

УДК 550.89

## ЖИДКОСТНАЯ НЕСМЕСИМОСТЬ И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ХЛОРИДАЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ ПРИ 4–7 ГПА

© 2005 г. О. Г. Сафонов, О. А. Левыкина, Л. Л. Перчук, Ю. А. Литвин

Представлено академиком А.А. Маракушевым 01.08.2004 г.

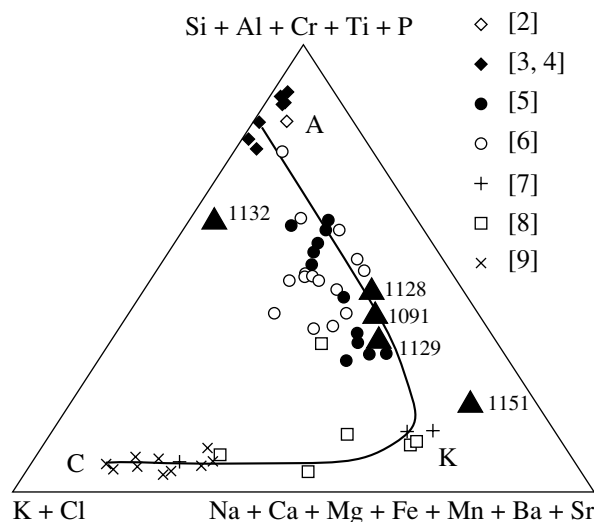
Поступило 09.09.2004 г.

В алмазах из кимберлитов различных регионов мира наряду с минеральными включениями присутствуют включения жидкостей с  $K_2O > 5$  мас. % и  $K_2O/Na_2O > 1$  [1]. Среди них выделяют три основных типа (рис. 1): 1) алюмосиликатные включения с составом, близким к щелочному полевому шпату ( $SiO_2 = 61–67$ ,  $Al_2O_3 = 7–21$ ,  $K_2O + Na_2O = 6–18$  мас. %) [2–4]; 2) карбонатитовые включения с высокими концентрациями CaO, MgO, FeO, MnO, BaO, SrO и относительно низкими  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$  при  $K_2O + Na_2O = 12–30$  мас. % и переменной концентрацией  $CO_2$  [5–8] и 3) водно-хлоридные включения с высокой концентрацией Cl при  $K_2O + Na_2O$  до 40 мас. % [1, 8, 9]. О. Навон с соавторами [1] заметил, что между составами 1) и 2) существуют взаимные переходы (рис. 1), свидетельствующие о полной смесимости соответствующих расплавов в  $P$ – $T$ -условиях стабильности алмаза. Составы 2) и 3) также связаны единым трендом (рис. 1), означающим смесимость этих жидкостей в условиях стабильности алмаза. Однако составы 1) и 3) смесимы не полностью (рис. 1): содержание алюмосиликатной составляющей в водно-хлоридных включениях составляет всего 10–15 мол. %, а концентрация Cl в алюмосиликатных включениях редко достигает 1 мас. % [3]. При этом в “смешанных” карбонатит-алюмосиликатных включениях [5, 6] содержание Cl возрастает до 1.7 мас. % и до 3–6 мас. % в карбонатитовых включениях [7]. Таким образом, природные данные свидетельствуют о том, что между водно-солевыми жидкостями и алюмосиликатными расплавами существует область несмесимости, которая, впрочем, сокращается с добавлением карбонатов.

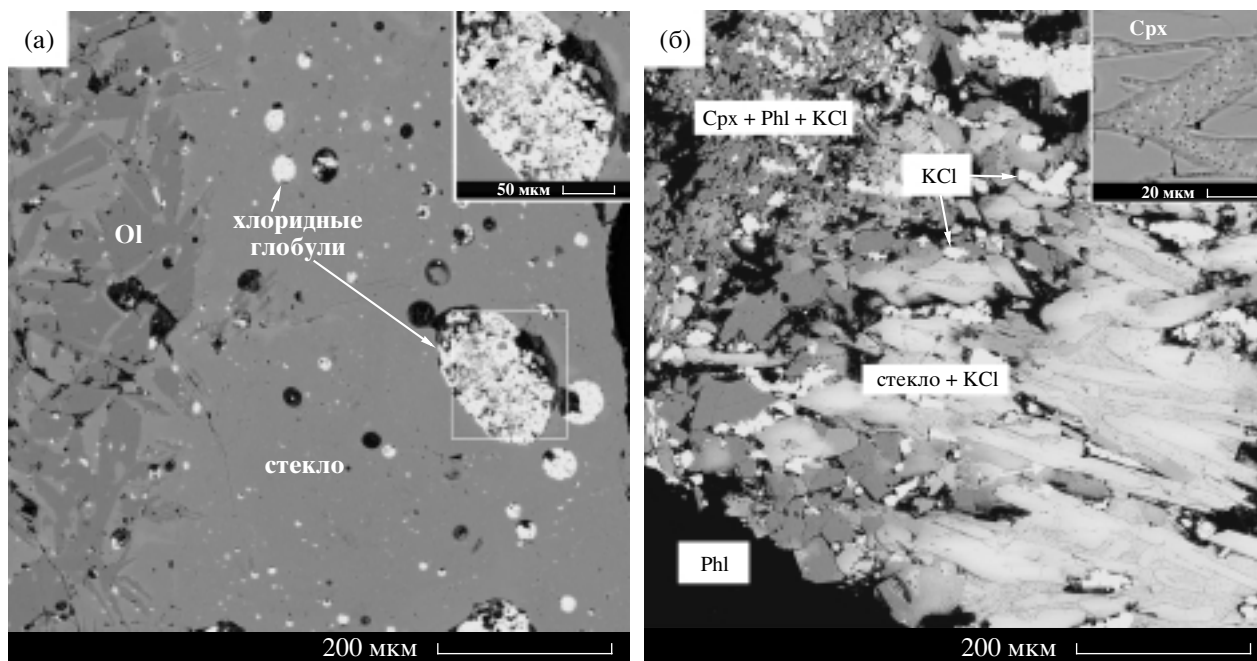
Тренды, связывающие составы 1) и 2), с одной стороны, и 2) и 3) – с другой, свидетельствуют о генетической связи этих глубинных жидкостей.

Институт экспериментальной минералогии  
Российской Академии наук,  
Черноголовка Московской обл.  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова

Их включения в алмазе позволяет предполагать, что расплавы 1) и 3) являются производными изначальной богатой калием карбонатитовой магмы [1]. Если формирование алюмосиликатного расплава из карбонатитовой магмы можно объяснить кристаллизацией карбонатов [1], то возникновение водно-солевой жидкости возможно благодаря ее несмесимости с богатыми алюмосиликатной составляющей расплавами [1, 10]. Кроме того, в случае несмесимости первичные водно-солевые или карбонатно-водно-солевые жидкости должны задавать активность калия в несмешивающихся с ними мантийных алюмосиликатных расплавах [10]. Известная при низких давлениях



**Рис. 1.** Диаграмма, показывающая вариации состава расплавных включений в алмазах из кимберлитов различных регионов мира [1]. А – алюмосиликатные расплавы, К – карбонатитовые расплавы, С – водно-солевые (KCl) расплавы. Линия, проходящая через поля точек, демонстрирует непрерывные композиционные тренды от карбонатитового расплава до алюмосиликатного расплава, с одной стороны, и до водно-солевого – с другой, а также широкую область несмесимости между алюмосиликатными и водно-солевыми расплавами. Черные треугольники с номерами показывают составы расплавов, полученных в экспериментах (табл. 1).



**Рис. 2.** Текстуальные взаимоотношения в образцах, синтезированных в системе  $[Di_{50}San_{50}] + Mg(OH)_2 + KCl$ . а – образец с преобладанием продуктов закалки расплава: глобулы KCl и кристаллы Ol в хлорсодержащем алюмосиликатном стекле (см. табл. 1); отдельные мелкие глобулы захвачены оливином; вставка демонстрирует текстуру “глобулы в глобуле” (глобулы алюмосиликатного стекла, обозначенные стрелками, в хлоридной глобуле), которая однозначно доказывает жидкостную несмесимость алюмосиликатного и солевого расплава. Давление 5 ГПа, температура 1250°C. б – образец с преобладанием кристаллических фаз: остаточное алюмосиликатное стекло с мелкими глобулами KCl, заполняющее пространство между кристаллами Crx и Phl (см. табл. 1); агрегаты и кубические кристаллы KCl развиты на стыках зерен Crx и Phl; вставка демонстрирует детализированный вид мелких глобул KCl (светлые точки) в остаточном стекле. Давление 4 ГПа, температура 1250°C.

[11, 12] несмесимость водно-солевых жидкостей с алюмосиликатными расплавами остается под вопросом для давлений, соответствующих стабильности алмаза. Эта проблема легла в основу нашего исследования – экспериментального доказательства жидкостной несмесимости между калиевыми алюмосиликатными и водно-хлоридными (KCl) расплавами при давлениях 4–7 ГПа (табл. 1). В настоящем сообщении приведены первые результаты этих исследований.

Эксперименты проводились в модельной системе. В качестве алюмосиликатной составляющей использовалась эквимольная смесь гелей  $CaMgSi_2O_6$  (Di) и  $KaSi_3O_8$  (San). Выбор компонентов был обусловлен тем, что Di является основой калийсодержащего клинопироксена [10], а алюмосиликатная составляющая расплавных включений в алмазах близка по составу к щелочному полевоому шпату [1–4]. Несиликатная составляющая задавалась  $Mg(OH)_2$  (источник воды) и KCl в мольном соотношении 1 : 1. Обе составляющие смешивались в равных массовых пропорциях. Добавление  $Mg(OH)_2$  смещает состав системы в более основную область, поэтому изученную систему можно представить как  $CaMgSi_2O_6 + KaSi_2O_6 + Mg_2SiO_4 + KCl + H_2O$ , силикатная часть которой

моделирует калиевые ультраосновные расплавы, близкие к лампроитовым. Исходные смеси помещались в  $Pt_{60}Rh_{40}$  ампулы. Эксперименты (табл. 1) проводились на установке типа “наковальня с лункой” с тороидальным уплотнением ячейки, изготовленной из литографского камня [13]. Давление в опытах задавалось с точностью  $\pm 0.2$  ГПа по калибровке, проведенной на основе стандартных переходов в Bi [13]. Температура контролировалась с точностью  $\pm 20^\circ C$  по градуировочной кривой зависимости температуры от мощности тока нагрева, построенной с применением термопары  $Pt_{70}Rh_{30}/Pt_{94}Rh_6$ . После опытов образцы изучали на электронном микроскопе “CamScan MV2300 (VEGA TS 5130MM)”, а составы фаз анализировали на электронном энергодисперсионном микрозонде “Link INCA Energy” в лаборатории электронной микроскопии и микроанализа ИЭМ РАН. В качестве стандартов использовали  $SiO_2$  (для Si), MgO (для Mg),  $Al_2O_3$  (для Al), волластонит (для Ca), микроклин (для K) и NaCl (для Cl).

Среди образцов, полученных в результате опытов (табл. 1), выделяются два структурных типа: 1) образцы с преобладанием продуктов закалки расплава (рис. 2а) и 2) образцы с преобладанием кристаллических фаз (рис. 2б). Образцы

Таблица 1. Условия проведения экспериментов и средние составы фаз, синтезированных в системе  $[Di_{50}San_{50}]_{50}[(Mg(OH)_2)_{50}KCl]_{50}1_{50}$

Компонент	1113 <sup>а</sup>		1091		1128		1092						1129		1151		1132		
	5	Phl	16	2	18	5	2	3	1	9	3	3	10	5	1	11	20	4	
	Срх	Стекло	ОI	Срх	Стекло	Срт	ОI	Phl	Срх	Стекло	ОI	Phl	Стекло	ОI	Стекло <sup>б</sup>	Срх	Phl	Стекло	
SiO <sub>2</sub>	57.31	43.21	38.02	42.79	55.18	42.44	40.68	42.41	46.08	56.67	43.79	44.07	43.99	30.74	43.14	26.54	12.62	47.23	54.79
Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.27	9.54	6.76	0.04	0.53	12.48	22.08	0.00	11.87	1.10	24.68	0.00	11.90	9.63	0.00	8.75	8.01	0.03	0.79
MgO	20.98	25.29	26.94	56.84	19.30	29.32	7.77	56.90	29.34	20.66	17.25	58.27	27.68	21.03	56.72	12.76	37.35	60.47	19.70
CaO	20.53	0.24	7.62	0.16	24.71	4.31	29.45	0.50	0.05	23.76	18.26	0.38	0.22	22.53	0.04	40.00	18.14	0.25	22.21
K <sub>2</sub> O	1.52	11.31	10.43	0.03	0.31	11.83	0.00	0.02	11.81	0.40	0.05	0.05	11.74	13.30	0.00	9.47	6.91	0.02	0.23
Cl	0.35	1.71	2.25	0.02	0.05	0.65	0.02	0.03	0.77	0.03	0.02	0.03	0.76	1.98	0.02	2.81	0.91	0.00	0.01
Сумма	101.96	91.30	92.00	99.86	100.07	101.03	99.99	99.86	99.92	102.62	104.05	102.80	96.27	99.21	99.92	100.33	83.93	108.00	97.73

Соотношение катионов, приведенное к данному количеству атомов кислорода

	6	11	24	4	6	11	12	4	11	24	4	11	24	4	24	4	6	11
O	2.010	3.202	6.385	1.004	1.986	6.258	2.986	0.997	3.083	1.980	2.977	1.005	3.064	5.180	4.669	2.548	2.001	3.036
Si	0.052	0.833	1.337	0.001	0.022	2.168	1.909	0.000	0.936	0.045	1.977	0.000	0.976	1.912	1.814	1.906	0.001	1.023
Al	1.096	2.792	6.740	1.986	1.035	6.440	0.850	1.993	2.924	1.075	1.747	1.980	2.871	5.278	3.344	11.232	1.949	2.892
Mg	0.771	0.019	1.370	0.004	0.952	0.681	2.315	0.013	0.004	0.889	1.330	0.009	0.016	4.066	0.001	7.536	0.006	0.869
Ca	0.068	1.069	2.233	0.001	0.014	2.224	0.000	0.001	1.008	0.018	0.004	0.001	1.042	2.858	0.000	2.125	0.001	0.011
K	0.021	0.215	0.638	0.001	0.003	0.162	0.002	0.001	0.087	0.002	0.002	0.001	0.089	0.565	0.001	0.837	0.000	0.001
Сумма	4.019	8.130	18.702	2.997	4.013	17.933	8.062	3.004	8.041	4.008	8.038	2.997	8.059	19.859	20.324	21.698	2.978	3.988

Распределение компонентов в структурной формуле клинопироксенов<sup>ж</sup>

Al <sup>IV</sup>	0.000				0.014					0.020									0.000
Al <sup>VI</sup>	0.052				0.009					0.025									0.034
Mg <sup>M2</sup>	0.149				0.043					0.100									0.106
□ <sup>M2</sup>	0.012				0.000					0.000									0.014
N <sup>Cr(4)3</sup> <sub>Ca</sub>																			
N <sup>Cr(4)3</sup> <sub>Ca</sub>																			
N <sup>Ca</sup>				0.20					0.63										0.30

а – Здесь и далее по горизонтали номер образца.

б P, ГПа.

в T, °C.

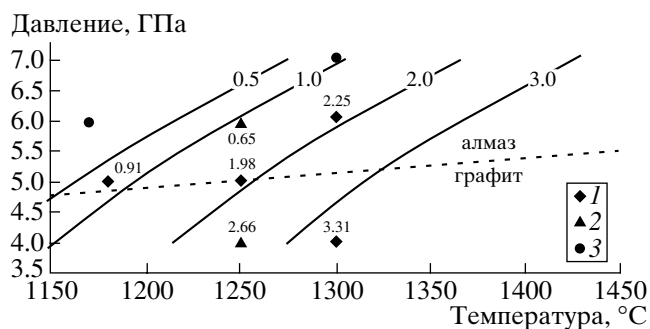
г τ, мин.

д Количество индивидуальных анализов.

е Состав глобулы алюмосиликатного стекла внутри хлоридной глобулы (рис. 1).

ж Схема расчета:  $Al^{IV} = 2 - [Si]$ ;  $Al^{VI} = [Al] - Al^{IV}$ ;  $Mg^{M2} = [Mg] - (1 - Al^{VI})$ ;  $□^{M2} = 1 - [Ca] - [K] - Mg^{M2}$ , где символ компонента в квадратных скобках обозначает содержание этого компонента в формуле минерала.

з  $N_{Ca} = Ca/(Ca + Mg)$ , где i – гранат или оливин.



**Рис. 3.** Предварительные данные по растворимости KCl в алюмосиликатных расплавах системы  $[Di_{50}San_{50}] + Mg(OH)_2 + KCl$ . Точки – P–T-условия проведенных экспериментов (1 – образцы с преобладанием продуктов закалки расплава; 2 – образцы с преобладанием кристаллических фаз; 3 – образцы, в которых продукты закалки расплава не обнаружены). Числа показывают среднее содержание Cl (мас. %) в алюмосиликатном стекле, равновесном с KCl (см. табл. 1). Линии постоянной концентрации Cl (мас. %) рассчитаны по уравнению (1). Линия равновесия графит–алмаз построена по данным [15].

первого типа содержат округлые глобулы в хлорсодержащем алюмосиликатном стекле (рис. 2а). Глобулы состоят из агрегатов кристаллического KCl в смеси с алюмосиликатным веществом. От образца к образцу и даже в пределах одного образца их размер варьирует от нескольких мкм до 200 мкм (рис. 2а). Местами глобулы образуют скопления в периферийных частях образцов, что предполагает их отсадку или всплывание в алюмосиликатном расплаве в ходе опытов. Глобулы встречаются и в виде включений в крупных кристаллах оливина (рис. 2а), что свидетельствует о мгновенном отделении хлоридного расплава от алюмосиликатного еще до кристаллизации оливина. Крупные глобулы содержат отдельные шарики алюмосиликатного стекла размером до 20 мкм (рис. 2а). Округлая форма хлоридных глобул и текстуры “глобуль в глобуле” являются неоспоримыми доказательствами несмесимости алюмосиликатного и хлоридного расплавов. В образцах первого структурного типа присутствует оливин (рис. 2а), размер кристаллов которого в некоторых образцах достигает 1–1.5 мм. Помимо захваченных хлоридных глобул, оливин содержит многочисленные включения алюмосиликатного стекла. Таким образом, текстурные признаки свидетельствуют о том, что оливин является фазой, кристаллизующейся на ликвидусе расплавов в изученной системе. В образцах, где содержание  $SiO_2$  в стеклах более 30 мас. % (обр. 1091 и 1129 в табл. 1), взаимодействия оливина с расплавом не установлено. В обр. 1151, где содержание  $SiO_2$  в стекле составляет 13 мас. %, кристаллы оливина образуют игольчатыми кристалликами периклаза (реакция  $Al = Per + L_S$ ).

Для образцов второго структурного типа характерна ассоциация  $Srx + Phl$  (рис. 2б). Наряду с ней образцы 1128 и 1092 содержат богатый grosuleяром Grt и Ol (табл. 1). В этих образцах наблюдается зональное распределение фазовых ассоциаций. В зонах, содержащих Grt и Ol, практически отсутствует KCl. Он образует отдельную зону на противоположном краю образцов. По мере приближения к зоне KCl пропадает сначала Grt, а потом и Ol, а с хлоридом равновесна ассоциация  $Srx + Phl$ . Клинопироксен содержит  $K_2O$ , концентрация которого увеличивается с давлением от 0.2 мас. % при 4 ГПа до 1.5 мас. % при 7 ГПа (табл. 1). В формуле сосуществующего флогопита  $Si > 3$  ф. е., что предполагает присутствие в нем фенгитовой составляющей, содержание которой увеличивается с давлением. Концентрация Cl в слюде, равновесной с  $Srx$  и кристаллическим KCl (рис. 2б) при 4–6 ГПа, составляет около 0.7–0.8 мас. %, но возрастает до 1.7 мас. % при 7 ГПа (табл. 1). Помимо кристаллических фаз образцы второго структурного типа содержат небольшое количество стекла, в котором присутствуют мелкие глобулы KCl (рис. 2б). Хлоридные глобулы в остаточном стекле свидетельствуют о существовании несмесимости между  $L_S$  и  $L_C$  вплоть до полного исчезновения  $L_S$  на солидусе.

Итак, приблизительная схема кристаллизации богатых KCl и  $H_2O$  расплавов при 4–7 ГПа выглядит следующим образом: 1) полное плавление  $L_S + L_C$ ; 2) ликвидус  $L_S + L_C + Ol$  (рис. 2а); 3) возможная перитектическая реакция  $Ol + L_S = Phl$  [14]; 4)  $L_S + L_C + Srx + Phl$ ; 5) солидус с ассоциацией  $L_S + L_C + Srx + Phl + KCl$  (рис. 2б); 6) субсолидус с ассоциацией  $Srx + Phl + LCl \pm Grt \pm Ol$ . В течение всей эволюции системы алюмосиликатный расплав равновесен с KCl, который представлен либо несмещающейся жидкостью (рис. 2а), либо кристаллической фазой (рис. 2б). Хлоридная жидкость или кристаллический KCl задавали равновесную концентрацию (активность) этого компонента в  $L_S$ . Концентрация Cl в  $L_S$ , равновесном с KCl при 4–6 ГПа и 1150–1300°C, возрастает с температурой, но уменьшается с давлением (рис. 3). Зависимость среднего содержания Cl в силикатном расплаве  $L_S$  от  $T$  и  $P$  описывается уравнением ( $r^2 = 0.931$ )

$$Cl(\text{мас. \%}) = -16.629(\pm 4.377) - 0.076(\pm 0.017)P(\text{ГПа})^2 + 0.016(\pm 0.003)T(^{\circ}\text{C}). \quad (1)$$

Снижение растворимости хлоридов в  $L_S$  с падением температуры согласуется с экспериментальными данными при низких давлениях [11, 12]. Зависимость содержания Cl в расплавах от их состава не обнаружена.

Полученные в опытах составы расплавов в первом приближении близки к составам некоторых расплавных включений из алмазов Ботсваны и Заира (рис. 1), которые бедны  $\text{CO}_2$  ( $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.8\text{--}0.9$ ), но богаты хлором (Cl до 1.4 мас. %) [5, 6]. Согласно [5, 6] захват этих включений происходил при давлении порядка 4.5–5 ГПа. Без учета возможного влияния  $\text{CO}_2$  на растворимость хлоридов в расплаве рис. 3 показывает, что процесс захвата включений мог осуществляться при 1180–1200°C, что согласуется с данными термобарометрии.

Таким образом, предварительные эксперименты в модельной системе  $[\text{Di}_{50}\text{San}_{50}] + \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{KCl}$  показали, что

при 4–6 ГПа между  $L_S$  и  $L_C$  существует широкая область несмесимости;

в этом интервале давлений и 1100–1300°C установлена высокая растворимость KCl в  $L_S$ , которая соответствует концентрации Cl от 0.6 до 3.3 мас. %;

концентрация Cl в  $L_S$  увеличивается с температурой, но уменьшается с давлением;

минералом ликвидуса насыщенных водно-хлоридной составляющей расплавов при 4–7 ГПа является оливин, тогда как на солидусе стабилен богатый хлором флогопит.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 04–05–64896, 02–05–64684 и 02–05–64025), Программы конкурсов-экспертиз для молодых ученых РАН (грант 323) и Europea Academia Foundation, “Ведущие научные школы России” (грант 1645.2003.5, рук. Л.Л. Перчук).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Navon O., Izraeli E.S., Klein-BenDavid O. In: VIII International Kimberlite Conference. Cape Town, 2003. Long Abstracts on CD-ROM. 2003, FLA–0107.
2. Prinz M., Manson D.V., Hlava P.F., Keil K. // Phys. Chem. Earth. 1975. V. 9. P. 797–815.
3. Буланова Г.П., Новгородов П.Г., Павлова Л.А. // Геохимия. 1988. № 5. С. 756–765.
4. Новгородов П.Г., Буланова Г.П., Павлова Л.А. и др. // ДАН. 1990. Т. 310. № 2. С. 439–443.
5. Navon O., Hutcheon I.D., Rossman G.R., Wasserburg G.L. // Nature. 1988. V. 335. P. 784–789.
6. Schrauder M., Navon O. // Geochim. et cosmochim. acta. 1994. V. 58. P. 761–771.
7. Logvinova A.L., Klein-BenDavid O., Izrael E.S. et al. In: VIII International Kimberlite Conference. Cape Town, 2003. Long Abstracts on CD-ROM. 2003, FLA–0025.
8. Klein-BenDavid O., Izrael E.S., Navon O. In: VIII International Kimberlite Conference. Cape Town, 2003. Long Abstracts on CD-ROM. 2003, FLA–0109.
9. Izrael E.S., Harris J.W., Navon O. // Earth and Planet. Sci. Lett. 2001. V. 5807. P. 1–10.
10. Perchuk L.L., Safonov O.G., Yapaskurt V.O., Barton J.M. // Lithos. 2002. V. 60. № 3/4. P. 89–111.
11. Рябчиков И.Д. // ДАН. 1963. Т. 149. № 5. С. 1174–1177.
12. Делицин Л.М., Мелентьев Б.Н. // ДАН. 1968. Т. 180. № 6. С. 1460–1463.
13. Литвин Ю.А. Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. М.: Наука, 1991. 312 с.
14. Modreski P.J., Boettcher A.L. // Amer. J. Sci. 1973. V. 273. P. 385–414.
15. Kennedy C.S., Kennedy G.C. // J. Geophys. Res. 1976. V. 81. P. 2467–2470.