граната оказывает значительное влияние на коэффициент распределения титана (D_{TiO_2}) . Интересно, что $D_{\text{TiO}_2}^{Grt/L}$ в пироповом грана-те перидотитовых ассоциаций остается относительно постоянным в широком диапазоне температур и давлений. Однако, состав граната существенно влияет на распределение титана: титан более совместим с богатыми гроссуляровым компонентом (Са) разностями, чем с пироповыми (Mg) гранатами (Pertermann, Hirschmann, 2003). Интересно, что значения $D_{\text{TiO}_2}^{Gtr/L}$, полученные в экспериментах по частичному плавлению эклогита в присутствии воды. достаточно сильно отличаются от значений, полученных в безводных системах, в то время как показатели $D_{\mathrm{TiO}_2}^{CP_X/L}$ выстраиваются согласно общей тенденции для безводных систем. В экспериментах в присутствии воды $D_{\text{TiO}_2}^{Gn/L} > 1$, при этом самые высокие значения коэффициентов распределения титана между гранатом и расплавом достигаются для богатых SiO₂ (>65 мас. % SiO₂) расплавов. Вероятно, этот эффект является следствием более высоких коэффициентов активности TiO_2 в таких жидкостях. Все вышесказанное позволяет рассматривать гранат как наиболее вероятный резервуар для TiO_2 в водных эклогитовых системах.

Из всего вышесказанного следует, что в процессе частичного плавления в условиях верхней мантии титан существенно перераспределяется в расплав, однако в водосодержащих системах возможно накопление титана в рестите в гранатовой фации глубинности. Перераспределение титана в расплав при параметрах верхней мантии может быть важно при рассмотрении последствий мантийного метасоматоза.

Метасоматизированные перидотиты широко распространены в шелочных базальтах и кимберлитах. Мантийный метасоматоз может выражаться не только в явном преобразовании пород (мо*дальный* мантийный метасоматоз по Harte, 1983) с образованием нехарактерных для первичных пород фаз (амфиболы, флогопит, ильменит и др.). но и в обычном изменении состава фаз (скрытый метасоматоз по Dawson, 1984). Последовательные метасоматические преобразования мантийных пород обуславливаются увеличением интенсивности воздействия богатого калием флюида на перидотит, однако богатый титаном флогопит также имеет ключевую роль. Dawson, Smith (1977) предположили, что нодули MARID являются магматическими, а не продуктами метасоматоза. Они представляют собой продукты кристаллизации магмы, химически подобной кимберлиту, в верхнемантийных условиях. Erlank et al. (1987) предположили, что флюиды, высвобождавшиеся при кристаллизации таких магм, взаимодействуя с окружающей мантией, способствуют образованию метасоматизированных перидотитовых нодулей с флогопитом и амфиболом. Модель Waters (1987) отличается от первоначально предложенной Dawson, Smith (1977) выбором материнского расплава. Авторы пришли к выводу, что нодули MARID являются производными высококалиевых магнезиальных расплавов подобных лампроитам.

Результаты изучения частичного плавления и межфазового распределения примесных элементов в условиях нижней мантии весьма ограничены. С целью получения коэффициентов распределения титана между нижнемантийными фазами и расплавом, были проведены эксперименты по частичному плавлению мантийного перидотита (KLB–1) при давлении 24.5–25 ГПа и температуре 2000–2400°С (Kato et al., 1988). Для бриджманита было получено следующее значение: $D_{\text{TiO}_2}^{Brd/L} = 1.3$. Коэффициент распределения, полученный для CaSiO₃-перовскита, оказался еще более высоким: ~2.7 при давлении 22–24 ГПа и 2200°С.

В области стабильности фаз со структурой перовскита происходит существенное перераспределение титана в рестит. В комбинации с полученными нами (Matrosova et al., 2020) и Kubo et al. (1997) экспериментальными результатами, согласно которым повышенные содержания титана стабилизируют структуру перовскита до более низких давлений (Mg(Si,Ti)O₃ при 17 и Ca(Si,Ti)O₃ при 9.5 ГПа), это может приводить к существенному смещению фазовых границ в мантии, а также вносить значительный вклад в межфазовое распределение других примесных элементов. Таким образом, процессы взаимодействия коры и мантии следует рассматривать комплексно с учетом фазовых переходов богатых титаном фаз при повышении давления, процессов объемного смешения субдуцированного материала с окружающей мантией и процессов частичного плавления. В связи с этим, экспериментальное и теоретическое моделирование частичного плавления корового вещества на границе переходной зоны и нижней мантии Земли является одной из важных задач в изучении глубинных геосфер.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Несмотря на низкую валовую концентрацию титана в мантии Земли (~0.2 мас. % TiO_2), в мантийных ксенолитах и в виде включений в алмазах нередко содержатся как собственные минералы титана (рутил, ильменит и др.), так и типичные мантийные фазы (гранат, минералы со структурой перовскита), в которых содержание титана в несколько раз превышает валовую концентрацию этого элемента в мантийных перидотитах. Такое несоответствие связано с развитием процесса корово-мантийного взаимодействия мантийного вещества с материалом погружающейся океанической коры (>1 мас. % TiO_2), в котором значительную роль играют богатые титаном толеитовые базальты.

2. Повышенное содержание титана в мантии Земли не может быть вызвано простым частичным плавлением перидотитовой мантии ни в области стабильности шпинели, ни в области стабильности граната, но плавление перидотита при P-T параметрах нижней мантии приведет к образованию в рестите фаз богатых титаном (фазы со структурой перовскита). Обогащение титаном мантийного вещества в процессе субдукции океанической коры следует рассматривать комплексно, с учетом фазовых переходов богатых титаном фаз при повышении давления, процессов объемного смешения субдуцированного материала с окружающей мантией и частичного плавления.

3. Установлено, что вхождение Ті в низкокальциевые (*Opx*), высококальциевые (*Cpx*) пироксены и богатые титаном эгирины происходит в результате различных механизмов замещения. В частности, компонент $Na(Mg_{0.5}Ti_{0.5})Si_2O_6$, играет основную роль в низкокальциевых пироксенах. В то же время для эгиринов, богатых титаном (Curtis, Gittins, 1979), характерно вхождение Ca–Ti компонентов, таких как Ca–Ti аналоги молекулы Чермака (CaTi⁴⁺Al₂O₆ и CaTi³⁺AlSiO₆), а также

компонент Ca $(Mg_{0.5}Ti_{0.5}^{4+})$ AlSiO₆.

4. Комбинированные включения CaSiO₃ и CaTiO₃, которые встречаются в сверхглубинных алмазах, образуются в результате ретроградного разложения высокобарической фазы Ca(Si,Ti)O₃ со структурой перовскита, стабильной в интервале давлений 9.5–23 ГПа (до нижних частей переходной зоны мантии Земли).

5. Эксперименты в системе MgO–SiO₂– TiO₂(+Al₂O₃) показали, что Ti стабилизирует фазы со структурой перовскита до более низких давлений (около 17 ГПа) по сравнению с не содержащими титан перовскитовыми фазами. Несмотря на то, что в простых системах алюминий и титан имеют противоположное влияние на параметры фазовых превращений, влияние Ti в системе MgO–SiO₂–TiO₂–Al₂O₃ оказывается существеннее. Предполагается, что в более сложных многокомпонентных системах влияние титана на P-Tпараметры фазовых превращений также будет значительным.

Авторы благодарны О.Г. Сафонову и Д.А. Зедгенизову за ценные замечания и рекомендации, позволившие улучшить текст статьи.

Работа выполнена по плану научных исследований Лаборатории глубинных геосфер геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова и при финансовой поддержке проекта Минобрнауки России № 075-15-2020-802.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бобров А.В., Дымшиц А.М., Литвин Ю.А. (2009) Условия магматической кристаллизации Na-содержащих мэйджоритовых гранатов в мантии Земли по экспериментальным и природным данным. *Геохимия*. (10), 1011-1026.

Bobrov A.V., Dymshits A.M., Litvin Yu.A. (2009) Conditions of Magmatic Crystallization of Na-bearing Majoritic Garnets in the Earth Mantle: Evidence from Experimental and Natural Data. *Geochem. Int.* **47**(10), 951-965.

Еремин Н.Н., Гостищева Н.Д., Бобров А.В., Бенделиани А.А., Бурова А.И. (2021) Оценка вхождения ионов Ti⁴⁺ в состав мантийных гранатов: результаты атомистического моделирования. *Кристаллография*. **66**(1), 48-51.

Akaogi M., Abe K., Yusa H., Ishii T., Tajima T., Kojitani H., Mori D., Inaguma Y. (2017) High-pressure high-temperature phase relations in FeTiO₃ up to 35 GPa and 1600°C. *Phys. Chem. Mineral.* **44**(1), 63-73. Akaogi M., Tajima T., Okano M., Kojitani, H. (2019) High-Pressure and High-Temperature Phase Transitions in Fe_2TiO_4 and Mg_2TiO_4 with Implications for Titanomagnetite Inclusions in Superdeep Diamonds. *Minerals.* **9**(10), 614.

Alifirova T.A., Pokhilenko L.N., Korsakov A.V. (2015) Apatite, SiO_2 , rutile and orthopyroxene precipitates in minerals of eclogite xenoliths from Yakutian kimberlites, Russia. *Lithos.* **226**, 31-49.

Arima M., Edgar A.D. (1981) Substitution mechanisms and solubility of titanium in phlogopites from rocks of probable mantle origin. *Contrib. Mineral. Petrol.* **77**(3), 288-295.

Baur W.H. (1961) Atomabstände und bindungswinkel im brookit, TiO₂. *Acta Crystallographica*. **14**(3), 214-216.

Bendeliany N.A., Popova S.T., Vereschagin L.F. (1966) A new modification of titanium dioxide stable at high pressure. *Geokhimiya*. **5**, 499-502.

Bindi L., Sirotkina E., Bobrov A.V., Walter M.J., Pushcharovsky D., Irifune T., (2017b) Bridgmanite-like crystal structure in the novel Ti-rich phase synthesized at transition zone condition. *Am Mineral*. **102**(1), 227-231.

Bindi L., Sirotkina E.A., Bobrov A.V., Pushcharovsky D., Irifune T. (2017a) Discovery of MgTiSi₂O₇: a new highpressure silicate with the weberite structure synthesized at transition-zone conditions. *Phys. Chem. Mineral.* **44**(6), 419-424.

Bishop F.C., Smith J.V., Dawson J.B. (1978) Na, K, P and Ti in garnet, pyroxene and olivine from peridotite and eclogite xenoliths from African kimberlites. *Lithos.* **11**, 155-173.

Boyd F.R., Nixon P.H. (1973) Origin of the ilmenite-silicate nodules in kimberlites from Lesotho and South Africa. Lesotho Kimberlites, 254.

Brenker F.E., Stachel T., Harris J.W. (2002) Exhumation of lower mantle inclusions in diamond: ATEM investigation of retrograde phase transitions, reactions and exsolution. *Earth Planet Sci Lett.* **198**(1–2), 1-9.

Curtis L.W., Gittins J. (1979) Aluminous and titaniferous clinopyroxenes from regionally metamorphosed agpaitic rocks in central Labrador. *J. Petrol.* **20**, 165-186.

Davies R.M., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., McCandless T.E. (2004) Inclusions in diamond from the K14 and K10 kimberlites, Buffalo Hills, Alberta, Canada: diamond growth in a plume. *Lithos.* **77**, 99-111.

Dawson J.B., Smith J.V., Steele I.M. (1995) Petrology and mineral chemistry of plutonic igneous xenoliths from the carbonatite volcano, Oldoinyo Lengai, Tanzania. *J Petrol.* **36**(3), 797-826.

Dawson J.B. (1984) Contrasting types of upper-mantle metasomatism? In *Developments in petrology*. **11**(2), 289-294). Elsevier.

Dawson J.B., Smith J.V. (1977) The MARID (mica-amphibole-rutile-ilmenite-diopside) suite of xenoliths in kimberlite. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **41**(2), 309-323.

Dobrzhinetskaya L., Green H.W., Wang S. (1996) Alpe Arami: a peridotite massif from depths of more than 300 kilometers. *Science*. **271**(5257), 1841-1845.

Dong Z., Zhou J., Lu Q., Peng Z. Yimengite, $K(Cr,Ti,Fe,Mg)_{12}O_{19}$, a new mineral from China. (1983) *Kexue Tongbao, Bull. Sci.* **15**, 932-936 (in Chinese).

Dubrovinskaia N.A., Dubrovinsky L.S., Swamy V., Ahuja R. (2002) Cotunnite-structured titanium dioxide. *High Pressure Research*. **22**(2), 391-394.

Erlank A.J., Waters F.G., Hawkesworth C.J., Haggerty S.E., Allsopp H.L., Rickard R.S., Menzies M. (1987) Evidence for mantle metasomatism in peridotite nodules from the Kimberley pipes, South Africa. In Mantle Metasomatism (eds. M.A. Menzie and C.J. Hawkesworth), pp. 221-311. Academic Press

Erlank A.J., Rickard R.S. (1977). Potassic richterite bearing peridotites from kimberlite and the evidence they provide for upper mantle metasomatism. In International Kimberlite Conference: Extended Abstracts. **2**, 93-95.

Forbes W.C., Flower M.F.J. (1974) Phase relations of titanphlogopite, $K_2Mg_4TiAl_2Si_6O_{20}(OH)_4$: a refractory phase in the upper mantle? *Earth Planet Sci Lett.* **22**(1), 60-66.

Frey F.A., Prinz M. (1978) Ultramafic inclusions from San Carlos, Arizona: petrologic and geochemical data bearing on their petrogenesis. *Earth Planet Sci Lett.* **38**(1), 129-176.

Giuliani A., Kamenetsky V.S., Phillips D., Kendrick M.A., Wyatt B.A., Goemann K. (2012) Nature of alkali-carbonate fluids in the sub-continental lithospheric mantle. *Geology*. **40**(11), 967-970.

Grégoire M., Moine B.N., O'Reilly S.Y., Cottin J.Y., Giret A. (2000) Trace element residence and partitioning in mantle xenoliths metasomatized by highly alkaline, silicate-and carbonate-rich melts (Kerguelen Islands, Indian Ocean). *J. Petrol.* **41**(4), 477-509.

Hacker B.R., Sharp T., Zhang R.Y., Liou J.G., Hervig R.L. (1997) Determining the origin of ultrahigh-pressure lherzolites. *Science*. **278**(5338), 702-707.

Haggerty S.E. (1975) The chemistry and genesis of opaque minerals in kimberlites. *Phys. Chem. Earth.* **9**, 295-307.

Harte B. (1983) Mantle peridotites and processes – the kimberlite sample. In: Hawkesworth C.J., Norry M.J. (eds) *Continental Basalts and Mantle Xenoliths*. Cheshire: Shiva, 46-91.

Hermann J., O'Neill H.S.C., Berry A.J. (2005) Titanium solubility in olivine in the system $TiO_2-MgO-SiO_2$: no evidence for an ultra-deep origin of Ti-bearing olivine. *Contrib. Mineral. Petrol.* **148**, 746-760.

Hwang S.L., Shen P., Chu H.T., Yui T.F. (2000) Nanometer-size α -PbO₂-type TiO₂ in garnet: A thermobarometer for ultrahigh-pressure metamorphism. *Science*. **288**(5464), 321-324.

Irifune T., Miyashita M., Inoue T., Ando J., Funakoshi K. Utsumi W. (2000) High-pressure phase transformation in $CaMgSi_2O_6$ and implications for origin of ultra-deep diamond inclusions. *Geophys. Res. Lett.* **27**, 3541-3544.

Kaminsky F.V., Wirth R., Schreiber A. (2015) A microinclusion of lower-mantle rock and other mineral and nitrogen lower-mantle inclusions in a diamond. *Canad Mineral*. **53**(1), 83-104

Kaminsky F.V., Zakharchenko O.D., Davies R., Griffin W.L., Khachatryan-Blinova G.K., Shiryaev A.A. (2001) Superdeep diamonds from the Juina area, Mato Grosso State, Brazil. *Contrib. Mineral. Petrol.* **140**, 734-753.

Kaminsky F.V., Zakharchenko O.D., Griffin W.L., Channer D.M.D., Khachatryan-Blinova G.K. (2000) Diamond from the Guaniamo area, Venezuela. *Canad Mineral.* **38**(6), 1347-1370. Kargin, A.V., Sazonova, L.V., Nosova, A.A., Lebedeva, N.M., Tretyachenko, V.V., Abersteiner, A., 2017a. Cr-rich clinopyroxene megacrysts from the Grib kimberlite, Arkhangelsk province, Russia: relation to clinopyroxene-phlogopite xenoliths and evidence for mantle metasomatism by kimberlite melts. *Lithos.* **292–293**, 34-48

Kato T., Ringwood A.E., Irifune T. (1988) Experimental determination of element partitioning between silicate perovskites, garnets and liquids: constraints on early differentiation of the mantle. *Earth Planet Sci Lett.* **89**(1), 123-145.

Kubo A., Suzuki T., Akaogi M. (1997) High pressure phase equilibria in the system $CaTiO_3$ – $CaSiO_3$: stability of perovskite solid solutions. *Phys. Chem. Mineral.* **24**(7), 488-494.

Larionova Y.O., Sazonova L.V., Lebedeva N.M., Nosova A.A., Tretyachenko V.V., Kargin A.V. (2016) Kimberlite age in the Arkhangelsk Province, Russia: isotopic geochronologic Rb-Sr and ⁴⁰Ar/³⁹Ar and mineralogical data on phlogopite. *Petrology.* **24**, 562-593

Linton J.A., Fei Y., Navrotsky A., (1999) The MgTiO₃–Fe-TiO₃ join at high pressure and temperature. *Am Mineral.* **84**, 1595-1603.

Litvinovsky B.A., Steele I.M., Wickham S.M. (2000) Silicic magma formation in overthickened crust: melting of charnockite and leucogranite at 15, 20 and 25 kbar. *J. Petrol.* **41**, 717-737.

Mason B. (1974) Aluminum-titanium-rich pyroxenes, with special reference to the Allende meteorite. *Am Mineral.* **59**, 1198-1202.

Matrosova E.A., Bobrov A.V., Bindi L., Pushcharovsky D.Y., Irifune T. (2020). Titanium-rich phases in the Earth's transition zone and lower mantle: Evidence from experiments in the system MgO–SiO₂–TiO₂ (\pm Al₂O₃) at 10–24 GPa and 1600°C. *Lithos*, 105539.

McDonough W.F., Sun S.S. (1995) The composition of the Earth. *Chem Geol.* **120**(3–4), 223-253.

Mehta A., Leinenweber K., Navrotsky A. (1994) Calorimetric study of high pressure polymorphism in FeTiO₃: The stability of the perovskite phase. *Phys. Chem. Mineral.* **21**, 207-212.

Meyer H.O., Boctor N.Z. (1975) Sulfide-oxide minerals in eclogite from Stockdale kimberlite, Kansas. *Contrib. Mineral. Petrol.* **52**(1), 57-68.

Meyer H.O., McCallum M.E. (1986) Mineral inclusions in diamonds from the Sloan kimberlites, Colorado. *J. Geol.* **94**(4), 600-612.

Nestola F., Korolev N., Kopylova M., Rotiroti N., Pearson D.G., Pamato M.G., Alvaro M., Peruzzo L., Gurney J.J., Moore A.E., Davidson J. (2018) CaSiO₃ perovskite in diamond indicates the recycling of oceanic crust into the lower mantle. *Nature*. **555**(7695), 237-241.

Nestola F., Burnham A.D., Peruzzo L., Tauro L., Alvaro M., Walter M.J., Gunter M., Anzolini C., Kohn S.C. (2016) Tetragonal Almandine-Pyrope Phase, TAPP: finally a name for it, the new mineral jeffbenite. *Min Mag.* **80**(7), 1219-1232.

Nixon P.H., Condliffe E. (1989) Yimengite of K–Ti metasomatic origin in kimberlitic rocks from Venezuela. *Min Mag.* **53**(371), 305-309.

Olsen J.S., Gerward L., Jiang J.Z. (1999) On the rutile/ α -PbO₂-type phase boundary of TiO₂. *J. Phys Chem Solids*. **60(2)**, 229-233.

Pertermann M., Hirschmann M.M. (2003) Anhydrous partial melting experiments on MORB-like eclogite: phase relations, phase compositions and mineral-melt partitioning of major elements at 2–3 GPa. *J Petrol.* **44**(12), 2173-2201.

Proyer A., Habler G., Abart R., Wirth R., Krenn K., Hoinkes G. (2013) TiO_2 exsolution from garnet by open-system precipitation: Evidence from crystallographic and shape preferred orientation of rutile inclusions. *Contrib. Mineral. Petrol.* **166**(1), 211-234.

Prytulak J., Elliott T. (2007) TiO₂ enrichment in ocean island basalts. *Earth Planet Sci Lett.* **263**(3–4), 388-403.

Raber E., Haggerty S.E. (1979) In Kimberlites, Diatremes, and Diamonds: Their Geolooy, Petrology, and Geochemistry (Boyd F.R., and Meyer H.O. A., eds.). Proceedings of the 2rid International Kimberlite Conference, 1. American Geophysical Union, Washington, D.C., 229-240.

Ringwood A.E., Lovering J.F. (1970) Significance of pyroxene-ilmenite intergrowths among kimberlite xenoliths. *Earth Planet Sci Lett.* **7**(4), 371-375.

Risold A.C., Trommsdorff V., Grobéty, B. (2001) Genesis of ilmenite rods and palisades along humite-type defects in olivine from Alpe Arami. *Contrib. Mineral. Petrol.* **140**(5), 619-628.

Robert J.L. (1976) Titanium solubility in synthetic phlogopite solid solutions. *Chemical. Geology.* **17**, 213-227.

Roeder P.L., Schulze D.J. (2008) Crystallization of groundmass spinel in kimberlite. *J. Petrol.* **49**(8), 1473-1495.

Schulze D.J. (2001) Origins of chromian and aluminous spinel macrocrysts from kimberlites in southern Africa. *The Canadian Mineralogist.* **39**(2), 361-376.

Scordari F., Schingaro E., Malitesta C., Pedrazzi G. (2003) Crystal chemistry of Ti-bearing garnets with volcanic origin. *EAEJA*, 5605.

Sirotkina E.A., Bobrov A.V., Spivak A.V., Bindi L., Pushcharovsky D.Y. (2016) X-ray single-crystal and Raman study of $(Na_{0.86}Mg_{0.14})(Mg_{0.57}Ti_{0.43})Si_2O_6$, a new pyroxene synthesized at 7 GPa and 1700°C. *Phys. Chem. Mineral.* **43**(10), 731-738.

Sobolev N.V., Lavrent'ev J.G. (1971) Isomorphic sodium admixture in garnets formed at high pressures. *Contrib. Mineral. Petrol.* **31**(1), 1-12.

Sobolev N.V., Yefimova E.S. (2000) Composition and petrogenesis of Ti-oxides associated with diamonds. *Int. Geol. Rev.* **42**(8), 758-767.

Tang J., Endo S. (1993) P-T Boundary of α -PbO₂ Type and Baddeleyite Type High-Pressure Phases of Titanium Dioxide. *J. Am. Ceramic Society.* **76**(3), 796-798.

Tappe S., Foley S.F., Jenner G.A., Heaman L.M., Kjarsgaard B.A., Romer R.L., Stracke A., Joyce N., Hoefs J. (2006) Genesis of ultramafic lamprophyres and carbonatites at Aillik Bay, Labrador: a consequence of incipient lithospheric thinning beneath the North Atlantic craton. *J. Petrol.* **47**(7), 1261-1315.

Tompkins L.A., Haggerty S.E. (1985) Groundmass oxide minerals in the Koidu kimberlite dikes, Sierra Leone, West Africa. *Contrib. Mineral. Petrol.* **91**(3), 245-263.

Wagner C., Velde D. (1986) The mineralogy of K-richterite-bearing lamproites. *Am. Mineral.* **71**(1–2), 17-37.

Walter M.J., Bulanova G.P., Armstrong L.S., Keshav S., Blundy J.D., Gudfinnsson G., Lord O.T., Lennie A.R., Clark S.M., Smith C.B., Gobbo L. (2008) Primary carbonatite melt from deeply subducted oceanic crust. *Nature*. **454**, 623-625.

Walter M.J., Kohn S.C., Araujo D., Bulanova G.P., Smith C.B., Gaillou E., Wang J., Steele A., Shirey S.B. (2011) Deep mantle cycling of oceanic crust: evidence from diamonds and their mineral inclusions. *Science*. **334**, 54-57.

Waters F.G. (1987) A suggested origin of MARID xenoliths in kimberlites by high pressure crystallization of an ultrapotassic rock such as lamproite. *Contrib. Mineral. Petrol.* **95**(4), 523-533.

Wechsler B.A., Prewitt C.T., Papike J.J. (1976). Chemistry and structure of lunar and synthetic armalcolite. *Earth Planet Sci Lett.* **29**(1), 91-103.

Wood B.J., Blundy J.D. (2003) Trace element partitioning under crustal and uppermost mantle conditions: the influences of ionic radius, cation charge, pressure, and temperature. *Treatise on Geochemistry*. 2, 568.

Wu X., Meng D., Han Y. (2005) α -PbO₂-type nanophase of TiO₂ from coesite-bearing eclogite in the Dabie Mountains, China. *Am Mineral.* **90**(8–9), 1458-1461.

Wu X., Holbig E., Steinle-Neumann G. (2010) Structural stability of TiO_2 at high pressure in density-functional theory based calculations *J Phys: Condensed Matter.* **22**(29), 295 501.

Zedgenizov D.A., Kagi H., Shatsky V.S., Ragozin A.L. (2014). Local variations of carbon isotope composition in diamonds from São-Luis (Brazil): evidence for heterogenous carbon reservoir in sublithospheric mantle. *Chemical. Geology.* 363, 114-124.

Zedgenizov D, Kagi H, Ohtani E, Tsujimori T, Komatsu K. (2020) Retrograde phases of former bridgmanite inclusions in superdeep diamonds. *Lithos.* **370–371**, 105659.

Zhou M.F., Robinson P.T., Malpas J., Li Z. (1996) Podiform chromitites in the Luobusa ophiolite (southern Tibet): implications for melt-rock interaction and chromite segregation in the upper mantle. *J. Petrol.* **37**(1), 3-21.

ЭВОЛЮЦИЯ ЛИТОСФЕРНОЙ МАНТИИ В РАЙОНЕ НАКЫНСКОГО КИМБЕРЛИТОВОГО ПОЛЯ ПО ДАННЫМ ИЗУЧЕНИЯ ГРАНАТОВ ИЗ КСЕНОЛИТОВ МАНТИЙНЫХ ПЕРИДОТИТОВ ТРУБОК НЮРБИНСКАЯ И БОТУОБИНСКАЯ

© 2021 г. А. Л. Рагозин^{*a*, *b*, *, А. М. Агашев^{*a*}, Д. А. Зедгенизов^{*a*, *b*}, А. А. Денисенко^{*b*}}

^аИнститут геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, просп. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия ^bНовосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090 Россия

**e-mail: ragoz@igm.nsc.ru* Поступила в редакцию 07.10.2020 г. После доработки 11.12.2020 г. Принята к публикации 04.01.2021 г.

В работе представлены результаты изучения гранатов из коллекции серпентинизированных ксенолитов перидотитов из кимберлитовых трубок Нюрбинская и Ботуобинская Накынского кимберлитового поля. Для гранатов определены содержания главных и редких элементов, выявлены особенности их состава и генетические причины их вариаций. По содержаниям и форме нормированных на хондрит спектров распределения редкоземельных элементов (РЗЭ) гранаты разделены на два типа. Для первого типа характерно синусоидальное распределение РЗЭ ((Sm/Er), > 1), для второго типа характерно "нормальное" распределение ($(Sm/Er)_n \le 1$). По соотношению содержаний Y, Zr, Ti и Ец, а также форме нормированных на хондрит спектров распределения РЗЭ все гранаты из ксенолитов Накынского кимберлитового поля соответствуют гранатам метасоматизированных перидотитов, за исключением одного образца, попадающего в поле гранатов из деплетированных гарцбургит-дунитовых пород литосферной континентальной мантии. Геохимические характеристики гранатов соответствуют участию двух типов метасоматических агентов, карбонатитового/флюидного в случае гранатов первого типа и силикатного/расплавного в случае гранатов второго типа. Карбонатитовый метасоматический агент спровоцировал кристаллизацию гранатов гарцбургитового парагенезиса и при дальнейшем воздействии изменил их состав до лерцолитовых. Силикатный метасоматоз, приведший к формированию спектров РЗЭ гранатов типа 2 мог проходить по двум разным исходным составам гранатов, и изменение их составов соответствует двум эволюционным трендам. Это могло быть как наложение на реститовые деплетированные гранаты, так и на гранаты типа 1, которые ранее подвергались карбонатитовому метасоматозу. Низкие содержания Y и Ti, в сочетании с низкими отношениями Ті/Еи в гранатах позволяют говорить об умеренной проработке перидотитов литосферной мантии силикатными расплавами, что согласуется с высокой алмазоносностью кимберлитов Накынского поля.

Ключевые слова: гранат, перидотит, верхняя мантия, РЗЭ, Сибирский кратон, мантийный метасоматоз **DOI:** 10.31857/S0016752521080069

введение

Литосферная мантия под архейскими континентальными блоками (кратонами) простирается до глубины примерно 220–250 км (Rudnick, Nyblade, 1999; Eaton et al., 2009), и состоит, в основном, из пород ультраосновного состава и менее распространенных эклогитов и пироксенитов (Соболев, 1974). Эти породы доступны для изучения только как ксенолиты, вынесенные на поверхность кимберлитами, лампроитами и иногда другими глубинными магмами (лампрофировыми или щелочно-базальтовыми). Как известно, кимберлиты являются высоко-К и низко-Na ультраосновными, богатыми оливином (~50 мод. %) породами, образованными магмами мантийного происхождения с высокими содержаниями CO_2 и H_2O , которые возникают в результате частичного плавления мантии на глубинах более 200 км (Pearson et al., 2019). Кимберлиты представляют собой сложные гибридные породы, содержащие значительное количество обломков мантийного происхождения, в первую очередь оливина с редкими алмазами, заключенных в матрицу по существу магматического происхождения. (Mitchel et al., 2019). Мантийные ксенолиты в кимберлитовых трубках на протяжении многих лет являются важным источником информации о наиболее глубинных горизонтах литосферной мантии, доступных непосредственному изучению. Ксенолиты перидотитов, имеющих отчетливые признаки влияния мантийного метасоматоза, зафиксированы в кимберлитах практически во всех регионах распространения этих пород (например, Pearson et al., 2003; Bell et al., 2005; Grégoire et al., 2008; Arndt et al., 2009; Agashev et al., 2013; Howarth et al., 2014; Похиленко и др., 2015).

На Сибирском кратоне хорошо изучена литосферная мантия в районе трубки Удачная благодаря обилию крупных и исключительно свежих, практически не затронутых процессами вторичных изменений ксенолитов (Shatsky et al., 2008; Ionov et al., 2010, 2017; Doucet et al., 2012; Agashev et al., 2013; Howarth et al., 2014). В работе (Похиленко и др., 2015) на основании данных по составу гранатов из перидотитов трубки Удачная предложена обобщенная модель метасоматической эволюции перидотитов литосферной мантии Сибирского кратона, выделены составы метасоматических агентов, основные этапы метасоматоза и их последовательность.

В 1990-х в центральной части Мархинского террейна, входящего в состав Анабарской тектонической провинции на востоке Сибирского кратона, были открыты алмазоносные трубки Нюрбинская и Ботуобинская, входящие в состав Накынского кимберлитового поля (рис. 1). В непосредственной близости от этих трубок также обнаружены дайка Мархинская и тело Майское (Толстов и др., 2009). Изохронный Rb–Sr возраст кимберлитов составляет 364 ± 5 млн лет для трубки Нюрбинская и 364 ± 9 млн лет для трубки Ботуобинская (Agashev et al., 2001; Агашев и др., 2004). Для трубки Нюрбинская, возраст внедрения в интервале 384-374 Ма был определен по стратиграфическим критериям (Киселев и др., 2014). Оба определения соответствуют среднепалеозойскому эпизоду формирования многих других алмазоносных трубок Сибирского кратона (Sun et al., 2014; Agashev et al., 2020). По ряду минералогических и геохимических признаков кимберлиты Накынского поля близки к кимберлитам группы II (слюдистым оранжеитам) Южной Африки (Agashev et al., 2001; Похиленко и др., 2000). К настоящему времени, данных по мантийным ксенолитам из кимберлитов Накынского поля очень мало. В кимберлитах из трубки Нюрбинская ранее описаны алмаз-содержащие микроксенолиты, отобранные на обогатительной фабрике, и зачастую представляющие из себя сростки гранатов с алмазами (Spetsius et al., 2008; Malkovets et al., 2008). По химическому составу подавляющее большинство гранатов относятся к эклогитовому и пироксенитовому парагенезисам, в небольшом количестве присутствуют гранаты гарцбургитовой и неразделенной лерцолит-верлитовой ассоциаций. По широкой вариации со-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 8 2021

става изотопов кислорода в эклогитовых гранатах сделан вывод об их субдукционном происхождении вместе с алмазами (Spetsius et al., 2008). Гранаты перидотитового парагенезиса наиболее устойчивы к процессам вторичного изменения и их реликты могут быть использованы для характеристики состава и расшифровки метасоматических преобразований литосферной мантии (Griffin et al., 1999а). В настоящей работе получены новые данные о составе главных и редких элементов гранатов из ксенолитов перидотитов из кимберлитовых трубок Нюрбинская и Ботуобинская, которые позволяют определить состав и особенности формирования мантийных субстратов данного региона.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей работе использована коллекция из 37 ксенолитов перилотитов из кимберлитовых трубок Нюрбинская (12 образцов) и Ботуобинская (25 образцов). Ксенолиты как правило имеют форму эллипсоида от первых сантиметров до 8 см по длинной оси. Ксенолиты значительно подвергнуты вторичным изменениям и практически полностью серпентинизированы. Из первичных мантийных минералов в ксенолитах сохранились только гранаты и отдельные глобулы акцессорных сульфидов. Гранаты от 0.5 до 8 мм обычно имеют изометричную округлую форму, в ряде случаев с сохранившимися элементами кристаллографической огранки. В большинстве извлеченных зерен на периферии и вдоль секущих трещин фиксировались келифитовые (реакционные) каймы, которые составляли до 10% объема зерен (рис. 2)

Из ксенолитов механическим способом были извлечены 181 зерно гранатов характерного красно-лилового и розово-фиолетового цветов. Состав главных элементов гранатов определялся на рентгеноспектральном микроанализаторе Jeol JXA-8100 в ИГМ СО РАН с использованием ускоряющего напряжения 15 кВ и силе тока 20 нА. В качестве стандартов использовали природные минералы и синтетические стекла. Полный протокол измерений, используемый в настоящей работе, приведен в работе (Лаврентьев и др., 2015).

Определение содержания редких элементов в гранатах проводилось методом масс-спектрометрии с использованием квадрупольного массспектрометра с индуктивно-связанной плазмой XSERIES2 (Thermo Scientific), объединенного с устройством лазерного пробоотбора с длиной волны 213 нм (New Wave Research, Nd:YAG твердотельный лазер), в НГУ. В качестве внешних стандартов использовались многоэлементные сертифицированные стандартные образцы стекла NIST 612 (номинальная концентрация элементов 50 ppm) и NIST 614 (номинальная концентра-



Рис. 1. Схема тектонического строения фундамента Сибирской платформы по (Розен и др., 2006; Koreshkova et al., 2011). Серым цветом обозначены выходы докембрийских пород фундамента кратона, белые области представляют собой пострифейский осадочный чехол, диагональной штриховкой обозначены фанерозойские мобильные пояса. Звезда – Накынское кимберлитовое поле.

ция элементов 1 ppm). В качестве внутреннего стандарта использовались определенные с помощью рентгеноспектрального микроанализа концентрации Са. Дрейф чувствительности прибора контролировался съемкой NIST 610 в качестве неизвестного образца. Параметры масс-спектрометра, такие как настройка напряжения на ионных линзах, масс-калибровка и др., обеспечивающие максимальную чувствительность в полном диапазоне анализируемых масс, оптимизировались по раствору 10 мг/л Mg, In, Ce, Ba и U в 0.5% HNO₃. Поток распыленного газа регулировался таким образом, чтобы соотношения CeO/Ce и Ва²⁺/Ва⁺ было меньше 3%. Определение концентраций элементов в "сухом" аэрозоле, полученном на устройстве лазерного пробоотбора, проводилось на масс-спектрометре методом прыжков по вершинам пиков (peak jumping). Разрешение, измеряемое как ширина пика, устанавливалось на 0.7 а. е. м., и интенсивность пика для каждого исследуемого элемента измерялась как интенсивность сигнала в центральной точке диапазона масс, определенного для каждого элемента. Времена задержки (т.е. время измерения каждого изотопа за одну развертку квадруполя) устанавливались — 10 мс на каждую массу, один проход по всем массам за развертку. Время анализа со-



Рис. 2. Взаимоотношения гранатов с продуктами вторичного замещения в ксенолитах перидотитов (a-b – проходящий свет, b-r – изображение в режиме обратно-рассеянных электронов; *Grt* – гранат; *Tlc* – тальк, *Srp* – серпентин).

ставляло 90 с на точку, включая 30 с для определения фоновых значений. Сигнал определялся одновременно в импульсном (подсчет количества попавших на детектор ионов) и аналоговом режимах. Данные накапливались в режиме временного разрешения (TRA — time resolved analysis) в виде "временных срезов" с целью определения изменения концентрации элемента во времени. Анализируемые изотопы определялись одновременно по массе и по времени достижения максимума во "временном срезе". Через каждые 10 образцов проводилось измерение стандартов NIST 612.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Химический состав гранатов: главные элементы

Состав исследованных гранатов из ксенолитов значительно варьирует по содержанию главных элементов (табл. 1). В отдельных ксенолитах и в пределах индивидуальных зерен состав гранатов существенно не различается. Диапазон вариаций пиропового (Prp) компонента в изученных гранатах составляет от 58 до 85 мол. %, гроссулярового (Gross) компонента от 6 до 25 мол. %, и альмандинового (Alm) от 12 до 20 мол. % (рис. 3). По соотношению этих компонентов большинство гранатов соответствует полю составов гранатов из ксеноли-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 8 2021

тов перидотитов из многих других кимберлитовых месторождений Сибирской платформы, в частности, трубки Удачная (Taylor, Anand, 2004).

Все изученные гранаты имеют высокую магнезиальность (Mg# 76-87) и низкие содержания TiO₂ (<0.46 мас. %) и MnO (0.26–0.54 мас. %). Содержание СаО варьирует в пределах 2.3-6.3 мас. %, за исключением образца АН-3/16ко, в котором гранат содержит 9.8 мас. % СаО. Содержание Сг₂О₃ изменяется от 0.7 до 11.2 мас. %. По содержанию Cr₂O₃ и CaO большинство исследованных гранатов (гранаты из 41 образца) демонстрируют положительную корреляцию, характерную для гранатов лерцолитового парагенезиса (рис. 4). Составы гранатов с уменьшением содержания СаО и Cr₂O₃ вдоль лерцолитового тренда указывают на буферизацию клинопироксеном (Griffin et al., 1999а; Kopylova et al., 2000). Гранаты из 6 образцов по химическому составу соответствуют гарцбургит-дунитовому парагенезису, но только один из них (АН8/16-3) соответствует алмазоносной ассоциации по (Sobolev et al., 1973). К пироксенибыть отнесен один ксенолит там может (AH3/16ko), гранат которого имеет высокое содержание CaO, что в сочетании с низким содержанием Cr₂O₃ позволяет отнести его к вебстеритовому парагенезису.

РАГОЗИН и др.

Образец	п	SiO ₂	TiO ₂	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	Сумма
	2	40.2	0.094	16.4	8 58	7 81	0 351	18.1	6 34	0.044	97.9
σ	2	0.1	0.007	0.0	0.03	0.02	0.004	0.0	0.01	0.002	0.05
Bt2/16	9	43.0	0.114	22.8	0.83	7.73	0.421	21.1	3.89	0.038	99.9
σ	-	0.1	0.008	0.3	0.11	0.03	0.008	0.1	0.02	0.022	0.3
Bt2/16ko	1	42.8	0.101	22.0	1.67	8.90	0.478	19.8	4.31	0.023	100.1
Bt6/16ko	3	41.7	0.167	17.9	7.15	6.67	0.332	20.0	5.46	0.059	99.3
σ		0.5	0.020	0.3	0.25	0.06	0.040	0.1	0.13	0.005	0.8
Bt6/16	8	41.8	0.165	22.2	1.39	8.68	0.464	20.8	4.05	0.056	99.6
σ		0.1	0.031	0.1	0.10	0.23	0.018	0.2	0.11	0.019	0.1
Bt8/16	5	41.4	0.399	17.8	6.85	5.90	0.286	19.5	6.28	0.082	98.4
σ		0.2	0.016	0.2	0.09	0.04	0.004	0.1	0.03	0.008	0.4
Bt10/16	1	41.3	0.254	21.7	1.50	9.79	0.479	19.9	4.33	0.083	99.3
Bt10/16ko	1	41.3	0.129	19.2	4.90	7.61	0.404	20.7	5.03	0.023	99.3
Bt10/16-1	1	41.6	0.234	22.4	0.86	9.63	0.442	20.6	3.84	0.093	99.8
Bt10/16-2	8	41.4	0.244	22.2	0.88	10.61	0.443	19.6	4.14	0.076	99.7
σ		0.1	0.026	0.1	0.05	0.08	0.014	0.1	0.08	0.014	0.1
Bt10/16-2ko	4	41.3	0.059	20.9	3.19	9.07	0.541	20.0	4.46	0.038	99.5
σ		0.1	0.014	0.2	0.15	0.13	0.010	0.2	0.04	0.019	0.2
Bt10/16/A-1ko	1	42.7	0.435	20.6	3.07	7.33	0.376	20.9	4.22	0.102	99.8
Bt11/16	5	41.5	0.240	17.3	7.33	7.08	0.296	19.9	5.01	0.053	98.8
σ		0.4	0.013	0.1	0.07	0.05	0.005	0.1	0.05	0.004	0.1
Bt11/16ko	1	41.3	0.068	20.1	3.94	9.70	0.483	18.4	4.79	0.033	98.8
Bt11/16-2	2	42.1	0.222	21.1	2.23	7.95	0.439	19.7	5.60	0.079	99.4
σ		0.1	0.003	0.2	0.28	0.01	0.015	0.2	0.11	0.004	0.1
Bt11/16-2ko	2	42.2	0.214	21.6	1.63	7.80	0.418	20.1	5.23	0.066	99.2
σ		0.0	0.009	0.0	0.01	0.01	0.005	0.0	0.05	0.005	0.05
Bt11/16-3	4	42.6	0.053	21.7	2.60	6.17	0.281	22.5	3.23	0.038	99.2
σ		0.2	0.009	0.2	0.11	0.14	0.002	0.1	0.03	0.002	0.6
Bt12/16	4	41.0	0.423	17.9	6.33	7.19	0.314	19.6	5.38	0.098	98.3
σ		0.4	0.007	0.1	0.12	0.06	0.006	0.0	0.05	0.014	0.6
Bt12/16-1	1	41.6	0.074	20.0	4.40	8.43	0.403	19.8	4.23	0.039	98.9
Bt13/16-1	3	41.2	0.179	20.9	2.92	7.48	0.349	20.2	4.68	0.072	98.0
σ		0.4	0.043	0.4	0.24	0.06	0.012	0.2	0.04	0.005	0.7
Bt13/16-2	3	42.0	0.032	20.4	4.24	7.73	0.379	22.0	2.27	0.041	99.1
σ		0.1	0.006	0.1	0.28	0.01	0.006	0.1	0.09	0.010	0.3
Bt13/16-4ko	1	42.1	0.458	19.7	3.72	7.01	0.379	21.1	4.49	0.100	99.1
Bt14/16	2	41.8	0.200	19.5	5.00	7.11	0.319	20.0	5.06	0.079	99.0
σ		0.0	0.130	1.9	2.79	0.30	0.041	0.2	0.33	0.009	1.2

Таблица 1. Содержания главных элементов (мас. %) в гранатах ксенолитов перидотитов из кимберлитов Накынского поля

Таблица 1. Окончание

Образец	п	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	Сумма
Bt15/16	8	41.6	0.072	20.8	3.36	8.42	0.419	19.9	4.31	0.039	98.9
σ		0.2	0.007	0.2	0.12	0.15	0.013	0.2	0.03	0.004	0.4
Вt-карьер	2	41.3	0.172	20.4	3.32	9.63	0.526	20.6	3.23	0.086	99.3
σ		0.1	0.005	0.4	0.04	0.03	0.014	0.1	0.02	0.012	0.2
AH2/16	29	41.7	0.217	21.8	1.46	9.76	0.467	19.8	4.32	0.058	99.5
σ		0.6	0.026	0.1	0.05	0.07	0.008	0.2	0.04	0.014	0.3
AH3/16ko	1	41.9	0.056	21.4	1.61	7.21	0.259	17.1	9.84	0.015	99.5
AH7/16	19	41.6	0.050	20.8	3.24	9.09	0.431	19.3	4.27	0.040	98.8
σ		0.2	0.010	0.2	0.16	0.22	0.024	0.2	0.05	0.005	0.3
AH8/16-1	5	41.3	0.209	19.1	5.11	8.12	0.330	19.6	4.89	0.050	98.6
σ		0.1	0.010	0.1	0.01	0.03	0.010	0.1	0.02	0.011	0.2
AH8/16-2	7	41.2	0.043	20.3	3.77	9.66	0.487	18.5	4.82	0.030	98.8
σ		0.4	0.009	0.3	0.20	0.14	0.014	0.2	0.13	0.009	0.7
σ		0.1	0.009	0.3	0.43	0.13	0.005	0.1	0.08	0.009	0.5
AH9/16	2	40.1	0.196	14.4	11.11	7.28	0.345	18.3	6.42	0.058	98.2
σ		0.2	0.008	0.0	0.13	0.02	0.012	0.0	0.06	0.008	0.4
AH10/16	3	42.4	0.211	22.1	1.51	9.78	0.478	19.4	4.33	0.042	100.2
σ		0.2	0.019	0.2	0.01	0.05	0.009	0.0	0.02	0.015	0.2
AH11/16	2	40.4	0.193	14.4	11.10	7.33	0.328	18.2	6.50	0.063	98.5
σ		0.0	0.011	0.0	0.06	0.04	0.002	0.0	0.10	0.006	0.05
AH20/16	22	41.5	0.061	21.4	2.61	8.02	0.461	21.0	4.15	0.038	99.3
σ		0.1	0.009	0.2	0.18	0.21	0.017	0.2	0.04	0.013	0.2
AH24/16ko	1	42.4	0.060	20.8	3.16	9.08	0.538	19.4	4.40	0.042	99.9

Примечание. *n* – количество проанализированных гранатов, σ – стандартное отклонение; Вt – трубка Ботуобинская, AH – трубка Нюрбинская.

Редкоэлементный состав гранатов

Исследованные в настоящей работе гранаты из ксенолитов перидотитов в кимберлитах Накынского поля имеют широкие вариации содержания редких и редкоземельных (РЗЭ) элементов (табл. 2). Содержание редких и РЗ элементов было проанализировано в центральной и периферийной частях зерен граната в каждом образце. Значительных вариаций как в пределах зерен граната, так и в пределах большинства отдельных образцов выявлено не было. По содержанию и форме спектра распределения РЗЭ, нормированных на состав хондрита (McDonough, Sun, 1995), гранаты были разделены на 2 типа.

Гранаты 1 типа имеют синусоидальный спектр распределения РЗЭ (рис. 5а) и характеризуются отношением $(Sm/Er)_n > 1$ (*n* – нормализован на состав хондрита) и $(Nd/Er)_n > 1$ в случае граната из

образца Bt-12/16-1. По составу главных элементов гранаты с таким распределением относятся как к лерцолитовому, так и к гарцбуритовому парагенезисам. Для такого спектра распределения характерно обогащение легкими и средними P3Э. Степень такого обогащения значительно варьирует в разных образцах. Синусоидальное распределение наиболее отчетливо выражено в гарцбургитовом гранате из образца Bt13/16-2 (Sm/Er)_n = 40.3 и (La/Yb)_n = 0.4) и наименее проявлено в высоко-Cr гранатах лерцолитового парагенезиса из образцов Bt13/16-1 и Bt14/16 ((Sm/Er)_n = 1.16 - 1.18 и (La/Yb)_n = 0.002 - 0.004).

Гранаты 2 типа характеризуются обеднением легкими РЗЭ относительно хондрита и обогащением средними и тяжелыми РЗЭ $(Sm/Er)_n < 1$, $(La/Yb)_n = 0.001-0.008$ (рис. 46). При этом для таких гранатов характерен плоский характер спек-



Рис. 3. Составы гранатов из ксенолитов перидотитов из кимберлитов Накынского поля на треугольной диаграмме пироп-альмандин-гроссуляр. Серым цветом показано поле включений гранатов ультраосновного парагенезиса в алмазах из кимберлитов Сибирской платформы (Taylor, Anand, 2004).

тров распределения средних и тяжелых РЗЭ $((Yb/Sm)_n < 5)$. По соотношениям концентраций CaO и Cr₂O₃ большинство гранатов этой группы соответствуют лерцолитовому парагенезису. Такое же распределение РЗЭ характерно и для граната вебстеритового парагенезиса с высоким содержанием CaO. Хотя, для гранатов алмазной ассоциации характерно синусоидальное распределение РЗЭ (Shchukina et al., 2017), в случае гарцбургитового граната из образца Ан 8/16-3 наблюдается нормальное распределение РЗЭ при сравнительно низких содержаниях средних и тяжелых РЗЭ.

Два образца имеют нетипичные формы спектров распределения РЗЭ (рис. 56). Гранаты из образца Вt10/16ko имеют фракционированный спектр распределения РЗЭ с постоянным увеличением нормализованных значений ((La/Yb)_n = = 0.005 и (Yb/Sm)_n = 13.4). Гранат из образца Bt 1/16 имеет низкие содержания всех РЗЭ, характерные для гранатов, образованных в результате выделения твердого раствора граната из высокотемпературного ортопироксена (Shchukina et al., 2017).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кимберлиты Накынского поля отличаются от известных к настоящему времени кимберлитов из других полей Сибирской платформы (Томшин и др., 1998; Agashev et al., 2001; Корнилова и др., 2001; Специус и др., 2006; Константинов и др., 2017). Прежде всего, это проявлено в высоком содержании флогопита, низких содержаниях несовместимых элементов по сравнению с типичными кимберлитами и в составе изотопов Sr и Nd, переходном между кимберлитами группы I и оранжеитами (кимберлитами группы II). Отмеченные отличия кимберлитов Накынского поля могут быть связаны с латеральной мантийной гетерогенностью и метасоматическими процессами. которые изменили геохимические характеристики верхней мантии соответствующего региона. Мантийный метасоматоз предполагает возможное участие разнообразных по составу мантийных флюидов/расплавов (Andersen, Neumann 2001; Klein-BenDavid et al., 2004; Tomlinson et al., 2006; Bussweiler et al., 2018; Zedgenizov et al., 2020). При-



Рис. 4. Гранаты перидотитов из кимберлитов Накынского поля на диаграмме Cr_2O_3 —CaO (Sobolev et al., 1973).

знаки метасоматического воздействия могут проявляться в особенностях распределения редких элементов и РЗЭ в клинопироксенах и гранатах (Hoal et al., 1994; Griffin et al., 1999b; Agashev et al., 2013; Похиленко и др., 2015; Shchukina et al., 2017; Shchukina et al., 2019). Метасоматические агенты, действующие в литосферной мантии, обычно разделяют на два основных типа: силикатные расплавы и карбонатитовые расплавы/флюиды. В свою очередь по составу силикатного метасоматического агента существует несколько точек зрения. Это может быть силикатный расплав близкий к пикриту по составу элементов примесей (Shchukina et al., 2017; Агашев, 2019), непосредственно вмещающий кимберлит (Kargin et al., 2017) либо протокимберлитовый расплав, отвечающий составу закристаллизованной в мантии ранней порции кимберлита) (Bussweiler et al., 2018). В последнем случае предположено, что ксенолиты из кимберлитов, скорее, несут информацию не о строении литосферной мантии, а о строении мантийного канала, в котором застыли предыдущие порции кимберлитового расплава. Данная гипотеза представляется весьма сомнительной так как, экзотические ксенолиты, такие как ильменитовые перидотиты, верлиты, сильно метасоматизированные деформированные перидотиты, и особенно редкие мантийные породы MARID (Mica-Amphibole-Rutile-Ilmenite-Diopside) и PIC (Phlogopite-Ilmenite-Clinopyroxene) в совокупности составляют не более 10% от общего

ГЕОХИМИЯ том 66 № 8 2021

количества ксенолитов в кимберлитах (Соболев, 1974). Кроме того, логично было бы ожидать, что в виде ксенолитов в этом случае должен присутствовать материал наполнения этого канала, то есть застывший на глубине кимберлит.

Одним из главных доказательств метасоматического изменения пород литосферной мантии долгое время предполагалось наличие флогопита в мантийных перидотитах (Carswell, 1980; Grégoire et al., 2003; Harte, 1983; Hawkesworth et al., 1990; Kopylova et al., 1999). Так называемый "флогопитовый" (phlogopite) метасоматоз проявляется в мантии при относительно низких температурах $(T < 1100^{\circ}C)$, что показано на примере перидотитов из трубки Весселтон (ЮАР) (Griffin et al., 1999b). Однако, по результатам изучения неизмененных ксенолитов перидотитов из трубки Удачная (Agashev et al., 2013; Doucet et al., 2013), было установлено, что метасоматическое обогащение минералов не обязательно связано с появлением модального флогопита, который либо совсем отсутствует, либо образует субмикронные фазы в интерстициях (Agashev et al., 2013). Кроме этого, был выделен так называемый "расплавный" (melt) метасоматоз, который происходит при более высоких температурах. По данным, приведенным в работах (Griffin et al., 1999b; Shchukina et al., 2017) содержания редких элементов, в частности Zr, Y и Ті, отражают особенности образования гранатов и несут в себе как признаки частичного плавления, так и метасоматического обогащения мате-

Таблица 2.	Сод	ержа	эд кин	ДКИХ	элем	CHTOB	udd)	ו) B רף	аната	к ксен	отитс	в пери	итоци	тов и:	з кимс	срлил	OB H	akbihc	KOLO I	RICOL						
Образец	и	č	Rb	Ba	Th		łb	Ta	La C	Je Pi	Sr	ΡN	Zr	Ηf	\mathbf{Sm}	Eu	ï	Gd	Tb	Dy	Y	Но	Er	_ Ll	Ъ.	Lu
Bt1/16 ž	2 н	г.п.о. 1	н.п.о. 0. 0.1	004 0.	028 0.	0.0 110	179 0.	008 0.	036 0.3	30 0.08	1 1.00	0.54	4.35 14.35	8 0.11	100.001	0.091	588	0.320	0.051 (0.362	1.993 (0.077 (0.239 (0.048 0	0.358 0	0.086
Bt 2/16	9 н	г.п.о. (0.0	236 0.	040 0.	0.0 100	01 н.	.п.о. 0.	003 0.0	43 0.02	0.0	54 0.45	52 11.64	0.21	4 0.618	0.353	726	1.638	0.368	3.060 1	8.65	0.722	2.357 (0.386 2	.965 0	0.482
σ Bt 2/16ko	1 н	.п.о.	0.012 0.0	003 002 0.	001 0.	001 0.0	0 0 10	043 0.0	001 0.0	05 0.00 43 0.06	0.0 0.0 0.0	42 0.04 79 1.07	48 1.34 76 10.04	1 0.04	1 0.052 8 1.173	0.025 0.536	49 458	0.021 2.461	0.116 0.514	0.024	0.012 3.90 (0.243 ()	0.059 (2.657 (0.231 0.358 2	.040 0 .386 0).254).329
Bt 6/16ko	2 н	г.п.о.	0.0 860.0	047 0.	031 0.	039 0.1	49 0.	021 0.	051 0.5	80 0.22	0.63	35 1.90	0 11.85	0.34	5 0.829	0.305	1121	1.002	0.155	1.121	5.045	0.230	0.678 0	0.101 0	.811 0	0.145
σ Bt 6/16	8 H	.п.о. н	0.) 1.п.о. 0.(030 0. 014 0.	016 0.	014 0.3 016 0.10	83 0.	018 0.1	011 0.0 026 0.3	0.0 71 0.19	5 0.0 0.8(0.02 0.02 0.02	26 0.86 6 17.79	5 0.01 0.50	0 0.055 3 1.192	0.015 0.413	44 1006	0.034 1.379	0.060	0.004	0.097 (8.148 (0.021 (0.021) (0.005 (0.892 (0.010 0.138 0	005	019 169
Q			0.0	007 0.	004 0.	008 3.0	14 0.	050 3.	180 1.9	77 0.05	5 0.05	56 0.13	1 1.51	5 0.03	7 0.04	0.021	294	0.022	0.079	0.013	2.186 (0.082	0.023 (0.096 0	.021 0	0.196
Bt 8/16	9 0 6	0.029	0.024 0.0	004 0.	004	010 0.0	0.0	016 0.	015 0.2	0.10	5 0.50	05 1.19	2 59.67	1.71	0.761	0.360	2688 34	1.957	0.449	3.668 1	9.62 (767	2.075 (0.299 1	.916 0	0.298
0 Bt 10/16	ר ק H	0.000	о ссоло 1.11 8соло	.0 .0.1	005 0.	012 0.4 012 0.4	22 0.	043 0.0	009 0.1	54 0.07	3 0.17	5 0.73	0 59.34	4 0.04 - 0.64	5 0.543	0.308	1070	0.024 1.753	0.417	3.580 2	0.76	0.807	2.201 (0.301	0 068.	0.010
Bt 10/16ko	1 н	г.п.о.	0.038 0.0	0.111	021 0.	028 0.0	149 0.	002 0.	032 0.2	33 0.06	5 0.25	52 0.49	6.11	0.118	0.299	0.165	3018	0.858	0.279	3.229 2	3.77 0	0.934	3.415 (0.581 4	.359 0	.687
Bt 10/16-1	н -	г.п.о.	0.016 0.0	000	005 0.	007 0.0	04 0.	000	004 0.0	43 0.00	0.06	53 0.47	3 31.95	0.42	4 0.657	0.421	1577	1.882	0.429	3.628 2	1.88	0.846	2.454 (0.355 2	.352 0).350
10/10-2 م	± x	.п.о.	0.031 0.0	048 0. 006 0.	0.444 0.	0.57 0.7	79 0.	0020	044 0.0 116 0.1	49 0.00	/1.0	0 0.43 54 0.02	20.23	0.01 0.01 0.01	6 0.024	0.469	1823	2011	0.085	2 107.4	0.327	0.164	3.33/ (0.030 (0.086	015 0	84C.(
Bt 10/16-2ko	4 H	.п.о.	0.065 0.0	0. 0.02	015 0.	027 0.0	14 0.	002 0.0	025 0.2	45 0.08	0.16	54 1.03	1.78	0.08	9 1.016	0.494	417	2.172	0.454	3.447 1	8.77	0.728	2.180 0	0.320 2	258 0).355
в		-	0.012 0.0	002 0.	007 0.	020 2.0	126 0.	035 0.	015 0.1	03 0.05	2 0.04	40 0.33	38 0.67	7 0.03	9 0.204	0.029	81	0.038	0.049 (0.020	0.060 (0.165 0	0.044 (0.116 0	.016 0	0.122
Bt 10/16/A-1ko	н - с	г.п.о.	0.131 0.4	002	009 0.	018 0.1	48 0.	022 0.	009 0.1	0.0 0.0	H 0.15	63 0.53	30 23.72	0.66	1 0.623	0.342	2542	1.916	0.448	3.907 2	2.15 (0.927	2.871	0.439 3	.259 0).525
ور الم م	H 7	г.п.о.	н.п.о. 0. 0 (000 U.	0.00	013 0.3	15 0.	0.40 0.	0.0 0.0	86 0.03	0.0	70.0 00	17.77 17.78	70000	0 1.208	0.014	1032 40	1.030	0.055	1.04/	0 088 0	010	0.04/	0.000	0 200	107.0
Bt11/16ko	1	0.093).762 0.9	907 0.	036 0.	084 0.9	060	045 0	236 0.8	70 0.24	6 11.05	1.92	24 18.06	0.43	3 0.892	0.317	1166	1.112	0.179	1.112	6.345 (0.226 0	0.642	0.107 0	.796 0	0.131
Bt 11/16-2	2 H	1.П.О. 1	1.п.о. 0.	395 0.	131 0.	030 0.0	0.0	001 0.	422 0.5	72 0.05	3.4	50 0.93	34 21.91	0.46	2 0.892	0.399	1556	1.584	0.323	2.786 1	7.70 (0.685	2.305 (0.359 2	.713 0).424
в			0.(022 0.	007 0.	011 0.2	62 0.	007 0.4	008 0.0	72 0.02	0.00	0.02	20 0.65	3 0.00	7 0.045	0.012	33	0.025	0.045	0.003	0.073 (0.016 (0.004 (0.007 0	.004 0	0.015
Bt 11/16-2ko	2 н	г.п.о.	0.171 1.	156 0.	014 0.	015 0.0	0. 0.	001 0.	365 0.6	96 0.11	1 14.77	0.00	06 12.45	0.25	2 0.724	0.326	979	1.160	0.227	1.826 1	1.31	0.425	1.391 (0.221 1	.645 0	0.257
ьк	0	1067	0.094 0.0	0.00	006	0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0	0 0	000	00/ 0.0	08 0.02	0.0	10.0 90	0C.0 /	2 0.00 6 0 0.00	6 0.035 9 0.066	0.010	78	0.022	0.039	0.002	0.063 (0.135 (0.135)	0.014	0.003 (0.041 (0.041)	0.006	0.003 0	5005
Br12/16	н с ~	100.1	ито 0 (200 203 0.	014	0.0 0.0	0 10	055 0.1	035 0.5	32 0.20	0.00	1.75	12 0.27	0.02	1 1.058	0.425	1102	1.941	0.387	3.096	96.8	200.0	0.041	0.318 2	163	345
0	; ,		0.0	0.0	006 0.	005 0.0	34 0.	003 0.1	012 0.0	40 0.01	8 0.04	41 0.06	55 0.75	6 0.04	7 0.040	0.024	94	0.088	0.024	0.096	0.273	0.020	0.099	0.013 0	.015 0	0.014
Bt12/16-1	і н н	1.П.О. 1	н.п.о. 0.	003 0.	006 0.	016 0.0	126 0.	002 0.	015 0.2	40 0.15	6 0.13	1.64	12 5.28	9 0.12	0.373	0.117	432	0.225	0.044 (0.335	3.490 (0.110	0.521 (0.126	.138 0	0.244
Bt13/16-1 هر	9 0 m	000	0.0444 0.0	003 0.	006 0.	010 0.0	080	100	006 0.1	20 0.08	9 0.16	0 1.36	9 34.27 37 4 93	0.76	0 1.285 8 0 127	0.621	1278 258	2.714	0.501	3.019 1	3.69 (0.507	1.200	0.159 1	.173 0	007
Bt13/16-2	0 ر 9	0.176	0.114 0.0	0.0 015 0.0	000	227 0.1	06 0.	007 0.	165 4.0	28 2.85	2 4.48	81 25.61	14.35	0.31	3 3.818	0.727	232	1.689	0.105	0.381	1.476	0.052 0	0.102	0 610.0	.289 0	0.092
в	C	0.106	0.021 0.0	006 0.	003 0.	013 0.0	06 0.	002 0.	015 0.5	83 0.22	9 0.25	53 0.52	22 0.26	6 0.01	4 0.241	0.027	S	0.177	0.010	0.035	0.090	0.010 (0.007 (0.003 0	019 0	001
Bt 13/16-4ko D+14/16	н с — -	1.П.О.	н.п.о. 0.1	016 0.	000	0.08 0.0	942 0.0	002 0.	166 0.4	-79 0.11	0.20	56 1.16	8 11.64	0.16	0 1.128	0.524	613 012	2.498	0.552	4.746 3	1.39	1.166	3.934 (0.643 4	.898 0 201	0.783
Bt15/16 Bt15/16	- ~	0.040	0.082	00	003 0.	014 0.0	0 7 0. 0 4 0.	003	011 0.1	50.0 CC		00 1 00	0/ 20.14	0.76	0 1.390	0.695	510 527	3.239	1/0.0	2 920.5	2.85	864	2.405	1.353 2	0 292	0.220
a (0	0.029	0.024 0.0	000	000 0.	007 0.0	08 0.	001 0.0	003 0.0	78 0.00	0.01	18 0.04	44 1.19	8 0.02	0.061	0.040	27	0.050	0.021	0.106	0.255 0	0.026	0.049	0.001	.103	0.032
Bt-карьер	2 н	т.п.о.	0.011 н.	п.о. 0.	002 0.	005 0.4	148 0.	040 0.	0.0 100	41 0.01	0.00	53 0.15	4 108.9	1.05	7 0.334	0.331	1125	2.601	0.725	6.145 3	4.48	1.355	3.669	0.463 2	.579 0	0.332
б АН 2/16	ц С)	0.044 0 (0. 013	007 0.	0.01	080	0/0	0.0 0.0	74 0.03	0.0	10 0.01 75 0.45	8C.U 8.	4 0.00	3 0.586	0.01/	49 1638	0.000	0 386	3 294 2	0.002	21170) 2010 CCU.U	0 374 7	010.0	1001
Q /2 III	- -		0.016 0.0	003 003	006 0.	0.0 0.0	03 0.	001 0.0	003 0.0	75 0.03	7 0.10	0.32	9 4.81	0.13	0.124	0.035	112	0.213	0.012	660.0	0.341 (0.012	0.037	0.003 0	.095 0	000
AH 3/16ko	1 H	1.п.о.	0.041 0.0	022 0.	002 0.	002 0.0	01 0.	003 0.	012 0.0	151 0.03	7 0.15	0.87	75 6.05	9 0.07	6 1.853	1.025	723	4.977	1.064	8.300 4	6.16	1.759	5.202 (0.758 5	.397 0	0.755
\tilde{z}	4	0.025	0.023 0.0	002 0.	012 0.	009 0.0	00 0.	100	019 0.1	68 0.07 71 0.07	0.14	14 0.85 0.85	7.73	1 0.07	2 1.021	0.469	365	2.388	0.513	3.900 2	1.94 (0.844	2.502 (0.381 2	.638	0.416
0 AH8/16-1	ں ر ۳	0.010	0 1001	100	002	0.0 400	.0 86	0.0	014 0.7	50 0.11	1 0.0	86 1.21	1 14 74	0.35	2 0.744 V	120.0	24 1426	1.076	0.183	116.0	840 (2C.1	0.004	1 068 (0 CZU.C	355 0	0.200
d	. 0	0.051	0.005 0.0	000	002 0.	001 0.0	07 0.	000 0.1	004 0.0	08 0.00	0.02	27 0.06	57 0.06	8 0.01	0.065	0.014	Ξ	0.026	0.003	0.084	0.117	0.009	0.021	0.004 0	0.054 0	0.017
AH8/16-2	3	0.067	н.п.о. 0.	002 0.	005 0.	000 0.0	05 0.	000 0.	005 0.0	69 0.0	30.0	82 0.75	3 3.48	0.06	8 0.682	0.235	295	0.846	0.126	1.028	8.037 (0.289	1.086	0.184 1	.625 0	0.299
σ ΔΠ8/16_3	ہ د م	0.052	0.042 0.0	100	004	000 0.0	00 45 0.	000 010	0.0 0.0	0.01 0.01	0.0	16 0.17 58 0.31	2 0.56	1 202	1 0.03	0.013	50 876	0.137	0.019	0.130	0.360 (0.027	0.056 (0.005 0	0.048 0	171
0 0	10	0.026	0.027 0.008 0.0	201 201	001 00.	0.0 100	04 0.	001	000 0.0	01 0.00	8 0.0	10.05	16.1 09	0.04	0.016	0.005	20	0.043	0.007	0.124	0.722 0	0.006	0.118	0.022 0	088 0	010
AH9/16	2	069 (0.042 0.0	003 0.	040 0.	032 0.1	77 0.	026 0.	053 0.8	20 0.42	6 0.73	37 4.68	37 50.85	1.25	2 2.748	0.872	1343	2.519	0.322	1.730	7.295 (0.273 0	0.688 (0 660.0	.824 0).166
Q	ۍ ر	0.093	0.012 0.4	001	037 0.	016 0.0	0. 150.	008 0.	036 0.5	84 0.25	0.23	39 1.90	12 4.50	3 0.10	0.082	0.126	1	0.307	0.036	0.174	0.464 (0.023 0	0.031	0.007 0	.036 0	100.0
AH 10/16	2	.п.о.	0.102 H.	п.о. 0.	000	0.0 0.0	0.0	001 050	005 0.0	86 0.0 ²		0.50	13 7.44	0.34	0.000	0.368	1692	1.738	0.427	3.548 2	0.39 (0.836	2.625 (0.408	0 010 0	0.454
AH11/16	3).024 I	1.п.о. 0.(0. 0.	030 0.	026 0.2	00	031 0.0	054 0.6	96 0.37	5 0.77	78 4.55	54 51.48	1.32	3 2.758	0.859	1338	2.558	0.311	1.719	7.381 (0.283 (0.717 0	0.100	.794 0	0.152
0 	0 ;	0.021	0.015 0.0	001 0.	015 0.	012 0.0	123 0.	002 0.	037 0.3	96 0.15	0.14	1.18	6 2.35	3 0.04	7 0.104	0.064	13	0.247	0.021	0.157	0.275 (0.006	0.031	0.005 0	.018 0	000
AH 20/16	н	г.п.о.	0.0000	007 007 007	013 0.	014 0.0	0.0	00200	0.0 0.0	30 0.0	0.04	47 0.08	00 I0.32 84 1 36	0.07	0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	0.007	425 40	2.730	0.121	5.908 2 0.018	0.033 (0.841	0 038	0 128 0	0.026	151 (
AH 24/16ko	1 н	.п.о.	0.080 0.0	000	007 0.	008 0.0	07 0.	001 00	011 0.1	47 0.07	0.11	8 0.86	6.25	0.04	6 0.983	0.513	296	2.362	0.494	3.784 2	0.02	0.814	2.477 0	0.376 2	689.	.425
Примечание. н.1	1.0. –	ниже п	редела об	наруже	. <i>и</i> , вин:	- количе	ство пі	ипанаос	зирован	ных гран	atob, G -	- станла	DTHOS O	тклонен	ие: Bt –	трубка	ротлоби	нская. А	VH - TDV	бка Ню	рбинска	. в				

702



Рис. 5. Типы спектров распределения РЗЭ, нормированные к хондриту CI (McDonough, Sun, 1995), в гранатах из перидотитов Накынского кимберлитового поля (а – трубка Ботуобинская (тип 1), б – трубка Ботуобинская (тип 2), в – трубка Нюрбинская (тип 1), г – трубка Нюрбинская (тип 2). На рис. (б) черной линией выделен гранат из образца Bt10/16ko с фракционированным спектром распределения РЗЭ, пунктирной линией гранат из образца Bt 1/16 с низ-ким содержанием всех РЗЭ, характерном для гранатов распадного генезиса.

ринских пород мантии. В последнее десятилетие появилось много новых данных по геохимии гранатов литосферной мантии, и гранаты с четкими признаками метасоматического обогащения, в частности, с ярко выраженным синусоидальным распределением РЗЭ, попадают в поле деплетированных гранатов по классификации (Griffin et al., 1999b). Половина лерцолитовых гранатов из деформированных перидотитов трубки Удачная (Agashev et al., 2013), т.е. пород, однозначно подвергшихся интенсивному метасоматозу, и гарцбургитовые гранаты из этой трубки, испытавшие карбонатитовый метасоматоз, также попадают в поле гранатов из деплетированных пород в соответствии с классификацией (Griffin et al., 1999b). Поле составов гранатов из деплетированных пород, которые имеют геохимические признаки частичного плавления и могут представлять собой реститы плавления примитивной мантии, впервые выделено в работе (Щукина и др., 2015), и это

ГЕОХИМИЯ том 66 № 8 2021

поле только частично перекрывается с полем гранатов из деплетированных пород в соответствии с классификацией (Griffin, 1999b). Поэтому, для характеристики эволюции составов гранатов под влиянием метасоматических агентов в настоящей работе нами была использована классификация, предложенная в работах (Shchukina et al., 2017; Агашев и др., 2018).

По соотношению содержаний Zr и Y все гранаты из ксенолитов Накынского кимберлитового поля соответствуют метасоматизированным перидотитам по классификации (Griffin, 1999b), за исключением одного образца, попадающего в поле гранатов из деплетированных мантийных перидотитов (рис. 6). Большинство гранатов типа 1 попадают в область составов гранатов, обогащенных в результате кабонатитового/флюидного метасоматоза. В эту же область попадает гарбургитовый гранат алмазной ассоциации, отнесенный по форме спектров распределения РЗЭ к типу 2.



Рис. 6. Диграмма Y–Zr (модифицирована после (Griffin et al., 1999b)) для гранатов из перидотитов Накынского поля в сравнении с гранатами перидотитов трубки Удачная (Agashev et al., 2013; Похиленко и др., 2015). Поля составов гранатов и типов метасоматоза согласно (Аташев и др., 2018). Двойной линией выделено поле гранатов из деплетированных мантийных пород в соответствии с (Griffin et al., 1999b). *1* – тренд изменения составов гранатов вследствие влияния карбонатитового (флюидного) метасоматоза; *2* – тренд изменения составов гранатов вследствие влияния силикатного (расплавного) метасоматоза

Формирование гранатов типа 1 вероятно проходило в два этапа. Первым этапом была кристаллизация гарцбургитовых гранатов в результате реакции Opx + Sp = Ol + Grt (MacGregor, 1964). Появление ассоциации форстерита с гранатом, ортопироксеном и шпинелью обусловлено реакцией перехода шпинелевых перидотитов в гранатовые. Было показано, что эта реакция протекает в присутствии флюида с высоким отношением ЛРЗЭ/ТРЗЭ (Agashev et al., 2013; Chepurov et al., 2019). В системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ эта реакция моновариантна. Было показано, что поле шпинель-содержащей ассоциации в системе CaO-MgO-Al₂O₃-Cr₂O₃-SiO₂ смещается в область высоких давлений пропорционально валовому количеству хрома (MacGregor, 1970). В четверной хромсодержащей системе с повышением вариантности линия равновесия преобразуется в поле сосуществования четырех фаз Grt + Ol + Opx + Sp (Туркин, Соболев, 2009).

Продолжающееся поступление и фракционная кристаллизация метасоматического агента с образованием граната и клинопироксена привели к обогащению гарцбургитовых гранатов Са, Y и тяжелыми РЗЭ (тренд *1* на рис. 6) и в конечном итоге переходу гарцбургитов в лерцолиты. Два граната типа 1 из трубки Ботуобинская имеют повышенное содержания Y (>12 ppm) что может быть следствием последующего наложения силикатного метасоматоза. Гранаты типа 2 вероятно подверглись влиянию силикатного метасоматоза и их составы попадают в соответствующую область на графике Zr-Y. Силикатный метасоматоз, приведший к формированию спектров РЗЭ гранатов типа 2 вероятно проходил по двум разным исходным составам гранатов. Это могло быть как наложение на гранаты из деплетированных пород (тренд 2 на рис. 6), так и наложение на гранаты типа 1. ранее испытавшие карбонатитовый метасоматоз (тренд 1). Образование гарцбургитовых гранатов, а также этапы и последовательность эволюции их составов вдоль тренда 1, хорошо согласуется с моделью метасоматической эволюции перидотитовых гранатов, предложенной в работе (Похиленко и др., 2015).

Образование гранатов и клинопироксенов в деформированных перидотитах трубки Удачная (Агашев и др., 2010) также связывается с влиянием карбонатитового и силикатного расплавов. При этом, воздействие карбонатитового расплава рассматривается как наиболее ранняя стадия мантийного метасоматоза (Zedgenizov et al., 2020), обуславливающая формирование гранатов с отчетливым синусоидальным характером спектров распределения РЗЭ. По данным включений в ал-



Рис. 7. Признаки метасоматических преобразований исследованных гранатов на диаграммах $(Sm/Er)_n$ -Ti/Eu (а) и Zr/Y – Ti/Eu (б). Показаны пути эволюции состава гранатов от гарцбургитовых, через лерцолитовые с синусоидальным распределением РЗЭ до нормальных лерцолитовых для гранатов перидотитов тр. Удачная (тренд *1 Уд*) и Накынского поля (тренд *1 Нк*). Условные обозначения как на рис. 6.

мазах именно такие гранаты наиболее часто ассоциируют с алмазами (Stachel, Harris, 2008). Поэтому, гранаты с такими спектрами распределения РЗЭ можно относить к группе потенциально алмазоносных перидотитов. Лерцолитовые гранаты с неярко выраженным синусоидальным спектром распределения РЗЭ также встречаются в виде включений в алмазах кимберлитов мира (Stachel et al., 2004). Вероятнее всего, гранаты с менее выраженной синусоидальностью спектров имеют большую степень метасоматического изменения, что выражается, в обогащении гранатов тяжелыми и обеднении легкими РЗЭ.

Гранаты лерцолитового парагенезиса, имеющие нормальный спектр распределения РЗЭ, обычно не ассоциированы с алмазами (исключение район Бирим, Stachel et al., 2004), так как они равновесны с силикатным метасоматическим агентом, воздействие которого неблагоприятно для сохранности алмаза (Agashev et al., 2018b). Это, возможно, связано с тем, что метасоматический агент становится высокотемпературным с высоким отношением Fe³⁺/Fe_{общ} (Щукина и др., 2015). В соответствии с экспериментальными данными, такие расплавы эффективно окисляют алмаз (Rohrbach, Schmidt, 2011; Bataleva et al., 2012) и при проникновении в литосферную мантию могут привести к полному уничтожению алмаза.

Отношения редких элементов позволяют оценить интенсивность метасоматической проработки литосферной мантии под Накынским кимберлитовым полем (рис. 7а, 7б). На рис. 7а показаны пути

ГЕОХИМИЯ том 66 № 8 2021

эволюции состава гранатов от гарцбургитовых, через лерцолитовые с синусоидальным распределением РЗЭ до нормальных лерцолитовых для гранатов из перидотитов тр. Удачная (тренд 1 Уд) и Накынского поля (тренд $1 H\kappa$). Все гранаты Накынского поля, за исключением одного образца, имеют Ti/Eu отношение ниже 8000, что позволяет говорить об умеренной проработке перидотитов литосферной мантии силикатными расплавами по сравнению с мантией в районе трубки Удачная. Более того, ряд образцов с лерцолитовыми гранатами типа 2 имеют низкие отношения Ti/Eu (500-1300) и Zr/Y (0.1-0.7), что свидетельствует о весьма слабом метасоматическом воздействии на эти гранаты. Эти гранаты на диаграмме Zr-Y (рис. 6) расположены близко к полю деплетированных гранатов и, вероятно, образовались по реститовым гранатам при небольшой степени взаимодействия с силикатными метасоматическими агентами. Гранаты типа 1 обеих трубок имеют повышенные отношения (Sm/Er), и Zr/Y, что является свидетельством карбонатитового/флюидного метасоматоза. Интенсивность этого типа метасоматоза в составе гранатов Накынского поля также проявлена в меньшей степени чем для гранатов трубки Удачная. Так, только 5 образцов имеют ярко выраженное синусоидальное распределение РЗЭ ((Sm/Er)_n > 2) либо Zr/Y отношение выше 5, состав остальных гранатов этого типа соответствует завершающему этапу карбонатитового метасоматоза уже сильно фракционированным метасоматическим агентом, обедненным средними РЗЭ и обогащенным тяжелыми РЗЭ и Ү. Полученные результаты свидетельствуют об умеренной метасоматической проработке литосферной мантии под Накынским кимберлитовым полем, что согласуется со слабым ранее установленным обогащением несовместимыми элементами кимберлитов Накынского поля по сравнению с типичными кимберлитами (Agashev et al., 2001).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По химическому составу реликтов гранатов серпентинизированные ксенолиты перидотитов трубок Ботуобинская и Нюрбинская классифицируются как лерцолиты (30 образцов), гарцбургиты (6 образцов) и вебстериты (1 образец). По составу редких и редкоземельных элементов, а также по форме нормированных на состав хондрита спектров распределения РЗЭ гранаты разделены на два типа. Первый тип характеризуется синусоидальным спектром распределения РЗЭ с отношением $(Sm/Er)_n > 1$, более выраженном в гарцбургитовых гранатах и менее в лерцолитовых. Второй тип гранатов, который имеет нормальное распределение РЗЭ и соответственно отношения $(Sm/Er)_n < 1$, представлен лерцолитовыми гранатами, одним гарбургитовым и одним вебстеритовым. По соотношению редких элементов все гранаты из ксенолитов Накынского кимберлитового поля соответствуют метасоматизированным перидотитам (Агашев и др., 2018), за исключением одного образца, попадающего в поле деплетированных гранатов. Предполагается, что гранаты типа 1 сформировались при участии карбонатитового/флюидного метасоматоза, а гранаты типа 2 сформированы при участии силикатных метасоматических агентов.

Формирование гранатов типа 1 проходило в два этапа, первый — это кристаллизация гарцбургитовых гранатов в результате реакции перехода шпинелевых перидотитов в гранатовые. Было показано, что эта реакция в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ имеет вид Opx + Sp = Ol + Grt, и протекает в присутствии флюида с высоким отношением ЛРЗЭ/ТРЗЭ. На втором этапе наложение карбонатитового метасоматоза на гарцбургитовые гранаты привело к формированию лерцолитовых гранатов с синусоидальным распределением РЗЭ. Метасоматоз, приведший к формированию спектров РЗЭ гранатов типа 2, мог идти по двум разным исходным составам гранатов: (1) как наложение на деплетированные гранаты. (2) наложение на гранаты типа 1, ранее подвергнутые карбонатитовому метасоматозу. Полученные результаты, однако, свидетельствуют об умеренной метасоматической проработке литосферной мантии под Накынским кимберлитовым полем, что согласуется со слабым обогащением несовместимыми элементами кимберлитов Накынского поля по сравнению с

типичными кимберлитами и их высокой алмазоносностью.

Отбор материала, пробоподготовка, петрографическое описание и постановка анализа редких элементов поддержаны Российским научным фондом (16-17-10067). Определение состава гранатов проводилось при поддержке РФФИ (18-05-70064). В интерпретации результатов и написании статьи принимали участие все авторы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Агашев А.М. 2019. Геохимия мегакристаллов граната из кимберлитовой трубки Мир (Якутия) и природа протокимберлитового расплав. *ДАН*. **486**(5), 583-587

Агашев А.М., Орихаши Ю., Ватанабе Т., Похиленко Н.П., Серенко В.П. (2000) Изотопно-геохимическая характеристика кимберлитов Сибирской платформы в связи с проблемой их происхождения. *Геология и геофизика.* **41**(1), 90-99.

Агашев А.М., Похиленко Н.П., Толстов А.В., Поляничко В.В., Мальковец В.Г., Соболев Н.В. (2004) Новые данные о возрасте кимберлитов Якутской алмазоносной провинции. *ДАН*. **399**(1), 95-99.

Агашев А.М., Похиленко Н.П., Черепанова Ю.В., Головин А.В. (2010) Геохимическая эволюция пород основания литосферной мантии по результатам изучения ксенолитов деформированных перидотитов из кимберлитов трубки Удачная. *ДАН*. **432**(4), 510-513.

Агашев А.М., Серов И.В., Толстов А.В., Щукина Е.В., Рагозин А.Л., Похиленко Н.П. (2018а) Новая генетическая классификация гранатов литосферной мантии. Эффективность геологоразведочных работ на алмазы: прогнозно-ресурсные, методические, инновационно-технологические пути ее повышения. Мирный: НИГП АК "АЛРОСА" (ПАО), 339-341.

Киселев А.И., Ярмолюк В.В., Иванов А.В., Егоров К.Н. (2014). Пространственно-временные отношения среднепалеозойских базитов и алмазоносных кимберлитов на северо-западном плече Вилюйского рифта (Сибирский кратон). *Геология и геофизика*. **55**(2), 185-196.

Константинов К.М., Яковлев А.А., Антонова Т.А., Константинов И.К., Ибрагимов Ш.З., Артемова Е.В. (2017) Петро- и палеомагнитные характеристики структурно-вещественных комплексов месторождения алмазов трубка Нюрбинская (Среднемархинский район, Западная Якутия). Геодинамика и тектонофизика. 8(1), 135-169.

Корнилова В.П., Фомин А.С., Зайцев А.М. (2001) Новый тип алмазоносных кимберлитовых пород на Сибирской платформе. *Региональная геология и металлогения.* **13–14**, 105-117.

Лаврентьев Ю.Г., Карманов Н.С., Усова Л.В. (2015) Электронно-зондовое определение состава минералов: микроанализатор или сканирующий электронный микроскоп. *Геология и геофизика*. **56**(8), 1473-1482. Похиленко Н.П., Агашев А.М., Литасов К.Д., Похиленко Л.Н. (2015) Взаимоотношения карбонатитового метасоматоза деплетированных перидотитов литосферной мантии с алмазообразованием и карбонатиткимберлитовым магматизмом. *Геология и геофизика*. **56**(1–2), 361-383. Похиленко Н.П., Агашев А.М., Литасов К.Д., Похиленко Л.Н. (2015). Взаимоотношения карбонатитового метасоматоза деплетированных перидотитов литосферной мантии с алмазообразованием и карбонатиткимберлитовым магматизмом. *Геология и геофизика*. **56**(1–2), 361-383.

Похиленко Н.П., Соболев Н.В., Черный С.Д., Митюхин С.И., Яныгин Ю.Т. (2000) Пиропы и хромиты из кимберлитов Накынского поля (Якутия) и района Снэп-Лейк (провинция Слейв, Канада): свидетельства аномального строения литосферы. ДАН. **372**(3), 356-360.

Розен О.М., Невский Л.К., Журавлев Д.З., Ротман А.Я., Специус З.В., Макеев А.Ф., Зинчук Н.Н., Манаков А.В, Серенко В.П. (2006). Палеопротерозойская аккреция на северо-востоке Сибирского кратона: изотопное датирование Анабарской коллизионной системы. *Стратиграфия. Геологическая корреляция.* **14**(6), 3-24.

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

Специус З.В., Иванов А.С., Митюхин С.И. (2006) Ксенолиты и мегакристы с алмазами из кимберлитовой трубки Нюрбинская (Накынское поле, Якутия). ДАН. **408**(6), 810-814.

Толстов А.В., Минин В.А., Василенко В.Б., Кузнецова Л.Г., Разумов А.Н. (2009) Новое тело высокоалмазоносных кимберлитов в Накынском поле Якутской кимберлитовой провинции. *Геология и геофизика*. **50**(3), 227-240.

Томшин М.Д., Фомин А.С., Корнилова В.П., Черный С.Д., Яныгин Ю.Т. (1998) Особенности магматических образований Накынского кимберлитового поля Якутской провинции. *Геология и геофизика*. **39**(12), 1693-1703.

Туркин А.И., Соболев Н.В. (2009). Пироп-кноррингитовые гранаты: обзор экспериментальных данных и природных парагенезисов. *Геология и геофизика*. **50**(12), 1506-1523.

Щукина Е.В., Агашев А.М., Костровицкий С.И., Похиленко Н.П. (2015) Метасоматические изменения литосферной мантии в районе кимберлитовой трубки им. В. Гриба, Архангельская алмазоносная провинция. *Геология и геофизика*. **56**(12), 2153-2172.

Agashev A., Ionov D., Pokhilenko N., Golovin A., Cherepanova Y., Sharygin I. (2013) Metasomatism in lithospheric mantle roots: constraints from whole-rock and mineral chemical composition of deformed peridotite xenoliths from kimberlite pipe Udachnaya. *Lithos.* **160**, 201-215.

Agashev A., Watanabe T., Bydaev D., Pokhilenko N., Fomin A., Maehara K., Maeda J. (2001) Geochemistry of kimberlites from the Nakyn field, Siberia: evidence for unique source composition. *Geology*. **29**(3), 267-270.

Agashev A.M., Chervyakovskaya M.V., Serov I.V., Tolstov A.V., Agasheva E.V., Votyakov S.L. (2020). Source rejuvenation vs. re-heating: Constraints on Siberian kimberlite origin from U\Pb and Lu\Hf isotope compositions and geochemistry of mantle zircons. *Lithos.* **364–365**, 105508.

Agashev A.M., Nakai S.i., Serov I.V., Tolstov A.V., Garanin K.V., Kovalchuk O.E. (2018b) Geochemistry and origin of the Mirny field kimberlites, Siberia. *Mineral. Petrol.* **112**(2), 597-608. Andersen T., Neumann E.-R. (2001) Fluid inclusions in mantle xenoliths. *Lithos.* **55**(1), 301-320.

Arndt N., Coltice N., Helmstaedt H., Gregoire M. (2009) Origin of Archean subcontinental lithospheric mantle: Some petrological constraints. *Lithos.* **109**(1–2), 61-71.

Bataleva Y.V., Palyanov Y.N., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Palyanova G.A. (2012) Conditions for the origin of oxidized carbonate-silicate melts: Implications for mantle metasomatism and diamond formation. *Lithos.* **128–131**, 113-125.

Bell D.R., Gregoire M., Grove T., Chatterjee N., Carlson R., Buseck P. (2005) Silica and volatile-element metasomatism of Archean mantle: a xenolith-scale example from the Kaapvaal Craton. *Contrib. Mineral. Petrol.* **150**(3), 251.

Bussweiler Y., Pearson D.G., Stachel T., Kjarsgaard B.A. (2018). Cr-rich megacrysts of clinopyroxene and garnet from Lac de Gras kimberlites, Slave Craton, Canada—implications for the origin of clinopyroxene and garnet in cratonic lherzolites. *Mineral. Petrol.* **112**(2), 583-596.

Carswell D. (1980) Mantle derived lherzolite nodules associated with kimberlite, carbonatite and basalt magmatism: a review. *Lithos.* **13**(2), 121-138.

Chepurov A.A., Faryad S.W., Agashev A.M., Strnad L., Jedlicka R., Turkin A.I., Mihaljevic M., Lin V.V. (2019) Experimental crystallization of a subcalcic Cr-rich pyrope in the presence of REE-bearing carbonatite. *Chem. Geol.* **509**, 103-114.

Doucet L.S., Peslier A.H., Ionov D.A., Brandon A.D., Golovin A.V., Ashchepkov I.V. (2013) High water contents in the Siberian cratonic mantle: an FTIR study of Udachnaya peridotite xenoliths. *AGUFM*. 2013, T23A-2563.

Eaton D.W., Darbyshire F., Evans R.L., Grütter H., Jones A.G., Yuan X. (2009) The elusive lithosphere—asthenosphere boundary (LAB) beneath cratons. *Lithos.* **109**(1), 1-22.

Grégoire M., Bell D., Le Roex A. (2003) Garnet lherzolites from the Kaapvaal Craton (South Africa): trace element evidence for a metasomatic history. *J. Petrol.* **44**(4), 629-657.

Grégoire M., Jégo S., Maury R., Polvé M., Payot B., Tamayo Jr.R., Yumul Jr.G. (2008) Metasomatic interactions between slab-derived melts and depleted mantle: Insights from xenoliths within Monglo adakite (Luzon arc, Philippines). *Lithos.* **103**(3–4), 415-430.

Griffin W., Fisher N., Friedman J., Ryan C., O'Reilly S. (1999a) Cr-pyrope garnets in the lithospheric mantle. I. Compositional systematics and relations to tectonic setting. *J. Petrol.* **40**(5), 679-704.

Griffin W.L., Shee S.R., Ryan C.G., Win T.T., Wyatt B.A. (1999b) Harzburgite to Iherzolite and back again: metasomatic processes in ultramafic xenoliths from the Wesselton kimberlite, Kimberley, South Africa. *Contrib. Mineral. Petrol.* **134**(2), 232-250.

Harte B. (1983) Mantle peridotites and processes—the kimberlite sample. *Continental Basalts and Mantle Xenoliths* (Hawkesworth C., Norry M.J. (Eds.), Shiva, Nantwich, 46-91. Hawkesworth C., Erlank A., Kempton P., Waters F. (1990) Mantle metasomatism: isotope and trace-element trends in xenoliths from Kimberley, South Africa. *Chem. Geol.* **85**(1–2), 19-34.

Hidas K., Guzmics T., Szabó C., Kovács I., Bodnar R.J., Zajacz Z., Nédli Z., Vaccari L., Perucchi A. (2010) Coexisting silicate melt inclusions and H_2O -bearing, CO_2 -rich fluid inclusions in mantle peridotite xenoliths from the Car-

pathian–Pannonian region (central Hungary). *Chem. Geol.* **274**(1–2), 1-18.

Hoal K., Hoal B., Erlank A., Shimizu N. (1994) Metasomatism of the mantle lithosphere recorded by rare earth elements in garnets. *Earth Planet. Sci. Lett.* **126**(4), 303-313.

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. (2014) Superplume metasomatism: evidence from Siberian mantle xenoliths. *Lithos.* **184**, 209-224.

Ionov D.A., Bigot F., Braga R. (2017) The Provenance of the Lithospheric Mantle in Continental Collision Zones: Petrology and Geochemistry of Peridotites in the Ulten– Nonsberg Zone (Eastern Alps). *J. Petrol.* **58(7)**, 1451-1472. Ionov D.A., Doucet L.S., Ashchepkov I.V. (2010) Composition of the lithospheric mantle in the Siberian craton: new constraints from fresh peridotites in the Udachnaya-East kimberlite. *J. Petrol.* **51**(11), 2177-2210.

Ionov D.A., Doucet L.S., von Strandmann P.A.P., Golovin A.V., Korsakov A.V. (2017). Links between deformation, chemical enrichments and Li-isotope compositions in the lithospheric mantle of the central Siberian craton. *Chemical Geology.* **475**, 105-121.

Kargin, A.V., Sazonova, L.V., Nosova, A.A., Lebedeva, N.M., Tretyachenko, V.V., Abersteiner, A., 2017. Cr-rich clinopyroxene megacrysts from the Grib kimberlite, Arkhangelsk province, Russia: relation to clinopyroxene—phlogopite xenoliths and evidence for mantle metasomatism by kimberlite melts. *Lithos.* **292–293**, 34-48.

Klein-BenDavid O., Izraeli E.S., Hauri E., Navon O. (2004) Mantle fluid evolution—a tale of one diamond. *Lithos*. **77**(1-4), 243-253.

Koornneef J.M., Gress M.U., Chinn I.L., Jelsma H.A., Harris J.W., Davies G.R. (2017). Archaean and Proterozoic diamond growth from contrasting styles of large-scale magmatism. *Nat. commun.* **8**(1), 1-8.

Kopylova M., Russell J., Cookenboo H. (1999) Petrology of peridotite and pyroxenite xenoliths from the Jericho kimberlite: implications for the thermal state of the mantle beneath the Slave craton, northern Canada. *J. Petrol.* **40**(1), 79-104.

Kopylova M., Russell J., Stanley C., Cookenboo H. (2000) Garnet from Cr-and Ca-saturated mantle: implications for diamond exploration. *J. Geochem. Explor.* **68**(3), 183-199.

Koreshkova M.Y., Downes H., Levsky L.K., Vladykin N.V. (2011) Petrology and geochemistry of granulite xenoliths from Udachnaya and Komsomolskaya kimberlite pipes, Siberia *J. Petrol.* **52**, 1857-1885.

Macgregor I.D. (1970). The effect of CaO, Cr_2O_3 , Fe_2O_3 and Al_2O_3 on the stability of spinel and garnet peridotites. *Phys. Earth Planet. In.* **3**, 372-377.

MacGregor I.D.(1964) The reaction 4 enstatite + spinel = = forsterit e+ pyrope. *Carnegie Inst Wash Ybk.* **63**, 156-157.

Malkovets V., Zedgenizov D., Griffin W., Dak A., O'Reilly S., Pokhilenko N., Mityukhin S. (2008) Diamondiferous microxenoliths and xenocrysts from the Nyurbinskaya kimberlite pipe, Yakutia. *9th International Kimberlite Conference Extended Abstract*, No. 9IKC-A-00224.

McDonough W.F., Sun S.-S. (1995) The composition of the Earth. *Chem. Geol.* **120**(3–4), 223-253.

Mitchell R.H., Giuliani A., O'Brien H. (2019). What is a kimberlite? Petrology and mineralogy of hypabyssal kimberlites. *Elements.* **15**(6), 381-386.

Pearson D.G., Canil D., Shirey S.B. (2003) Mantle samples included in volcanic rocks: xenoliths and diamonds. In *Treatise on Geochemistry* (Ed. Carlson R.W.), Elsevier, p. 171-275.

Pearson D.G., Woodhead J., Janney P.E. (2019). Kimberlites as geochemical probes of Earth's mantle. *Elements*. **15**(6), 387-392.

Rohrbach A., Schmidt M.W. (2011) Redox freezing and melting in the Earth's deep mantle resulting from carbon–iron redox coupling. *Nature*. **472**(7342), 209-212.

Rudnick R.L., Nyblade A.A. (1999) The thickness and heat production of Archean lithosphere: constraints from xenolith thermobarometry and surface heat flow. In *Mantle petrology: field observations and high pressure experimentation: a tribute to Francis R.(Joe) Boyd* (Eds. Fei, Y., Bertka, C.M., Mysen, B.O.), The Geochemical Society, Special Publication 6, pp. 3-12.

Shatsky V., Ragozin A., Zedgenizov D., Mityukhin S. (2008) Evidence for multistage evolution in a xenolith of diamond-bearing eclogite from the Udachnaya kimberlite pipe. *Lithos.* **105**(3–4), 289-300.

Shchukina E.V., Agashev A.M., Pokhilenko N.P. (2017) Metasomatic origin of garnet xenocrysts from the V. Grib kimberlite pipe, Arkhangelsk region, NW Russia. *Geosci. Front.* **8**(4), 641-651.

Shchukina E.V., Agashev A.M., Shchukin V.S. (2019) Diamond-Bearing Root beneath the Northern East European Platform (Arkhangelsk Region, Russia): Evidence from Cr-Pyrope Trace-Element Geochemistry. *Minerals*. **9**(5), 261.

Sobolev N.V., Lavrent'ev Y.G., Pokhilenko N.P., Usova L.V. (1973) Chrome-rich garnets from the kimberlites of Yakutia and their parageneses. *Contrib. Mineral. Petrol.* **40**(1), 39-52.

Spetsius Z.V., Taylor L.A., Valley J.W., Deangelis M.T., Spicuzza M., Ivanov A.S., Banzeruk V.I. (2008) Diamondiferous xenoliths from crustal subduction: garnet oxygen isotopes from the Nyurbinskaya pipe, Yakutia. *Eur. J. Mineral.* **20**(3), 375-385.

Stachel T., Aulbach S., Brey G.P., Harris J.W., Leost I., Tappert R., Viljoen K.F. (2004) The trace element composition of silicate inclusions in diamonds: a review. *Lithos.* **77(1–4)**, 1-19.

Stachel T., Harris J.W. (2008) The origin of cratonic diamonds-constraints from mineral inclusions. *Ore Geol. Rev.* 34(1-2), 5-32.

Sun, J., Liu, C., Tappe, S., Kostrovitsky, S.I.,Wu, F., Yakovlev, D., Yang, Y., Yang, J., 2014. Repeated kimberlite magmatism beneath Yakutia and its relationship to Siberian flood volcanism: Insights fromin situ U–Pb and Sr–Nd perovskite isotope analysis. *Earth Planet. Sci. Lett.* **404**, 283-295.

Taylor L.A., Anand M. (2004) Diamonds: time capsules from the Siberian Mantle. *Chemie der Erde-Geochemistry*. **64**(1), 1-74.

Tomlinson E., Jones A., Harris J. (2006) Co-existing fluid and silicate inclusions in mantle diamond. *Earth Planet. Sci. Lett.* **250**(3–4), 581-595.

Zedgenizov D.A., Skuzovatov S.Yu., Griffin W.L., Ragozin A.L., Kalinina V.V. (2020) Diamond-forming HDFs tracking episodic mantle metasomatism beneath Nyurbinskaya kimberlite pipe (Siberian craton). *Contrib. Mineral. Petrol.* **175**(11), 1-21.
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ФЛОГОПИТА И КАЛИЕВЫХ ТИТАНАТОВ – ИНДИКАТОРНЫХ МИНЕРАЛОВ МЕТАСОМАТОЗА В ВЕРХНЕЙ МАНТИИ¹

© 2021 г. В. Г. Бутвина^{*a*, *}, О. Г. Сафонов^{*a*, *b*, **, С. С. Воробей^{*b*, *c*}, Е. В. Лиманов^{*a*}, С. А. Косова^{*a*}, К. В. Ван^{*a*}, Г. В. Бондаренко^{*a*}, В. К. Гаранин^{*b*}}

^аИнститут экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, ул. Акад. Осипьяна, 4, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия ^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Ленинские горы, Москва, 119991 Россия ^cИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия *e-mail: butvina@iem.ac.ru **e-mail: oleg@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 01.12.2020 г. После доработки 27.01.2021 г. Принята к публикации 17.02.2021 г.

В статье обобщены ранее полученные и новые экспериментальные данные по изучению реакций образования флогопита и хромсодержащих калиевых титанатов групп кричтонита, магнетоплюмбита и голландита – индикаторных минералов различных стадий модального метасоматоза в верхней мантии. Реакции образования флогопита, исследованные в системе гранат-ортопироксен в присутствии флюида H₂O-KCl при 3 и 5 ГПа и 900-1000°С, моделируют процессы флогопитизации в гранатовых перидотитах и пироксенитах. Эксперименты продемонстрировали закономерные изменения солержаний Са и Сг в гранате. Al в пироксенах, а также состава новообразованного флогопита, в зависимости от концентрации калиевого компонента (KCl или K₂CO₃) во флюиде. Эксперименты по образованию калиевых титанатов (имэнгита, матиасита и прайдерита) в системе хромитрутил/ильменит-К₂CO₃-H₂O-CO₂ при 3.5 и 5 ГПа и 1200°С доказали, что эти минералы могут образовываться в ходе реакций хромита с калиевым водно-карбонатным флюидом, но для реализации этих реакций необходимы дополнительные источники титана. В качестве них выступают рутил и ильменит, которые сами по себе обычно являются продуктами модального метасоматоза перидотитов. Тем самым эксперименты подтвердили вывод о том, что образование титанатов характеризует наиболее продвинутые стадии метасоматоза в мантийных перидотитах. Эксперименты продемонстрировали, что образование калиевых титанатов следует за образованием флогопита, а образование ассоциаций указанных титанатов с флогопитом характеризует более высокие концентрации калиевого компонента во флюиде, чем образование одного флогопита. Взаимоотношения между различными титанатами также является функцией активности калиевого компонента во флюиде и, вероятно, давления. Выявленные в экспериментах закономерности хорошо иллюстрируют особенности минеральных ассоциаций и изменения составов минералов в метасоматизированных перидотитах литосферной мантии.

Ключевые слова: верхняя мантия, перидотит, мантийный метасоматоз, флогопит, калиевые титанаты, эксперимент при высоких *P* и *T*, калиевые флюиды

DOI: 10.31857/S0016752521080021

введение

Согласно определению, введенному в петрологическую литературу в начале 1980-х годов (напр. Harte, 1983; Bailey, 1982, 1987; Menzies, Hawkesworth, 1987), под модальным мантийным метасоматозом (modal mantle metasomatism) понимают процесс преобразования мантийных пород под воздействием внешних флюидов и расплавов вне зависимости от их происхождения и состава, ведущий к образованию в перидотитах и эклогитах мантии новых нехарактерных для них минералов, таких как амфиболы, флогопит, апатит, разнооб-

¹ К статье имеются дополнительные материалы, доступные для авторизованных пользователей по doi 10.31857/S0016752521080021.

разные карбонаты и сульфиды, титанит, ильменит, рутил и другие более редкие минералы. Многочисленные исследования ксенолитов в кимберлитах и базальтоидах демонстрируют, что модальный метасоматоз пород мантии не является одноактным процессом, а осуществляется в несколько стадий, как правило, с возрастающим эффектом. Проявление этих стадий выражается в последовательном появлении тех или иных минеральных фаз. так что стадийность метасоматических преобразований отражена не только в сериях ксенолитов от гранатовых или шпинелевых гарцбургитов и лерцолитов до флогопит- и амфибол-содержащих верлитов, но также часто в отдельных ксенолитах, гле различные метасоматические минералы замещают друг друга (Jones et al., 1982; Erlank et al., 1987; Waters, Erlank, 1988; O'Reilly, Griffin, 1988; Lloyd et al., 1991; Konzett et al., 2000; van Achterbergh et al., 2001; Creighton et al., 2009).

Термодинамический анализ минеральных парагенезисов метасоматизированных мантийных пород (Сафонов, Бутвина, 2016; Сафонов и др., 2019; Safonov et al., 2019) показывает, что наряду с такими параметрами как летучесть кислорода, активность воды и углекислоты, важнейшими интенсивными параметрами эволюции минеральных систем в ходе мантийного метасоматоза являются активности шелочных компонентов во флюидах и расплавах, производящих этот процесс. Особенно этот вывод важен в отношении калия, что выражается в широком разнообразии в метасоматизированных породах мантии калиевых и калийсодержащих минералов, которые характеризуют различные этапы метасоматических преобразований.

Среди этих минералов флогопит является ведущим минеральным индикатором метасоматоза пород верхней мантии и активности калия в этом процессе. Он активно образуется вплоть до полного преобразования изначальных гранатовых и шпинелевых перидотитов через флогопит-содержащие перидотиты без граната и первичной шпинели во флогопитовые верлиты (Jones et al., 1982; Erlank et al., 1987; Waters and Erlank, 1988; Lloyd et al., 1991; Konzett et al., 2000; van Achterbergh et al., 2001; O'Reilly, Griffin, 2013). Моделью появления флогопита в гранатовых перидотитах в ходе их взаимодействия с калиевыми водными флюидами является реакция (Kushiro, Aoki, 1968; Safonov et al., 2019):

$$5MgSiO_3(Opx^2) + CaMg_2Al_2Si_3O_{12}(Grt) +$$

+ [K₂O + 2H₂O] (флюид) = (1)
= 2KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2(Phl) + CaMgSi_2O_6(Cpx).

В гранатовых перидотитах реакция (1) выражена в виде флогопит содержащих реакционных структур вокруг граната, которые сопровождаются активным разложением ортопироксена и новообразованием клинопироксена. причем даже в гарцбургитах, изначально не содержавших этот минерал (Schulze, 1995; van Achterbergh et al., 2001). Для этих структур характерно появление новой хромсодержашей шпинели за счет разложения хромсодержащего граната, что связано с ограниченным вхождением Сг и Ті в продукты реакции (1). Термодинамическое моделирование (Сафонов, Бутвина, 2016; Сафонов и др., 2019; Safonov et al., 2019) демонстрирует, что реакция происходит в очень широком интервале активности H₂O, от <0.1 до 1.0, отвечающей составам флюида от водных флюидов до концентрированных водно-солевых флюидов и карбонатных расплавов с различным содержанием воды. Результаты термодинамических оценок подтверждаются экспериментами по изучению реакций образования флогопита в перидотитах с участием как флюидов Н₂О-КСІ (Сафонов, Бутвина, 2013; Лиманов и др., 2020), так и флюидов и водосодержащих карбонатных расплавов H₂O-K₂CO₃ (Edgar, Ariта, 1984; Сокол и др., 2015). Очевидным является тот факт, что проявление реакции (1) обуславливается высоким сродством К к Al, которое активно проявляется уже на начальных стадиях метасоматоза, когда модальные отношения гранат/пироксен в перидотитах еще высоки.

Дальнейшее усиление метасоматоза, обычно сопровождающееся ростом активности щелочных компонентов, приводит к реакциям пироксенов без участия богатых Al фаз. Примером может служить реакция образования калиевого рихтерита: $8En + Di + [1/2K_2O + 1/2Na_2O + H_2O] =$ = KRich + 2Fo, которая, по-видимому, будет осушествляться в интервале давлений стабильности этого амфибола в перидотитовых ассоциациях (до ~15 ГПа; напр. Konzett, Fei, 2000). Образование других К-Na фаз, где щелочи связаны с такими компонентами как Cr, Ti, Fe³⁺, в верхнемантийных перидотитах обычно соответствуют еще более продвинутым метасоматическим изменениям (Сафонов, Бутвина, 2016). Таковыми являются разнообразные К-Na-Ва содержащие титанаты с высоким содержанием хрома: минералы матиасит-линдслеитовой и хоторнеит-имэнгитовой групп и прайдерит. Они встречены в основном в метасоматизированных обогащенных хромом перидотитах в ассоциациях с флогопитом, калиевым рихтеритом, низкоглиноземистым клинопироксеном, где отсутствует гранат (см. табл. 1), а шпинель отличается высокой магнезиальностью и хромистостью. Экспериментальные данные по стабильности К-Ва-титанатов (рис. 1) представлены немногочисленными работами по их синтезу из смесей простых оксидов и лишь ограничивают область Р-Т условий их возможного образования

² Аббревиатура минералов представлена в статье (Whitney, Evans, 2010).

•					
Формул	Ia	Группа	Изоморфизм Ва↔К	Парагенетические минералы	Местонахождение
⁺ Ti ₇ O ₁₆ -A ^{+,7} ⁺ Ti ₆ O ₁₆ -A ₂ ⁺ ka, B-Cr,Ti,N	² B ²⁺ Ti ₇ O ₁₆ - B ³⁺ Ti ₆ O ₁₆ dg,Fe,Al	Голландитовая	Ba- <i>Pri</i> – K-Cr- <i>Pri</i>	Chr, Phl, Ilm, Cr-Di, En, KRich, LIMA, Rt, Ilm	Лампроиты (Prider, 1939; Norrish, 1951); лейцитовые лампроиты (Jaques et al., 1989); метасоматизи- рованные перидотитовые ксено- литы из кимберлитов (Konzett et al., 2013; Giuliani et al., 2012; Naemura et al., 2015; Haggerty, 1987); включе- ния в алмазах (Jaques et al., 1989); Cr-прайдерит встречен только в мет- coматизированных перидотитах (Haggerty, 1987, 1991; Konzett et al., 2013; Giuliani et al., 2012; Naemura et al., 2015; и др.
7 ₁₉ Ti, Mg, Fe, /	AI) ₁₂ O ₁₉	Магнетоплюмби- товая	HAWYIM*	Ol, Cr-Prp, Chr, Phl, Ilm, Cr- Di, En, Ap, Zrn, KRich, LIMA, Rt, Ilm	Кимберлитовая дайка (Dong et al., 1983); кимберлиты (Nixon, Con- dliffe, 1989; Kiviets et al., 1998); вклю- чения в алмазах (Bulanova et al., 2004); и др.
J ₃₈ Ti, Mg, Fe, ∕	M) ₂₁ O ₃₈	Кричтонитовая	LIMA*	Phl, Di, KRich, Nb-Cr-Rt, Mg- Cr-Nb Ilm, Chr	Meracoматизированные перидо- титы из кимберлитов (Erlank and Rickard, 1977; Smyth et al., 1978; Jones et al. 1982; Konzett et al., 2000, 2013); включения в Сг-пиропах (Rezvukhin et al., 2018) и алмазах (Sobolev, Efimova, 2000); и др.

Таблица 1. Распространение прайдерита, имэнгита и матиасита в природе (литературные данные)

ГЕОХИМИЯ том 66 Nº 8

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ФЛОГОПИТА

* HAWYIM – минералы изоморфного ряда хоторнеит – имэнгит; LIMA – минералы изоморфного ряда линдслеит-матиасит.



Рис. 1. Р-Т условия синтеза К-Ва титанатов.

(Foley et al., 1994; Konzett et al., 2005). Они не воспроизводят реальные реакции образования этих минералов в мантийных ассоциациях, обусловленные воздействием богатых щелочами флюидов/расплавов на Сг и Ті-содержащие минералы перидотитов. Эксперименты (Бутвина и др., 2019; Butvina et al., 2020) показали возможность образования указанных титанатов по хромиту в присутствии водно-карбонатных калиевых флюидов и дополнительных титансодержащих фаз (ильменита, рутила) при 5 ГПа, а также подтвердили широкую область существования различных титанатов в отношении состава флюида.

Таким образом, флогопит и титанаты представляют собой минералы, индикаторные для проявлений мантийного метасоматоза на его начальных и наиболее продвинутых стадиях. Цель данной статьи — обобщить ранее полученные нами и новые экспериментальные данные по изучению метасоматических реакций образования флогопита в системе гранат—энстатит— H_2O —KCl при давлениях 3 и 5 ГПа и температурах 900 и 1000°C и хромсодержащих калиевых титанатов групп кричтонита, магнетоплюмбита и голландита в системе рутил/ильменит— K_2CO_3 — H_2O —CO₂ при давлениях 3.5 и 5 ГПа и температуре 1200°C.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исходные вещества

В качестве исходных веществ в экспериментах по изучению реакций образования флогопита в

системе гранат—ортопироксен в присутствии флюида H_2O —KCl (табл. 2) использовались смеси пиропа (гелевая смесь), синтетического Mg(OH)₂ и природного кварца в расчете на MgSiO₃ + H₂O. В них добавлялись гроссуляр или кноррингит (гелевые смеси), а KCl вводился в расчете на необходимые значения X_{KCl} = мол. KCl/(KCl + H₂O) в стартовом флюиде (табл. 2). KCl использовался с целью определить возможность вхождения Cl во флогопит и сравнить полученные результаты с данными по концентрации Cl в природных флогопитах (напр. Frezzotti, Ferrando, 2018).

В экспериментах по изучению реакций образования калиевых титанатов в качестве исходного компонента использовался природный хромит, который смешивался с порошком синтетического TiO₂ или природного ильменита в соотношениях 1:1 или 2:1 по массе. Хромит состава ($Mg_{0.49-0.54}Fe_{0.50-0.54}Mn_{0.01-0.02}Zn_{0.01-0.02}$)-(Al_{0.17-0.20}Cr_{1.55-1.61}Fe_{0.10-0.22}Ti_{0.03-0.07})О₄ был отобран из ксенолита гранатового лерцолита из кимберлитовой трубки Пионерская, Архангельская кимберлитовая провинция. Ильменит состава Fe_{0.98}Mg_{0.01}Mn_{0.06}Ti_{0.93}Al_{0.01}Nb_{0.01}O₃ представляет ксенокристалл из кимберлита трубки Удачная, Якутия. В качестве флюидной составляющей использовалась смесь К₂CO₃ и щавелевой кислоты в соотношениях 9:1;7:3;5:5;3:7;1:9 по массе. Смеси хромит + ТіО₂ смешивались с "флюидной" смесью в соотношениях 4 : 1 и 9 : 1, а хромит + ильменит – в соотношении 9 : 1 по массе. Использование К₂СО₃ и СО₂ в экспери-

Система	X _{KC1}	<i>T</i> , °C	<i>Р</i> , ГПа	<i>t</i> , ч	Фазовый состав продуктов опытов
Пироп-энстатит + H ₂ O-KCl,	0	1000	5	24	Grt + Opx + L
РЕН	0.05	1000	5	24	Grt + Opx + L
	0.1	1000	5	24	Grt + Opx + Phl + L
	0.2	1000	5	24	Opx + Phl + Ky + L
	0.4	1000	5	24	Phl + L
	0	900	5	48	Grt + Opx + L
	0.05	900	5	48	Grt + Opx + L
	0.1	900	5	48	Grt + Opx + Phl + Ky + L
	0.2	900	5	48	Grt + Opx + Phl + L
	0.4	900	5	48	Phl + L
Гроссуляр-пироп-энстатит +	0	1000	5	54	Grt + Opx + Cpx + L
+ H ₂ O–KCl,	0.05	1000	5	45	Grt + Opx + L
GPEH	0.1	1000	5	48	Grt + Opx + Cpx + Phl + L
	0.2	1000	5	44	Grt + Opx + Cpx + Phl + L
	0.4	1000	5	48	Phl + Cpx + L
	0	900	3	6	Grt + Opx + Cpx + L
	0.05	900	3	6	Grt + Opx + Cpx + L
	0.1	900	3	6	Grt + Opx + Cpx + Phl + L
	0.2	900	3	6	Grt + Opx + Cpx + Phl + L
	0.4	900	3	6	Opx + Cpx + Phl + L
Кноррингит-пироп-энстатит +	0	1000	5	29	Grt + Opx + L
+ H ₂ O–KCl,	0.05	1000	5	48	Grt + Opx + L
КРЕН	0.1	1000	5	48	Grt + Opx + Phl + L
	0.2	1000	5	49	Grt + Opx + Phl + Ky + L
	0.4	1000	5	45	Phl + L

Таблица 2. Условия и результаты экспериментов по флогопитизации при 3 и 5 ГПа

ментах обусловлено данными об ассоциациях калиевых титанатов с карбонатыми фазами (Giuliani et al., 2012; Naemura et al., 2015; Rezvukhin et al., 2018).

Аппараты высокого давления

Эксперименты проводились на аппаратах высокого давления типа наковальня с лункой (НЛ) в ИЭМ РАН. Для экспериментов при 5 ГПа были задействованы аппараты НЛ-13Т с тороидальным уплотнением ячейки, который работает с применением пресса с усилием 500 тонн (Литвин, 1991). Давление создается путем одноосного сжатия пуансонов, имеющих на рабочих поверхностях лунки диаметром 14 мм. Ячейки из литографского камня, используемые на этой установке, оснащены графитовыми трубчатыми нагревателями высотой 8 мм, с внешним диаметром 7 мм и внутренним диаметром 5.5 мм. Эксперименты при 3 и 3.5 ГПа проведены на аппарате высокого давления НЛ-40 (Литвин, 1991), где давление создается путем одноосного сжатия пуансонов с лунками диа-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 8 2021

метром 41 мм. Ячейки, изготовленные из литографского камня, оснащены графитовыми трубчатыми нагревателями высотой 16 мм, с внешним диаметром 24 мм и внутренним диаметром 22 мм. В качестве передающей давление среды в ячейках для аппаратов обоих типов использовались вставки из прессованной смеси MgO и гексагонального BN в соотношении 3 : 1 по массе, которые также выполняли роль держателей ампул и их изоляторов от графитового нагревателя.

Давление в опытах на обоих типах установок задавалось с точностью ± 0.1 ГПа по калибровке на основе стандартных переходов в Ві. Температура в опытах на установке НЛ-13Т контролировалась по кривой зависимости температуры от мощности тока, построенной по показаниям термопары $Pt_{70}Rh_{30}/Pt_{94}Rh_6$ толщиной 0.5 мм. Ошибка измерения температуры в этих опытах оценивается на уровне $\pm 20^{\circ}$ С. Температура в опытах на установке НЛ-40 контролировалась непосредственно по показаниям термопары $Pt_{70}Rh_{30}/Pt_{94}Rh_6$ толщиной 0.5 мм.

В качестве контейнеров для стартовых веществ использовались платиновые капсулы округлой формы диаметром 5.5–6 мм, изготовленные из листа толщиной 0.2 мм и вмещающие примерно 20 мг стартового вещества. Капсулы сваривались с помощью электродуговой аргоновой импульсной сварки PUK-04. Они помещались в центр ячейки между вставками из прессованной смеси MgO–BN.

Аналитические методы исследования

Электронно-зондовый рентгеноспектральный анализ продуктов экспериментов проводился на растровом электронных микроскопах CamScan MV2300 с энергодисперсионными микроанализаторами INCA-Energy-250 и Tescan Vega-II XMU, оснащенных системой регистрации рентгеновского излучения и расчета состава образца INCA Energy 450 в режиме EDS при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе 400 пА и диаметре электронного пучка 157–180 нм (для анализа химического состава) или 60 нм (для получения изображений). Составы сосуществующих фаз в продуктах экспериментов приведены в табл. 1–4 Приложения.

КР-спектры синтетических титанатов получены с помощью раман-спектрометра Renishaw RM1000, оснащенного микроскопом Leica. Использовался твердотельный лазер с диодной накачкой с длиной волны излучения 532 нм и мощностью 20 мВт. Спектры регистрировались при 50-кратном увеличении в течение 100 с. Для получения спектров комбинационного рассеяния образцов природных имэнгита и матиасита, а также синтетического матиасита использовался спектрометр Senterra (Bruker), оснащенный микроскопом и твердотельным лазером с диодной накачкой. Длина волны излучения лазера – 532 нм, его мощность – 20 мВт. Ширина щели составляла 50 × × 100 микрон, а время накопления спектра – 200 с.

ВЗАИМООТНОШЕНИЯ И СОСТАВЫ ФАЗ В ПРОДУКТАХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Система пироп/гроссуляр/кноррингит энстатит—H₂O—KCl

Фазовые отношения. Последовательности фазовых ассоциаций, возникающих с ростом X_{KCl} в стартовом флюиде в продуктах опытов в системе пироп-энстатит— H_2O —KCl (PEH) при 5 ГПа и температурах 900 и 1000°С, похожи (табл. 2). Содержания граната и ортопироксена постепенно снижаются за счет образования флогопита. Наиболее активно флогопит в виде относительно крупных кристаллов образуется при $X_{KCl} > 0.1$ (рис. 2, табл. 2). При 900°С гранат и ортопироксен присутствуют в продуктах опытов вплоть до $X_{KCl} = 0.2$, исчезая при более высоком X_{KCl} (табл. 2).

При более низких концентрациях соли в системе в продуктах опытов присутствует небольшое количество флогопитоподобной фазы, вероятно, представляющей собой продукты закалки флюидонасыщенного богатого К2О силикатного расплава. Объем таких закалочных агрегатов в продуктах опытов при 1000°С заметно больше. При этой температуре гранат полностью пропадает при $X_{KCI} = 0.2$, а далее исчезает и ортопироксен (табл. 2). При температурах более 1000°С в системе РЕН появляется заметно больший объем продуктов закалки силикатного расплава, сильно затрудняющие интерпретацию реакций образования флогопита, который присутствует как равновесная фаза и как один из главных продуктов закалки расплава.

Фазовые отношения в системе гроссуляр-пироп-энстатит-H2O-KCl (GPEH) близки к таковым в системе РЕН, но осложнены присутствием клинопироксена (табл. 2). Тем не менее, эта фаза присутствует в продуктах не всех опытов, а ее появление зависит от концентрации KCl в системе. Так, при 1000°С клинопироксен сосуществует с ортопироксеном в продуктах опыта при $X_{KCI} = 0$ (табл. 2). Он пропадает в продуктах опыта с флюидом $X_{KCl} = 0.05$, но дальнейшее увеличение X_{KCl} снова ведет к образованию клинопироксена совместно с флогопитом, так что при $X_{KCI} = 0.4$ в продуктах экспериментов присутствуют только флогопит и клинопироксен. При давлении 3 ГПа и температуре 900°С оба пироксена присутствуют в продуктах всех экспериментов (табл. 2), но содержание клинопироксена по отношению к ортопироксену имеет тенденцию к росту с увеличением Х_{КСІ} в стартовом флюиде.

Подобно системам без хрома, в системе кноррингит–пироп–энстатит– H_2O –KCl (КРЕН) при температуре 1000°С Сг-содержащий (до 2 мас. % Сг₂O₃) флогопит активно начинает кристаллизоваться при $X_{KCl} = 0.1$, а увеличение солевой составляющей во флюиде приводит к снижению количества граната и ортопироксена. При $X_{KCl} =$ = 0.2 в продуктах опыта появляется Сг-содержащий (до 7 мас. % Сг₂O₃) кианит, а при $X_{KCl} = 0.4$ в продуктах эксперимента другие фазы, кроме флогопита, не обнаружены (табл. 2).

Таким образом, эксперименты при давлениях 3 и 5 ГПа и температурах 900–1000°С в системах пироп–энстатит, гроссуляр–пироп–энстатит и кноррингит–пироп–энстатит в присутствии флюида H_2O –KCl (табл. 2) указывают на следующие реакции образования флогопита:

$$Prp + 3En + [H_2O + 2KCl] = Cl - Phl + Phl, \quad (2)$$

$$\frac{1/9Grs + En + [1/9H_2O + 2/9KCl]}{= 1/3Di + 1/9Cl - Phl + 1/9Phl},$$
(3)



Рис. 2. Фотографии в отраженных электронах продуктов опытов в системе гроссуляр-пироп-энстатит H₂O–KCl при 5 ГПа и 1000°С, иллюстрирующие постепенное исчезновение граната (изометричные светлые зерна) с увеличением концентрации KCl во флюиде. Зональное распределение фаз связано с температурным градиентом в ячейке в аппарате HЛ-13T.

$$Prp + 3/11Knr + [16/11KCl + 8/11H_2O] = = 8/11Cl-Phl + 6/11Cr-Phl + 2/11Phl,$$
(4)

где Cl-Phl — компонент $KMg_3AlSi_3O_{10}(Cl)_2$, а Cr-Phl — компонент твердого раствора хромсодержащего флогопита $KMg_2CrAl_2Si_2O_{10}(OH)_2$ с Cr в октаэдрической позиции структуры. Учет этих компонентов твердого раствора флогопита оправдан для продуктов экспериментов, поскольку образующиеся слюды содержат значительные концентрации как Cl (более 1 мас. %), так и Cr_2O_3 (в системе KPEH; см. ниже).

Реакции (2)—(4) отображают образование флогопита в системе гранатовых пироксенитов, которая является частью перидотитовой системы. Очевидно, что реакции, характерные для части системы, будут справедливы и для всей системы. Добавление форстерита повлияет на фазовые соотношения. Можно ожидать, что в присутствии форстерита вместо кианита, выявленного в продуктах ряда экспериментов (табл. 2), будет обра-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 8 2021

зовываться шпинель (хромсодержащая шпинель), характерная для природных ассоциаций.

Вариации состава фаз. Реакция (3) предполагает закономерное изменение содержания Са в гранате, сосуществующего с флогопитом, в зависимости от активности калиевого компонента во флюиде. Действительно, появление и исчезновение клинопироксена в продуктах опытов в системе РЕН при 1000°С закономерно влияет на содержание гроссуляровой составляющей в гранате. Исчезновение клинопироксена в продуктах опыта с флюидом $X_{KCI} = 0.05$ (табл. 2) сопровождается резким увеличением кальциевости граната (рис. 3). Это указывает на доминирование реакции (2) над реакцией (3). Дальнейшее увеличение Хксі и образование нового клинопироксена совместно с флогопитом приводит к снижению содержания гроссуляровой составляющей в гранате (рис. 3), в соответствии с реакцией (3). При температуре 900°С и давлении 3 ГПа, когда оба пироксена присутствуют в продуктах экспериментов (табл. 2), состав сосуществующего граната определяется их



Рис. 3. Зависимости содержания кноррингитовой и гроссуляровой составляющих в гранате (мол. %) от стартового X_{KCl} во флюиде (мол. %) в продуктах опытов в системах GPEH и KPEH.

количественными взаимоотношениями, так что снижение содержания гроссуляровой составляющей в гранате при $X_{KCl} = 0.2$ обусловлено преобладанием клинопироксена над ортопироксеном.

В системах РЕН и GPEH содержание Al в ортопироксене, сосуществующем с гранатом и флогопитом, снижается во всем интервале концентраций KCl во флюиде (рис. 4), согласно следующей модельной реакции:

$$5En + Mg - Ts + H_2O + 2KCl = Cl - Phl + Phl,$$
 (5)

где Mg-Ts - Mg-молекула Чермака ($MgAl_2SiO_6$) в твердом растворе ортопироксена.

Составы клинопироксена в продуктах опытов в системе GPEH при 5 и 3 ГПа различаются по содержанию Al. Клинопироксен при 5 ГПа содержит 0.04–0.1 ф.е. Al, тогда как в клинопироксене при 3 ГПа содержание Al варьирует 0.1 до 0.25 ф.е. Значительные вариации содержания Al в клинопироксене объясняются тем, что часть мелких кристаллов этой фазы, вероятно, является продуктом закалки небольших порций силикатного расплава, неотличимым по форме и размеру от кристаллов клинопироксена, равновесного с продуктами реакции (3). В связи с этим, четких вариаций состава клинопироксена от содержания KCl в стартовом флюиде не выявлено.



Рис. 4. Зависимости содержания Al в ортопироксене (ф.е.) от стартового X_{KCl} во флюиде (мол. %) в продуктах опытов.

В системе КРЕН при ХКСІ до 0.1 содержание кноррингитовой составляющей в гранате варьирует в пределах 8–14 мол. %, проявляя слабую тенденцию к росту с увеличением X_{KCI} во флюиде (рис. 3). Увеличение солевой составляющей во флюиде приводит к снижению количества как граната, так и ортопироксена. Появление Сг-содержащего кианита приводит к заметному снижению содержания кноррингитовой составляющей в гранате до ~4 мол. % (рис. 3). Это сопровождается слабым

ростом концентраций Al в сосуществующем ортопироксене (рис. 4). Содержание Cr_2O_3 в флогопите (рис. 5) снижается с увеличением концентрации солевой составляющей во флюиде, что, по-видимому, связано как с ростом объемного количества этой фазы, так и появлением Cr-содержащего кианита (табл. 2). Содержание Cl во флогопите растет с увеличением концентрации солевой составляющей во флюиде во всех изученных системах (рис. 6).



Рис. 5. Зависимость содержания Cr₂O₃ (мас. %) во флогопите от содержания КСІ во флюиде в системе КРЕН.



Рис. 6. Зависимость содержания Cl (мас. %) во флогопите от содержания KCl во флюиде.

Система хромит—рутил/ильменит— K₂CO₃—H₂O—CO₂

Фазовые отношения. В природных ассоциациях метасоматизированных перидотитов богатые хромом К—Ва титанаты тесно связаны с хромитом. Поэтому для выяснения возможности образования любой из этих фаз при непосредственном взаимодействии хромита с калиевым флюидом был проведен эксперимент со смесью хромита с K_2CO_3 (эксперимент Sp1; табл. 3). Никаких калийсодержащих фаз в продуктах этого эксперимента выявлено не было. Из результатов этого опыта следует, что для образования титанатов необходимы дополнительные Ti-содержащие фазы, ассоциирующиеся с хромитом. Действительно, взаимодействие хромита с флюидом $K_2CO_3-H_2O-CO_2$ в присутствии рутила при 5 ГПа и 1200°С (эксперименты Sp2, A1, A2; табл. 3) привело к образованию прайдерита. Он образует отдельные ксеноморфные или субидиоморфные зерна размером до 40 мкм, местами с элементами дитетрагональной призмы и восьмигранной бипирамиды (рис. 7). Образование прайдерита приводит к изменению состава хромита, который становится беднее FeO + Fe₂O₃ и Cr₂O₃, но богаче TiO₂ по сравнению с исходным хромитом (табл. 4).

В экспериментах A1 и A2 (табл. 3, рис. 8а) отмечена совместная кристаллизация матиасита и прайдерита. Матиасит образует субидиоморфные



Рис. 7. Кристаллы прайдерита тетрагональной формы, полученные в системе хромит–рутил–H₂O–CO₂–K₂CO₃ при 5 ГПа и 1200°С (см. опыт А1, табл. 3).

вытянутые призматические зерна размером до 200 мкм. Кристаллизация матиасита требует присутствия дополнительной Ті-содержащей фазы, но этой фазой необязательно должен быть ильменит, как предполагают некоторые авторы на основе изучения метасоматизированных ксенолитов (напр. Almeida et al., 2014).

Более того, в продуктах опытов при 5 ГПа с участием ильменита (опыты B1, B1-1, B1-2, B1-3, B1-4, B2 в табл. 3) матиасит не является преобладающей фазой, а наряду с прайдеритом был идентифицирован имэнгит. Помимо стартовых хромита и магнезиального ильменита, в продуктах этих экспериментов были обнаружены новообразованный, более железистый хромит и рутил (см. табл. 4). В опытах В1 и В2 (табл. 3, рис. 8б и 8в) с разными стартовыми соотношениями хромита и ильменита, прайдерит и имэнгит сосуществуют. Прайдерит образует ксеноморфные зерна размером до 100 мкм (рис. 8б), содержащие включения стартовых хромита и ильменита, а также имэнгита (Бутвина и др., 2019). Помимо включений в прайдерите, имэнгит образует также сростки с хромитом, схожими со срастаниями, известными в природных ассоциациях (Nixon, Condliffe, 1989) (рис. 9; врезка 1). Сравнение экспериментов В1 и

Таблица 3. Условия и результаты экспериментов по синтезу прайдерита (*Pri*), имэнгита (*Yim*) и матиасита (*Ma*) при 3.5 и 5 ГПа, 1200°С

	Минеральный состав.	Флюид,	Содержание	Вылержка.	Р.		Син	нтез	
N⁰N⁰	мас. %	К ₂ СО ₃ : щ.к.*, мас. %	флюида в системе, мас. %	час	ГПа	Pri	Yim	Ma	Phl
Sp1	Хромит	10:0	30	21	5	_	_	_	+
Sp2	Хромит : рутил (1 : 1)	9:1	20	23	5	+	—	—	+
A1	Хромит : рутил (1 : 1)	9:1	10	20	5	+	—	+	+
A2	Хромит : рутил (2 : 1)	9:1	10	24	5	+	—	+	+
B 1	Хромит : ильменит (1 : 1)	9:1	10	22	5	+	+	_	+
B1-1	Хромит : ильменит (1 : 1)	7:3	10	22	5	_	+	+	+
B1-2	Хромит : ильменит (1 : 1)	5:5	10	22	5	_	+	_	+
B1-3	Хромит : ильменит (1 : 1)	3:7	10	22	5	—	—	—	+
B1-4	Хромит : ильменит (1 : 1)	1:9	10	22	5	_	—	_	+
B2	Хромит : ильменит (2 : 1)	9:1	10	20	5	+	+	—	+
M-0	Хромит : ильменит (1 : 1)	9:1	10	8	3.5	_	+	+	_
M- 1	Хромит : ильменит (1 : 1)	7:3	10	8	3.5	_	+	+	+
M-2	Хромит : ильменит (1 : 1)	5:5	10	8	3.5	_	+	+	+
M-3	Хромит : ильменит (1 : 1)	3:7	10	8	3.5	_	—	_	+
M-4	Хромит : ильменит (1 : 1)	1:9	10	8	3.5	—	—	—	—

* щ.к. – щавелевая кислота.



Рис. 8. Фотографии в отраженных электронах продуктов экспериментов: (а) в системе хромит–рутил– $H_2O-CO_2-K_2CO_3$ при 5 ГПа (№ А1 – см. табл. 3): хромит, прайдерит, матиасит, флогопит; (б), (в) в системе хромит–ильменит– $H_2O-CO_2-K_2CO_3$ при 5 ГПа (№ В1, В2 – см. табл. 3): хромит, имэнгит, прайдерит; (г) в системе хромит–ильменит– $H_2O-CO_2-K_2CO_3$ при 5 ГПа (№ В1-2 – см. табл. 3): хромит, имэнгит; (д), (е) в системе хромит–ильменит– $H_2O-CO_2-K_2CO_3$ при 3.5 ГПа (№ М1-2 – см. табл. 3): хромит, имэнгит, матиасит, флогопит.

Таблица 4. Химический состав (мас. %) хромита и ильменита, использованных в экспериментах по синтезу К титанатов

Оксиды		Хромит		Ильм	енит
TiO ₂	1.96	1.23	2.8	46.81	45.10
Cr ₂ O ₃	57.2	58.7	56.6	_	_
FeO*	25.7	26.4	22.9	44.25	43.39
Al_2O_3	4.10	4.24	4.80	0.78	0.25
MnO	0.75	0.18	0.58	2.99	2.65
MgO	10.10	9.49	10.50	0.58	0.49
Nb_2O_5	_	_	—	1.00	1.66
Сумма	99.72	100.16	98.19	93.54	96.41
		на 4 О		на	3 O
Ti	0.05	0.03	0.07	0.93	0.93
Cr	1.57	1.61	1.55	_	_
Fe ³⁺	0.15	0.15	0.10	0.09	0.07
Fe ²⁺	0.52	0.61	0.56	0.92	0.91
Al	0.18	0.17	0.20	0.03	0.05
Mn	0.02	0.01	0.02	0.06	0.06
Mg	0.53	0.49	0.54	0.03	0.02
Nb ⁵⁺	—	_	—	0.01	0.01

* $FeO = FeO + Fe_2O_3$.

В2 показывает, что разные стартовые соотношения хромита и ильменита не влияют на фазовый состав продуктов экспериментов.

С целью изучения зависимости кристаллизашии отдельных титанатов и их ассоциаций от содержания калиевого компонента в системе, была проведена серия опытов при разных весовых отношениях $K_2CO_3/(H_2O + CO_2)$ (эксперименты В1, В1-1, В1-2, В1-3, В1-4). При наиболее высоком отношении $K_2CO_3/(H_2O + CO_2) = 9/1$ (эксперимент В1) при 5 ГПа образуются самые обогащенные калием титанаты – прайдерит и имэнгит. Как отмечалось выше, аналогичный результат был получен в эксперименте В2, где соотношение хромита и ильменита составляло 2:1 при том же отношении K₂CO₃/(H₂O + CO₂) (табл. 3; рис. 8б, 8в). При отношениях $K_2CO_3/(H_2O + CO_2) = 7/3$ и 5/5 прайдерит не образуется. но активно образуется имэнгит в виде субидиоморфных и идиоморфных кристаллов гексагональной формы размером до 100 мкм (рис. 9а-9г). Совместно с имэнгитом появляется небольшое количество матиасита. При более низких отношениях $K_2CO_3/(H_2O + CO_2)$ титанаты не образуются.



Рис. 9. Фотографии в отраженных электронах продуктов экспериментов в системе хромит–ильменит–H₂O–CO₂–K₂CO₃ (см. табл. 3): (а) имэнгит, флогопит (опыт М-1, 3.5 ГПа); (б): гексагональная форма имэнгита (опыт В1, 5.0 ГПа); (в) хромит, имэнгит (опыт В1-2, 5.0 ГПа); (г) имэнгит, хромит (опыт В1-1, 5.0 ГПа); (1) срастание имэнгита и хромита из кимберлитового силла Проспект 039, р-н Гуаньямо, провинция Боливар, Венесуэла (Nixon, Condliffe, 1989).

В продуктах опытов при 5 ГПа присутствует флогопит (2–3 об. %), образовавшийся, вероятно, при реакциях флюида с примесными силикатами — включениями в стартовом ильмените или сростками со шпинелью. Обычно флогопит образует агрегаты между зернами исходных и вновь образованных фаз, ассоциирующихся с калиевыми титанатами (см. рис. 8а, 9а). Флогопит присутствует даже в продуктах экспериментов, не содержащих титанаты (опыты Sp1, B1-3 и B1-4; табл. 3).

Фазовые отношения в системе хромит–ильменит– K_2CO_3 – H_2O – CO_2 при 3.5 ГПа и 1200°С отличаются от таковых при 5 ГПа тем, что К-Сгпрайдерит при этом давлении не образуется. В опытах при весовых отношениях $K_2CO_3/(H_2O + CO_2)$ от 9/1 до 5/5 (эксперименты М-0, М-1, М-2, М-3, М-4; табл. 3) активно кристаллизуется имэнгит и менее интенсивно – матиасит (рис. 8д). Также

ГЕОХИМИЯ том 66 № 8 2021

как при 5 ГПа, при 3.5 ГПа кристаллизационная способность имэнгита максимальна при весовых отношениях $K_2CO_3/(H_2O + CO_2) = 9/1$ и 7/3 (рис. 8г, 8е). Количество этой фазы и размер ее кристаллов возрастает почти в два раза при давлении 3.5 ГПа (рис. 8е), указывая на то, что снижение давления способствует образованию имэнгита. Как и при 5 ГПа, при отношениях $K_2CO_3/(H_2O + CO_2) < 5/5$ титанаты не образуются при 3.5 ГПа.

Продукты экспериментов М-1, М-2 и М-3 при 3.5 ГПа (табл. 3) также содержат флогопит. Но эта фаза отсутствует в продуктах опыта М-4 (табл. 3) с минимальным отношением $K_2CO_3/(H_2O + CO_2)$. Флогопит также не был обнаружен среди продуктов опыта М-0 с максимальным отношением $K_2CO_3/(H_2O + CO_2) = 9/1$, где его место занял калиевый полевой шпат. Калиевый полевой шпат был выявлен также в продуктах экспериментов





Рис. 10. Диаграмма Ti-Fe*-Cr (ф.е.), иллюстрирующая вариации состава синтетических прайдерита, матиасита и имэнгита в сравнении с составами природных минералов.

M-1 и M-2, где он сосуществует с флогопитом и калиевыми титанатами. Данная последовательность появления калиевых фаз, т.е. флогопитфлогопит + калиевый полевой шпат-калиевый полевой шпат, соответствует условиям возрастающей активности калия и снижения активности воды с увеличением солевой нагрузки флюида и хорошо воспроизводит последовательность ассоциаций калиевых фаз в метасоматизированном перидотите в зависимости как от давления, так и вариаций активности калия и воды, предсказанную на основе термодинамических расчетов (Сафонов, Бутвина, 2016; Сафонов и др., 2019; Safonov et al., 2019). Появление калиевого полевого шпата при давлении 3.5 ГПа и отсутствие этой фазы при более высоком давлении соответствует области стабильности этой фазы в калийсодержащих перидотитах (напр. Wendlandt, Eggler, 1980).

Вариации состава фаз. Представительные микрозондовые анализы полученных в экспериментах титанатов представлены на диаграмме в координатах Ti–Cr–Fe* (рис. 10). Среди трех видов титанатов прайдерит наименее богат железом. Соотношения Fe* = Fe²⁺ + Fe³⁺, Тi и Cr в формулах этой фазы, синтезированной в системах как с рутилом, так и с ильменитом, при 5 ГПа практически не различаются (рис. 10).

Соотношения указанных катионов в формулах матиасита, полученного при 5 и 3.5 ГПа, близки. Соотношение Ti/Cr в матиасите близко к таковому в прайдерите. Однако он более богат Fe²⁺ + Fe³⁺. Заметных вариаций состава матиасита от опыта к опыту также не выявлено (рис. 10).

В отличие от прайдерита и матиасита, составы имэнгита, образующегося в реакциях хромита и ильменита с флюидом при 5 и 3.5 ГПа, формируют тренды, которые отражают изоморфизм (Fe²⁺ + Fe³⁺) + Ti \leftrightarrow Cr при почти постоянном соотношении (Fe²⁺ + Fe³⁺)/Ti (рис. 10). Тренд имэнгита, синтезированного при 3.5 ГПа, сдвинут в сторону несколько больших содержаний Ti и Cr по отношению к тренду для имэнгита в продуктах опытов при 5 ГПа. Имэнгит, полученный при 5 ГПа, характеризуется относительно низким содержанием Al₂O₃ и MgO, но содержит до 3.5 мас. % Nb₂O₅.

Флогопит в продуктах опытов содержит 0.6–1.9 мас. % TiO_2 и 1.8–2.7 мас. % Cr_2O_3 , что отража-

ет его образование в реакциях с участием как хромита, так и ильменита или рутила. В серии экспериментов с переменным соотношением $K_2CO_3/(H_2O + CO_2)$ (серия В; табл. 3) наибольшие концентрации этих компонентов обнаружены во флогопитах, образующихся в реакциях с жидкостями с высоким соотношением $K_2CO_3/(H_2O + CO_2)$, что свидетельствует о более активном участии хромита и ильменита в реакциях образования флогопита.

КР спектры титанатов. Присутствие прайдерита, имэнгита и матиасита в продуктах экспериментов было подтверждено с помощью КР-спектроскопии. Спектры КР К и Сг-содержащего прайдерита охарактеризованы в работах (Бутвина и др., 2019; Butvina et al., 2020), и они близки к спектрам природного К- и Сг-содержащего прайдерита (Konzett et al., 2013; Nakamura et al., 2015).

КР-спектры имэнгита и матиасита представлены на рис. 11. В спектрах синтетического имэнгита выделяются интенсивные пики на 378, 508, 682 и 757 см⁻¹, согласующиеся со спектрами синтетического твердого раствора хоторнеит-имэнгит (Konzett et al., 2005) (I-2, рис. 11). Заметное смешение пиков в область более высоких волновых чисел, также, как и в случае с прайдеритом, по-видимому, связано с отсутствием Ва в составе имэнгита. Спектр синтетического имэнгита сопоставлен также со спектром богатого Al имэнгита из ксенолита гранатового лерцолита из кимберлитовой трубки Обнаженная, Якутия (I-1, рис. 11). Спектр природного имэнгита характеризуется интенсивными пиками на 202, 374, 532, 715, 786 см⁻¹. Различия положения пиков в спектрах природного и синтетического имэнгита связано, по-видимому, с высоким содержанием Al в природном имэнгите.

КР-спектры синтетического матиасита сопоставлены со спектром природного чуть более богатого Ті аналога из того же ксенолита (II-2 и II-1 соответственно, рис. 11). Оба спектра характеризуются интенсивными пиками на 132, 335, 436, 576 и 716 см⁻¹ (синтетический матиасит II-2 на рис. 11) и на 126, 188, 329, 435, 534, 719, 794 см⁻¹ (природный матиасит II-1 на рис. 11). Для сравнения показаны также КР спектры матиасита (II-3 на рис. 11) и линдслеита (II-4 на рис. 11), синтезированных из оксидов (Konzett et al., 2005), которые отличаются меньшим содержанием Fe. Вариации положения всех линий показанных спектров в пределах 5-10 см⁻¹ можно объяснить вариациями содержаний Са, Fe и Ti в составе минералов кричтонитовой группы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты экспериментов в системах гранатортопироксен-H₂O-KCl продемонстрировали закономерные изменения составов минералов, со-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 8 2021

существующих с флогопитом, в зависимости от концентрации калиевого компонента в водном флюиде. Прежде всего эти результаты интересны в отношении состава граната. Полученные вариации содержаний гроссулярового и кноррингитового компонентов в гранате от концентрации КСІ во флюиде могут быть сопоставлены с данными по вариациям состава и зональности граната в метасоматизированных перидотитах. В таких породах отмечены различные тенденции в изменении состава (зональности) граната, затронутого реакциями образования флогопита. Д. Дж. Шульце (Schulze, 1995) и У. Гриффин с соавторами (Griffin et al., 1999) отмечают, что образование флогопитовых реакционных кайм вокруг граната в перидотитах приводит к возникновению зональности зерен граната как по основным, так и по редким элементам. В гранатах из гарцбургитовых ксенолитов из кимберлитового силла Весселтон, Южная Африка (Griffin et al., 1999), содержание СаО увеличивается, а магнезиальность и содержание Cr₂O₃ уменьшаются от ядер к краям, контактирующим с флогопит-Cr-шпинелевыми коронами. Снижение магнезиальности очевидно связано с образованием флогопита. Края зерен граната обогащены Y, Zr, Ti, HREE, что свидетельствует об активном метасоматическом влиянии. В целом состав гранатов изменяется от "гарцбургитовых" ядер до "лерцолитовых" краев. Д. Дж. Шульце (Schulze, 1995) объясняет такую зональность привносом Са в породы в составе флюида, в результате реакции с которым образуется флогопит. Однако эксперименты в системе GPEH демонстрируют, что увеличение содержания гроссуляровой составляющей в гранате может быть связано с экстракцией Mg и Fe во флогопит, благодаря разложению пироповой составляющей по реакции (2). Этот процесс регулируется низкими активностями калиевого компонента и доминированием реакции (2) над реакцией (3), что характерно для начальных стадий метасоматических преобразований. При этом не образуется новый клинопироксен. Действительно, вторичный клинопироксен не был описан в флогопитовых реакционных каймах вокруг граната из ксенолитов, изученных У. Гриффином с соавторами (Griffin et al., 1999). Тем не менее, авторы цитируемой работы прогнозируют, что дальнейшее развитие процессов метасоматоза приведет к образованию клинопироксена или иных кальциевых фаз (например, кальцита в присутствии CO_2), в соответствии с выводами из проведенных экспериментов.

Наряду со ростом CaO У. Гриффин с соавторами (Griffin et al., 1999) отмечают небольшое, всего около 1 мас. %, снижение Cr₂O₃ в гранате при образовании флогопита в ксенолитах гарцбургитов из кимберлитов силла Весселтон. Согласно экспериментам в системе КРЕН, снижение содержа-



Рис. 11. КР-спектры: (I-1) имэнгит из ксенолита гранатового лерцолита кимберлитовой трубки Обнаженная, Якутия (обр. ТО-125, см. рис. 13); (I-2) синтетический твердый раствор хоторнеит-имэнгит, синтезированный из окислов при 12 ГПа и 1400°С (Konzett et al., 2005); I-3) экспериментально полученный имэнгит (№ В1, см. табл. 3); (II-1) матиасит из ксенолита гранатового лерцолита кимберлитовой трубки Обнаженная, Якутия (обр. ТО-125, см. рис. 13); (II-2) экспериментально полученный имэнгит (№ В1, см. табл. 3); (II-2) экспериментально полученный собр. ТО-125, см. рис. 13); (II-2) экспериментально полученный матиасит (№ А1, см. табл. 3); (II-3) матиасит, синтезированный из окислов при 7 ГПа и 1300°С (Konzett et al., 2005); (II-4) линдслеит, синтезированный из окислов при 7 ГПа и 1300°С (Konzett et al., 2005);

ния Cr_2O_3 в гранате отмечается лишь при относительно высоких концентрациях KCl во флюиде, приводящих к обильному образованию Cr-содержащего флогопита (рис. 5). При таких концентрациях KCl во флюиде в системе GPEH наблюдается снижение содержания CaO в гранате (рис. 3). Несоответствие между наблюдениями в природных ассоциациях и результатами эксперимента можно объяснить тем, что в экспериментах исследовалось поведение Ca и Cr в гранате отдельно друг от друга, тогда как в природных гранатах перидотитовых ассоциаций эти элементы связаны между собой в уваровитовом компоненте Ca₃Cr₂Si₃O₁₂ (*Uv*). При наличии этого компонента реакции, подобные (2)–(4) могут быть скомбинированы в реакцию

$$2Prp + 1/2Uv + [2KCl + H_2O] =$$

= Cr-Phl + Cl-Phl + En + 1/2Grs, (6)

которая демонстрирует увеличение содержания гроссуляровой составляющей и снижение содержания хрома в гранате в ходе образования хромсодержащего флогопита. Тем не менее, взаимные вариации Са и Сг в гранатах, затронутых реакциями образования флогопита, требуют специальных экспериментальных исследований как в модельных, так и в природных системах.

Однако во многих работах, описывающих процессы образования флогопита в верхнемантийных перидотитах, отмечается, что гранаты, ассоциирующиеся с флогопитом, однородны по составу. Примером могут служить гранаты из флогопитсодержащих гарцбургитов трубки Летлакан, Ботсвана (van Achterbergh et al., 2001). Авторы исследования отмечают, что усиление мантийного метасоматоза в этих породах выражается в росте модального содержания флогопита, клинопироксена и хромита за счет граната и ортопироксена вплоть до образования флогопитовых верлитов. При этом зональность в реликтах гранатов в наиболее метасоматизированных образцах отсутствует. Во флогопитовых реакционных каймах в этих ксенолитах присутствуют как Cr-шпинель, так и клинопироксен. Принимая во внимание эти наблюдения и результаты проведенных экспериментов, следует вывод, что метасоматические преобразования этих пород протекали, вероятно, за пределами поля устойчивости граната (он сохранялся лишь как реликтовая фаза) при более высокой активности калия.

Образующиеся в экспериментах с участием хлоридных компонентов флогопиты содержат Cl, концентрация которого зависит от концентрации хлорида во флюиде и достигает значений более 1 мас. % (рис. 6). Реакции (3) и (5) показывают, что соотношения X_{Ca} в гранате и X_{Al} в ортопироксене с содержанием Cl во флогопите являются показателями активности КСІ во флюиде, ответственном за образование флогопита. Максимальные концентрации Cl во флогопитах в продуктах экспериментов заметно выше тех значений, которые известны во флогопитах верхнемантийных перидотитов. Концентрации СІ в природных флогопитах не превосходят 0.1 мас. %, а примеры флогопитов с содержанием более 0.2 мас. % Cl в образцах метасоматизированных перидотитовых ксенолитов, орогенных перидотитов и включений в алмазах уникальны (см. ссылки в Сафонов, Бутвина, 2013; Frezzotti, Ferrando, 2018). Это показывает, что активность (концентрации) КСІ во флюилах, метасоматизиирующих верхнюю мантию не велика, а активность калия в процессах мантийного метасоматоза обуславливается наличием других калиевых компонентов. Однако это мало влияет на характер реакций образования флогопита. Этот вывод согласуется с результатами экспериментов по взаимодействию перидотитов как с К₂СО₃-содержащими флюидами и расплавами (Edgar, Arima, 1984; Thibault, Edgar, 1990; Сокол и др., 2015), так и КСІ-содержащими флюидами (Сафонов, Бутвина, 2013). Они показывают, что флогопит образуется в широком диапазоне соотношений H₂O/соль, от водно-солевых флюидов до водных солевых расплавов. Термодинамические расчеты (Сафонов, Бутвина, 2016; Safonov et al., 2019) демонстрируют, что флогопит

ГЕОХИМИЯ том 66 № 8 2021

в перидотитовых ассоциациях образуется в очень широком интервале активности воды, характеризующей флюиды и водосодержащие солевые расплавы с разными концентрациями и анионным составом солевых компонентов, а суммарная активность калия является ведущим фактором, определяющим образование этого минерала.

Расчеты также подтверждают (Сафонов, Бутвина, 2016; Safonov et al., 2019), что вне сильного влияния активности воды ассоциации флогопита с иными калиевыми фазами (например, амфиболом, калиевым полевым шпатом) характеризуют более высокую суммарную активность калия. Таковыми фазами, очевидно, могут быть и калиевые титанаты, полученные в экспериментах в системе хромит-рутил/ильменит-К₂CO₃-H₂O-CO₂. Флогопит. а также калиевый рихтерит – типичные продукты модального метасоматоза мантии, в ходе которого кристаллизуются К-Ва-титанаты. Их образование определяется как содержанием калия в системе, так и отношением его активности к активности воды во флюиде. Водные силикаты являются не только концентраторами калия и других LILE, но и способны вмещать Cr и Ti, выступая в качестве конкурентов за элементы, необходимые для образования К-Ва-титанатов. Флогопит, обогащенный Cr и Ti, был идентифицирован в продуктах всех представленных в данной работе экспериментов по образованию калиевых титанатов (табл. 3). Он появляется даже в продуктах опытов, где калиевые титанаты не обнаружены. Эти эксперименты характеризуются наименьшими значениями отношения $K_2CO_3/(H_2O + CO_2)$ в исходном флюиде. При более высоких отношениях $K_2CO_3/(H_2O + CO_2)$ в исходных флюидах флогопит сосуществует с хромсодержащими калиевыми титанатами. Так что кристаллизация титанатов совместно с флогопитом определяется не столько активностью воды, сколько активностью калиевого компонента флюида. Тесные природные ассоциации титанатов с флогопитом и/или К-амфиболом указывают на то, что образование этих минералов возможно при избытке калия и других LILE, когда минеральная емкость системы по отношению к этим компонентам превышает возможности слюды и амфибола (Konzett et al., 2005; Сафонов, Бутвина, 2016).

Экспериментальные данные по синтезу К–Ватитанатов свидетельствуют, что практически нет ограничений на их стабильность в P-T условиях верхней мантии и, возможно, переходной зоны (Podpora, Lindsley, 1984; Foley et al., 1994; Konzett et al., 2005). Петрологические и минералогические исследования мантийных ксенолитов показывают, что преобладающим типом мантийных протолитов для образования этих минералов являются обогащенные Cr_2O_3 , но обедненные Al_2O_3 , субкратонные гарцбургиты. Однако К–Ва-тита-

наты также известны в лерцолитах и даже пироксенитах (напр., Rezvukhin et al., 2018, 2019). Образование богатых хромом К-Ва-титанатов в перидотитах обычно относят к реакциям хромита с флюидами или расплавами, обогащенными калием (например, Haggerty et al., 1983; Haggerty, 1983; Nixon and Condliffe, 1989; Sobolev et al., 1997; Sobolev, Yefimova, 2000; Bulanova et al., 2004; Rezvukhin et al., 2018, 2019). Возможность таких реакций доказана описанными в нашей статье экспериментами (рис. 7-9). Действительно, в продуктах опытов титанаты в основном развиваются по хромиту, подтверждая описанные в природных ассоциациях взаимоотношения (напр. Nixon, Condliffe, 1989). Однако эксперименты также продемонстрировали, что для образования калиевых титанатов требуются дополнительные источники Ті. Эти источники не могут находиться в самих деплетированных перидотитах, содержащих менее 0.1 мас. % TiO₂. Многие авторы обращают внимание на повышенное содержание TiO₂ (до 7 мас. %) в хромите, ассоциирующемся с титанатами K-Ba (Nixon, Condliffe, 1989; Bulanova et al., 2004; Rezvukhin et al., 2019), что нетипично для хромита субкратонных деплетированных перидотитов. Очевидно, что эта особенность состава обусловлена взаимодействием хромита с флюидами или расплавами, которые привносят Ті, а также несовместимые элементы в породы. Такое взаимодействие приводит не только к обогащению хромита титаном, но и к образованию ильменита и/или рутила, которые впоследствии служат реагентами для образования титанатов (Konzett et al., 2000; Almeida et al., 2014). Например, структуры образования линдслеит-матиасита по хромсодержащему ильмениту, который сам является продуктом метасоматоза, была обнаружены в ксенолитах из кимберлитов Южной Африки (Konzett et al., 2000). Д.И. Резвухин с соавторами (Rezvukhin et al., 2019) описали полиминеральные включения, состоящие из магнетоплюмбитовых и кричтонитовых фаз в ассоциации со шпинелью, рутилом и Мд-ильменитом в ортопироксене в ксенолитах из трубки Удачная, Якутия. Титанаты в этих включениях часто образуют реакционные зоны между хромитом и рутилом/ильменитом, указывая на реакции между этими минералами с участием обогащенного калием флюида/расплава.

Источниками дополнительного титана для реакций образования К-Ва-титаната могут служить гранат и клинопироксен, которые способны содержать достаточно высокие концентрации как Ті, так и Сг, особенно при высоких давлениях (напр., Zhang et al., 2003). Однако в природных ассоциациях нет свидетельств образования этих фаз непосредственно по гранату и пироксенам, хотя включения К-Ва-титанатов известны в хромсодержащих пиропах из ксенолитов и ксенокристов в кимберлитах (Rezvukhin et al., 2018, 2019 и ссылки в этих статьях). Тем не менее, гранат и пироксены могут опосредовано участвовать в образовании титанатов. Титанаты описаны в реакционных каймах вокруг гранатов и пироксенов, где присутствует флогопит (и амфибол). Примером могут служить флогопитовые структуры, ассоциирующийся с полиминеральными агрегатами титанатов со шпинелью и рутилом, в ортопироксенитах трубки Удачная (Rezvukhin et al., 2019). Флогопитовые каймы в этих породах приурочены к контактам хромсодержащего граната и ортопироксена, указывая на реакции, подобные (1)–(5). Из-за ограниченного вхождения во флогопит, Сг из граната образует хромсодержащую шпинель, которая служит реагентом для образования богатых хромом К-Ва-титанатов в ходе метасоматических превращений. Тем не менее, утверждать, что реакции образования флогопита являются обязательными предшественниками реакций образования титанатов, конечно же, нельзя. Эти реакции могут быть разорваны как во времени, так и по Р-Т условиям. Действительно, ассоциации титанатов без флогопита известны в мантийных ксенолитах (напр. Rezvukhin et al., 2018).

Высокая активность калия в минералообразующей среде, необходимая для образования хромосодержащих К-Ва-титанатов в ассоциациях с флогопитом и калиевым амфиболом, соответствует наивысшим степеням метасоматоза перидотитов. Такие условия создаются либо при непрерывном и интенсивном воздействии ультракалиевых флюидов или расплавов на породы, либо при многоступенчатом процессе с нарастающим эффектом. Например, двухэтапный метасоматический процесс описан Ю. Концеттом с соавторами (Konzett et al., 2013) в ксенолитах шпинелевых гарцбургитов из кимберлитов Южной Африки. На первом этапе метасоматического превращения образуются флогопит, калиевый амфибол, титаносодержащие фазы (рутил и шриланкит) и матиасит. Последующий этап метасоматоза проявляется в разложении этих минералов с образованием новых генераций амфибола, флогопита, клинопироксена, оливина, Ті- и Zr-содержащих минералов. В этой ассоциации прайдерит с высоким содержанием Cr замещает матиасит.

Многие авторы считают, что продвинутые стадии метасоматоза связаны с взаимодействием горных пород с ультращелочными флюидами или расплавами с низкой активностью SiO₂ (напр. Konzett et al., 2013), характерной для щелочнокарбонатитовых расплавов. Реликты таких расплавов неоднократно описывались как полиминеральные включения в минералах кимберлитов, включая алмазы, минералов ксенолитов в кимберлитах, в минералах альпинотипных перидотитов. Ассоциации этих включений состоят из смесей карбонатных и силикатных минералов с фосфатами, сульфидами, хлоридами, сульфатами и другими фазами, что отражает сложный состав захваченных расплавов. Среди фаз, слагающих полиминеральные включения, описаны титанаты. Прайдерит был обнаружен в карбонатно-силикатных включениях в хромите гранатового перидотита в Богемском массиве (Naemura et al., 2015) и в ильменитах кимберлитовой трубки Бултфонтейн, Южная Африка (Giuliani et al., 2012). Минералы группы кричтонита обнаружены в карбонатсодержащих полифазных включениях в хромовых пиропах из кимберлитовой трубки Интернациональная, Якутия (Rezvukhin et al., 2018). На рис. 12 показаны крупные полифазные включения в хромите из ксенолита гранатового лерцолита из кимберлитовой трубки Обнаженная, Якутия, содержащие имэнгит и матиасит. Имэнгит ассоциирован с доломитом и флогопитом (а также серпентином и кальцитом – вероятно, продуктами реакции внутри включений при охлаждении $6Dol + 4H_2O + 4SiO_2 = 2Srp + 6 Cal +$ $+ 6 CO_2$), тогда как матиасит образует каймы по имэнгиту. Присутствие флогопита, имэнгита и матиасита свидетельствует о высоком изначальном содержании калия во включениях. В отдельных включениях присутствуют зерна рутила, которые служили источником титана для образования титанатов. Очевидно, что включения представляют собой реликты закристаллизованных довольно магнезиальных щелочно-водно-карбонатно-силикатных расплавов, взаимодействие которых с хромитом-хозяином привело к образованию калиевых титанатов.

Эксперименты подтвердили также возможность совместного образования различных титанатов в результате взаимодействия хромита и ильменита с водно-карбонатным калиевым флюидом с различным соотношением $K_2CO_3/(H_2O + CO_2)$. В метасоматизированных перидотитовых ксенолитах известны ассоциации, солержащие два разных титаната. В этих случаях обычно наблюдаются реакционные отношения между ними. Например, в упомянутых выше ксенолитах шпинелевых гарцбургитов из южноафриканских кимберлитов (Konzett et al., 2013) прайдерит, образовавшийся во время повторной стадии метасоматоза, замещает кричтонитовую фазу. Авторы делают вывод, что вторая стадия метасоматоза была связана с взаимодействием горных пород с флюидами, характеризующимися более высокой активностью калия (Konzett et al., 2013). В. Алмейда и др. (Almeida et al., 2014) заключают, что ксенолиты, содержащие прайдерит, отражают воздействие большего объема калиевых расплавов, чем ксенолиты, содержащие матиасит. Эти наблюдения хорошо согласуются с наблюдаемой в экспериментах последовательностью появления различных титанатов и их ассоциаций в зависимости от соотношения $K_2CO_3/(H_2O + CO_2)$. Прайдерит появ-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 8 2021



Рис. 12. Полифазное включение в хромите из гранатового лерцолита кимберлитовой трубки Обнаженная, Якутия (обр. ТО-125, составы см. рис. 10).

ляется при наиболее высоком значении этого параметра, что соответствует более высокой активности калия. В упомянутых выше полифазных включениях в хромите из ксенолита гранатового лерцолита края кристаллов имэнгита замещены тонкими каймами матиасита (рис. 12). Следуя результатам экспериментов, ассоциация имэнгит ++ матиасит возникает при реакции хромита и ильменита с флюидом с более высоким соотношением $K_2CO_3/(H_2O + CO_2)$, чем один только имэнгит. Так что замещение имэнгита матиаситом в полифазных включениях можно интерпретировать как результат накопления калиевого компонента в ходе кристаллизации внутри включения и взаимодействия с хромитом-хозяином.

Проведенные эксперименты показывают, что ассоциации калиевых титанатов могут быть индикаторами не только активности калия в процессах мантийного метасоматоза, но и индикаторами давления при этом процессе. Сг-содержащий прайдерит не был обнаружен в системе хромитильменит-К2СО3-Н2О-СО2 при 3.5 ГПа, но он активно кристаллизуется при 5 ГПа. Известно, что прайдерит (в отличие от минералов групп кричтонита и магнетоплюмбита) является как типичным минералом основной массы лейцитовых лампроитов (Prider, 1939; Norrish, 1951; Jaques et al., 1989; Jaques, 2016), так и встречен в виде включений в алмазах (Jaques et al., 1989). Это указывает на широкий барический интервал кристаллизации прайдерита. На это же указывают эксперименты С. Фоли с соавторами (Foley et al., 1994), в

которых прайдерит кристаллизовался как при 5 ГПа, так и 3.5 ГПа. Однако в этих опытах исследовалась кристаллизация Fe³⁺ и Fe²⁺-прайдерита без хрома, характерного для лампроитов. Хромдоминантная разновидность прайдерита образуется исключительно в метасоматизированных перидотитовых ксенолитах (Haggertv, 1987, 1991; Konzett et al., 2014; Giuliani et al., 2012; Naemura et al., 2015). А.Л. Джейкс с соавторами (Jaques et al., 1989) специально отмечают, что богатый хромом (до 8 мас. % Cr₂O₃) прайдерит выявлен лишь в тяжелой фракции лампроитов, отражающей минеральный состав дезинтегрированных ксенолитов. Полученные нами результаты указывают на то, что метасоматические реакции, приводящие к образованию богатого хромом прайдерита, характеризуют, вероятно, более глубинные условия метасоматоза в литосферной мантии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в данной статье результаты экспериментов моделируют реакции, отражающие различные стадии калиевого метасоматоза перидотитов в условиях субконтинентальной литосферной мантии. Начальные стадии этого процесса выражаются в модификации составов минералов изначальных перидотитов в ходе реакций образования флогопита. Такие реакции, исследованные в системе гранат-ортопироксен в присутствии флюида H₂O-KCl при 3 и 5 ГПа, моделирующие процессы флогопитизации в гранатовых перидотитах и пироксенитах, продемонстрировали закономерные изменения содержаний Ca и Cr в гранате и Al и Cr в пироксенах, а также состава новообразованного флогопита, в зависимости от концентрации калиевого компонента во флюиде. Различные тренды в вариациях содержания гроссуляровой и кноррингитовой составляющих в гранате могут отражать разные степени метасоматических преобразований вплоть до полного исчезновения граната и образования ассоциаций флогопита с клинопироксеном и дополнительными хромсодержащими фазами. Дальнейшие преобразования ведут к возникновению иных калиевых минералов. Таковыми, в частности, могут быть калиевые титанаты.

Эксперименты по образованию имэнгита, матиасита и прайдерита в системе хромит-рутил/ильменит- $K_2CO_3-H_2O-CO_2$ при 3.5 и 5 ГПа доказали, что эти минералы могут образовываться в ходе реакций хромита с калиевым водно-карбонатным флюидом, но для реализации этих реакций необходимы дополнительные источники титана. В качестве них выступают рутил и ильменит, которые сами по себе обычно являются продуктами модального метасоматоза перидотитов. Эксперименты продемонстрировали, что образо

вание калиевых титанатов следует за образованием флогопита, а ассоциации титанатов с флогопитом характеризуются более высокой активностью калиевого компонента во флюиде/расплаве, чем образование одного только флогопита. Такие условия могут сформироваться на наиболее продвинутых стадиях мантийного метасоматоза. Тем самым, эксперименты подтверждают вывод, что образование титанатов связано с повторяющимися стадиями метасоматоза в мантийных перидотитах с усиливающимся эффектом. Отношение между титанатами также является функцией активности калиевого компонента в метасоматизирующих флюидах/расплавах и, возможно, давления. Ассоциации, включающие богатый хромом прайдерит, являются показателем наибольшей активности калия в минералообразующей среде и, вероятно, более глубинных условий при мантийном метасоматозе.

Приведенные в статье примеры из природных ассоциаций метасоматизированных перидотитов хорошо иллюстрируют выводы из экспериментов. Они также ставят перед экспериментальными исследованиями новую задачу, заключающуюся в подборе физико-химических условий для воспроизведения описанных реакций в единой серии экспериментов, моделирующих преобразование природных гранатовых перидотитов от начальных реакций образования флогопита до появления дополнительных калиевых фаз, в том числе, калиевых титанатов.

Работа выполнена в рамках тем АААА-А18-118020590140-7 и АААА-А18-118020590148-3 государственного задания ИЭМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бутвина В.Г., Воробей С.С., Сафонов О.Г., Варламов Д.А., Бондаренко Г.В., Шаповалов Ю.Б. (2019) Экспериментальное изучение образования хромистого прайдерита и имэнгита — продуктов модального мантийного метасоматоза. *ДАН*. **486**(6), 709-713.

Лиманов Е.В., Бутвина В.Г., Сафонов О.Г., Ван К.В., Аранович Л.Я. (2020) Образование флогопита в системе ортопироксен—гранат в присутствии флюида H₂O–KCl в приложении к процессам мантийного метасоматоза. *ДАН*. **494**(1), 60-65.

Литвин Ю.А. (1991) Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. М.: Наука, 312 с.

Сафонов О.Г., Бутвина В.Г. (2013) Взаимодействие модельного перидотита с флюидом H_2O -KCl: эксперимент при давлении 1.9 ГПА и его приложение к процессам верхнемайтийного метасоматоза. *Петрология*. **21**(6), 654-672.

Сафонов О.Г., Бутвина В.Г. (2016) Реакции – индикаторы активности К и Na в верхней мантии: природные и экспериментальные данные, термодинамическое моделирование. *Геохимия*. (**10**), 893-908.

Safonov O.G., Butvina V.G. (2016) Indicator Reactions of K and Na Activities in the Upper Mantle: Natural Mineral As-

semblages, Experimental Data, and Thermodynamic Modeling. *Geochem. Int.* **54** (10), 858-872.

Сафонов О.Г., Бутвина В.Г., Лиманов Е.В., Косова С.А. (2019) Минеральные индикаторы реакций с участием солевых компонентов флюидов в глубокой литосфере. *Петрология.* **27**(5), 525-556.

Сокол А.Г., Крук А.Н., Чеботарев Д.А., Пальянов Ю.Н., Соболев Н.В. (2015) Условия образования флогопита при взаимодействии карбонатитовых расплавов с перидотитами субкратонной литосферы. ДАН. **462**(6), 696-700.

van Achterbergh E., Griffin W.L., Stiefenhofer J. (2001) Metasomatism in mantle xenoliths from the Letlhakane kimberlites: estimation of element fluxes. *Contrib. Mineral. Petrol.* **141**, 397-414.

Almeida V., Janasi V., Svisero D., Nannini F. (2014) Mathiasite-loveringite and priderite in mantle xenoliths from the Alto Paranaíba Igneous Province, Brazil: genesis and constraints on mantle metasomatism. *Open Geosciences*. **6**(4), 614-632.

Bailey D.K. (1982) Mantle metasomatism – Continued chemical change within the Earth. *Nature*. **296**, 525-580.

Bailey D.K. (1987) Mantle metasomatism – Perspective and prospect. In: *Alkaline Igneous Rocks*. (Eds. Fitton J.G., Upton B.G.J.) Geological Society Special Publication: London, UK, **30**, 1-13.

Bulanova G.P., Muchemwa E., Pearson D.G., Griffin B.J., Kelley S.P., Klemme S., Smith C.B. (2004) Syngenetic inclusion of yimengite in diamond from Sese kimberlite (Zimbabwe) – evidence for metasomatic conditions of growth. *Lithos.* **77**, 181-192.

Butvina V.G., Vorobey S.S., Safonov O.G., Bondarenko G.V. (2020) Formation of K-Cr titanates from reactions of chromite and ilmanite/rutile with potassic aqueous-carbonic fluid: experiment at 5 GPa and applications to the mantle metasomatism. In: Advances in Genetic and Experimental Mineralogy (Eds. Litvin Y.A., Safonov O.G.), Springer Mineralogy, Cham, Chapter 9, 201-222.

Creighton S., Stachel T., Matveev S., Höfer H., McCammon C., Luth R. W. (2009) Oxidation of the Kaapvaal lithospheric mantle driven by metasomatism. *Contrib. Mineral. Petrol.* **157**(4), 491-504.

Dong Z., Zhou J., Lu Q., Peng Z. (1983) Yimengite, $K(Cr,Ti,Fe,Mg)_{12}O_{19}$, a new mineral from China. *Kexue Tongbao, Bull. Sci.* **15**, 932-936.

Edgar A.D., Arima M. (1984) Experimental studies on Kmetasomatism of a model pyrolite mantle and their bearing on the genesis of uitrapotassic magmas. *Proc. 27th Int. Geol. Congr. Petrol. (Igneous and Metamorphic Rocks).* **9**, 509-541.

Erlank A.J., Rickard R.S. (1977) Potassic richterite bearing peridotites from kimberlite and the evidence they provide for upper mantle metasomatism. (abstr.) *Second International Kimberlite Conference, Santa Fe, New Mexico.*

Erlank A.J., Waters F.G., Hawkesworth C.J., Haggerty S.E., Allsopp H.L., Rickard R.S., Menzies M.A. (1987) Evidence for mantle metasomatism in peridotite nodules from the Kimberley pipes, South Africa. *Mantle metasomatism*, 221-311.

Foley S., Hofer H., Brey G. (1994) High-pressure synthesis of priderite and members of lindsleyite-mathiasite and hawthorneite-yimengite series. *Contrib. Mineral. Petrol.* **117**, 164-174.

Frezzotti M.L., Ferrando S. (2018) The role of halogens in the lithospheric mantle. (Eds. Harlov D.E., Aranovich. L.Y.) The Role of Halogens in Terrestrial and Extraterrestrial Geochemical Processes, Cham: Springer, 805-845.

Giuliani A., Kamenetsky V.S., Phillips D., Kendrick M.A., Wyatt B.A., Goemann K. (2012) Nature of alkali-carbonate fluids in the sub-continental lithospheric mantle. *Geology*. **40**(11), 967-970.

Griffin W.L., Shee S.R., Ryan C.G., Win T.T., Wyatt B.A. (1999) Harzburgite to Iherzolite and back again: metasomatic processes in ultramafic xenoliths from the Wesselton Kimberlite, Kimberley, South Africa. *Contrib. Mineral. Petrol.* **134**, 232-250.

Haggerty S.E., Smyth J.R., Erlank A.J., Rickard R.S., Danchin R.V. (1983) Lindsleyite (Ba) and mathiasite (K): two new chromium-titanates in the crichtonite series from the upper mantle. *Amer. Miner.* **68**, 494-505.

Haggerty S.E. (1983) The mineral chemistry of new titanates from the Jagersfontein kimberlite, South Africa: implications for metasomatism in the upper mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **47**(11), 1833-1854.

Haggerty S.E. (1987) Metasomatic mineral titanates in upper mantle xenoliths. In *Mantle Xenoliths* (Eds. Nixon P.H.). J. Wiley and Sons Ltd., *Chichester*, 671-690.

Haggerty S.E. (1991) Oxide mineralogy of the upper mantle. (Eds. Lindsley D.H.). Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance. *Reviews in Mineralogy*. **25**, 355-416.

Harte B. (1983) Mantle peridotites and processes-The kimberlite sample. (Eds. Hawkesworth C.J., Norry M.J.) In: *Continental Basalts and Mantle Xenoliths*, Shiva: Cheshire, UK, 46-91.

Ionov D.A., O'Reilly S.Y., Ashchepkov I.V. (1995) Feldspar-bearing lherzolite xenoliths in alkali basalts from Hamar-Daban, southern Baikal region, Russia. *Contrib. Mineral. Petrol.* **122**, 174-190.

Jaques A.L., Hall A.E., Sheraton J.W., Smith C.B., Sun S.S., Drew R.M., Foudoulis C., Ellingsen K. (1989) Composition of crystalline inclusions and C-isotopic com-. position of Argyle and Ellendale diamonds. In: *Kimberlites and related rocks 2: their crust/mantle setting, diamonds, and diamond exploration.* (Eds. Jaques A.L., Ferguson J., Green D.H.) Blackwells, Melbourne, 966-989.

Jaques A.L. (2016) Major and trace element variations in oxide and titanate minerals in the West Kimberley lamproites, Western Australia. *Mineral. Petrol.* **110**, 159-197.

Jones A.P., Smith J.V., Dawson J.B. (1982) Mantle metasomatism in 14 veined peridotites from Bultfontein Mine, *South Africa. J. Geol.* 435-453.

Kiviets G.B., Phillips D., Shee S.R., Vercoe S.C., Barton E.S., Smith C.B., Fourie L.F. (1998) 40Ar/39Ar dating of yimengite from Turkey Well kimberlite, Australia: the oldest and the rarest. Ext. Abstr. In 7th International Kimberlite Conference, 432-434.

Konzett J., Fei Y. (2000) Transport and storage of potassium in the Earth's upper mantle and transition zone: Anexperimental study to 23 GPa in simplified and natural bulk compositions. *J. Petrol.* **41**, 583-603.

Konzett J., Krenn K., Rubatto D., Hauzenberger C., Stalder R. (2014) The formation of saline mantle fluids by open-system crystallization of hydrous silicate—rich vein assemblages—Evidence from fluid inclusions and their host phases in

MARID xenoliths from the central Kaapvaal Craton, South Africa. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **147**, 1-25.

Konzett J., Wirth R., Hauzenberger Ch., Whitehouse M. (2013) Two episodes of fluid migration in the Kaapvaal Craton lithospheric mantle associated with Cretaceous kimberlite activity: Evidence from a harzburgite containing a unique assemblage of metasomatic zirconium-phases. *Lithos.* **182–183**, 165-184.

Konzett J., Yang H., Frost D.J. (2005) Phase relations and stability of magnetoplumbite- and crichtoniteseries phases under upper-mantle P-T conditions: an experimental study to 15GPa with implications for LILE metasomatism in the lithospheric mantle. *J. Petrol.* **46**(4), 749-781.

Kushiro I., Aoki K. (1968) Origin of some eclogite inclusions in kimberlite. *Amer. Miner.* **53**, 1347-1367.

Lloyd F.E., Edgar A.D., Forsyth D.M., Barnett R.L. (1991) The paragenesis of upper-mantle xenoliths from the Quaternary volcanics south-east of Gees, West Eifel, Germany. *Miner. Magazine.* **55**, 95-112.

Menzies M.A., Hawkesworth C.J. (1987) Mantle Metasomatism; Academic Press: London, UK, p. 472.

Naemura K., Shimizu I., Svojtka M., Hirajima T. (2015) Accessory priderite and burbanrite in multiphase solid inclusions in the orogenic garnet peridotite from the Bohemian Massif, Czech Republic. *Mineral. Petrol.* **110**, 20-28.

Nixon P.H., Condliffe E. (1989) Yimengite of K–Ti metasomatic origin in kimberlitic rocks from Venezuela. *Miner. Magazine.* **53**, 305-309.

Norrish K. (1951) Priderite, a new mineral from the leucite lamproites of the West Kimberley area, Western Australia. *Miner. Magazine.* **73**, 1007-1024.

O'Reilly S.Y., Griffin W.L. (2013) Metasomatism and the chemical transformation of rock. Springer: Berlin-Heidelberg, 471-533.

Podpora C., Lindsley D.H. (1984) Lindsleyite and mathiasite: synthesis of chromium-titanates in the crichtonite $(A1M_{21}O_{38})$ series. *EOS Transactions, American Geophysical Union.* **65**, 293.

Prider R.T. (1939) Some minerals from the leucite-rich rocks of the west Kimberley area, Western Australia. *Miner. Magazine.* **25**, 373-387.

Rezvukhin D.I., Malkovets V.G., Sharygin I.S., Tretiakova I.G., Griffin W.L., O'Reilly S.Y. (2018) Inclusions of crichtonite-group minerals in Cr-pyropes from the Internatsionalnaya kimberlite pipe, Siberian Craton: Crystal chemistry, parageneses and relationships to mantle metasomatism. *Lithos.* **308**, 181-195.

Rezvukhin D.I., Alifirova T.A., Korsakov A.V., Golovin A.V. (2019) A new occurrence of yimengitehawthorneite and crichtonite-group minerals in an orthopyroxenite from kimberlite: Implications for mantle metasomatism. *Amer. Miner.* **104**(5), 761-774.

Safonov O.G., Butvina V.G., Limanov E.V. (2019) Phlogopite-forming reactions as indicators of metasomatism in the lithospheric mantle. *Minerals*. **9**(11), 685-703.

Schulze D.J. (1995) Low-Ca garnet harzburgites from Kimberley, South Africa: Abundance and bearing on the structure and evolution of the lithosphere. *J. Geophys. Res.: Solid Earth.* **100**(B7), 12513-12526.

Smyth J.R., Erlank A.J., Rickard R.S. (1978) A new Ba-Sr-Cr-Fe titanate mineral from a kimberlite nodule. (abstr.) EOS. American Geophysical Union, **59**, 394.

Sobolev N.V., Yefimova E.S. (2000) Composition and petrogenesis of Ti-oxides associated with diamonds. *International Geology Review*. **42**(8), 758-767.

Sobolev N.V., Kaminsky F.V., Griffin W.L., Yefimova E.S., Win T.T., Ryan C.G., Botkunov A.I. (1997) Mineral inclusions in diamonds from the Sputnik kimberlite pipe, Yakutia. *Lithos.* **39**, 135-157.

Thibault Y., Edgar A.D. (1990) Patent mantle-metasomatism: inferences based on experimental studies. *Proc. Ind. Acad. Sci. Earth Planet. Sci.* **99**, 21-37.

Waters F.G., Erlank A.J. (1988) Assessment of the vertical extent and distribution of mantle metasomatism below Kimberley, South Africa. J. Petrol., Special Lithosphere Issue, 185-204.

Wendlandt R.F., Eggler D.H. (1980) Stability of sanidine + forsterite and its bearing on the genesis of potassic magmas and the distribution of potassium in the upper mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **51**, 215-220.

Zhang R.Y., Zhai S.M., Fei Y.W., Liou J.G. (2003) Titanium solubility in coexisting garnet and clinopyroxene at very high pressure: the significance of exsolved rutile in garnet. *Earth Planet. Sci. Lett.* **216**, 591-601.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЗОНАЛЬНЫХ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ГРАНАТОВ В УСЛОВИЯХ ИЗМЕНЯЮЩЕГОСЯ В СРЕДЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СОДЕРЖАНИЯ Са, AI И Cr ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВОДНОГО ФЛЮИДА

© 2021 г. А. И. Туркин^{а, *}, А. А. Чепуров^а, Е. И. Жимулев^а, В. В. Лин^а, Н. В. Соболев^а

^аИнститут геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, просп. Академ. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия *e-mail: turkin@igm.nsc.ru Поступила в редакцию 20.08.2020 г. После доработки 19.01.2021 г. Принята к публикации 03.02.2021 г.

На многопуансонном аппарате "Барс" при P = 5 ГПа и T = 1300°С проведена перекристаллизация природного серпентина с добавками хромита, корунда и карбоната — как источников хрома, аллюминия и кальция, соответственно. Получены характерные минеральные ассоциации гранатовых перидотитов. Микрозондовый анализ гранатов показал, что, как правило, эта фаза образует отчетливо зональные зерна, прежде всего по содержанию кальция. Установлено два типа зональности по #Ca = 100Ca/(Ca + Mg). Последовательное увеличение — от центра к краю зерна — проявляющееся в визуально однородных по цвету зернах и скачкообразное изменение — при переходе от темного к более светлым участкам зерна, главным образом расположенным вблизи межзерновых границ. Зональность, по всей видимости, является результатом изменяющегося в ходе экспериментов под воздействием существенно водного флюида (H₂O/CO₂ > 65) количественных соотношений Cr/Al/Ca. Сделан вывод, что соотношение содержаний именно этой триады элементов является ключевым фактором при кристаллизации специфических по составу гранатов для той или иной разновидности перидотитов.

Ключевые слова: эксперимент, высокое давление, перидотиты, гранат, кальций, хром, алюминий **DOI:** 10.31857/S0016752521080094

введение

Формирование субконтинентальной литосферы происходит в процессе дифференциации примитивной мантии за счет ее частичного плавления и миграции образовавшихся расплавов (Boyd, Mertzman, 1987; Рябчиков и др., 1987; Алderson, 1989; Walter, 2003; White, 2013). При этом расплав обогащается рядом главных породообразующих (в частности, алюминием и кальцием), редких и редкоземельных элементов, уходит на вышележащие горизонты и в дальнейшем в той или иной мере участвует в эволюции корового вещества. Твердый реститовый, обедненный остаток служит исходным субстратом при формировании перидотитового материала литосферы, а именно, в зависимости от степени предшествовавшего плавления, наиболее деплетированных дунитов, гарцбургитов и менее деплетированных лерцолитов (O'Reilly, Griffin, 2006). Не исключается возможность появления последних в ходе более позднего метасоматического преобразования сильно деплетированных протолитов (Menzies et al., 1987; Griffin et al., 1999a; Arndt et al., 2009 и др.).

Хромистые пиропы, являющиеся, наряду с хромитами, главными глиноземсодержащими минералами глубинных перидотитов, уже давно признаны важнейшим источником информации об условиях формирования мантийных пород. Тем не менее, их генезис долгое время остается предметом широкой дискуссии (Соболев, Соболев, 1967; Соболев и др., 1969; Kesson, Ringwood, 1989a,b; Boyd et al., 1993; Похиленко и др., 1993; Malkovets et al., 2007; Klein-Ben David, Pearson, 2009; Ivanic et al., 2012; Shu, Brey, 2015; Матросова и др., 2019). Существующие гипотезы образования суб-кальциевых хромистых гранатов гарцбургитовой ассоциации предполагают их кристаллизацию в крайне истощенных перидотитах верхней мантии.

Впервые предложенная Н.В. Соболевым с соавторами (1969) диаграмма содержания Cr_2O_3 vs CaO (Kjarsgaard et al., 2019) стала классическим инструментом парагенетического подразделения таких гранатов (Dawson, Stephens, 1975; Gurney, 1984; Griffin et al., 1999b, 2002; Schulze, 2003; Grütter et al., 2004; Stachel, Harris, 2008). По соотношению этих компонентов гранаты относят к нескольким парагенезисам: гарцбургитовому, лерцолитовому или верлитовому (Sobolev et al., 1973; Griffin et al., 2002; Grütter et al., 2004). Самые низкокальциевые разновидности гранатов гарцбургитового парагенезиса (G10) характеризуются значениями CaO менее 3 мас. % и Cr₂O₃ – на уровне 8–10 мас. %. При неизменном содержании Cr₂O₃, постепенное увеличение содержание CaO до 6–7 мас. % наблюдается в хромистых гранатах, относимых к лерцолитам. Наиболее высокое содержание кальция (CaO = 10 мас. % и более) отмечено в гранатах верлитовой ассоциации.

Отметим отрицательную корреляцию между валовым содержанием Al₂O₃ в ксенолитах из кимберлитов и количеством Cr₂O₃ в пиропах из этих ксенолитов (Fialla, 1965; Griffin et al., 1999с), a также положительную - между валовыми содержаниями Al₂O₃ и CaO в перидотитах из различных регионов (Pearson, Wittig, 2008). Можно полагать, что именно количественное соотношение в породе этой "триады" элементов – хрома, алюминия и кальция – является ключевым фактором при кристаллизации специфических по составу для той или иной разновидности перидотитов гранатов. А как возникло это соотношение, в результате частичного плавления в один или несколько последовательных этапов, либо при последующем наложении метасоматических преобразований, либо их чередовании – уже вопрос модельных построений геологической эволюции конкретных регионов (Griffin et al., 1998; Bell et al., 2005; Pearson, Wittig, 2008).

В целом не вызывает сомнения, что последовательное изменение состава гранатов как по содержанию основных петрогенных компонентов, так и по распределению редкоземельных элементов (Stachel, Harris, 1997а; Stachel et al., 1998) отражает комплекс сложных геологических процессов, которые могли быть значительно разделены во времени. Это отмечено в обзорной работе по оценке возраста алмазов из различных регионов мира (Gurney et al., 2010). Так, алмазы сингенетические с гарцбургитовым парагенезисом имеют возраст 3.5–3.2 млрд лет, с лерцолитовым – 2.0– 1.9 и с эклогитовым – 2.9–0.6.

Современные взгляды на метасоматические процессы, происходившие в литосферной мантии, изложены во многих работах, например Harte et. al., 1987; Menzies et. al., 1987, Pearson et. al., 1995, Simon et. al., 2003, 2007; Agashev et. al., 2013; Shirey et. al., 2013. Летучие компоненты играют важную роль в процессах минералообразования и генерации магм в условиях верхней мантии (Kushiro et al., 1968; Brey, Green, 1976; Wyllie, Ryabchikov, 2000; Litasov, Ohtani, 2007 и др.). Образование и перекристаллизация хромистых гранатов, алмазов и других фаз в результате метасоматических реакций предполагает активное участие флюидов. Возможность существования флюидной фазы при высоких *P-T* параметрах в виде включений в алмазе была ранее продемонстрирована как на синтетических (Осоргин и др., 1987), так и на природных кристаллах (Чепуров и др., 1994).

Метасоматические флюиды, отделяясь от различных по составу расплавов и взаимодействуя с породами верхней мантии, могут значительно эволюционировать и изменять свой состав. На сегодняшний день большинством исследователей принимается концепция, что эти флюиды имеют сложный состав и в основном состоят из H_2O и CO_2 , CH_4 , а также содержат S, Cl и более редкие компоненты (Eggler, Baker, 1982; Green, 1990; Boyd et al., 1992; Перчук, 2000; Mibe et al., 2002; Klein-BenDavid et al., 2004; Shirey et al., 2013; Sobolev et al., 2019а). Впервые гипотеза о возможном участии углеводородов и CO_2 во флюиде при образовании алмазов была высказана B.C. Соболевым (1960).

Возможности различных по составу флюидов транспортировать петрогенные компоненты, пока не нашли однозначной трактовки. Так, с одной стороны, отмечается высокая способность существенно углекислотного флюида к перемещению компонентов силикатных и оксидных фаз в условиях верхней мантии (Berkesi et al., 2012). С другой стороны, на основании изучения распределения редких элементов в силикатах из включений в алмазах из района Акватиа (Республика Гана) сделан вывод, что флюид не может быть углекислотным. Вероятнее всего, по мнению авторов, он является обогащенным компонентами CH₄ и/или H₂O (Stachel, Harris, 1997b).

Высказывалось мнение, что возможности флюидов преимущественно водного состава ввиду низкой растворимости в них основных элементов должны иметь ограниченный эффект при метасоматическом преобразовании минералов в перидотитах (Eggler, 1987). Прямые эксперименты показывают заметную растворимость SiO₂ в чисто водном флюиде при высоких P-T параметрах (Watson, Wark, 1997), причем она снижается с ростом количества CO₂ в водно-углекислотном флюиде (Newton, Manning, 2000).

В целом, тема роли и состава флюидной фазы в метасоматических процессах, происходящих в ходе эволюции мантийных пород, до настоящего времени остается дискуссионной и продолжает интенсивно изучаться (Sobolev et al., 2019b; Sobolev et al., 2016; Brey et al., 2015; Mitchell et al., 2017; Tiraboschi et al., 2018; Bureau et al., 2016; Nemeth et al., 2015; Berkesi et al., 2012; Dvir et al., 2011; Klein-BenDavid et al., 2010; Kopylova et al.,

2009). В нашей более ранней работе (Chepurov et al., 2018) была продемонстрирована кристаллизация гранатов, которые по составу очень близки природным перидотитовым гранатам в отношении основных петрогенных компонентов. Полученные в работе гранаты кристаллизовались в ассоциации с минералами, которые также типичны для мантийных перидотитов - высокомагнезиальным оливином, ортопироксеном и хромитом. При этом гранаты представляли собой, главным образом, два крайних типа согласно положению их составов на диаграмме CaO-Cr₂O₃ H.B. Соболева и др. (1969), а именно субкальциевый пироп и высококальциевый уваровит. Остается неясным, в каких условиях могут образовываться промежуточные по составу гранаты перидотитов, и какова роль флюида преимущественно водного состава.

Целью представленной работы было экспериментальное моделирование образования хромистых гранатов, типичных для перидотитовых парагенезисов, при постоянных P-T в условиях меняющегося в результате воздействия водного флюида количественного соотношения основных петрогенных компонентов в области кристаллизации, прежде всего Al, Cr и Ca.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты при P=5 ГПа и $T=1300^{\circ}$ С длительностью 10 ч выполнены на многопуансонном аппарате высокого давления "разрезная сфера" (БАРС), разработанном и изготовленным в Институте геологии и минералогии СО РАН. В качестве ячеек высокого давления использовали контейнеры, изготовленные из смеси тугоплавких оксидов на основе ZrO₂. Ячейка представляла собой прямой параллелепипед с квадратными основаниями размером $20 \times 20 \times 23$ мм и усеченными ребрами и вершинами. Нагреватель в форме полого цилиндра был изготовлен из графита. В качестве электрических контактов в ячейке использовали детали, изготовленные из молибдена. Образец, помещали непосредственно в нагреватель. Давление в ячейке до начала нагрева оценивали, используя реперные вещества Bi (Decker et al., 1972) и PbSe (Turkin, 2003). Температуру определяли платино-платинородиевой термопарой PtRh₃₀–PtRh₆ без внесения поправки на давление. Температурная поправка давления определена по точкам плавления чистых Ag и Au (Akella, Kennedy, 1971; Tonkov, Ponyatovsky, 2004). Pa36poc параметров ± 0.2 ГПа и $\pm 25^{\circ}$ С. Закалка образца осуществлялась отключением напряжения в цепи нагревателя. Более детально методика проведения экспериментов на аппарате БАРС изложена ранее (Чепуров и др., 1998, 2012, 2013).

Основную массу образца составлял природный серпентин из офиолитов Восточного Саяна. Как известно, крайней стадией регрессивного метаморфизма перидотитов является серпентинизация. Серпентинит – типичный продукт гидротермального преобразования ультраосновных пород. Вследствие выщелачивания он обеднен кальцием и имеет достаточно высокое отношение Mg/(Mg + Fe), для того, чтобы в ходе субдукционного погружения раскристаллизоваться при соответствующих Р-Т условиях в гарцбургит-дунитовый парагенезис. При этом процессы преобразования стимулируются за счет выделяемой при разложении серпентина воды (Ulmer, Trommsdorff, 1995). Таким образом, в начальной стадии каждого эксперимента образец по химическому составу представлял собой обедненный кальцием и хромом модельный гарцбургит, а также флюид преимущественно водного состава, который присутствовал в межзерновом пространстве.

В качестве источника хрома использовали зерна хромита размером 1-2 мм из ксенолитов перидотитов трубки Удачная (Якутия). В опыты добавляли примерно 2 мас. % хромита от общего веса образца серпентина. Зерна корунда (Al₂O₃) размером 0.1-0.2 мм были добавлены в исходную систему (0.7 и 2.3 мас. %) для увеличения валового количества глинозема, ввиду низкого содержания Al₂O₃ в хромите. Это обеспечивало кристаллизацию пироповых гранатов в ходе эксперимента. Как было показано ранее, образование пиропов в подобной системе при заметном дефиците Al₂O₃ практически не происходит (Chepurov et al., 2016).

Зерна хромита и корунда запрессовывались в центральной части спрессованного из порошка серпентина цилиндра. Источником СаО служил природный карбонатит из дайки Снэп-лейк (Agashev et al., 2008) в количестве примерно 0.25 и 0.5 мас. % от общей массы, размещенный в виде порошка с размером зерен 10–20 мкм в верхней зоне образца.

Схема сборки ячейки показана на рис. 1. Химический состав и весовые количества компонентов образца приведены в табл. 1. После опытов из образцов изготавливались прозрачные шлифы, которые визуально изучались под микроскопом. Анализ состава фаз проведен на сканирующем электронном микроскопе MIRA LMU и рентгеноспектральном микроанализаторе JXA-8100 по стандартной методике.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Общий вид части образца 4-16 показан на рис. 2. Количественно преобладающей фазой в продуктах обоих опытов был оливин существенно форстеритового состава (Mg/Mg + Fe = 0.96–0.97). Он представлен в виде хорошо раскристаллизо-



Рис. 1. Схема ячейки высокого давления. 1 - торцевая шайба с электрическим контактом; 2 - контейнер; 3 - графитовый нагреватель; 4 - шайба из смеси ZrO₂ и CaO; 5 - карбонатит 6 - Al₂O₃; 7 - хромит; 8 - серпентин.

ванных удлиненных зерен размером до 1.5 мм, а также мелкозернистым агрегатом. Ортопироксен присутствует в виде мелких зерен, которые достаточно равномерно распределены в массе оливи-



Рис. 2. Общий вид части образца 4-16. Отчетливо прослеживаются светлые, обогащенные кальцием и приуроченные преимущественно к границам участки зерен граната.

на. Наличие клинопироксена зафиксировать не удалось. Новообразованные хромиты — единичные относительно мелкие ограненные зерна размером не более 100 мкм.

Гранат образовывался в основной массе по всему объему среди зерен оливина. Наиболее крупные, ограненные зерна граната — до 0.5 мм — сформировались в нижней части образцов. При-

Таблица 1. Некоторые особенности химического состава исходной шихты в опытах и ее составляющих (содержания оксидов приведены в мас. %)

Компонент	Серпентин	Хромит	Карбонатит	Корунд	Оп. 4-16	Оп. 4-31
SiO ₂	42.36	_	3.74	_	40.32	40.90
TiO ₂	0.02	0.67	0.12	_	0.03	0.04
Al_2O_3	0.93	6.1	0.95	100	3.35	1.75
Cr_2O_3	0.74	54.04	_	_	1.96	1.99
Fe_2O_3	_	_	2.86	_	0.01	0.01
FeO	2.34	26.97	_	_	2.85	2.89
MnO	0.07	_	0.19	_	0.07	0.07
MgO	39.96	11.51	18.6	_	38.34	38.93
CaO	0.34	_	31.88	_	0.40	0.48
NiO	0.37	_	_	_	0.35	0.36
Na ₂ O	0.3	_	_	_	0.29	0.29
K ₂ O	0.02	_	0.24	_	0.02	0.02
SO ₃	0.1	_	_	—	0.10	0.10
P_2O_5	_	_	4.51	_	0.01	0.02
LOI	12.42	_	36.82	_	11.91	12.16
Eotal	99.97	99.29	99.91	100	100.00	100.00
	1	Ν	Масса в опыте, м	Г	1	1
Оп. 4-16	820	20	2	20	862	—
Оп. 4-31	820	20	4	6	—	850
		Отноше	ение мольных ко	личеств		
Cr_2O_3/Al_2O_3	0.53	5.94	—	_	0.39	0.76
CaO/Al ₂ O ₃	0.66	_	61.02	_	0.22	0.50
CaO/Cr ₂ O ₃	1.25	—	—	—	0.55	0.65



Рис. 3. (а) "Монотонно" – зональные гранаты из опыта 4-16, исходное валовое соотношение Ca/Al = 0.22. Цифрами обозначены точки анализа состава, приведенные в табл. 2. (б) "Монотонно" – зональные гранаты из опыта 4-31, исходное валовое соотношение Ca/Al = 0.50. Показаны точки (L1–L24) анализа состава по профилю зерна, см. табл. 2. (в) "Мозаично" – зональные гранаты из опыта 4-31, исходное валовое соотношение Ca/Al = 0.50. Показаны точки (L1–L24) анализа состава по профилю зерна, см. табл. 2. (в) "Мозаично" – зональные гранаты из опыта 4-31, исходное валовое соотношение Ca/Al = 0.50. Показаны точки (1w–7w) анализа состава по профилю зерна, см. табл. 2.

мечательно, что практически во всех зернах граната проявляется зональность по химическому составу, причем зональность бывает двух типов. Мы условно обозначили их как "монотонная" и "мозаичная". В первом случае содержание кальция в гранате закономерно изменяется от центра к краю зерна (рис. 3а, 3б). На рис. 3а, 3б показаны точки, в которых был проведен микрозондовый анализ состава в зональных зернах из опытов 4-16 и 4-31. Результаты анализа приведены в табл. 2. Графики в координатах "#Са (=100*Са/(Са + Mg)) – дистанция точки до края зерна" отчетливо демонстрируют рост количества кальция во внешних зонах зерен (рис. 4а, 4б). Во втором случае (опыт 4-31) — преимущественно по краям относительно темных зерен с "монотонной" зональностью встречаются более светлые участки различной формы со значительно более высоким содержанием кальция, 0.5 и 7–9 мас. % СаО, соответственно, рис. 2, 3в и табл. 2.

Исходные добавки хромита и корунда расположены внутри образца, а источник CaO – карбонатит – за его пределами. В ходе эксперимента карбонатит разлагается с выделением углекисло-

количест	BaX)														_	
Ком- понент	1	5	ю	4	5	6	7	8	6	10	L1	L2	L3	L4	L5	L6
SiO_2	42.49	42.51	42.83	42.92	43.07	42.94	42.49	43.54	43.28	43.11	41.55	42.03	42.29	42.37	42.14	42.12
TiO_2	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.08	0.05	0.06	0.04	0.04	0.05
Al_2O_3	17.95	18.21	17.38	18.29	18.97	17.29	17.93	19.35	19.12	15.63	17.28	17.03	17.25	17.60	17.57	17.68
Cr_2O_3	7.34	7.22	8.61	7.31	6.64	8.54	8.42	6.83	7.35	10.60	8.43	8.69	8.60	8.26	8.21	8.10
CaO	2.08	0.94	0.36	0.42	0.39	0.38	1.22	0.81	0.46	0.45	6.89	4.95	4.36	3.54	3.44	3.14
FeO*	3.36	3.55	3.8	3.68	3.92	3.58	3.34	3.53	3.77	3.94	3.96	4	3.99	4.06	4.09	4.08
MgO	25.11	25.69	26.65	26.28	26.60	26.62	26.04	26.60	26.48	26.76	20.75	22.32	22.89	23.54	23.47	23.71
MnO	0.28	0.35	0.44	0.54	0.5	0.40	0.31	0.35	0.36	0.44	0.05	0.04	0.03	0.03	0.05	0.05
Total	98.66	98.52	100.12	99.49	100.14	99.8	99.8	101.06	100.87	100.98	98.99	99.11	99.47	99.44	99.01	98.93
Si	3.031	3.029	3.017	3.028	3.015	3.030	3.001	3.016	3.009	3.033	3.014	3.029	3.029	3.026	3.023	3.020
Ti	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	0.004	0.003	0.003	0.002	0.002	0.003
Al	1.509	1.529	1.443	1.521	1.565	1.438	1.492	1.580	1.567	1.296	1.477	1.447	1.456	1.481	1.486	1.494
Cr	0.414	0.407	0.480	0.408	0.368	0.476	0.470	0.374	0.404	0.590	0.483	0.495	0.487	0.466	0.466	0.459
Ca	0.159	0.072	0.027	0.032	0.029	0.029	0.092	0.060	0.034	0.034	0.535	0.382	0.335	0.271	0.264	0.241
Fe	0.200	0.212	0.224	0.217	0.230	0.211	0.197	0.204	0.219	0.232	0.240	0.241	0.239	0.243	0.245	0.245
Mg	2.671	2.729	2.799	2.764	2.776	2.800	2.741	2.747	2.745	2.807	2.244	2.398	2.444	2.506	2.510	2.535
Mn	0.017	0.021	0.026	0.032	0.030	0.024	0.019	0.021	0.021	0.026	0.003	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003
Total	8.004	8.001	8.019	8.005	8.016	8.011	8.015	8.004	8.003	8.021	8.001	7.997	7.996	7.998	7.999	8.000
#Ca	5.62	2.56	0.96	1.14	1.04	1.02	3.26	2.14	1.23	1.19	19.27	13.75	12.04	9.75	9.53	8.69
#Cr	21.53	21.01	24.94	21.14	19.02	24.89	23.96	19.15	20.50	31.27	24.66	25.50	25.06	23.94	23.87	23.51
Ком- понент	L7	L8	$\Gamma 6$	L10	L11	L12	L13	L14	L15	L16	L17	L18	L19	L20	L21	L22
SiO_2	41.97	42.13	42.07	42.49	42.17	42.35	42.49	42.35	42.51	42.20	42.56	42.47	42.13	42.24	42.36	41.91
TiO_2	0.06	0.05	0.05	0.06	0.07	0.06	0.06	0.07	0.06	0.07	0.09	0.04	0.05	0.06	0.04	0.06
Al_2O_3	17.46	17.81	17.68	17.95	18.02	18.06	18.38	18.43	18.62	18.51	18.12	18.72	18.55	18.26	18.26	18.17
Cr_2O_3	8.01	7.94	7.86	7.9	7.77	7.57	7.43	7.15	7.04	7.05	7.46	6.92	6.97	7.4	7.54	7.67
CaO	2.81	2.51	2.26	1.94	1.75	1.58	1.33	1.12	0.98	0.91	0.93	1.14	1.27	1.48	1.76	2.14
FeO*	4.15	4.14	4.21	4.19	4.25	4.23	4.33	4.31	4.31	4.34	4.37	4.31	4.26	4.19	4.11	4.07
MgO	24.03	24.43	24.54	24.79	24.65	24.85	25.14	25.29	25.47	25.43	25.49	25.43	25.28	24.94	24.85	24.72
MnO	0.05	0.06	0.05	0.04	0.05	0.04	0.05	0.05	0.03	0.03	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.03
Total	98.54	99.07	98.72	99.36	98.73	98.74	99.21	98.77	99.02	98.54	90.06	99.08	98.55	98.61	98.96	98.79
Si	3.020	3.012	3.016	3.022	3.017	3.025	3.018	3.018	3.018	3.012	3.025	3.014	3.009	3.018	3.018	2.999

736

Таблица 2. Результаты микрозондового анализа по зернам граната, см. рис. 3 а–в (содержания оксидов приведены в мас. %, катионов – в формульных

ТУРКИН и др.

Таблица	а 2. Оконч	ание														
Ком-понен:	T L7	L8	L9	L10	LII	L12	L13	L14	L15	L16	L17	L18	L19	L20	L21	L22
Ë	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004	0.003	0.003	0.004	0.003	0.004	0.005	0.002	0.003	0.003	0.002	0.003
A A	1.481	1.501	1.494	1.504	1.519	1.520	1.539	1.548	1.558	1.557	1.518	1.566	1.561	1.538	1.534	1.532
Ľ	0.456	0.449	0.446	0.444	0.439	0.427	0.417	0.403	0.395	0.398	0.419	0.388	0.394	0.418	0.425	0.434
Ca	0.217	0.192	0.174	0.148	0.134	0.121	0.101	0.086	0.075	0.070	0.071	0.087	0.097	0.113	0.134	0.164
Fe	0.250	0.248	0.252	0.249	0.254	0.253	0.257	0.257	0.256	0.259	0.260	0.256	0.254	0.250	0.245	0.244
Mg	2.578	2.604	2.623	2.628	2.629	2.646	2.662	2.686	2.696	2.706	2.701	2.691	2.691	2.657	2.640	2.637
wn %	0.003	0.004	0.003	0.002	0.003	0.002	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002
Total	8.008	8.011	8.011	8.001	8.000	7.998	8.001	8.003	8.002	8.007	8.001	8.007	8.011	8.000	8.000	8.015
#Ca	7.75	6.88	6.21	5.32	4.85	4.37	3.66	3.08	2.69	2.51	2.56	3.12	3.48	4.09	4.84	5.87
#Cr	23.53	23.02	22.97	22.79	22.44	21.95	21.33	20.65	20.23	20.35	21.64	19.87	20.13	21.38	21.69	22.06
Комп	юнент	L23		L24	1w		2w		3w	4	>	5w		6w	Ĺ	M
SiO_2		42.29	42	2.26	40.6	~	40.68	4	1.93	41.7	8	41.92		40.88	41.1	16
TiO_2		0.02	0	.05	0.0		0.08		0.07	0.0	2	0.08		0.04	0.0	07
Al_2O_3		18.09	17	7.53	14.3	+	14.53		5.43	15.3	8	15.59		15.30	15.0	65
Cr_2O_3		7.82	~	3.15	11.81		11.66		0.83	10.8	ø	10.50		10.74	10.3	36
CaO		2.68		3.59	9.2(8.71		0.54	0.5	4	0.55		8.25	7.4	48
FeO*		4.00		3.88	3.32	0	3.36		3.96	3.9	3	4.02		3.37	3	35
MgO		24.30	23	3.47	18.70		19.09	2	5.50	25.5	6	25.62		19.48	20.4	47
MnO		0.05	<u> </u>	.05	0.0	<u>``</u>	0.07		0.06	0.0	9	0.06		0.07	0.0	90
Total		99.25	36	.98	98.2]		98.18	6	8.32	98.2	Ω.	98.34		98.13	98.0	60
Si		3.014		3.030	3.02	51	3.020		3.030	3.0	23	3.027		3.021	3.(016
Ϊ		0.001	0	.003	0.0()5	0.004		0.004	0.0	04	0.004		0.002	0.0	004
AI		1.520		.481	1.25	57	1.271		1.314	1.3	12	1.327		1.333	1	352
Cr		0.441	0	.462	0.69	94	0.684		0.619	0.6	23	0.600		0.628	0.0	600
Ca		0.205	0).276	0.73	33	0.693		0.042	0.0	42	0.043		0.653	0	587
Fe		0.238	0).233	0.2(9(0.209		0.239	0.2	38	0.243		0.208	0.	205
Mg		2.582	(1	2.509	2.03	6/	2.113		2.747	2.7	61	2.758		2.146	2.3	236
Mn		0.003	0	.003	0.0()4	0.004		0.004	0.0	04	0.004		0.004	0.0	004
Total		8.004		7.996	7.99	60	7.998		7.999	8.0	06	8.005		7.996	8.0	004
#Ca		7.34	0	.90	26.0	<u>``</u>	24.69		1.50	1.4	6	1.52		23.34	20.8	80
#Cr		22.48	23	3.77	35.59		34.99	ω	2.01	32.1	8	31.12		32.01	30.	75
* Общее Номера	е железо, #Са анализов со	a = 100Ca/ orbercrbyk	(Ca + Mg) эт точкам	, #Cr = 10 съемки на	0Cr/(Cr + 1 рис. 3а-3	Al). 3 _{B.}										

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ

737



Рис. 4. (а) Изменение #Са в зональных зернах граната из опыта 4-16 в зависимости от расстояния до края зерен. Точки разного цвета относятся к разным зернам. Номера точек соответствуют номерам анализов в табл. 2 и месту анализа на рис. За. Линией показана степенная аппоксимация всех точек. R^2 – величина достоверности аппроксимации. (б) Изменение #Са в зональном зерне граната из опыта 4-31 в зависимости от расстояния до края зерна – номера точек соответствуют номерам точек на рис. Зб. Точки разного цвета относятся к расстоянию, измеренному от точки 16 (min #Ca) до лежащих по разные стороны от нее противоположных граней зерна. Для наглядности соседние точки соединены пунктирными линиями.

ты, которая становится компонентом флюида. Учитывая относительные количества серпентина и карбонатита, можно полагать, что отношение H_2O/CO_2 в нем превышает 65. Породообразующие компоненты карбонатита, среди которых количественно преобладает CaO (см. табл. 1), постепенно поступают в основную массу шихты, представленную серпентином. Кристаллизация граната происходит на фоне постоянно увеличивающейся концентрации кальция внутри образца. Это наглядно демонстрируют графики изменения состава зональных гранатовых зерен в зависимости от удаленности точки анализа от края зерна (рис. 4а, 4б). Принимая во внимание тот факт, что поле гранатовых твердых растворов в сечении пироп-кноррингит-уваровит-гроссуляр системы энстатит-волластонит-корунд-эсколаит увеличивается с ростом давления (Малиновский и др., 1974; Malinovsky, Doroshev, 1977), можно оценивать предельное содержание кноррингитового компонента в гранате около 25–28 мол. % при 5 ГПа (Туркин, Соболев, 2009) – это ~9–10 мас. % Cr_2O_3 . Такое количество хрома вполне согласуется с составом низкокальциевых гранатов из наших опытов.

Стоит особо отметить, что "мозаичные" участки зональности в гранате в большей степени приурочены к межзерновым границам между соседними кристаллами граната, а их состав заметно отличается от основного зерна. Фактически, мы наблюдаем кристаллизацию одновременно двух видов гранатов в одном эксперименте. В целом, это не противоречит расчетным данным, поскольку в зависимости от валового состава системы CMASCr, гранаты из различных ассоциаций могут быть представлены широким спектром составов - от пироповых до существенно уваровитовых (Малиновский и др., 1974), рис. 5. Тем не менее, подобное явление трудно реализовать в эксперименте, прежде всего по той причине, что нужно создать существенный перепад в условиях кристаллизации в течение опыта. В нашем случае, изменялся химический состав среды кристаллизации: мы полагаем, что различный тип зональности состава граната, проявившийся в экспериментах, связан с различием валового состава исходной шихты. Прежде всего, в различии молекулярных соотношений Cr_2O_3/Al_2O_3 и CaO/Al₂O₃. В опыте 4-31 оба этих соотношения примерно в 2 раза больше, чем в опыте 4-16 (табл. 1). По этой причине на завершающей стадии эксперимента, когда область кристаллизации в наибольшей степени обогащается хромом и кальцием относительно алюминия, происходит образование гранатов, смещенных по составу к уваровиту.

ДИСКУССИЯ

На врезке рис. 6 приведена оценка состава гранатов, полученная пересчетом валового содержания оксидов Ca, Mg, Al, Cr и Si в каждом опыте на количества миналов *Руг-Uv-Кn* (пироп-уваровиткноррингит). Различие валовых составов исходной шихты соответственно предполагает и различие состава кристаллизующихся в опытах гранатов. Это проявляется на основном поле рис. 6, где в координатах Cr_2O_3 vs CaO (мас. %) показаны точки, отвечающие серии анализов гранатов в различных зонах образцов. Как видно из рисунка,



Рис. 5. Фазовые соотношения в сечении гранатов пироп (*Pyr*)–гроссуляр(*Gros*)–уваровит(*Uv*)–кноррингит(*Kn*) при 3 ГПа, 1200°С. Оригинальный рисунок из работы Малиновский и др., 1974.

линейные тренды для гранатов из разных опытов субпаралельны двум известным трендам, выявленным для гранатов из перидотитов различных регионов мира (например, Grütter et al., 2006; Ivanic et al., 2012; Hill et al., 2015). Последние из цитируемых авторов обозначили их как "лерцолитовый" и "гарцбургитовый". Они имеют разный наклон к оси Cr₂O₃, более пологий и более крутой, соответственно. Одним из возможных объяснений проявления таких трендов может быть различие *P*-*T*-*X* условий их формирования. Так. по (Kopylova et al., 2016), лериолитовый тренд гранатов формируется в протолитах существенно близкого валового состава при различных температурах и давлениях, тогда как гарцбургитовый — в условиях существенной гетерогенности состава мантии при относительно близких Р-Т параметрах. Наши эксперименты позволяют предполагать, что гарцбургитовый тренд состава гранатов по соотношению Ca/Cr может формироваться в условиях постоянных температур и давлений при непрерывном метасоматическом преобразовании среды кристаллизации.

ли возможность образования высокохромистых гранатов, составы которых соответствуют двум крайним случаям, а именно, низкокальциевым пиропам гарцбургитового поля и высококальциевым уваровитовым гранатам верлитовой области. Одним из наиболее важных результатов настоящей работы является воспроизведение кристаллизации гранатов промежуточного состава. На диаграмме CaO-Cr₂O₃ они находятся в области лерцолитовых пиропов с переходом в нижнюю часть области верлитовых гранатов, когда содержание СаО в гранате увеличивается до 7–9 мас. % (внешние зоны зерен и "мозаичные" участки) (табл. 2, точки анализов 1w, 2w, 6w, 7w). Таким образом, последними экспериментальными данными полностью перекрыта диаграмма CaO-Cr₂O₃ Н.В. Соболева и др. (1969) диагональным трендом от самых низкокальциевых пиропов гарцбургитов до высококальциевых уваровитов (рис. 6). Стоит отметить, что такие гранаты в опыте кристаллизовались при участии флюида преимуще-

В нашей предыдущей экспериментальной ра-

боте (Chepurov et al., 2018) мы продемонстрирова-



Рис. 6. Соотношение Cr₂O₃ vs. CaO для гранатов из опытов 4-16 (точки) и 4-31 (кресты) с различным валовым составом исходной шихты. Пунктирными прямыми показаны линейные тренды для каждого из опытов. Заштриховано поле лерцолитовых гранатов по Sobolev et al., 1973. Поля природных парагенезисов по Stachel, Harris, 2008 показаны сплошными линиями. Эллипсами оконтурены поля "гарцбургитового" и "лерцолитового" трендов по Hill et al., 2015. На врезке показаны составы гранатов, полученные пересчетом валового содержания оксидов Ca, Mg, Al, Cr и Si в каждом опыте на содержания миналов граната.

ственно водного состава, а продемонстрированный в экспериментах механизм кристаллизации высокохромистых гранатов еще раз указывает на активную роль процессов мантийного метасоматоза в образовании гранатов ультраосновных пород.

Неоднородность состава пироповых гранатов из перидотитов геологи наблюдают не слишком часто, тем не менее, возникновение сложной картины, когда от центра к краевой части зерен граната наблюдается существенное увеличение содержания отдельных элементов, не может не вызывать интерес. Подобная зональность описана для хрома в гранатах метасоматированного перидотита из трубки Мир в Якутии (Соболев и др., 1997), для кальция - в гранатах из кимберлитов Южной Африки (Ivanic et al., 2012) и авторы связывают ее с проявлением метасоматических процессов. Последние из процитированных авторов оценивают возможные варианты постростового перераспределения основных компонентов в зональных гранатах с привязкой к определенным геологическим событиям. Однако сложность реконструкций и состоит именно в том, что после кристаллизации гранаты длительное время находились в условиях, когда могли осуществляться

процессы уравновешивания состава зерен как в ходе самодиффузии отдельных компонентов внутри самих зерен, так и в ходе перераспределения компонентов между контактирующими минералами. В нашей работе мы зафиксировали своеобразный "стоп-кадр", который отражает зональность, возникающую при изменении состава среды кристаллизации, в первую очередь, при изменениие соотношения Ca–Al–Cr во флюиде. Наблюдаемая картина формировалась исключительно во время роста кристаллов. Насколько она может меняться в ходе постростовой эволюции минеральных парагенезисов – вопрос не потерявший актуальности и на сегодняшний день.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1) Экспериментально показано, что водный флюид является агентом транспортировки компонентов, в частности хрома и кальция, в процессах минералообразования при *P*–*T* параметрах литосферной мантии.

 Количественное соотношение в породе хрома, алюминия и кальция является ключевым фактором при кристаллизации гранатов, специфических по составу для той или иной разновидности перидотитов.

 Продемонстрированный в экспериментах механизм кристаллизации высокохромистых гранатов указывает на возможную активную роль процессов мантийного метасоматоза в образовании гранатов мантийных пород

Авторы благодарны А.В. Боброву за приглашение к участию в специальном выпуске журнала "Геохимия", а также двум анонимным рецензентам, которые высказали полезные критические замечания. Аналитические работы по определению состава фаз проведены в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

Эксперименты при высоком давлении выполнены по государственному заданию ИГМ СО РАН, моделирование кристаллизации гранатов выполнено Н.В. Соболевым в рамках гранта РНФ № 19-17-00128.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Малиновский И.Ю., Дорошев А.М., Годовиков А.А. (1974) Устойчивость гранатов серии пироп-гроссуляркноррингит-уваровит при 1200°С и 30 кбар. Экспериментальные исследования по минералогии (1972–1973). (Отв. ред. А.А. Годовиков, В.С. Соболев, Ред. Б.А Фурсенко). Новосибирск: СО АН СССР, ИГиГ, 73-77.

Матросова Е.А., Бенделиани А.А., Бобров А.В., Каргальцев А.А., Игнатьев Ю.А. (2019) Фазовые отношения при плавлении модельного пиролита (2.5, 3.0, 7.0 ГПа и 1400– 1800°С) в связи с проблемой образования высокохромистых гранатов. *Геохимия*. **64**(9), 974-985.

Matrosova E.A., Bendeliani A.A., Bobrov A.V., Kargal'tsev A.A., Ignat'ev Y.A. (2019) Melting relations in the model pyrolite at 2.5, 3.0, 7.0 GPa and 1400–1800°C: application to the problem of the formation of high-chromium garnets. *Geochem. Int.* **57**(9), 988-999.

Осоргин Н.Ю., Пальянов Ю.Н., Соболев Н.В., Хохрякова И.П., Чепуров А.И., Шугурова Н.А. (1987) Включения сжиженных газов в кристаллах алмаза. ДАН СССР. **293**(5), 1214-1217.

Перчук Л.Л. (2000) Флюиды в нижней коре и верхней мантии Земли. Вестн. Моск. Ун-та, Сер. 4, Геология. (4), 25-35.

Похиленко Н.П., Соболев Н.В., Бойд Ф.Р., Пирсон Г.Д., Шимизу Н. (1993) Мегакристаллические пироповые перидотиты в литосфере Сибирской платформы: минералогия, геохимические особенности и проблема происхождения. *Геология и геофизика*. **34**(1), 71-84.

Рябчиков И.Д, Ионов Д.А., Когарко Л.Н., Коваленко В.И. (1987) Вариации химического состава мантийных перидотитов как результат различных степеней частичного плавления примитивной мантии. ДАН *СССР.* **295**(1), 185-189.

Соболев В.С. (1960) Условия образования месторождений алмазов. *Геология и геофизика*. (1), 7-22. Соболев В.С., Соболев Н.В. (1967) О хроме и хромсодержащих минералах в глубинных ксенолитах кимберлитовых трубок. *Геология рудных месторождений*. (2), 10-16.

Соболев Н.В., Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н., Соболев Е.В (1969) Хромовые пиропы из алмазов Якутии. ДАН СССР. 189(1), 162-165.

Соболев В.Н., Тэйлор Л.А., Снайдер Г.А., Соболев Н.В., Похиленко Н.П., Харькив А.Д. (1997) Уникальный метасоматизированный перидотит из кимберлитовой трубки Мир (Якутия). *Геология и геофизика*. **38(**1), 206-215.

Туркин А.И., Соболев Н.В. (2009) Пироп-кноррингитовые гранаты: обзор экспериментальных данных и природных парагенезисов. *Геология и геофизика*. **50(**12), 1506-1523.

Чепуров А.И., Жимулев Е.И., Агафонов Л.В., Сонин В.М., Чепуров А.А., Томиленко А.А. (2013) Устойчивость ромбического и моноклинного пироксенов, оливина и граната в кимберлитовой магме. *Геология и геофизика.* **54**(4), 533-544.

Чепуров А.И., Томиленко А.А., Жимулев Е.И., Сонин В.М., Чепуров А.А., Ковязин С.В., Тимина Т.Ю., Сурков Н.В. (2012) Консервация водного флюида в минералах и межзерновом пространстве при высоких *P*-*T* параметрах в процессе разложения антигорита. *Геология и геофизика*. **53**(3), 305-320.

Чепуров А.И., Федоров И.И., Сонин В.М. (1998) Экспериментальные исследования образования алмаза при высоких *РТ*-параметрах (приложение к модели природного алмазообразования). *Геология и геофизика*. **39**(2), 243-244.

Чепуров А.И., Томиленко А.А., Шебанин А.П., Соболев Н.В. (1994) Флюидные включения в алмазах. *ДАН*. **336**(5), 662-665.

Agashev, A.M., Ionov, D.A., Pokhilenko, N.P., Golovin, A.V., Cherepanova, Y., Sharygin, I.S. (2013) Metasomatism in lithospheric mantle roots: Constraints from whole-rock and mineral chemical composition of deformed peridotite xenoliths from kimberlite pipe Udachnaya. *Lithos.* **160– 161**(1), 201-215.

Agashev, A.M., Pokhilenko, N.P., Takazawa, E., McDonald, J.A., Vavilov, M.A., Watanabe, T., Sobolev, N.V. (2008) 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.* **255**(3–4), 317-328.

Akella J., Kennedy G.C. (1971) Melting of gold, silver, and cooper – proposal for a new high-pressure calibration scale. *J. Geophys. Res.* **26**(20), 4969-4977.

Anderson Don L. *Theory of the Earth*. (1989) Blackwell scientific publications, 366 p.

Arndt N.T., Coltice N., Helmstaedt H., Gregoire M. (2009) Origin of Archean subcontinental lithospheric mantle: Some petrological constraints. *Lithos.* 109(1-2), 61-67.

Bell D.R., Grergoire M., Grove T.L., Chatterjee N., Carlson R.W., Buseck P.R. (2005) Silica and volatile-element metasomatism of Archean mantle: a xenolith-scale example

from the Kaapvaal Craton. *Contrib Mineral Petrol.* **150**(3), 251-267.

Berkesi M., Guzmics T., Szabó C., Dubessy J., Bodnar R.J., Hidas K., Ratter K. (2012) The role of CO2-rich fluids in trace element transport and metasomatism in the lithospheric mantle beneath the Central Pannonian Basin, Hungary, based on fluid inclusions in mantle xenoliths. *Earth Planet. Sci. Lett.* **331–332**, 8-20.

Boyd F.R., D.G. Pearson, P.H. Nixon, S.A. (1993) Mertzman Low-calcium garnet harzburgites from southern Africa: their relations to craton structure and diamond crystallization. *Contrib. Mineral. Petrol.* **113**(3), 352-366.

Boyd S.R., Pillinger C.T., Milledge H.J., Mendelssohn M.J., Seal M. (1992) C and N isotopic composition and the infrared absorption spectra of coated diamonds: evidence for the regional uniformity of CO_2 -H₂O rich fluids in lithospheric mantle. *Earth Planet Sci Lett.* **109**(3–4), 633-644.

Boyd F.R., Mertzman, S.A., (1987). Composition and structure of the Kaapvaal lithosphere, southern Africa. *Magmatic Processes: Physicochemical Principles* (Ed. Mysen B.O.) The Geochemical Society Special Publications, University Park, PA, 13-24.

Brey G.P., Girnis A.V., Bulatov V.K., Hofer H.E., Gerdes A., Woodland A.B. (2015) Reduced sediment melting at 7.5– 12 GPa: phase relations, geochemical signals and diamond nucleation. *Contrib. Mineral. Petrol.* **170**(2), 18.

Brey G.P., Green D.H. (1976) Solubility of CO_2 in olivine melilitie at high pressures and role of CO_2 in the earth's upper mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.* **55**(2), 217-230.

Bureau H., Frost D.J., Bolfan-Casanova N., Leroy C., Esteve I., Cordier P (2016). Diamond growth in mantle fluids. *Lithos.* **265**(1), 4-15.

Chepurov A.A., Dereppe J.M., Turkin A.I., Lin V.V. (2018) From subcalcic pyropes to uvarovites: experimental crystallization of Cr-rich garnets in ultramafic systems with presence of Ca-bearing hydrous fluid. *N. Jb. Miner. Abh.* **195**(1), 65-78.

Chepurov A.A., Turkin A.I., Dereppe J.M. (2016) Interaction of serpentine and chromite as a possible formation mechanism of subcalcic chromium garnet in the upper mantle: an experimental study. *Eur. J. Mineral.* **28**(2), 329-336.

Dawson J.B., Stephens W.E. (1975) Statistical classification of garnets from kimberlite and associated xenoliths. *J. Geol.* **83**(5), 589-607.

Decker D.L., Basett W.A., Merrill L., Hall H.T., Barnett J.D. (1972) High-pressure calibration. A critical review. *Physical and Chemical Reference Data*. **1**(3), 773-836.

Dvir O., Pettke T., Fumagalli P., Kessel R. (2011) Fluids in the peridotite—water system up to 6 GPa and 800 C: new experimental constrains on dehydration reactions. *Contrib. Mineral. Petrol.* **161**(6), 829-844.

Eggler D.H. (1987) Solubility of major and trace elements in mantle metasomatic fluids: experimental constraints. Mantle metasomatism. London: Academic Press., 21-41.

Eggler D.H. (1987) Discussion of recent papers on carbonated peridotite, bearing on mantle metasomatism and magmatism: an alternative. *Earth Planet. Sci. Lett.* **82**(3–4), 398-400. Eggler D.H., Baker D.R. (1982) Reduced volatiles in the system C–O–H; implications to mantle melting, fluid formation, and diamond genesis. In: *High Pressure Research in Geophysics* **12**. (Eds. Akimoto S., Manghnani M.H.) Tokyo: Center for Academic Publications Japan, 237-250.

Fiala J. (1965) Pyrope of some garnet peridotites of the Czech massif. *Krystalinikum.* **3**, 55-74.

Green D.H. (1990) The role of oxidation-reduction and C– H–O fluids in determining melting conditions and magma compositions in the upper mantle. *Proc. Indian Acad. Sci. (Earth Planet. Sci.).* **99**(1), 153-165.

Griffin W. L., Fisher N.I., Friedman J.H., O'Reilly S.Y., Ryan C.G. (2002) Cr-pyrope garnets in the lithospheric mantle 2. Compositional populations and their distribution in time and space. *Geochemistry Geophysics Geosystems (G3)*. **3**(12), 1073.

Griffin W.L., Fisher N.I., Friedman J., Ryan C.G., O'Reilly S.Y. (1999b) Cr-pyrope garnets in the lithospheric mantle. 1. Compositional systematics and relations to tectonic setting. *J. Petrol.* **40**(5), 679-704.

Griffin W.L., Shee S.R., Ryan C.G., Win T.T., Wyatt B.A. (1999a) Harzburgite to Iherzolite and back again: metasomatic processes in ultramafic xenoliths from the Wesselton kimberlite, Kimberley, South Africa. *Contrib. Mineral. Petrol.* **134**(2/3), 232-250.

Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Ryan C.G., Gaul O., Ionov D. (1998) Secular variation in the composition of subcontinental lithospheric mantle. In *Structure and Evolution of the Australian Continent, Geodyn. Ser.* **26** (Eds. Braun D., Dooley J.C., Goleby B.R., van der Hilst R.D., Klootwijk C.T.). AGU, Washington, D.C., 1-26.

Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Ryan C.G. (1999c). The composition and origin of subcontinental lithospheric mantle. In: Fei Y., Bertka C.M., Mysen B.O. (eds) *Mantle Petrology: Field Observations and High Pressure Experimentation: a Tribute to Francis R. (Joe) Boyd. Geochemical Society, Special Publications.* 6, 13-45.

Grütter H.S., Gurney J.J., Menzies A.H., Winter F. (2004) An updated classification scheme for mantle-derived garnet, for use by diamond explorers. *Lithos.* **77**(1–4), 841-857.

Grütter H.S., Latti D., Menzies A. (2006) Cr-saturation arrays in concentrate garnet compositions from kimberlite and their use in mantle barometry. *J. Petrol.* **47**(4), 801-820.

Gurney J.J. (1984) A correlation between garnets and diamonds in kimberlites In *Kimberlite occurrence and origin: a basis for conceptual models in exploration*. (Eds. Glover J.E. and Harris P.G.). University of Western Australia, Geology Department and Extension Service, publication N8, 143-166.

Gurney J.J., Helmstaedt H.H., Richardson S.H., Shirey S.B. (2010) Diamonds through Time. *Econom. Geol.* **105**(3), 689-712.

Harte B., Winterburn P.A., Gurney J.J. (1987) Metasomatic and enrichment phenomena in garnet peridotite facies mantle xenoliths from the Matsoku kimberlite pipe, Lesotho. In *Mantle metasomatism*. (Eds. Menzies, M.A., Hawkesworth, C.J.). London: Academic Press, 145-220.

Hill P.J.A., Kopylova M., Russell J.K., Cookenboo H. (2015) Mineralogical controls on garnet composition in the cratonic mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.* **169**(2), 13.

Ivanic T.J., Harte B., Gurney J.J. (2012) Metamorphic reequilibration and metasomatism of highly chromian, garnet-rich peridotitic xenoliths from South African kimberlites. *Contrib. Mineral. Petrol.* **164**(3), 505-520.

Kesson S.E., Ringwood A.E. (1989a) Slab – mantle interactions 1. Sheared and refertilised garnet peridotite xenoliths – samples of Wadati-Benioff zones? *Chem. Geol.* **78**(2), 83-96.

Kesson S.E., Ringwood A.E. (1989b) Slab-mantle interactions. 2. The formation of diamonds. *Chem. Geol.* **78**(2), 97-118.

Kjarsgaard B.A., Januszczak N., Stiefenhofer J. (2019) Diamond Exploration and Resource Evaluation of Kimberlites. *Elements.* **15**(6), 411-416.

Klein-BenDavid O., Pearson D.G., Nowell G.M., Ottley C., McNeill J.C.R., Cartigny P. (2004) Mixed fluid sources involved in diamond growth constrained by Sr–Nd–Pb–C–N isotopes and trace elements. *Earth Planet. Sci. Lett.* **289**(1–2), 123-133.

Klein BenDavid O., Izraeli E.S., Hauri E., Navon O. (2004) Mantle fluid evolution - a tale of one diamond. *Lithos*. 77(1–4), 243-253.

Klein-BenDavid O., Pearson D.G. (2009) Origins of subcalcic garnets and their relation to diamond forming fluids – Case studies from Ekati (NWT-Canada) and Murowa (Zimbabwe). *Geochim. Cosmochim. Acta.* **73**(3), 837-855.

Kopylova M.G., Nowell G.M., Pearson D.G., Markovic G. (2009) Crystallization of megacrysts from protokimberlitic fluids: Geochemical evidence from high-Cr megacrysts in the Jericho kimberlite. *Lithos.* **112**(S1), 284-295.

Kopylova M., Hill P.J.A., Russell J.K., Cookenboo H. (2016) Lherzolitic versus harzburgitic garnet trends: sampling of extended depth versus extended composition. Reply to the comment by Ivanic et al., 2015. *Contrib. Mineral. Petrol.* **171**(2), 19.

Kushiro I., SyonoY., Akimoto S. (1968) Melting of a Peridotite Nodule at High Pressures and High Water Pressures. *J. Geophys. Res.* **73**(1B), 6023-6029.

Litasov K.D., Ohtani E. (2007) Effect of water on the phase relations in Earth's mantle and deep water cycle. *Geological Society of America, Special Paper*, 421.

Malinovsky I.Yu., Doroshev A.M. (1977) Evaluation of P-T conditions of diamond formation with reference to chromebearing garnet stability. *Ext. Abstr., 2nd Int. Kimb. Conf., Santa Fe, 1977, N.M.*, unpaginated.

Malkovets V.G., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Wood B.J. (2007) Diamond, subcalcic garnet, and mantle metasomatism: Kimberlite sampling patterns define the link. *Geology*. **35**(4), 339-342.

Menzies M.A., Rogers N., Tindle A., Hawkesworth C.J. (1987) Metasomatic and enrichment processes in lithospheric peridotites, an effect of asthenospherelithosphere interaction. In *Mantle Metasomatism*. (Eds. Menzies M.A., Hawkesworth C.J.). London: Academic Press, 313-361.

Mibe K., Fujii T., Yasuda A. (2002) Composition of aqueous fluid coexisting with mantle minerals at high pressure and its bearing on the differentiation of the Earth's mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **66**(12), 2273-2285. Mitchell A.L., G.A. Gaetani, J.A. O'Leary, E.H. Hauri H₂O solubility in basalt at upper mantle conditions (2017). *Contrib. Mineral. Petrol.* **172**(10), 85.

Nemeth B., Torok K., Kovacs I., Szabo Cs., Abart R., Degi J., Mihaly J., Nemeth Cs. (2015) Melting, fluid migration and fluid-rock interactions in the lower crust beneath the Bakony-Balaton Highland volcanic field: a silicate melt and fluid inclusion study. *Mineral. Petrol.* **109**(2), 217-234.

Newton R.C., Manning C.E. (2000) Quartz solubility in $H_2O-NaCl$ and H_2O-CO_2 solutions at deep crust-upper mantle pressures and temperatures: 2–15 kbar and 500–900°C. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **64**(17), 2993-3005.

O'Reilly S.Y., Griffin W.L. (2006) Imaging global chemical and thermal heterogeneity in the subcontinental lithospheric mantle with garnets and xenoliths: Geophysical implications. *Tectonophysics.* **416**(1-4), 289-309.

Pearson D.G., Wittig N. (2008) Formation of Archaean continental lithosphere and its diamonds: the root of the problem. *J. Geological Society*. **165**(5), 895-914.

Pearson D.G., Shirey S.B., Carlson R.W., Boyd F.R., Pokhilenko N.P., Shimizu N. (1995) Re–Os, Sm–Nd, and Rb–Sr isotope evidence for thick Archaean lithospheric mantle beneath the Siberian craton modified by multistage metasomatism. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **59**(5), 959-977.

Schulze D.J. (2003) A classification scheme for mantle-derived garnets in kimberlite: a tool for investigating the mantle and exploring for diamonds. *Lithos.* 71(2-4), 195-213.

Shirey S.B., Cartigny P., Frost D.J., Keshav S., Nestola F., Nimis P., Pearson D.G., Sobolev N.V., Walter M.J. (2013) Diamonds and the geology of mantle carbon. *Rev. Mineral. Geochem.* **75**(1), 355-421.

Shu Q., Brey G.P. (2015) Ancient mantle metasomatism recorded in subcalcic garnet xenocrysts: Temporal links between mantle metasomatism, diamond growth and crustal tectonomagmatism. *Earth Planet. Sci. Lett.* **418**, 27-39.

Simon S.C., Carlson R.W., Pearson D.G., Davies G.R. (2007) The Origin and Evolution of the Kaapvaal Cratonic Lithospheric Mantle. *J. Petrol.* **48**(3), 589-625.

Simon N.S., Irvine G.J., Davies G.R., Pearson D.G., Carlson R.W. (2003) The origin of garnet and clinopyroxene in "depleted" Kaapvaal peridotites. *Lithos.* **71**(2–4), 289-322.

Sobolev N.V., Lavrent'ev Yu.G., Pokhilenko N.P., Usova L.V. (1973) Chrome-rich garnets from the kimberlites of Yakutia and their parageneses. *Contrib. Mineral. Petrol.* **40**(1), 39-52.

Sobolev N.V., Shatsky V.S., Zedgenizov D.A., Ragozin A.L., Reutsky V.N. (2016) Polycrystalline diamond aggregates from the Mir kimberlite pipe, Yakutia: Evidence for mantle metasomatism. *Lithos.* **265**, 257-266.

Sobolev N.V., Tomilenko A.A., Bul'bak T.A., Logvinova A.M. (2019a) Composition of Hydrocarbons in Diamonds, Garnet, and Olivine from Diamondiferous Peridotites from the Udachnaya Pipe in Yakutia, Russia. *Engineering.* **5**(3), 471-478. Sobolev N.V., Logvinova A.M., Tomilenko A.A., Wirth R., Bul'bak T.A., Luk'yanova L.I., Fedorova E.N., Reutsky V.N., Efimova E.S. (2019b) Mineral and fluid inclusions in diamonds from the Urals placers, Russia: Evidence for solid molecular N2 and hydrocarbons in fluid inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **266**, 197-219.

Stachel T., Harris J.W. (2008) The origin of cratonic diamonds – Constraints from mineral inclusions. *Ore Geology Reviews*. 34(1–2), 5-32.

Stachel T., Harris J.W. (1997a) Syngenetic inclusions in diamond from the Birim field (Ghana) – a deep peridotitic profile with a history of depletion and re-enrichment. *Contrib. Mineral. Petrol.* **127**(2/3), 336-352.

Stachel T., Harris J.W. (1997b) Diamond precipitation and mantle metasomatism – evidence from the trace element chemistry of silicate inclusions in diamonds from Akwatia, Ghana. *Contrib. Mineral. Petrol.* **129**(2–3), 143-154.

Stachel T., Viljoen K.S., Brey G.P., Harris J.W. (1998) Metasomatic processes in lherzolitic and harzburgitic domains of diamondiferous lithospheric mantle: REE in garnets from xenoliths and inclusions in diamonds. *Earth Planet. Sci. Lett.* **159**(1–2), 1-12.

Tiraboschi C., Tumiati S., Sverjensky D., Pettke T., Ulmer P., Poli S. (2018) Experimental determination of magnesia and silica solubilities in graphite-saturated and redox-buffered high-pressure COH fluids in equilibrium with forsterite + + enstatite and magnesite + enstatite *Contrib. Mineral. Petrol.* **173**(1), 2. Tonkov E.Yu., Ponyatovsky E.G. (2004) Phase transformations of elements under high pressure, in: (Eds. Fridlyander J.N., Eskin D.G.). *CRC Press*, 392 p.

Turkin A.I. (2003/2004) Lead selenide as a continuous internal indicator of pressure in solid-media cells of high-pressure apparatus in the range of 4–6.8 GPa. *High Temperatures* – *High Pressures*. **35/36**(3), 371-376.

Ulmer P., Trommsdorff V. (1995) Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism. *Science*. **268**(5212), 858-861.

Walter M.J. (2003) Melt Extraction and Compositional Variability in Mantle Lithosphere. In *Treatise on Geochemistry: The Mantle and Core.* **2** (Eds. Carlson R.W. Executive Eds. Holland H.D., Turekian K.K.). Amsterdam: Elsevier, 363-394.

Watson E.B., Wark D.A. (1997) Diffusion of dissolved SiO_2 in H_2O at 1 GPa, with implications for mass transport in the crust and upper mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.* **130**(1), 66-80.

White W.M. (2013) *Geochemistry*. First Edition. Oxford: Wiley-Blackwell, 660 p.

Wyllie P.J., Ryabchikov I.D. (2000) Volatile components, magmas, and critical fluids in upwelling mantle. *J. Petrol.* **41**(7), 1195-1206.
ФАЗОВЫЕ ВЗАИМООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ CaSiO₃ ДО 100 ГПа И 2500 К

© 2021 г. Д. Н. Сагатова^{*a, b, **}, А. Ф. Шацкий^{*a, b, c*}, Н. Е. Сагатов^{*b*}, К. Д. Литасов^{*c*}

^аНовосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия ^bИнститут геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, просп. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

^сИнститут физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН,

Калужское шоссе, стр. 14, Москва, Троицк, 108840 Россия

*e-mail: sagatovadn@igm.nsc.ru Поступила в редакцию 18.12.2020 г. После доработки 20.01.2021 г. Принята к публикации 22.01.2021 г.

На основе теории функционала плотности с помощью метода решеточной динамики в квазигармоническом приближении впервые комплексно исследованы фазовые взаимоотношения в одной из ключевых петрологических систем, CaSiO₃, в интервале давлений 0-100 ГПа и температур 0-2500 К. Результаты исследований показали, что при атмосферном давлении и 0 К CaSiO₃ стабилен в структуре волластонита, который выше температуры 1250 К переходит в высокотемпературную модификацию псевдоволластонит. Выше давления 4 ГПа CaSiO₃ стабилизируется в структуре брейита. Линия фазового равновесия имеет отрицательный наклон к оси давления с $dP/dT = -0.6 \text{ M}\Pi a/\text{K}$. При 8 ГПа CaSiO₃ распадается на ассоциацию Ca₂SiO₄-ларнита и CaSi₂O₅ со структурой титанита. Линия фазового равновесия имеет положительный наклон к оси давления с dP/dT = 1.35 МПа/К. При давлении 13 ГПа Ca₂SiO₄-ларнит реагирует с CaSi₂O₅, образуя фазу с перовскитоподобной структурой — CaSiO₃-перовскит. Давление данного фазового перехода практически не зависит от температуры. В низкотемпературной области Са-перовскит стабилен в тетрагональной модификации CaSiO₃-14/*тст*. Выше 340 К при 13 ГПа Са-перовскит стабилизируется в кубической модификации $CaSiO_3$ - $Pm\overline{3}m$. С увеличением давления до 100 ГПа, температура фазового перехода возрастает до 755 К. Также впервые рассчитаны термодинамические параметры для фаз волластонита, псевдоволластонита и CaSi₂O₅ со структурой титанита.

Ключевые слова: волластонит, брейит, перовскит, ларнит, мантия, теория функционала плотности, квазигармоническое приближение **DOI:** 10.31857/S0016752521080070

введение

Известно, что в пределах верхней мантии Земли силикат кальция CaSiO₃ стабилизируется в нескольких полиморфных модификациях: волластонит, псевдоволластонит, брейит и фаза со структурой перовскита — CaSiO₃-перовскит (Ca-*pv*). При нормальных условиях CaSiO₃ стабилен в структуре волластонита (CaSiO₃-*P*1). При температуре ~1400 К он переходит в структуру псевдоволластонита (CaSiO₃-*C*2/*c*) (Essene, 1974). По мере повышения давления до ~3 ГПа при температуре ~1250—1500 К стабилизируется более плотная модификация CaSiO₃, брейит (CaSiO₃-*P*1) (Essene, 1974; Brenker et al., 2018). Далее при ~9 ГПа и 1750 К брейит распадается на две сосуществующие фазы, Ca_2SiO_4 -ларнит ($P2_1/c$) и $CaSi_2O_5$ со структурой титанита (C2/c). далее для краткости мы будем обозначать его как CaSi₂O₅-титанит (Gasparik et al., 1994). С дальнейшим повышением давления в системе CaSiO₃ наблюдаются наибольшие разногласия в экспериментальных данных. Изначально считалось, что термодинамическое поле стабильности данной ассоциации ограничено давлением 11–12 ГПа, по достижении которого при температуре порядка 1250–1750 К эти фазы переходят в структуру Ca-pv (Gasparik et al., 1994; Sueda et al., 2006; Wang, Weidner, 1994). Однако, согласно экспериментам, представленным в работе Shim et al. (2000), предельное давление реакции может достигать ~16 ГПа. Термодинамические оценки на основе калориметрических расчетов определяют среднее значение для давления перехода порядка 14 ГПа (Akaogi et al., 2004). Таким образом, неопределенность положения реакции Ca_2SiO_4 (ларнит) + $CaSi_2O_5$ (титанит) = = $3CaSiO_3$ (перовскит) составляет ~5 ГПа. Также имеется большая неопределенность экспериментальных данных относительно наклона линии фазового перехода к оси давления.

При температурах выше 1000 К и давлениях выше 11–16 ГПа Са-*ру* стабилизируется в кубической модификации $Pm\overline{3}m$ (Gasparik et al., 1994; Liu, Ringwood, 1975; Mao et al., 1989; Tamai, Yagi, 1989). Согласно теоретическим и экспериментальным результатам, данная фаза не закаливается при нормальных условиях (Stixrude et al., 1996; Wang, Weidner, 1994). Расчеты, выполненные в работе (Stixrude et al., 1996), показали, что данная фаза при низких температурах динамически нестабильна, т.е. фононный спектр имеет мнимые частоты. Однако, недавние результаты, полученные на основе молекулярно-динамических расчетов, продемонстрировали динамическую стабилизацию данной фазы при 1000 K (Sun et al., 2014).

Согласно более поздним работам (Adams, Oganov. 2006: Akber-Knutson et al., 2002: Caracas et al., 2005; Jung, Oganov, 2005; Li et al., 2006; Magyari-Köpe et al., 2002; Stixrude et al., 1996; Stixrude et al., 2007), при низких температурах $CaSiO_3$ имеет искаженную структуру кубического Са-ру, и в качестве потенциальных модификаций были предложены структуры с тетрагональной (*I4/mcm*, *P4/mbm*) или ромбической (*Pnma*, *Imma*) симметрией. Данные структуры характеризуются небольшими искажениями, вызванными поворотом SiO₆-октаэдров. Структурное сходство этих фаз с исходной кубической усложняет их экспериментальную идентификацию (Shim et al., 2002). Недавние эксперименты с использованием алмазных наковален, показали, что при комнатной температуре в интервале давлений 27-156 ГПа Са-ру стабилизируется в тетрагональной модификации CaSiO₃-I4/mcm (Chen et al., 2018; Komabayashi et al., 2007; Ono et al., 2004; Sun et al., 2016). Выше 500 К Са-ру переходит в кубическую модификацию CaSiO₃- $Pm\overline{3}m$ во всем рассмотренном интервале давлений.

Предшествующие экспериментальные исследования можно условно подразделить на две группы. Первая группа — это исследования до 20 ГПа с применением различного оборудования, цилиндр-поршень, многопуансонный пресс и алмазные наковальни. Вторая группа — это эксперименты при давлениях 20 ГПа и выше с использованием алмазных наковален. В рамках настоящей работы мы проводим комплексное теоретическое исследование по определению термодинамических полей устойчивости и уравнений состояния известных модификаций CaSiO₃ в широком интервале давлений и температур, а именно 0–100 ГПа и 0– 2500 К, и сопоставляем полученные данные с результатами предшествующих экспериментальных работ.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Все расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности с использованием метода проекционных присоединенных волн (PAW) (Blöchl, 1994), в качестве программного пакета использовался VASP (Kresse, Furthmüller, 1996; Kresse, Joubert, 1999). Обменно-корреляционное взаимодействие учитывалось в приближении обобщенного градиента (GGA) по схеме Пердью-Бюрке-Эрнцерхофа (PBE) (Perdew et al., 1996). Для получения уравнения состояния кубического Ca-pv совместно с приближением GGA был проведен расчет с помощью приближения локальной плотности LDA. Параметры оптимизации были следующими: энергия обрезания плоских волн — $600 \Rightarrow B$, сетка *k*-точек Монкхорста-Пака (Monkhorst, Pack, 1976) с плотностью 0.2 Å⁻¹, электронное размытие – по схеме Гаусса с параметром 0.05 эВ. Использованы псевдопотенциалы со следующими валентными электронными конфигурациями: 3*s*²3*p*⁶4*s*² для Са, 3*s*²3*p*² для Si и 2*s*²2*p*⁴ для О.

Для учета температурного эффекта использовался метод решеточной динамики в квазигармоническом приближении. Для этой цели были рассчитаны частоты колебаний решетки. Энергия обрезания плоских волн в этом случае была увеличена до 800 эВ. При расчетах данным методом свободная энергия Гельмгольца системы объемом V при температуре T имеет вид:

$$F(V,T) = F_0(V) + F_{vib}(V,T),$$

где $F_0(V)$ — энергия статичной решетки, $F_{vib}(V,T)$ — вклад колебаний в свободную энергию. Колебательный вклад в квазигармоническом приближении можно записать как:

$$F_{vib}(V,T) = \sum_{q,i} \left[\frac{1}{2} \hbar \omega_{q,i} + k_B T \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega_{q,i}}{k_B T}} \right) \right],$$

где \hbar — постоянная Планка, k_B — постоянная Больцмана, $\omega_{q,i}$ — частота колебаний і-ой моды в q-точке и T — температура.

Рассчитав зависимость свободной энергии Гельмгольца от объема при заданной температуре, можно определить давление: $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$. Таким образом, зная зависимости давления от объема и температуры, можно рассчитать свободную энергию Гиббса G = F + PV.

Термодинамические параметры были получены с помощью расчета полной энергии и давле-



Рис. 1. Фононные дисперсионные кривые исследуемых фаз.

ния для различных значений объема элементарной ячейки и аппроксимированы по уравнению состояния Винэ (Vinet et al., 1987).

Для расчета фононных дисперсионных кривых был использован программный код PHONOPY (Togo, Tanaka, 2015).

Структурные данные всех фаз, кроме CaSiO₃-*I4/mcm* (Adams, Oganov, 2006; Stixrude et al., 1996), были взяты из кристаллографической базы данных (COD) (Merkys et al., 2016; Quirós et al., 2018).

Для расчета фононного спектра CaSiO₃-*Pm3m*, свободного от мнимых частот, мы использовали теорию самосогласованных фононов (SCPH) с микроскопическими ангармоническими силовыми константами, реализованную в программе

ГЕОХИМИЯ том 66 № 8 2021

ALAMODE (Tadano et al., 2014; Tadano, Tsuneyuki, 2015). В расчете учитывались ангармонические члены до 4-го порядка. Для расчета гармонических и кубических членов рассматривались все возможные межатомные силовые константы, присутствующие в суперячейке $2 \times 2 \times 2$. Члены четвертого порядка учитывались с точностью до третьей ближайшей оболочки соседних атомов. Количество q-точек в SCPH-расчете было равным $6 \times 6 \times 6$, параметр смешивания $\alpha = 0.05$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В первую очередь мы оценили динамическую стабильность исследуемых фаз путем расчета их фононных дисперсионных кривых. Результаты,



Рис. 2. Фононные дисперсионные кривые CaSiO₃-*Pm* $\overline{3}m$ при 25 ГПа. Серая пунктирная линия – результат расчета без учета температуры (замороженные фононы). Черная сплошная линия – результат расчета при температуре 500 К.

приведенные на рис. 1, свидетельствует о динамической устойчивости структур $CaSiO_3$ -волластонита, $CaSiO_3$ -псевдоволластонита, $CaSiO_3$ брейита, Ca_2SiO_4 -ларнита, $CaSi_2O_5$ -титанита и CaSiO₃-*I*4/*mcm* при давлениях, соответствующих их полям устойчивости.

Расчет фононных дисперсионных кривых CaSiO₃-*Pm*3*m* с помощью модели "замороженных" фононов показал, что в точках М и R зоны Бриллюэна имеются мнимые частоты (рис. 2), что соответствует результатам работы (Stixrude et al., 1996). Высокотемпературная фаза CaSiO₃- $Pm\overline{3}m$ является типичным случаем, когда подход теории возмущений не работает из-за мнимых частот гармонических фононов. Чтобы преодолеть это ограничение, необходимо использовать непертурбативный подход для обработки ангармонических эффектов. Впервые достичь динамической стабилизации данной фазы с учетом ангармонизмов удалось с помощью метода молекулярной динамики (Sun et al. 2014). В настоящем исследовании мы использовали менее ресурсоемкий метод для подобного расчета. В результате чего был получен фононный спектр CaSiO₃- $Pm\overline{3}m$, не содержащий мнимых частот (рис. 2).

На следующем этапе был проведен расчет фазовых взаимоотношений в системе CaSiO₃. Результаты суммированы на рис. 3. При нормальных условиях CaSiO₃ термодинамически стабилен в структуре волластонита. Выше температуры 1250 К волластонит переходит в высокотемпературную модификацию, псевдоволластонит. При 0 К CaSiO₃ в структуре волластонита термодинамически стабилен до 4 ГПа, после чего переходит в



Рис. 3. Фазовые взаимоотношения в системе CaSiO₃. Черная сплошная линия – данная работа. Серые пунктирные линии – экспериментальные результаты: Е-74 – (Essene, 1974); G-94 – (Gasparik et al., 1994); K-97 – (Kubo et al., 1997). Серая сплошная линия – мантийная адиабата по (Litasov, Shatskiy, 2018).

более энергетически выгодную структуру брейита. Линия фазового равновесия имеет отрицательный наклон к оси давления dP/dT = -0.6 МПа/К. При 0 К поле стабильности брейита ограничено давлением 8 ГПа, выше которого наблюдается его распад на ассоциацию Ca₂SiO₄-ларнита и CaSi₂O₅-титанита. Линия фазового равновесия имеет положительный наклон к оси давления dP/dT = 1.35 МПа/К. Полученные результаты хорошо согласуются с имеющимися экспериментальны-ми данными (Essene, 1974; Gasparik et al., 1994; Kubo et al., 1997).

На рис. 4 вынесена рассчитанная нами фазовая граница между ассоциацией Ca₂SiO₄-ларнит + + CaSi₂O₅-титанит и Ca-pv относительно имеющихся данных (Akaogi et al., 2004; Gasparik et al., 1994; Kanzaki et al., 1991; Kubo et al., 1997; Shim et al., 2000; Sueda et al., 2006; Tamai, Yagi, 1989; Wang, Weidner, 1994). Детали данных экспериментов приведены в табл. 1. Согласно проведенным расчетам, давление фазового перехода составляет 13 ГПа и практически не меняется с ростом температуры. Полученная граница находится примерно посередине между результатами работ (Wang, Weidner, 1994) и (Shim et al., 2000), дающими крайние значения давления перехода порядка 11 и 16 ГПа при 1500 К. Согласно этим работам, линия фазового перехода имеет положительный наклон к оси давления, тогда как в настоящей работе она субвертикальна. Наибольшие несоответствия наблюдаются между нашими значениями и результатами работы (Shim et al., 2000), полученными с использованием алмазных наковален с лазерным нагревом. Однако с учетом неточности определения температуры, до 200 К, и, как следствие, давления, до 5 ГПа, данные различия находятся в пределах ошибки экспериментов. С другой стороны, характер и положение рассчитанной нами фазовой границы при температурах 1400-1600 К хорошо согласуются с результатами работы (Kubo et al., 1997), при этом разница давлений составляет ~0.7 ГПа. При более высоких температурах наибольшее соответствие наблюдается с результатами одного из последних экспериментов с использованием многопуансонного аппарата и синхротронного излучения in situ (Sueda et al., 2006). Стоит отметить, что эксперименты с использованием многопуансонных аппаратов характеризуются наибольшей точностью. Данное преимущество обусловлено более точным определением температуры с помощью термопары и давления с использованием известных уравнений состояния MgO и Au.

Для Са-*pv* были рассчитаны энергии основного состояния известных модификаций (*Pnma*, *Imma*, *I4/mcm*, *P4/mbm*, $Pm\overline{3}m$), среди которых наиболее выгодной при низких температурах является фаза CaSiO₃-*I4/mcm*. Таким образом, выше давления



Рис. 4. Фазовая граница между ассоциацией Ca_2SiO_4 -ларнит + $CaSi_2O_5$ -титанит и Ca-*pv*. Черная сплошная линия с залитыми треугольниками – данная работа. Открытый и залитый квадраты – Ca_2SiO_4 -ларнит + $CaSi_2O_5$ -титанит и Ca-*pv*, соответственно, по результатам работы Капzaki et al. (1991). Серые пунктирные и точечные линии – другие данные: W-94 – (Wang, Weidner, 1994); G-94 – (Gasparik et al., 1994); K-97 – (Kubo et al., 1997); S-06 – (Sueda et al., 2006); T-89 – (Tamai, Yagi, 1989); A-04 – (Akaogi et al., 2004); S-00 – (Shim et al., 2000).

Таблица 1. Экспериментальные работы по определению фазовой границы между ассоциацией Ca_2SiO_4 ларнит + $CaSi_2O_5$ -титанит и Ca-*pv*

Автор	Техника	Калибрант давления				
Tamai, Yagi (1989)	DAC	Рубин				
Kubo et al. (1997)	MA 6-8	_				
Kanzaki et al. (1991)	MA 6-8	_				
Wang, Weidner (1994)	SR-MA DIA	NaCl				
Gasparik et al. (1994)	MA 6-8	—				
Shim et al. (2000)	LH-DAC	Pt				
Sueda et al. (2006)	SR-MA DIA	MgO и Au				

Примечания. DAC – *In situ* рентгенодифракционные эксперименты в ячейке с алмазными наковальнями, в том числе с лазерным нагревом (LH-DAC); MA 6–8 – многопуансонный аппарат с ячейкой Каваи; MA DIA – многопуансонный аппарат с ячейкой Осуги (или DIA), в том числе *in situ* рентгенодифракционных экспериментов с использованием синхротронной техники.



Рис. 5. Фазовая диаграмма Са-*pv*. Черная сплошная линия с кругами – данная работа. Серые пунктирные линии – другие данные: К-07 – (Komabayashi et al., 2007); О-04 – (Ono et al., 2004). Открытые и залитые квадраты – тетрагональная и кубическая модификации Са-*pv* по результатам работы (Kurashina et al., 2004). Открытые и залитые и кубическая модификации Са-*pv* по результатам работы (Sun et al., 2016). Открытые и залитые тетрагональная и кубическая модификации Са-*pv* по результатам работы (Sun et al., 2016). Открытые и залитые треугольники – тетрагональная и кубическая модификации Са-*pv* по результатам работы (Thomson et al., 2019). Серая сплошная линия – мантийная адиабата по (Litasov, Shatskiy, 2018).

13 ГПа в области низких температур более энергетически выгодной модификацией Ca-*pv* является CaSiO₃-*I*4/*mcm*, а в области высоких температур —

 $CaSiO_3$ -*Pm* $\overline{3}m$. Переход от тетрагональной модификации к кубической соответствует общему правилу повышения симметрии при нагревании. При давлении 20 ГПа фазовый переход осуществляется при температуре 360 К (рис. 5). С увеличением давления до 100 ГПа температура фазового перехода монотонно возрастает до 755 К. Характер фазовой кривой согласуется с экспериментальными данными (Komabavashi et al., 2007; Ono et al., 2004). Рассчитанная фазовая граница сдвинута в область низких температур на 100 и 400 К при 50 ГПа относительно экспериментальных результатов в работах (Komabayashi et al., 2007) и (Ono et al., 2004), соответственно. В то же время расположение границы фазового перехода отлично воспроизводит результаты экспериментов Киrashina et al. (2004) и Sun et al. (2016).

На заключительном этапе исследования были определены равновесный объем (V_0), объемный модуль упругости (K_0) и его производная по дав-

лению (K'_0) для всех исследованных фаз. Результаты расчета суммированы в таблице 2 и проил-

люстрированы на рис. 6 и 7. Впервые на основе квантово-химических расчетов получены термодинамические параметры для фаз волластонита (рис. 6а), псевдоволластонита (рис. 6б) и CaSi₂O₅титанита (рис. 6г). Полученные нами значения для фаз псевдоволластонита (рис. 6б), брейита (рис. 6в) и Ca₂SiO₄-ларнита (рис. 6д) отклоняются от экспериментальных в среднем на 3-5% (Апzolini et al., 2016; Joswig et al., 2003; Xiong et al., 2016). Эта разница может быть уменьшена при усреднении результатов, полученных с помощью расчетов в приближениях GGA и LDA. Хорошо известно, что первое приближение несколько завышает, а второе занижает реальный объем ячейки. Такой подход мы успешно применяли ранее для карбонатных фаз (Gavryushkin et al., 2019). В данной работе подобное усреднение применено для фазы Са-ру, для которой имеется большее количество литературных данных (рис. 7), (табл. 2). В результате, при температурах 300 и 2000 К большинство экспериментальных значений находятся в хорошем соответствии с рассчитанной нами средней кривой зависимости объема элементарной ячейки от давления. Кривая, полученная в приближении LDA, хорошо согласуется с результатами экспериментов (Ricolleau et al., 2010) и теоретических работ (Kawai, Tsuchiya, 2014) и Li et al. (2006) (рис. 7б). Отметим, что зависимости объема элементарной ячейки от давления, рассчитанные для $CaSiO_3$ -*I4/mcm* и $CaSiO_3$ -*Pm* $\overline{3}m$, аналогичны. На рис. 7 для сравнения представлены экспериментальные значения как для кубической (Mao et al., 1989; Sun et al., 2016; Wang et al., 1996), так и для тетрагональной модификаций (Chen et al., 2018; Ricolleau et al., 2010; Shim et al., 2002).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Са-*pv* является одним из основных соединений нижней мантии Земли и согласно последним геофизическим данным составляет до 7% от ее объема (Irifune et al., 2010; O'Neill, Jeanloz, 1990; Ringwood, 1975). Кроме этого, CaSiO₃ является важным типом включений в природных алмазах (Joswig et al., 1999; Woodland et al., 2020), в силу чего он также важен и для моделирования алмазобразующих карбонатно-силикатных систем (Fedoraeva et al., 2019; Zedgenizov et al., 2014).

В настоящей работе представлены результаты теоретического исследования фазовых взаимоотношений и уравнений состояния в системе CaSiO₃ при давлениях до 100 ГПа и температурах до 2500 К на основе теории функционала плотности и метода решеточной динамики в рамках квазигармонического приближения. Рассчитанные фазовые переходы хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными результатами. Согласно выполненным расчётам, ассоциация Ca₂SiO₄-ларнит +

-	-	-	-							
Вол	ластонит			Псевдоволластонит						
Исследование	V_0 , Å ³	<i>K</i> ₀ , GPa	K'_0	Исследование V_0 , Å ³ K_0 , GPa K						
,	Геория	1	1	7	I I					
Данная работа (GGA)	410.48	91.5	5.5	Данная работа (GGA)	811.65	74.3	4.7			
Экс	перимент			Экст	Эксперимент					
Chatterjee et al. (1984)	396.44	—	-	Yang, Prewitt (1999)	796.9(1)	86(1)	3.8(4)			
				Chatterjee et al. (1984)	798.28	—	—			
I	Брейит			CaSi ₂ O ₅ -титанит						
Исследование	$V_0, Å^3$	<i>K</i> ₀ , GPa	K'_0	Исследование	$V_0, Å^3$	<i>K</i> ₀ , GPa	K'_0			
,	Геория			1	Геория					
Данная работа (GGA)	380.069	70.38	4.3	Данная работа (GGA)	329.324	155.2	4.2			
Joswig et al. (2003) (GGA)	383.18	_	_							
	_		•	Экст	перимент					
_	_	_	-	Angel (1997)	320.1(4)	_	_			
—	_	—	-	Kanzaki et al. (1991)	320.4	—	_			
Ca ₂ Si	iO ₄ -ларнит			CaSiO ₃ -pv						
Исследование	V_0 , Å ³	<i>K</i> ₀ , GPa	K'_0	Исследование V_0 , Å ³ K_0 , GPa K_0						
,	Геория			Теория						
Данная работа (GGA)	353.053	100.96	4.53	Данная работа (LDA)	44.702	244	4.2			
Xiong et al. (2016)	355.0(1)	92.2	4.9	Данная работа (GGA)	46.828	212	4.2			
Xiong et al. (2016) (LDA)	325.94	123(3)	4.4	Li et al. (2006) (GGA)	45.56	237	3.99			
Экс	перимент	1	1	Jung, Oganov (2005) (GGA)	46.9	219	4.08			
Xiong et al. (2016)	375.16	114(1)	4		10.9	21)				
Holland, Powell (1998)	342.68	120	4	Akber-Knutson et al. (2002) (VIBC*)	45.90(2)	228(2)	4.3(1)			
Yamnova et al. (2011)	345.2	_	-	Karki, Crain (1998) (LDA)	45.35	241	4.14			
Jost et al. (1977)	343.9	_	_	Chizmeshya et al. (1996) (LAPW-LDA*)	45.62	227	4.29			
_	_	_	_	Wolf, Bukowinski (1987) (MEG*)	55.74	263	4.13			
_	_	_	-	Zhang et al. (2006)**	45.58	242	4.18			
_	_	_	-	Эксперимент						
_	_	_	-	Ono et al. (2004)	45.38	248(8)	4			
_	_	_	-	Shim et al. (2000)	45.58(4)	236(4)	3.9(2)			
_	—	-	-	Wang et al. (1996) 45.5		232(8)	4.8(3)			
-	—	-	-	Mao et al. (1989)	45.37(8)	281(4)	4			
-	—	-	-	Tamai, Yagi (1989)	45.58(7)	352(10)	4			
-	_	-	-	Ricolleau et al. (2010)	45.58	223	4			
-	_	—	-	Hirose et al. (2005)	45.6(2)	245(6)	4			

Таблица 2. Термодинамические параметры исследуемых фаз при комнатной температуре

* VIBC – *ab initio* модель Гордона–Кима; LAPW-LDA – метод линеаризованных расширенных плоских волн; MEG – моди-фицированный метод электронного газа. ** В расчетах использованы эмпирические потенциалы.



Рис. 6. Зависимости относительного объема элементарной ячейки от давления при 300 К для волластонита (а), псевдоволластонита (б), брейита (в), CaSi₂O₅-титанита (г) и Ca₂SiO₄-ларнита (д).



Рис. 7. Зависимости объема элементарной ячейки от давления для CaSiO₃-*pv* при 300 K (а) и 2000 K (б).

+ CaSi₂O₅-титанит переходит в Ca-*pv* при 13 ГПа. Фазовая граница расположена субвертикально к оси давления. Выше 13 ГПа при комнатной температуре Са-ру устойчив в тетрагональной модификации І4/тст. При высоких температурах, характерных для нижней мантии Земли, Са-ру стабилизируется в кубической структуре *Рт*<u>3</u>т. Кроме этого, получены зависимости объема элементарной ячейки от давления для всех исследованных фаз. которые хорошо согласуются с экспериментальными данными. Впервые теоретически рассчитаны термодинамические параметры фаз волластонита, псевдоволластонита и CaSi₂O₅титанита. Параметры уравнения Винэ для волластонита $V_0 = 410.48$ Å³, $K_0 = 91.5$ ГПа, $K'_0 = 5.5$; для псевдоволластонита – $V_0 = 811.65$ Å³, $K_0 = 74.3$ ГПа, $K'_0 = 4.7$; для CaSi₂O₅-титанита – $V_0 = 329.324$ Å³, $K_0 = 155.2 \ \Gamma \Pi a, K'_0 = 4.2.$

Авторы выражают благодарность Информационно-вычислительному Центру Новосибирского Государственного Университета за предоставление доступа к ресурсам кластера.

Исследование выполнено по государственному заданию ИГМ СО РАН и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-35-90043.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Adams D.J., Oganov A.R. (2006) Ab initio molecular dynamics study of CaSiO₃ perovskite at P-T conditions of Earth's lower mantle. *Phys. Rev. B.* **73**(18), 184106.

Akaogi M., Yano M., Tejima Y., Iijima M., Kojitani H. (2004) High-pressure transitions of diopside and wollastonite: phase

ГЕОХИМИЯ том 66 № 8 2021

equilibria and thermochemistry of $CaMgSi_2O_6$, $CaSiO_3$ and $CaSi_2O_5$ – $CaTiSiO_5$ system. *Phys. Earth Planet. Inter.* **143–144**, 145-156.

Akber-Knutson S., Bukowinski M.S.T., Matas J. (2002) On the structure and compressibility of $CaSiO_3$ perovskite. *Geophys. Res. Lett.* **29**(3), 1034.

Angel R.J. (1997) Transformation of fivefold-coordinated silicon to octahedral silicon in calcium silicate, $CaSi_2O_5$. *Am. Mineral.* **82**(7–8), 836-839.

Anzolini C., Angel R.J., Merlini M., Derzsi M., Tokár K., Milani S., Krebs M.Y., Brenker F.E., Nestola F., Harris J.W. (2016) Depth of formation of CaSiO₃-walstromite included in super-deep diamonds. *Lithos.* **265**, 138-147.

Blöchl P.E. (1994) Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B.* **50**(24), 17953-17979.

Brenker F., Nestola F., Brenker L., Peruzzo L., Secco L., Harris J.W. (2018). Breyite, IMA 2018-062, CNMNC Newsletter No. 45, October 2018. *Eur. J. Mineral.* **30**, 1037-1043.

Caracas R., Wentzcovitch R., Price G.D., Brodholt J. (2005) CaSiO₃ perovskite at lower mantle pressures. *Geophys. Res. Lett.* **32**(6), L06306.

Chatterjee N.D., Johannes W., Leistner H. (1984) The system $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$: New phase equilibria data, some calculated phase relations, and their petrological applications. *Contrib. Mineral. Petrol.* **88**(1–2), 1-13.

Chen H., Shim S.-H., Leinenweber K., Prakapenka V., Meng Y., Prescher C. (2018) Crystal structure of $CaSiO_3$ perovskite at 28–62 GPa and 300 K under quasi-hydrostatic stress conditions. *Am. Mineral.* **103**(3), 462-468.

Chizmeshya A.V.G., Wolf G.H., McMillan P.F. (1996) First-principles calculation of the equation-of-state, stability, and polar optic modes of CaSiO₃ perovskite. *Geophys. Res. Lett.* **23**(20), 2725-2728.

Essene E. (1974) High-pressure transformations in CaSiO₃. *Contrib. to Mineral. Petrol.* **45**(3), 247-250.

Fedoraeva A.S., Shatskiy A., Litasov K.D. (2019) The join $CaCO_3$ -CaSiO₃ at 6 GPa with implication to Ca-rich lithologies trapped by kimberlitic diamonds. *High Press. Res.* **39**(4), 547-560.

Gavryushkin P.N., Bekhtenova A., Lobanov S.S., Shatskiy A., Likhacheva A.Y., Sagatova D., Sagatov N., Rashchenko S.V., Litasov K.D., Sharygin I.S. (2019) High-pressure phase diagrams of Na₂CO₃ and K₂CO₃. *Minerals.* **9**(10), 599.

Gasparik T., Wolf K., Smith C.M. (1994) Experimental determination of phase relations in the $CaSiO_3$ system from 8 to 15 GPa. *Am. Mineral.* **79**(11–12), 1219-1222.

Hirose K., Takafuji N., Sata N., Ohishi Y. (2005) Phase transition and density of subducted MORB crust in the lower mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **237**(1), 239-251.

Holland T.J.B., Powell R. (1998) An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. *J. Metamorph. Geol.* **16**(3), 309-343.

Irifune T., Shinmei T., McCammon C.A., Miyajima N., Rubie D.C., Frost D.J. (2010) Iron partitioning and density changes of pyrolite in Earth's lower mantle. *Science*. **327**(5962), 193-195.

Jost K., Ziemer B., Seydel R. (1977) Redetermination of the structure of β -dicalcium silicate. *Acta Crystallogr. Sec. B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry.* **33**(6), 1696-1700.

Joswig W., Paulus E.F., Winkler B., Milman V. (2003) The crystal structure of CaSiO₃-walstromite, a special isomorph of wollastonite-II. *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **218**(12), 811-818.

Joswig W., Stachel T., Harris J.W., Baur W.H., Brey G.P. (1999) New Ca-silicate inclusions in diamonds – tracers from the lower mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **173**(1), 1-6.

Jung D.Y., Oganov A.R. (2005) Ab initio study of the highpressure behavior of $CaSiO_3$ perovskite. *Phys. Chem. Miner.* **32**(2), 146-153.

Kanzaki M., Stebbins J.F., Xue X. (1991) Characterization of quenched high pressure phases in CaSiO₃ system by XRD and ²⁹Si NMR. *Geophys. Res. Lett.* **18**(3), 463-466.

Karki B.B., Crain J. (1998) First-principles determination of elastic properties of CaSiO₃ perovskite at lower mantle pressures. *Geophys. Res. Lett.* **25**(14), 2741-2744.

Kawai K., Tsuchiya T. (2014) P-V-T equation of state of cubic CaSiO₃ perovskite from first-principles computation. *J. Geophys. Res: Solid Earth.* **119**(4), 2801-2809.

Komabayashi T., Hirose K., Sata N., Ohishi Y., Dubrovinsky L.S. (2007) Phase transition in CaSiO₃ perovskite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **260**(3), 564-569.

Kresse G., Furthmüller J. (1996) Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B.* **54**(16), 11169-11186.

Kresse G., Joubert D. (1999) From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B.* **59**(3), 1758-1775.

Kubo A., Suzuki T., Akaogi M. (1997) High pressure phase equilibria in the system CaTiO₃–CaSiO₃: stability of perovskite solid solutions. *Phys. Chem. Miner.* **24**(7), 488-494.

Kurashina T., Hirose K., Ono S., Sata N., Ohishi Y. (2004) Phase transition in Al-bearing CaSiO₃ perovskite: implications for seismic discontinuities in the lower mantle. *Phys. Earth Planet. Inter.* **145**(1), 67-74.

Li L., Weidner D.J., Brodholt J., Alfè D., Price G.D., Caracas R., Wentzcovitch R. (2006) Phase stability of CaSiO₃

perovskite at high pressure and temperature: Insights from ab initio molecular dynamics. *Phys. Earth Planet. Inter.* **155**(3), 260-268.

Litasov K.D., Shatskiy A. (2018) Carbon-bearing magmas in the Earth's deep interior. In: *Magmas Under Pressure* (Eds. Kono Y., Sanloup C.). Elsevier, 43-82.

Liu L.-G., Ringwood A.E. (1975) Synthesis of a perovskitetype polymorph of CaSiO₃. *Earth Planet. Sci. Lett.* **28**(2), 209-211.

Magyari-Köpe B., Vitos L., Johansson B., Kollár J. (2002) Model structure of perovskites: cubic-orthorhombic phase transition. *Comp. Mater. Sci.* **25**(4), 615-621.

Mao H.K., Chen L.C., Hemley R.J., Jephcoat A.P., Wu Y., Bassett W.A. (1989) Stability and equation of state of CaSiO₃-Perovskite to 134 GPa. *J. Geophys. Res: Solid Earth.* **94**(B12), 17889-17894.

Merkys A., Vaitkus A., Butkus J., Okulič-Kazarinas M., Kairys V., Gražulis S. (2016) COD:: CIF:: Parser: an error-correcting CIF parser for the Perl language. *J. Appl. Crystallogr.* **49**(1), 292-301.

Monkhorst H.J., Pack J.D. (1976) Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B.* **13**(12), 5188-5192.

O'Neill B., Jeanloz R. (1990) Experimental petrology of the lower mantle: A natural peredottte taken to 54 GPa. *Geophys. Res. Lett.* **17**(10), 1477-1480.

Ono S., Ohishi Y., Mibe K. (2004) Phase transition of Caperovskite and stability of Al-bearing Mg-perovskite in the lower mantle. *Am. Mineral.* **89**(10), 1480-1485.

Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. (1996) Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 77(18), 3865-3868.

Quirós M., Gražulis S., Girdzijauskaitė S., Merkys A., Vaitkus A. (2018) Using SMILES strings for the description of chemical connectivity in the Crystallography Open Database. *J. Cheminformatics.* **10**(1), 23.

Ricolleau A., Perrillat J.-P., Fiquet G., Daniel I., Matas J., Addad A., Menguy N., Cardon H., Mezouar M., Guignot N. (2010) Phase relations and equation of state of a natural MORB: Implications for the density profile of subducted oceanic crust in the Earth's lower mantle. *J. Geophys. Res: Solid Earth.* **115**(B8), B08202.

Ringwood A.E. (1975) Composition and Petrology of the Earth's Mantle. *MacGraw-Hill* **618**.

Shim S.-H., Duffy T.S., Shen G. (2000) The stability and P–V–T equation of state of CaSiO₃ perovskite in the Earth's lower mantle. *J. Geophys. Res: Solid Earth.* **105**(B11), 25955-25968.

Shim S.H., Jeanloz R., Duffy T.S. (2002) Tetragonal structure of $CaSiO_3$ perovskite above 20 GPa. *Geophys. Res. Lett.* **29**(24), 2166.

Stixrude L., Cohen R.E., Yu R., Krakauer H. (1996) Prediction of phase transition in $CaSiO_3$ perovskite and implications for lower mantle structure. *Am. Mineral.* **81**(9-10), 1293-1296.

Stixrude L., Lithgow-Bertelloni C., Kiefer B., Fumagalli P. (2007) Phase stability and shear softening in $CaSiO_3$ perovskite at high pressure. *Phys. Rev. B.* **75**(2), 024108.

Sueda Y., Irifune T., Yamada A., Inoue T., Liu X., Funakoshi K.I. (2006) The phase boundary between $CaSiO_3$ perovskite and $Ca_2SiO_4 + CaSi_2O_5$ determined by in situ X-ray observations. *Geophys. Res. Lett.* **33**(10), L10307.

754

Sun N., Mao Z., Yan S., Wu X., Prakapenka V.B., Lin J.-F. (2016) Confirming a pyrolitic lower mantle using self-consistent pressure scales and new constraints on CaSiO₃ per-ovskite. *J. Geophys. Res: Solid Earth.* **121**(7), 4876-4894.

Sun T., Zhang D.-B., Wentzcovitch R.M. (2014) Dynamic stabilization of cubic CaSiO₃ perovskite at high temperatures and pressures from ab initio molecular dynamics. *Phys. Rev. B.* **89**(9), 094109.

Tadano T., Gohda Y., Tsuneyuki S. (2014) Anharmonic force constants extracted from first-principles molecular dynamics: applications to heat transfer simulations. *J. Phys. Condens. Matter.* **26**(22), 225402.

Tadano T., Tsuneyuki S. (2015) Self-consistent phonon calculations of lattice dynamical properties in cubic $SrTiO_3$ with first-principles anharmonic force constants. *Phys. Rev. B.* **92**(5), 054301.

Tamai H., Yagi T. (1989) High-pressure and high-temperature phase relations in CaSiO₃ and CaMgSi₂O₆ and elasticity of perovskite-type CaSiO₃. *Phys. Earth Planet. Inter.* **54**(3), 370-377.

Thomson A.R., Crichton W.A., Brodholt J.P., Wood I.G., Siersch N.C., Muir J.M.R., Dobson D.P., Hunt S.A. (2019) Seismic velocities of $CaSiO_3$ perovskite can explain LLSVPs in Earth's lower mantle. *Nature*. **572**(7771), 643-647.

Togo A., Tanaka I. (2015) First principles phonon calculations in materials science. *Scripta Mater.* **108**, 1-5.

Vinet P., Ferrante J., Rose J.H., Smith J.R. (1987) Compressibility of solids. *J. Geophys. Res: Solid Earth.* **92**(B9), 9319-9325.

Wang Y., Weidner D.J. (1994) Thermoelasticity of $CaSiO_3$ perovskite and implications for the lower mantle. *Geophys. Res. Lett.* **21**(10), 895-898.

Wang Y., Weidner D.J., Guyot F. (1996) Thermal equation of state of CaSiO₃ perovskite. *J. Geophys. Res: Solid Earth.* **101**(B1), 661-672.

Wolf G.H., Bukowinski M.S. (1987) Theoretical study of the structural properties and equations of state of $MgSiO_3$ and $CaSiO_3$ perovskites: Implications for lower mantle composition. *High-Pres. Res. in Miner. Phys., Geophys. Monogr. Ser.* **39**, 313-331.

Woodland A.B., Girnis A.V., Bulatov V.K., Brey G.P., Höfer H.E. (2020) Breyite inclusions in diamond: experimental evidence for possible dual origin. *Eur. J. Mineral.* **32**(1), 171-185.

Xiong Z., Liu X., Shieh S.R., Wang S., Chang L., Tang J., Hong X., Zhang Z., Wang H. (2016) Some thermodynamic properties of larnite (β -Ca₂SiO₄) constrained by high T/P experiment and/or theoretical simulation. *Am. Mineral.* **101**(2), 277-288.

Yamnova N.A., Zubkova N.V., Eremin N.N., Zadov A.E., Gazeev V.M. (2011) Crystal structure of larnite β -Ca₂SiO₄ and specific features of polymorphic transitions in dicalcium orthosilicate. *Crystallogr. Rep.* **56**(2), 210-220.

Yang H., Prewitt C.T. (1999) Crystal structure and compressibility of a two-layer polytype of pseudowollastonite (CaSiO₃). *Am. Mineral.* **84**(11–12), 1902-1905.

Zedgenizov D.A., Shatskiy A., Ragozin A.L., Kagi H., Shatsky V.S. (2014) Merwinite in diamond from São Luiz, Brazil: A new mineral of the Ca-rich mantle environment. *Am. Mineral.* **99**(2–3), 547-550.

Zhang Y., Zhao D., Matsui M., Guo G. (2006) Equations of state of CaSiO₃ Perovskite: a molecular dynamics study. *Phys. Chem. Miner.* **33**(2), 126-137.

ПЕТРОГЕНЕЗИС ГРАНАТ-СОДЕРЖАЩЕГО КАРБОНАТИТА, РАЙОН ТРОМСЕ, НОРВЕГИЯ

© 2021 г. А. В. Костюк^{а, *}, Н. С. Горбачев^{а, **}, А. Н. Некрасов^{а, ***}

^а Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии им. Академ. Д.С. Коржинского РАН, ул. Академ. Осипьяна, 4, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

> *e-mail: nastya@iem.ac.ru **e-mail: gor@iem.ac.ru ***e-mail: alex@iem.ac.ru Поступила в редакцию 09.12.2020 г. После доработки 28.01.2021 г. Принята к публикации 29.01.2021 г.

Изучены фазовые соотношения гранат-содержащего карбонатита из Каледонского покрова Балтийского щита, район Тромсе, Норвегия. Матрица карбонатитов представлена карбонатом кальцит-доломитового состава с включениями граната (до 15-20%) трех генераций. Карбонаты и реликты первичных гранатов обеднены, а гранаты второй и третьей генераций обогащены (до 10-15 мас. %) легкими РЗЭ. Распределение РЗЭ между гранатом и карбонатом свидетельствуют об отсутствии равновесия. Плавление карбонатита при T = 950-1400°C, P = 4.0 ГПа показало, что температура сухого" солидуса равна 1150°С, ликвидуса >1300°С, а с H₂O + CO₂ флюидом *T* солидуса ≤950°С, ликвидуса 1250°C. Субсолидусная ассоциация представлена кальцитом, гранатом, клинопироксеном, биотитом и акцессорными минералами: апатитом, ильменитом, рутилом, титанитом. Наблюдаются реакционные соотношения между гранатом и карбонатитовым расплавом, о чем свидетельствует зональность граната с выносом FeO и привносом MgO, CaO, TiO₂, ЛРЗЭ. Геологическая позиция, фазовые соотношения и экспериментальные данные свидетельствуют о том, что формирование гранат-содержащих карбонатитов района Тромсе связано с карбонатизацией и плавлением вещества верхней мантии, при высоких давлениях во время коллизии плит Балтика (Baltica) и Лавренция (Laurentia) в ходе Каледонского орогенеза с последующим внедрением и кристаллизацией силикатно-карбонатных магм.

Ключевые слова: гранат-содержащий карбонатит, геохимия, эксперимент, высокие *T*–*P* **DOI:** 10.31857/S0016752521080033

введение

Практический и научный интерес к карбонатитам вызван прежде всего, связанными с ними месторождениями апатита, магнетита, слюд, редких и редкоземельных элементов (Simandl, 2014; Simandl, Paradis, 2018; Verplank et al., 2016), a также существенной ролью карбонатитовых расплавов в метасоматозе верхней мантии. Мантийный метасоматоз приводит к обогащению мантийных резервуаров несовместимыми элементами, а также стимулирует плавление и формирование щелочных, карбонатитовых, кимберлитовых, лампроитовых магм (Bell, Tilton, 2001, 2002; Bell, Simonetti, 2010). О составе и эволюции первичных мантийных карбонатитовых жидкостей можно судить по флюидным и расплавным включениям в алмазах, гранатах и других мантийных минералах (Weiss et al., 2009; Korsakov, Hermann, 2006; Izraeli et al., 2001; Перчук и др., 2009; Зедгенизов и др., 2007). Однако находки таких включений редки.

В земной коре карбонатиты приурочены к интрузивным массивам шелочного, шелочно-ультраосновного и основного составов (Фролов и др., 2003). Формирование таких массивов зачастую происходило в течение длительного (десятки млн лет) времени (Богатиков и др., 2010; Шарков и др., 2000). В результате многостадийных процессов магматического и метасоматического минералообразования, в условиях, отличных от мантийных, состав карбонатитов может существенно изменяться. Поэтому для характеристики первичных мантийных карбонатитов и их генезиса, большой интерес представляют карбонатиты, содержащие включения высокобарических минералов. К их числу относятся гранат-содержащие карбонатиты района Тромсе, Норвегия (Ravna et al., 2006, 2017; Janák et al., 2012).

Дайки палеозойских карбонатитов совместно с карбонат-биотитовыми пироксенитами и эклогитами локализованы в каледонидах метаморфического покрова Тромсе (Fassmer et al., 2020; Gee et al., 2008; Ravna et al., 2006; Broska et al., 2014). Возраст циркона в эклогитах, определенный уран-свинцовым (U-Pb) методом, составляет приблизительно 452 млн лет (Corfu et al., 2003). Эти породы претерпели ультравысокобарный метаморфизм алмазной фации глубинности во время коллизии плит Балтика (Baltica) и Лавренция (Laurentia) в ходе Каледонского орогенеза (Janák et al., 2013, 2012; Ravna, Roux, 2006). Недавняя находка алмаза в виде включений в гранате из гнейсов на Севере Скандинавских каледонид в районе Тромсе (Janák et al., 2013) подтверждает ультравысокобарный метаморфизм этих пород.

Ниже приводятся результаты изучения фазового состава и петрохимии карбонатита и продуктов его плавления в "сухих" условиях и с $H_2O + CO_2 \phi$ люидом при $P = 4 \Gamma \Pi a$, в интервале $T = 950-1400^{\circ}$ С, характеризующие особенности фазовых соотношений и распределения микроэлементов при взаимодействии карбонатитового расплава с гранатом.

АНАЛИЗ ОБРАЗЦОВ

Образцы карбонатита были отобраны совместно с Э.К. Равна и К. Куллерудом в ходе научной командировки из дайки гранат-содержашего карбонатита, мощностью порядка 1 м, локализованной к северу от г. Тромсе в Норвегии и изучены в Институте экспериментальной минералогии РАН. Образцы изучались и анализировались на породообразующие элементы на электронном сканирующем микроскопе TESCAN VEGA II XMU. оснащенном детектором вторичных и отраженных электронов и энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 и волновым спектрометром INCA WEVE в ИЭМ РАН (аналитик А.Н. Некрасов). Концентрации микроэлементов определялись методом ICP MS в ИПТМ РАН г. Черноголовка (аналитик В.К. Карандашев). Так как образцы карбонатита на 99% состоят из граната и карбоната, то карбонатная (Cb) и силикатная (Sil) фракции разделялись химическими методами и анализировались методом ICP MS отдельно. Карбонаты переводили в раствор путем обработки порошка карбонатита Тромсе 1 N раствором HCl. Оставшийся после фильтрования в осадке гранат растворяли в смеси кислот HCl, H₂SO₄, HF. Полученные растворы анализировались методом ICP MS, результаты анализа характеризовали концентрацию микроэлементов в карбонате и сосуществующем гранате карбонатита. Концентрация SiO₂ в карбонатной фракции ($< n \times 10^{-2}$ мас. %) свидетельствует о низкой растворимости граната в растворе HCl в ходе процедуры отделения. Расчет баланса силикатной фракции между карбонатитом и карбонатной фракцией (при допущении, что источником силикатной фракции в карбонате

ГЕОХИМИЯ том 66 № 8 2021

служил гранат), показывает, что доля растворенного граната не превышает сотых долей %. Коэффициент корреляции между измеренными и стандартными концентрациями более чем 40 микроэлементов, характеризующий отклонение анализа от стандартного значения равен 0.9.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Фазовый состав карбонатитов

На рис. 1 приведены микрофотография полированного образца карбонатита и диаграмма CaO-FeO-MgO, характеризующие фазовый состав гранат-содержащего карбонатита района Тромсе, в табл. 1 – химический состав карбонатита, а так же составы гранатов ($Grt_{1,3}$) и карбонатных фаз. Карбонатит состоит из кальцитовой (Cal) матрицы, содержащей овальной формы выделения Fe-содержащего доломита (Dol) (рис. 1, табл. 1). Такие соотношения можно рассматривать в качестве признака доломит-кальцитового распада в субсолидусе Ca-Mg-Fe карбонатного расплава (Podborodnikov et al., 2019). В карбонатной матрице локализованы включения граната, содержание которого варьирует от 20 до 30% и акцессорных минералов (<1%) — апатита (*Ap*), титанита (*Ttn*), ильменита (*Ilm*), рутила (*Rt*).

Гранаты по соотношению CaO-Cr2O3 (Соболев, 1974) относятся к эклогитовому типу. По структурным соотношениям и химизму выделено три генерации граната (рис. 1, табл. 1). Реликты ранних гранатов Grt_1 состава pyr_{15} - $gros_{25}$ - alm_{60} слагают ядро зональных гранатов, обеднены (<10⁻² мас. %) редкоземельными элементами, содержат около 0.5 мас. % SrO. Реакционные гранаты второй генерации Grt_2 состава pyr_5 - $gros_{65}$ - alm_{30} образуют каймы вокруг протовыделений первичного граната. Grt2 имеют низкие концентрации SrO около 1 мас. %, ЛРЗЭ до 10 мас. %. Гранаты третьей генерации Grt₃ образуют самостоятельные выделения в карбонатной матрице. По составу Grt₃ схожи с реакционными гранатами Grt₂. Как и Grt₂ они имеют низкие концентрации FeO и MgO, высокие концентрации CaO, SrO, аномально обогащены (до 15 мас. %) легкими редкими землями (табл. 1).

Геохимия

В табл. 2 и на рис. 2–3 приведены концентрации микроэлементов в образце, а также в его силикатной и карбонатной фракциях. Нормированные по примитивной мантии (McDonough, Sun, 1995) концентрации РЗЭ в карбонатите и его силикатной фракции (рис. 2) характеризуются сходным отрицательным трендом РЗЭ. Концентрации легких РЗЭ уменьшаются от ~400 у La до



Рис. 1. Микрофотография в отраженных электронах и диаграмма CaO–FeO–MgO, характеризующие фазовый состав гранат-содержащего карбонатита района Тромсе. Гранаты трех генераций в карбонатной матрице кальцит-доломитового состава.

~40 у Eu-Gd, далее, после небольшого излома у Eu-Gd концентрации тяжелых РЗЭ уменьшаются до ~7 у Lu. Карбонатная и силикатная фракции карбонатита существенно различаются по кон-

центрациям и тренду микроэлементов. Если концентрации РЗЭ в силикатной фракции характеризуются отрицательным трендом РЗЭ, то в карбонатной фракции от La до Sm наблюдается

Таблица 1.	Представител	тьные химические	составы (мас. 9	б) гранат-содержа	ащего карбонатита	района	Тромсе и
его главнь	іх породообраз	зующих минералов	3				

Компонент	Cb	Dol	Cal	Grt_1	Grt ₂	Grt ₃
SiO ₂	27.40	0.10 ± 0.04	0.18 ± 0.04	37.77 ± 0.9	36.30 ± 1.05	35.08 ± 0.82
TiO ₂	2.78	<п/о	<п/о	0.13 ± 0.11	0.18 ± 0.12	0.32 ± 0.12
Al_2O_3	10.40	0.14 ± 0.06	<п/о	21.00 ± 0.73	23.09 ± 0.64	22.19 ± 0.58
FeO	16.47	7.03 ± 0.39	2.63 ± 0.23	23.00 ± 0.91	9.31 ± 0.29	8.40 ± 0.47
MnO	0.36	0.11 ± 0.04	<п/о	0.32 ± 0.06	0.07 ± 0.03	0.08 ± 0.05
MgO	5.99	16.72 ± 0.14	2.53 ± 0.66	5.92 ± 0.77	0.82 ± 0.21	1.68 ± 0.29
CaO	22.40	30.85 ± 0.75	49.01 ± 1.39	10.67 ± 0.89	18.78 ± 0.70	16.18 ± 0.83
Na ₂ O	0.44	0.19 ± 0.09	<п/о	0.22 ± 0.12	0.11 ± 0.05	0.12 ± 0.08
K ₂ O	1.86	<п/о	0.07 ± 0.02	<п/о	<п/о	<п/о
P_2O_5	2.85	<п/о	0.04 ± 0.01	<п/о	0.09 ± 0.01	0.14 ± 0.06
Cr ₂ O ₃	н/о	0.13 ± 0.04	<п/о	<п/о	0.07 ± 0.05	0.08 ± 0.06
Sr	н/о	0.60 ± 0.11	0.63 ± 0.14	0.54 ± 0.18	1.18 ± 0.31	0.87 ± 0.40
Y	н/о	0.27 ± 0.15	0.40 ± 0.17	0.19 ± 0.09	0.25 ± 0.11	0.33 ± 0.21
La	н/о	0.45 ± 0.18	0.45 ± 0.16	0.23 ± 0.11	1.72 ± 0.35	4.02 ± 0.68
Ce	н/о	<п/о	0.25 ± 0.07	0.14 ± 0.05	4.52 ± 0.72	7.47 ± 0.75
Pr	н/о	<п/о	0.12 ± 0.05	<п/о	0.60 ± 0.22	0.73 ± 0.41
Nd	н/о	<п/о	<п/о	<п/о	2.67 ± 0.42	2.72 ± 0.48
Sm	н/о	0.19 ± 0.08	0.25 ± 0.09	<п/о	0.40 ± 0.24	0.32 ± 0.18
Сумма	90.95	56.84 ± 0.36	56.56 ± 0.96	100.13 ± 1.91	100.16 ± 2.55	100.73 ± 2.55

Примечание. н/о – не определялось, <п/о – ниже предела обнаружения, *Cb* – карбонатит Тромсе, *Dol* – доломит, *Cal* – кальцит, *Grt*₁₋₃ – гранаты трех генераций.



Рис. 2. Нормированные по примитивной мантии (McDonough and Sun, 1995) концентрации редкоземельных и редких элементов в карбонатите (*1*), а также в его карбонатной (*2*) и силикатной (*3*) фракциях.

положительный тренд концентраций ЛРЗЭ, возрастая от ~25 у La до ~45 у Nd-Sm, затем, после небольшого минимума у Eu, наблюдается инверсия распределения концентрации РЗЭ со сменой положительно тренда на отрицательный. Начиная с Gd и до Lu концентрации тяжелых РЗЭ уменьшаются от ~40 до ~3. В целом же карбонатная фракция по сравнению с силикатной обогащена Cs, Rb, Ba, K, Sr, Pb обеднена Th, U, Nb, ЛРЗЭ (рис. 2).

На рис. 3 приведены отношения концентраций элементов в растворах силикатной фракции к карбонатной фракции, которые характеризуют коэффициенты разделения $D^{Sil/Cb}$ между ними. $D^{Sil/Cb}$ варьирует в широких пределах, от $n \times 10^{-4}$ до 20. Максимально высоким сродством к карбонату ($D^{Sil/Cb} \le 0.1$) отличаются Cs, Rb, Ba, Sr. Умеренным сродством к карбонату ($1 > D^{Sil/Cb} > 0.1$)

ГЕОХИМИЯ том 66 № 8 2021



Рис. 3. Распределение редких и редкоземельных элементов между силикатной и карбонатной фракциями гранат-содержащего карбонатита.

обладают К, Pb, Mo, Cd, W, Ni, Mg, Cr, Zn. Элементы с $1 < D^{Sil/Cb} < 10$ характеризуются умеренным сродством к гранату – Th, U, Nb, Ti, Y, Na, Al, Mn, Fe, Co, Ga и РЗЭ. Элементы с $D^{Sil/Cb} \ge 10 - Zr$, La, Ce, Hf характеризуются высоким сродством к гранату (рис. 3, табл. 2).

Обращает внимание аномальный тренд изменения $D^{Sil/Cb}$ в ряду РЗЭ между силикатной и карбонатной фракциями карбонатита, отличающийся в области легких РЗЭ от экспериментальных $D^{Sil/Cb}$ РЗЭ между гранатом и карбонатитовым расплавом (Dasgupta et al., 2009; Girnis et al., 2006, 2013; Gorbachev, Kostyuk, 2014) (рис. 4). По экспериментальным данным, в равновесии с карбонатитовым (как и с силикатным) расплавом гранат обогащается тяжелыми РЗЭ, а карбонатитовый расплав – легкими РЗЭ. Тренд изменения $D^{Grt/L}$ в ряду РЗЭ имеет положительную пологую зависи-

760

Таблица 2. Концентрации (ppm) микроэлементов в образце гранат-содержащего карбонатита, а также в его карбонатной и силикатной фракциях

Элемент	Карбонатит	Карбонатная фракция	Силикатная фракция		
Li	5.1	8.7	2.8		
К	13689	25337	3206		
Be	0.48	0.26	0.9		
Sc	42.2	11.6	60.9		
Ti	14080	9574	18527		
V	246	235	296		
Co	20.1	17.9	22.7		
Ni	24.2	12.9	2.9		
Zn	159.7	200	137		
Ga	8.7	11.4	17.9		
Rb	43.4	109	8.7		
Sr	1832	3772	190		
Y	63.9	51.4	64.8		
Zr	18.0	1.8	18.6		
Nb	10.1	3.6	16.3		
Мо	1.4	2.4	0.67		
Cd	0.34	0.40	0.34		
Cs	1.2	2.8	0.22		
Ba	1363	2765	241		
La	146	16.9	252		
Ce	339	53.3	539		
Pr	43.5	9.3	69.0		
Nd	174	57.9	239		
Sm	29.8	18.1	36.3		
Eu	6.5	4.3	6.8		
Gd	23.3	20.4	24.7		
Tb	3.0	2.7	3.4		
Dy	14.6	12.0	16.1		
Но	2.3	1.8	2.7		
Er	5.0	3.5	6.0		
Tm	0.53	0.33	0.66		
Yb	2.8	1.8	3.7		
Lu	0.34	0.22	0.44		
Hf	0.57	0.11	1.8		
Та	0.56	<п/о	0.93		
W	0.93	1.26	0.44		
Pb	16.4	36.2	4.9		
Th	2.6	1.1	4.0		
U	0.78	0.50	1.0		

мость. $D^{Sil/Cb}$ РЗЭ в экспериментальных работах увеличиваются от ~0.006–0.5 у La до ~2–10 у Lu. В карбонатите Тромсе зависимость $D^{Sil/Cb}$ имеет экстремальный характер с минимумом в области Gd, уменьшаясь от ~20 у La до ~1 у Gd и постепенно увеличиваясь затем до ~3 у Lu. Различие по коэффициентам разделения наблюдается у легких РЗЭ, тогда как тяжелые РЗЭ близки по значениям и ведут себя одинаково как в природных, так и в экспериментальных образцах. Наблюдаемое аномальное распределение РЗЭ между гранатом и карбонатом гранат-содержащего карбонатита свидетельствует об отсутствии равновесия между ними.

На рис. 5 приведены нормированные по примитивной мантии концентрации РЗЭ в карбонатитах трех различных формационных типов и возраста Балтийского щита (Шаповалов и др., 2015): 1) палеозойский (~452 млн лет) гранат-содержаший карбонатит каледонского покрова Тромсе, Норвегия; 2) палеозойский (440-360 млн лет) карбонатит-щелочно-ультраосновной массив Ковдора, Кольский п-ов; 3) протерозойский (1150-1050 млн лет) карбонатит-щелочно-габроидный массив Тикше-Озера, северная Карелия. Образцы карбонатитов в разное время были отобраны в ходе полевых работ и научных командировок. изучались и анализировались в ИЭМ РАН. Карбонатиты Тромсе, Ковдора и Тикше-Озера характеризуются сходным отрицательным трендом всех РЗЭ при некотором обогащении ими карбонатитов Тикше-Озера. Нормированные по ПМ концентрации РЗЭ в карбонатитах Тромсе, Ковдора и Тикше-Озера варьируют в пределах от 250-450 до 2-8 ррт (рис. 5). Отрицательный тренд РЗЭ и низкие концентрации тяжелых РЗЭ свидетельствуют о присутствии граната в рестите источника карбонатитовых расплавов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для выяснения физико-химических условий формирования гранат-содержащего карбонатита изучено его плавление при T = 950-1400°C, $P = 4.0 \Gamma \Pi a$ в "сухих" условиях и с $H_2O + CO_2$ флюидом.

Экспериментальная методика

Эксперименты проводили в ИЭМ РАН на аппаратуре типа наковальня с лункой (НЛ-40) с использованием многоампульной методики с Au, Au–Pd и Pt ампулами (Gorbachev, 1990). Исходным материалом служили тонкие порошки гранат-содержащего карбонатита Тромсе, источником $H_2O + CO_2$ (15 мас. %) – дигидрат щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Температура измерялась Pt30Rh/Pt6/Rh термопарой, давление при высо-



Рис. 4. Разделение РЗЭ между гранатом и карбонатитовым расплавом $D^{Grt/Cb}$: 1 – природный карбонатит Тромсе (наши данные, табл. 2); 2 – (Gorbachev, Kostyuk, 2014) эксперимент при 1200°С, 4 ГПа; 3 – (Girnis et al., 2006) эксперимент при 1300°С, 3.5–4 ГПа; 4 – (Dasgupta et al., 2009) эксперимент при 1300°С; 6.6 ГПа.



Рис. 5. Нормированные по примитивной мантии (McDonough, Sun, 1995) концентрации редкоземельных элементов в карбонатитах: *1* – Тромсе, *2* – Ковдор, *3* – Тикше-Озеро (Шаповалов и др., 2015).

•		-		-								
Фаза	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P_2O_5	Cr ₂ O ₃	Сумма
						950°C						
Grt	38.18	0.40	20.30	24.58	0.81	4.54	11.70	0.11	0.04	0.06	0.03	100.42
Cpx	52.21	0.39	3.95	11.80	0.09	10.61	19.94	1.77	0.18	0.02	0.03	100.99
Cal	0.09	0.05	0.06	3.39	0.13	2.88	47.15	0.06	0.08	0.02	0.04	53.95
Ilm	0.10	53.57	0.18	43.52	0.30	2.36	1.00	0.18	0.04	0.11	0.02	101.38
Bt	37.56	3.69	14.37	16.44	0.04	13.11	1.09	0.38	9.47	0.07	0.01	96.22
Ар	0.38	0.00	0.00	0.11	0.00	0.03	55.63	0.00	0.03	46.36	0.14	102.68
Ttn	29.40	36.81	1.92	1.29	0.15	0.21	28.87	0.09	0.03	0.34	0.00	99.09
					1	1050°C		I			I	I
Grt	38.26	0.47	20.45	22.50	0.69	4.64	12.97	0.11	0.05	0.03	0.12	100.28
Cpx	51.75	0.33	3.96	10.24	0.12	10.97	20.87	1.83	0.02	0.08	0.04	100.19
Cal	0.27	0.09	0.10	3.13	0.32	1.91	46.58	0.08	0.15	0.17	0.07	52.86
Ttn	28.91	35.55	2.68	1.57	0.08	0.10	27.18	0.05	0.08	0.74	0.01	96.97
Ilm	0.56	44.53	0.10	45.52	0.43	2.00	2.40	0.14	0.15	0.02	0.05	96.05
					· ·	1150°C		1			1	
Grt-1	36.88	0.19	20.08	24.53	0.89	4.15	10.76	0.08	0.01	0.07	0.00	97.63
Grt-2	37.91	1.00	21.03	14.80	0.42	6.50	16.09	0.04	0.02	0.03	0.16	97.98
Cpx	50.30	0.43	5.20	9.00	0.08	11.16	20.77	1.58	0.02	0.03	0.01	98.57
Cal	0.49	0.40	0.11	4.13	0.46	1.81	45.29	0.02	0.28	0.30	0.09	53.48
L _{Cb}	2.32	1.44	0.71	5.26	0.42	2.15	41.24	0.09	0.32	0.00	0.02	53.97
Bt	34.65	6.26	11.55	18.12	0.08	10.16	2.55	0.14	9.08	0.98	0.05	93.89
Ap	1.33	0.20	0.11	2.89	0.31	0.76	48.28	0.17	0.31	29.93	0.07	84.36
					I	1300°C		I			I	I
L _{CbSil}	19.02	1.66	4.82	4.97	0.08	7.48	28.51	0.43	2.76	4.87	0.02	74.73
Grt-1	37.65	1.12	20.06	20.86	0.71	5.61	12.65	0.12	0.04	0.11	0.05	99.00
Grt-2	41.49	0.91	19.38	9.11	0.37	9.24	18.34	0.43	0.04	0.07	0.05	99.53

Таблица 3. Состав (мас. %) сосуществующих фаз в экспериментах по плавлению гранат-содержащего карбонатита в "сухой" системе при $P = 4.0 \ \Gamma \Pi a$, $T = 950 - 1300^{\circ} C$

Примечание. Grt-1 – центр, Grt-2 – кайма граната.

ких температурах калибровалось по кривой равновесия кварц-коэсит. Точность определения температуры и давления оценивается в $\pm 10^{\circ}$ C и ±1 кбар (Литвин, 1991). Длительность экспериментов составляла 8-16 ч. Полированные препараты закалочных образцов изучались и анализировались на цифровом электронном сканирующем микроскопе (PC-controlled Scanning Electron Microscope) VEGA TS 5130MM, оснащенным детекторами вторичных и отраженных электронов на ҮАС-кристаллах и энергодисперсионным рентгеновским (Energy Dispersive X-ray) микроанализатором с полупроводниковым Si(Li) детектором INCA Energy 350. Расчеты результатов рентгеноспектрального микроанализа выполнялись с помощью программы INCA ver. 4.06 с последующим пересчетом полученных результатов с помощью пакета программ, разработанного в

ИЭМ РАН. Результаты экспериментов приведены в табл. 3, 4 и на рис. 6, 7.

Плавление карбонатита в "сухой" системе

Экспериментальные исследования плавления карбонатита в сухой системе проводились при 950–1300°С, 4 ГПа. Температура "сухого" солидуса ~1150°С. Состав субсолидусной ассоциации при 950 и 1050°С – карбонат, гранат, клинопироксен, биотит + акцессорные минералы: апатит, ильменит, титанит (табл. 3). Карбонат преимущественно кальцитового состава (содержит FeO + MgO около 5–6 мас. %) характеризуется низкими (до 0.1 мас. %) концентрациями петрогенных оксидов – SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, Na₂O, K₂O. Гранат представлен крупными зернами от 50 до 100 мкм с неправильными, оплавленными

762

2	2 1	· · · · I		,								
Фаза	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P_2O_5	Cr ₂ O ₃	Сумма
950°C												
Grt	38.91	0.46	20.52	23.22	0.63	5.25	11.39	0.12	0.04	0.03	0.06	100.64
Cpx	54.00	0.18	1.68	7.76	0.11	14.45	23.09	0.29	0.03	0.03	0.04	101.64
Cal	0.75	0.10	0.12	3.13	0.06	2.94	46.15	0.02	0.16	0.36	0.06	53.85
L _{CbSil}	17.61	0.01	0.40	6.93	0.06	7.96	33.90	0.00	0.05	0.00	0.10	66.92
Ap	0.60	0.00	0.00	0.47	0.08	0.11	54.64	0.10	0.02	45.28	0.01	101.29
Bt	36.14	3.29	13.27	14.11	0.05	13.56	3.39	0.20	8.78	0.10	0.02	92.92
	1		1	I		1050°C		I			I	1
Grt	38.48	3.18	19.11	14.16	0.50	6.27	19.46	0.06	0.05	0.23	0.04	102.09
Cal	0.64	0.11	0.07	2.59	0.19	2.30	47.01	0.24	0.15	0.54	0.03	54.85
L_{Cb}	3.39	0.11	1.05	4.52	0.27	3.06	41.98	0.49	0.53	0.00	0.00	57.39
Bt	34.99	2.83	11.70	15.27	0.08	12.64	1.74	0.36	8.14	0.07	0.03	89.21
	1		I	I		1150°C	I	I			I	1
Grt-1	37.16	1.52	19.49	20.41	0.76	4.92	13.50	0.09	0.05	0.16	0.06	97.91
Grt-2	37.16	3.27	19.49	12.43	0.49	6.80	18.46	0.16	0.08	0.75	0.09	97.46
L _{CbSil}	14.68	1.26	5.20	7.44	0.24	5.39	29.49	0.36	2.09	1.98	0.00	67.78
1250°C	1		1	1				1			I	1
Grt-1	37.76	0.02	20.21	26.45	0.78	4.23	10.54	0.02	0.00	0.00	0.21	100.26
Grt-2	40.20	0.36	22.26	13.21	0.68	10.45	13.15	0.08	0.00	0.00	0.22	100.61
L _{CbSil}	14.47	1.00	2.92	8.63	0.09	7.22	30.01	0.77	0.57	5.66	0.00	71.40
	1300°C											1
L _{CbSil}	15.43	0.78	5.32	1.94	0.15	5.34	33.95	0.60	1.40	2.26	0.14	67.51
	1		1	I		1400°C		I			I	1
L_1	22.39	2.08	8.58	7.35	0.22	7.27	24.45	0.42	2.99	2.75	0.06	78.57
L_2	21.02	1.93	7.73	5.98	0.07	5.71	22.88	0.34	2.14	1.97	0.05	69.79

Таблица 4. Состав (мас. %) сосуществующих фаз в экспериментах по плавлению карбонатита в системе с $H_2O + CO_2 ф$ люидом при $P = 4.0 \Gamma \Pi a$, $T = 950 - 1400^{\circ}C$

Примечание. Grt-1 – центр, Grt-2 – кайма зонального граната.

границами, имеет pyr_{10} - $gros_{30}$ - alm_{60} состав. Клинопироксены представлены выделениями таблитчатой формы диопсид-геденбергитового состава (Ca_{0.7}Mg_{0.5}Fe_{0.3})(Al_{0.1}Na_{0.1})Si₂O₆ размером от 20 (при 950°С) до 100 мкм (при 1050°С) (рис. 6а, 6б).

Надсолидусная ассоциация при 1150°С представлена закаленным карбонатитовым расплавом, кальцитом, гранатом, клинопироксеном, биотитом и акцессорными минералами — апатитом, ильменитом, рутилом (рис. 6в). Крупные (до 100 микрон) зерна кинопироксена ($Ca_{0.8}Mg_{0.5}Fe_{0.3}$)($Al_{0.1}Na_{0.1}$) Si_2O_6 и такие же крупные зерна граната окружены карбонатной матрицей (L_{Cb}) с множеством мелких зерен акцессорных минералов и силикатных фаз (*Bt*, *Cpx*, *Ap*, *Ilm*). Присутствие в карбонатной матрице значимых концентраций петрогенных оксидов (более 7 мас. % FeO + MgO и до 5 мас. % в сумме SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, Na₂O, K₂O), свидетельствует о существовании карбонатитового расплава. Гранаты зональны, центральная часть имеет состав такой же, как в субсолидусе pyr_{10} - $gros_{30}$ - alm_{60} , краевая область отличается более высоким содержанием TiO₂, CaO и MgO и имеет состав pyr_{20} - $gros_{40}$ - alm_{40} (табл. 3).

При 1300°С зональные гранаты сосуществуют с карбонатитовой матрицей. На рис. 6г отчетливо видна центральная (*Grt-1*), обогащенная FeO часть гранатов pyr_{15} - $gros_{30}$ - alm_{55} состава и краевая (*Grt-2*) часть, реакционная, обогащенная MgO и CaO pyr_{25} - $gros_{50}$ - alm_{25} состава. При закалке карбонатитового расплава образуется смесь микролитов переменного состава от карбонатно-силикат-



Рис. 6. Микрофотографии в отраженных электронах закаленных образцов после плавления карбонатита в "сухой" системе при: (а) 950, (б) 1050, (в) 1150, (г) 1300°С.

ного до силикатно-карбонатного. Усредненный состав карбонатно-силикатной матрицы (L_{CbSil}) приведен в табл. 3.

Плавление UHPC в системе с $H_2O + CO_2 \phi$ люидом

При плавлении гранат-содержащего карбонатита с участием $H_2O + CO_2 флюида солидус пони$ $жается до <math>T \le 950^{\circ}$ С. Карбонатитовый расплав сосуществует с кальцитом, гранатом, клинопироксеном, апатитом, биотитом (табл. 4). Образец плохо сцементирован. Отдельные крупные (до 100 µm) выделения граната *руг*₁₀-*gros*₃₀-*alm*₆₀ состава, окружены смесью мелких иголок, кристаллов и плохо сохранившихся зерен клинопироксена, биотита, кальцита и апатита (рис. 7а).

При повышении *T* до 1050°С увеличивается доля карбонатитового расплава, присутствуют

кальцит, гранат, биотит, исчезает клинопироксен (рис. 76). Закаленный карбонатитовый расплав из смеси микролитов карбонатов заполняет пространство между обломками зерен граната pyr_{15} $gros_{50}$ - alm_{35} состава и длинными столбчатыми выделениями биотита.

В интервале 1150—1250°С с карбонатитовым расплавом (L_{CbSil}) сосуществует зональный гранат, реакционная кайма которого (*Grt-2*) по сравнению с центральной его частью (*Grt-1*) обеднена FeO, MnO, обогащена MgO, CaO, TiO₂ (рис. 7в). Температура ликвидуса равна 1250°С. Средний состав карбонатно-силикатной матрицы (L_{CbSil}) приведен в табл. 4.

С повышением температуры силикатные фазы исчезают, растворяясь и насыщая карбонатитовый расплав. В надликвидусной области (при $T \ge 1300^{\circ}$ С) образец представлен карбонатно-сили-



Рис. 7. Микрофотографии в отраженных электронах закаленных образцов после плавления карбонатита с H₂O + CO₂ флюидом при: (a) 950, (b) 1050, (b) 1150, (г) 1400°C.

катной матрицей, которая при 1400°С расслаивается на карбонатно-силикатные жидкости (L_1 и L_2) с выделением графита (табл. 4, рис. 7г). При пересчете на 100 мас. % химические составы L_1 и L_2 незначительно отличаются друг от друга. Вариации оксидов основных петрогенных элементов изменяются в пределах 1–2 мас. %.

Сравнительный анализ химического состава гранатов до эксперимента и после показал, что центральная зона экспериментальных гранатов (*Grt-1*) соответствует реликтовым гранатам (*Grt*₁) карбонатита Тромсе (рис. 8). Концентрации СаО, FeO, MgO и TiO₂ идентичны, в отличие от краевой, реакционной части. Содержания СаО и FeO в реакционной кайме экспериментальных гранатов (*Grt-2*) и в гранатах второй генерации (*Grt*₂)

ГЕОХИМИЯ том 66 № 8 2021

близки, а концентрации MgO и TiO_2 на порядок выше в экспериментальных образцах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Согласно имеющимся литературным данным (Ravna et al., 2006, 2017; Ravna, Roux, 2006; Corfu et al., 2003; Broska et al., 2014), карбонатиты района Тромсе содержат высокобарную минеральную ассоциацию, включающую гранаты и омфацитовый пироксен, с большим количеством апатита, оксидов Fe—Ti и биотита. Породы обогащены Ba и легкими РЗЭ. Эти особенности рассматривались как доказательство их формирования при плавлении субдуцированной континентальной литосферы в условиях высокого давления.

В то же время, геохимическое сходство карбонатита Тромсе с карбонатитами магматических



Рис. 8. Диаграмма CaO–FeO–MgO отражающая химический состав гранатов в карбонатите и в эксперименте (система с $H_2O + CO_2 \phi$ люидом при 1150°C). *Grt*₁₋₃ – три генерации гранатов из карбонатита Тромсе; *Grt*-1 – центральная часть и *Grt*-2 – кайма зональных гранатов из эксперимента.

комплексов Балтийского щита и других районов мира, генезис которых связан с мантийными плюмами (Tschegg et al., 2012; Шаповалов et al., 2015), указывает на участие плюма в формировании карбонатита Тромсе. Об этом свидетельствуют более высокие температуры формирования характерной для карбонатита Тромсе ассоциации карбонатитовый расплав—гранат, чем температуры даже "горячей" субдуцированной океанической коры (Добрецов и др., 2015).

Это подтверждают и наши исследования. Фазовые соотношения гранатов с карбонатами природного карбонатита свидетельствуют о реакционных соотношениях между реликтовым гранатом и карбонатитовым расплавом с образованием 3-х генераций гранатов: реакционный Grt_2 , замещающий реликтовый Grt_1 и новообразованный Grt_3 в карбонатной матрице. Образование Grt_2 и Grt_3 сопровождалось выносом Fe из Grt_1 и привносом в Grt_2 и Grt_3 Ca, Mg, Sr, Ti, ЛРЗЭ из карбонатитового расплава.

Плавление гранат-содержащего карбонатита показало, что температура "сухого" солидуса равна 1150°С, ликвидуса >1300°С. В интервале T от 950 до 1150°С субсолидусная ассоциация представлена кальцитом, гранатом, клинопироксеном, биотитом и акцессорными минералами. Зональность граната свидетельствует о его взаимодействии с карбонатитовым расплавом. В сухой системе формирование ассоциации карбонатитовый расплав—гранат, характерной для природного карбонатита происходит в интервале 1150— 1300°С. В экспериментах с $H_2O + CO_2$ флюидом температура солидуса ≤ 950 °С, ликвидуса ≥ 1250 °С. Формирование характерной для карбонатита района Тромсе ассоциации карбонатитовый расплав—гранат происходит в интервале 950—1250°С.

Результаты проведенных исследований показали, что зональные гранаты экспериментальных образцов схожи по химическому составу с гранатами 1-3 генераций природного карбонатита. Центральная зона экспериментальных гранатов является реликтом природного граната (Grt_1), а краевая зона характеризуется повышенными концентрациями MgO и TiO2 по сравнению с реакционными гранатами второй генерации (Grt₂) природных гранатов. Как обсуждалось выше, в природных образцах при взаимодействии карбонатитового расплава с гранатом происходило образование реакционного граната (Grt_{2-3}) аномально обогащенного ЛРЗЭ и обеднение карбонатитового расплава этими элементами. В эксперименте столь эффектного обогащения реакционных гранатов легкими РЗЭ не наблюдалось.

Аномальное, отличное от равновесного, распределения РЗЭ между гранатом и карбонатитовым расплавом свидетельствует о том, что кристаллизация гранатов *Grt*₂ и *Grt*₃ завершилась до достижения их равновесия с карбонатитовым расплавом, возможно в результате быстрого его внедрения и кристаллизации. При этом фракционирование РЗЭ, приведшее к обогащению гранатов 2 и 3 генераций (*Grt*₂₋₃) и обеднению карбонатитового расплава ЛРЗЭ, обусловлено кинетическими факторами, большей подвижностью легких РЗЭ по сравнению с тяжелыми РЗЭ. В результате такого не равновесного процесса сформировался "истощенный" карбонатитовый расплав, израсходовавший легкие РЗЭ при образовании вторичных (реакционных и новообразованных) гранатов в процессе метасоматоза и плавления карбонатизированной плиты.

Авторы выражают глубокую благодарность за сотрудничество В.К. Карандашеву (ИПТМ РАН), за совместные полевые работы и полезные дискуссии Э. Равна (UiT The Arctic University of Norway) и К. Куллеруду (Norwegian Mining Museum), а также О.Г. Сафонову за ценные советы и рекомендации.

Работа выполнена на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН.

Работа выполнена в ИЭМ РАН по теме НИР АААА-А18-118020590140-7, на разных этапах была поддержана грантами РФФИ (гранты № 12-05-00777а, 14-04-00752а), а также совместным Российско-Норвежским проектом "Norway-NWRussia; initiation of project on alkaline rocks 2009–2010".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Богатиков О.А., Коваленко В.И., Шарков Е.В. (2010) *Магматизм, тектоника, геодинамика Земли*. М.: Наука, 605 с.

Добрецов Н.Л, Зедгенизов Д.А., Литасов К.Д. (2015) Доказательства и следствия "горячей" модели субдукции. *ДАН*. **462**(3), 330-334.

Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л. и Шацкий В.С. (2007) Хлоридно-карбонатный флюид в алмазах из ксенолита эклогита. *ДАН*. **415**(6), 800-803.

Литвин Ю.А. (1991) Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. М.: Наука. 312 с.

Перчук А.Л., Давыдова В.В., Бурхард М., Мареш В.В., Шертл Х.П., Япаскурт В.О., Сафонов О.Г. (2009) Эффекты преобразования минеральных включений в гранате при высоком давлении: эксперимент и его приложение к карбонатно-силикатным породам Кокчетавского массива. *Геология и геофизика*. **50**(12), 1487-1505.

Соболев Н.В. (1974) Глубинные включения в кимберлитах и проблемы состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 265 с.

Фролов А.А., Толстов А.В., Белов С.В. (2003) *Карбонатитовые месторождения России*. М.: НИА-Природа, 493 с. Шаповалов Ю.Б., Горбачев Н.С., Костюк А.В., Султанов Д.М. (2015) Геохимические особенности карбонатитов Фенноскандинавского щита. *ДАН*. **463**, 592-597.

Шарков Е.В., Богатиков О.А., Красивская И.С. (2000) Роль мантийных плюмов в тектонике раннего докембрия восточной части Балтийского щита. *Геотектони-ка*. (2), 3-25.

Bell K., Simonetti A. (2010) Source of parental melts to carbonatites-critical isotopic constraints. *Mineral Petrol.* **98**, 77-89.

https://doi.org/10.1007/s00710-009-0059-0

Bell K., Tilton G.R. (2001) Nd, Pb and Sr isotopic compositions of east African carbonatites: evidence for mantle mixing and plume inhomogeneity. *J. Petrol.* **42**, 1927-1945. https://doi.org/10.1093/petrology

Bell K., Tilton G.R. (2002) Probing the mantle: the story from carbonatites. *Eos Trans Am Geophys Union*. **83**(273), 276-277.

Broska I., Ravna E.J.K., Vojtko P., Jana' K.M., Konecny P., Pentrak M., Bacik P., Luptakova J., Kullerud K. (2014) Oriented inclusions in apatite in a post-UHP fluid-mediatedregime (Tromsø Nappe, Norway). *Europ J. Mineralogy*. **26**, 623-634.

Corfu F., Ravna E.J.K., Kullerud K. (2003) A late Ordovician U–Pb age for the Tromsø Nappe eclogites, uppermost allochthon of the Scandinavian Caledonides. *Contrib Mineral Petrol.* **145**, 502-513.

Dasgupta R., Hirschmann M.M., McDonough W.F., Spiegelman M., Withers A.C. (2009) Trace element partitioning between garnet lherzolite and carbonatite at 6.6 and 8.6 GPa with applications to the geochemistry of the mantle and of mantle-derived melts. *Chem Geol.* **262**, 57-77.

Fassmer K., Martinet I., Miladinova I., Sprung P., Froitzheim N., Fonseca R.O.C., Münker C., Janák M., Kullerud K. (2020) Lu–Hf geochronology of ultra-highpressure eclogites from the Tromsø-Nappe, Scandinavian Caledonides: evidence for rapid subduction and exhumation. *Intern. J. Earth Sci.* **109**, 1727-1742.

Gee D.G., Fossen H., Henriksen N., Higgins A.K. (2008) From the early Paleozoic platforms of Baltica and Laurentia to the Caledonide Orogen of Scandinavia and Greenland. *Episodes.* **31**, 44-51.

Girnis A.V., Bulatov V.K., Lahaye Y., Brey G.P. (2006) Partitioning of trace elements between carbonate-silicate melts and mantle minerals: experiment and petrological consequences. *Petrology*. **14**(5), 492-514.

Girnis A.V., Bulatov V.K., Brey G.P., Gerdes A., Hofer H.E. (2013) Trace element partitioning between mantle minerals and silico-carbonate melts at 6–12 GPa and applications to mantle metasomatism and kimberlite genesis. *Lithos.* 160-161, 183-200.

Gorbachev N.S. (1990) Fluid-magma interaction in sulfide-silicate systems. *Int. Geol. Review.* **32**(8), 749-831.

Gorbachev N.S., Kostyuk A.V. (2014) Distribution of rare and rare earth elements between Grt, Cpx and Cb at mantle PT (from experimental data). *Experimental geochemistry*. **2**(2), 70-72.

Izraeli E.S., Harris J.W., Navon O. (2001) Brine inclusions in diamonds: A new upper mantle fluid. *Earth Planet. Sci. Lett.* **187**, 323-332.

Janák M., Krogh Ravna E.J., Kullerud K., Yoshida K., Milovský R., Hirajima T. (2013) Discovery of diamond in the Tromsø Nappe, Scandinavian Caledonides (N. Norway). *J. Metamorphic Geol.* **31**, 691-703.

Janák M., Ravna E.J.K., Kullerud K. (2012) Constraining peak P-T conditions in UHP eclogites: Calculated phase equilibria in kyanite- and phengite-bearing eclogite of the Tromsø Nappe, Norway. *J Metamorphic Geol.* **30**, 377-396.

Korsakov A.V., Hermann J. (2006) Silicate and carbonate melt inclusions associated with diamonds in deeply subducted carbonate rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.* **241**, 104-118.

McDonough W.F., Sun S. (1995) The composition of the Earth. *Chem Geol.* **120**, 223-253.

Podborodnikov I.V., Shatskiy A., Arefiev A.V., Litasov K.D. (2019) Phase relations in the system Na_2CO_3 -CaCO₃-MgCO₃ at 3 GPa with implications for carbonatite genesis and evolution. *Lithos.* **330–331**, 74-89.

Ravna E.J.K., Kullerud K., Ellingsen E. (2006) Prograde garnet-bearing ultramafic rocks from the Tromsø Nappe, northern Scandinavian Caledonides. *Lithos.* **92**, 336-356.

Ravna E.J.K., Roux M.R.M. (2006) Metamorphic evolution of the Tønsvika eclogite, Tromsø Nappe – Evidence for a new UHPM province in the Scandinavian Caledonides. *Intern. Geol. Review.* **48**, 861-881. Ravna E.K., Zozulya D., Kullerud K., Corfu F., Nabelek P.I., Janák M., Slagstad T., Davidsen B., Selbekk R.S., Schertl H.P. (2017) Deep-seated carbonatite intrusion and metasomatism in the UHP Tromsø Nappe, northern Scandinavian Caledonides-a natural example of generation of carbonatite from carbonated eclogite. *J. Petrol.* **58**, 2403-2428.

Simandl G.J. (2014) Geology and market-dependent significance of rare earth element resources. *Mineralium Deposita*. **49**, 889-904.

Simandl G.J., Paradis S. (2018) Carbonatites: related ore deposits, resources, footprint, and exploration methods. *Applied Earth Science: Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy*. **127**, 123-152.

Tschegg C., Ntaflos T., Akinin V.V., Hauzenberger C. (2012) Carbonate-rich melt infiltration in peridotite xenoliths from the Eurasian-North American modern plate boundary (Chersky Range, Yakutia). *Contrib Mineral Petrol.* **164**, 441-455.

Verplanck P.L., Mariano A.N., Mariano A. (2016) Rare earth element ore geology of carbonatites. *Rev Econ Geol.* **18**(5), 32.

Weiss Y., Kessel R., Griffin W.L., Kiflawi I., Klein–Ben-David O., Bell D.R., Harris J.W., Navon O. (2009) A new model for the evolution of diamond–forming fluids: Evidence from microinclusion–bearing diamonds from Kankan, Guinea. *Lithos.* **112**(2), 660-674.