

УДК 549.01:549.057

## ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В КИМБЕРЛИТЕ В ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ ПРИ 4 ГПа и 1500°C

© 2022 г. Е. И. Жимулев<sup>1,\*</sup>, А. И. Чепуров<sup>1</sup>, В. М. Сонин<sup>1</sup>,  
А. А. Чепуров<sup>1</sup>, академик РАН Н. П. Похиленко<sup>1</sup>

Поступило 07.02.2022 г.

После доработки 17.02.2022 г.

Принято к публикации 01.03.2022 г.

Представлены экспериментальные данные о взаимодействии расплава железа с природным кимберлитом при температуре  $1500 \pm 25^\circ\text{C}$  и давлении  $4.0 \pm 0.2$  ГПа, что соответствует условиям верхней мантии Земли. Установлено, что в результате взаимодействия карбонатной составляющей кимберлита с железом образуются магнезиоферрит, твердый раствор углерода в железе и карбидная фаза. Силикатно-оксидная часть системы представлена минеральной ассоциацией: оливин + пироксен + гранат + монтчеллит + перовскит + (возможно) ильменит. Полученные результаты свидетельствуют о неустойчивости карбонатной составляющей кимберлита в восстановительных условиях металлического железа.

*Ключевые слова:* кимберлит, расплав железа, высокие давления и температуры, восстановительные условия

**DOI:** 10.31857/S2686739722060160

По современным представлениям кимберлитовая магма является результатом частичного плавления карбонатизированных перидотитов. Тем не менее остро дискуссионным остается вопрос о химическом и минеральном составе исходной (parental) магмы, эволюция которой в конечном счете приводит к кристаллизации пород, известных как кимберлиты [1–4]. Глубина зарождения кимберлитовой магмы может достигать значительных глубин: 300 км, в соответствии с обнаружением в кристаллах алмаза из кимберлита дайки Снэп Лейк (Канада) включений высокохромистых гранатов с примесью мэйджоритового компонента [5], и даже 600 км, судя по специфическому набору включений в “суперглубинных” алмазах [6].

Присутствие элементарного углерода (графита или алмаза) и карбонатных минералов или расплавов в мантии буферизуется фугитивностью кислорода. В перидотитовой мантии стабильность карбонатов по оценкам [7] простирается до глубин 100–150 км, т.е. глубже 150 км – область существования графита/алмаза. На глубинах более 200 км – область существования металлической (Fe, Ni) фазы [8, 9]. Поэтому карбонаты на

глубинах более 150–200 км могут присутствовать только локально в местах мантии с более высокой фугитивностью кислорода. Карбонатсодержащие компоненты в эклогитовой системе субдуцирующей океанической плиты более устойчивы. По оценкам [10] восстановление углерода из карбонатов с образованием алмаза возможно в мантии на глубинах 300 км и более. Разложение карбонатов при взаимодействии с металлическим железом доказано результатами экспериментальных исследований [11, 12].

Таким образом, можно предположить, что процесс зарождения кимберлитовой магмы начался в восстановленных доменах мантии, где располагались алмазы и их минералы-спутники. В связи с этой гипотезой несомненный интерес представляет фазообразование в кимберлитовой системе в условиях стабильности металлического железа (на уровне фугитивности кислорода, соответствующему буферу Fe–FeO). На финальном этапе эволюции кимберлитовая магма представляется как силикатно-карбонатный расплав с тугоплавкими фазами и ксеногенным материалом, захваченным при миграции к поверхности. В настоящем исследовании представлены первые экспериментальные данные о взаимодействии расплава железа с природным кимберлитом при высоких *PT*-параметрах, соответствующих условиям верхней мантии Земли, с целью решения, в первом приближении, обратной задачи – рекон-

<sup>1</sup>Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева  
Сибирского отделения Российской академии наук,  
Новосибирск, Россия

\*E-mail: ezhimulev@igm.nsc.ru

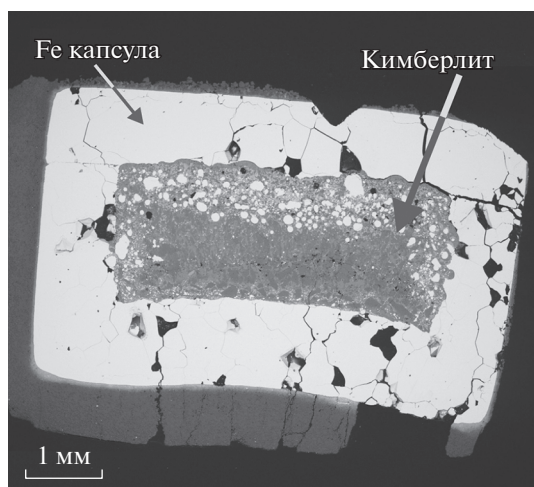


Рис. 1. Общий вид капсулы после эксперимента.

струкции минерального состава системы в восстановительных условиях.

#### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование проводили на беспрессовом многопуансонном аппарате высокого давления типа “разрезная сфера” (БАРС) при температуре  $1500 \pm 25^\circ\text{C}$  и давлении  $4.0 \pm 0.2$  ГПа. Продолжительность экспериментов составила 5 ч. Ячейку высокого давления (ЯВД) и детали для реакционного объема изготавливали из смеси тугоплавких оксидов  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ . Методика экспериментов, разработанная в соответствии с государственным заданием ИГМ СОРАН, детально представлена в работах [13, 14]. Нагревательная система ЯВД состояла из трубчатого графитового нагревателя с графитовыми крышками и молибденовыми электродами. Исследовательский объем представлял собой железную капсулу с толщиной стенок 1 мм, в которую помещали порошок природного кимберлита. Сверху ампулу закрывали крышкой, так же изготовленной из железа. Собранную таким образом капсулу помещали, в свою очередь, в изолирующую от графитового нагревателя капсулу из прессованного порошка  $\text{MgO}$ . Охлаждение образцов осуществляли закалкой (2–3 с) – отключением электрического тока на нагревателе.

В эксперименте использовали измельченный порошок кимберлита из трубки “Удачная” (любезно предоставлен А.М. Агашевым) следующего состава (в %):  $\text{SiO}_2$  – 29.40,  $\text{TiO}_2$  – 1.26,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 2.34,  $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  – 9.21,  $\text{MnO}$  – 0.15,  $\text{MgO}$  – 32.00,  $\text{CaO}$  – 8.78,  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0.01,  $\text{K}_2\text{O}$  – 0.97,  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0.40,  $\text{LOI}$  – 15.60, Сумма – 100.12. Исходный кимберлит перед опытом был представлен относительно крупными обломками кристаллов оливина и

кальцита (до 300 мк), кроме них идентифицированы в меньшем количестве обломки кристаллов биотита и серпентина. Междолинный цемент представлен карбонатно-силикатной тонкозернистой смесью, состоящей также из оливина, кальцита, серпентина. Представленный состав является гибридным, т.е. отличается от состава первичной магмы за счет ксеногенного материала из вышележащих горизонтов, захваченного при выносе кимберлитов на поверхность, а также частично подверженный вторичным процессам. Тем не менее основные черты (ультраосновной характер, наличие карбонатного материала) кимберлитовой магмы сохраняются. Это важно именно для моделирования взаимодействия окисленного состава кимберлита с восстановительной средой.

После эксперимента образец был распилен алмазной дисковой пилой вдоль вертикальной оси, затем приготовлен аншлиф, который исследовали под оптическим микроскопом MC2-Zoom. Химический состав минеральных фаз исследовали на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMU (“TESCAN” Orsay Holding), оборудованном системой микроанализа “INCA Energy” 450+Xmax80 (Oxford Instruments Nanoanalysis Ltd.) в ЦКП ИГМ СО РАН.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В образце после эксперимента наблюдалось интенсивное взаимодействие кимберлита и железа, особенно в верхней части образца (рис. 1). В зоне контакта кимберлита и железной капсулы присутствовали многочисленные выделения новообразованных фаз: темно-серой сливистой фазы – магнезиоферрита и светлой, выделяющейся в виде округлых и овальных “капель” затвердевшего сплава, состоящего из смеси твердого раствора углерода в железе ( $\text{Fe}$  – среднее по 6 анализам 98.3 мас. %) и когенита ( $\text{Fe}$  – среднее значение по 6 анализам 93.4 мас. %). Состав магнезиоферрита сильно варьирует:  $\text{FeO}$  – 54.5–82.5;  $\text{MgO}$  – 16.5–45.5 мас. %. Образование оксидных фаз свидетельствует о взаимодействии железа и карбонатным веществом кимберлита [11, 12]. В результате разложения карбоната выделялся углерод, который растворялся в железе, приводя к его плавлению и кристаллизации карбида  $\text{Fe}_3\text{C}$  (когенита) и твердого раствора углерода в железе при охлаждении образца. Кроме новообразованных фаз присутствовали исходные минералы кимберлита: оливин, пироксен, ильменит.

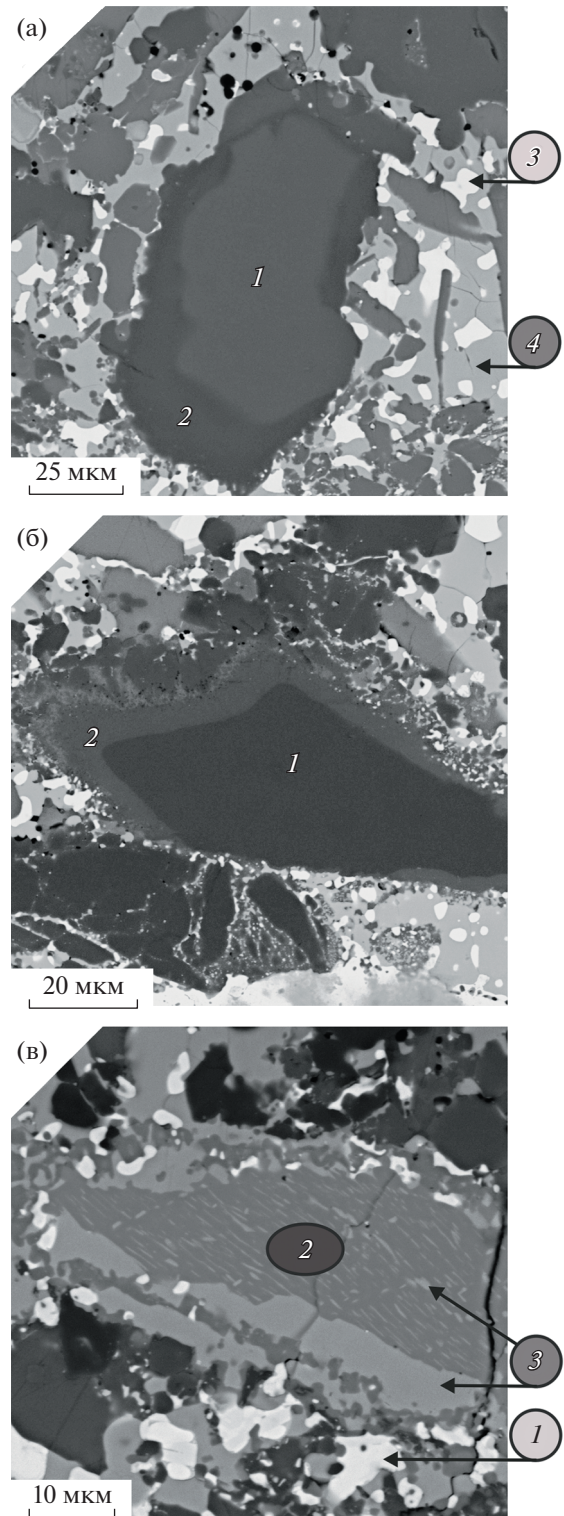
Нижняя часть образца представлена в основном смесью оливина и пироксена (рис. 1). Периферийные зоны кристаллов оливина и пироксена, присутствовавших в кимберлите, претерпели изменения состава вследствие образования каемок. Вариации состава во внутренних зонах оли-

винов (исходные составы) имеют незначительные отличия: MgO — 46.6–47.0; FeO — 11.9–12.4 мас. %. Химический состав периферийных зон изменился в сторону увеличения магнезиальности: MgO — 51.2–52.3; FeO — 4.9–6.1 мас. % (рис. 2 а). Пример зонального кристалла пироксена представлен на рис. 2 б. Исходный пироксен (центральная часть) содержит: MgO — 34.4; FeO — 6.3; CaO — 1.3; SiO<sub>2</sub> — 57.1 мас. % (среднее значение по 7 анализам). В кайме состав изменился и стал соответствовать авгиту: MgO — 26.1–28.8; FeO — 8.0–10.6; CaO — 11.6–16.2; SiO<sub>2</sub> — 48.8 мас. %. В образце присутствовали исходные выделения ильменита (рис. 2 в): FeO — 38.6; MgO — 10.7; CaO — 0.9; TiO<sub>2</sub> — 49.8 мас. % (среднее значение по 6 анализам). Кристаллы ильменита размером до 200 мкм окружены реакционной каймой, состоящей из магнезиоферрита. Толщина реакционной каймы достигала 7–9 мкм. В кайме находятся также застывшие капли металлического железа с когенимом.

Кроме того, в образце обнаружены следующие новообразованные фазы: гранат, монтichelлит, перовскит. Химический состав граната: FeO — 6.6–8.7, SiO<sub>2</sub> — 38.2; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 12.2–15.3; MgO — 8.0–17.7; CaO — 23.0–27.7; TiO<sub>2</sub> — 2.2–3.4 мас. %. Химический состав монтichelлита: SiO<sub>2</sub> — 33.0–36.3; FeO — 5.0–6.1; MgO — 10.0–21.2; CaO — 32.7–45.5 мас. %. Химический состав перовскита: Na<sub>2</sub>O — 0.9; MgO — 0.7; CaO — 33.7; TiO<sub>2</sub> — 50.9–52.1; FeO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 7.8–11.4; Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — 1.9; Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 2.6 мас. %.

Экспериментальное исследование взаимодействия карбонатизированного материала с расплавом железа моделирует особенности реакций фазообразования в условиях соприкосновения окисленной и восстановленной сред при мантийных *PT*-параметрах. Полученные составы фаз не являются равновесными, но тенденция изменений в системе прослеживается. Подтверждено, что карбонаты неустойчивы в восстановительных условиях: при их взаимодействии с железом карбонаты разлагаются с образованием сложных оксидов (ферритов) и выделением углерода, растворяющемся в металлическом расплаве. Минеральная ассоциация (оливин + пироксен + ильменит + гранат + монтichelлит + перовскит), полученная в эксперименте, известна в природных кимберлитах [15].

Особый интерес представляет химический состав кристаллов оливина, поскольку его состав — индикатор redox-условий. В трубке Удачная-Восточная имеется блок неизмененного кимберлита (не содержащего серпентин), основным минералом которого является оливин. Вкрапленники (мегакристы) оливина из этого блока характеризуются высокой магнезиальностью (Fo<sub>85–94</sub>). Оливины с таким составом преобладают в ксено-



**Рис. 2.** Результат взаимодействия расплава железа с кристаллами оливина, пироксена, ильменита: (а) зональный кристалл оливина: 1 — внутренняя зона, 2 — внешняя кайма, 3 — смесь металлического железа с когенимом, 4 — магнезиоферрит; (б) кристалл ортопироксена (1) с окружающей его реакционной каймой (2); (в) кристалл ильменита с окружающими его новообразованными фазами: 1 — смесь металлического железа с когенимом; 2 — ильменит; 3 — магнезиоферрит.



литах перидотитов и во включениях в алмазах. Вкрапленники оливина часто зональные, причем внешняя, регенерационная зона имеет более железистый состав по сравнению с внутренней зоной [16]. Очевидно, что регенерация оливина с изменением состава происходила в кимберлитовой магме. Диапазон вариаций состава оливина из включений в природных алмазах полностью сопоставим с экспериментальными результатами по кристаллизации алмазов в металл–силикат–углеродных системах [17]. Кристаллизация оливинов в области стабильности металлического железа приводит к образованию разностей с низкой железистостью несмотря на избыток железа в системе [18]. Поэтому в работе [17] сделан вывод, что низкая железистость силикатных включений в природных алмазах, по-видимому, обусловлена высоко-восстановительными условиями, отражающими присутствие железа в металлическом состоянии.

Следует отметить, что наряду с ассоциацией оливин + пироксен + ильменит + гранат + монтчеллит + перовскит в продуктах эксперимента присутствовали металлическое железо, когениит, магнезиоферрит – фазы, входящие в парагенезисы минеральных включений в “суперглубинных” алмазах [6, 19]. Поэтому специфический набор минеральных включений в “суперглубинных” алмазах является следствием не только сверхвысоких давлений, но и высокой степени восстановленности глубокой мантии.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о неустойчивости карбонатной составляющей кимберлита в восстановительных условиях стабильности металлического железа: в результате взаимодействия с расплавом железа образуются оксидные фазы (магнезиоферрит) и свободный углерод. Углерод растворяется в железе с образованием твердого раствора углерода в железе и карбидной фазы. Силикатно-оксидная часть системы в данных условиях представляется как минеральная ассоциация: оливин + пироксен + гранат + монтчеллит + перовскит + (возможно) ильменит.

Считается, что кимберлитобразование является следствием субдукционных процессов, причем океаническая кора может проникать в глубокую мантию (до 600 км). С этим явлением связывают генезис алмазов, включая кристаллизацию в расплаве Fe–Ni–S–C алмазов типа CLIPPIR, т.е., в условиях стабильности металлических фаз [19]. Отсюда отправной точкой формирования первичных порций кимберлитовой магмы могут быть сильно восстановительные условия, а силикатно-карбонатный состав она приобретала вследствие эволюции состава при миграции к

земной поверхности, главным образом, вследствие окисления ювенильного углерода, включая алмаз [20].

### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены за счет средств Российского научного фонда, грант РНФ № 21-17-00082.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kopylova M.G., Matveev S., Raudsepp M.* Searching for Parental Kimberlite Melt // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2007. V. 71. P. 3616–3629.
2. *Sparks R.S.J., Brooker R.A., Field M., Kavanagh I., Schumacher J.C., Walter M.J., White J.* The Nature of Erupting Kimberlite Melts // *Lithos.* 2009. V. 112S. P. 429–438.
3. *Kamenetsky V.S., Golovin A.V., Maas R., Giuliani A., Kamenetsky M.B., Weiss Y.* Towards a New Model for Kimberlite Petrogenesis: Evidence from Unaltered Kimberlites and Mantle Minerals // *Earth Sci. Rev.* 2014. V. 139. P. 145–167.
4. *Похиленко Н.П., Агашев А.М., Литасов К.Д., Похиленко Л.Н.* Взаимоотношения карбонатитового метасоматоза деплетированных перидотитов литосферной мантии с алмазообразованием и карбонат – кимберлитовым магматизмом // *Геология и геофизика.* 2015. Т. 56. № 1–2. С. 361–383.
5. *Pokhilenko N.P., Sobolev N.V., Reutsky V.N., Hall A.E., Taylor L.A.* Crystalline Inclusions and C Isotope Ratios in Diamonds from the Snap Lake/King Lake Kimberlite Dyke System: Evidence of Ultradeep and Enriched Lithospheric Mantle. // *Lithos.* 2004. V. 77. P. 57–67.
6. *Kaminsky F.* Mineralogy of the Lower Mantle: A Review of “Super-deep” Mineral Inclusions in Diamond // *Earth-Science Reviews* 2012. V. 110. P. 127–147.
7. *Stagno V., Frost D.J.* Carbon Speciation in the Asthenosphere: Experimental Measurements of the Redox Conditions at Carbonate-bearing Melts Coexist with Graphite or Diamonds in Peridotite Assemblages // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2010. V. 300. P. 72–84.
8. *Rohrbach A., Ballhaus C., Golla-Schindler U., Ulmer P., Kamenetsky V.S., Kuzmin D.V.* Metal Saturation in the Upper Mantle // *Nature* 2007. V. 449. P. 456–458.
9. *Frost D.J., McCammon C.* The Redox State of Earth’s Mantle // *Annu. Rev. Earth Planet Sci.* 2008. V. 36. P. 389–420.
10. *Stagno V., Frost D.J., McCammon C.A., Mohseni H., Fei Y.* The Oxygen Fugacity at which Graphite or Diamond Forms from Carbonate-bearing Melts in Eclogitic Rocks // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2015. 169:16.
11. *Ченуров А.И., Сонин В.М., Жимулев Е.И., Ченуров А.А., Томиленко А.А.* Об образовании элементного углерода при разложении CaCO<sub>3</sub> в восстановительных условиях при высоких P-T параметрах // *ДАН.* 2011. Т. 441. № 6. С. 806–809.
12. *Martirosyan N.S., Litasov K.D., Shatskiy A., Ohtani E.* The Reactions between Iron and Magnesite at 6 GPa and 1273–1873 K: Implication to Reduction of Subducted Carbonate in the Deep Mantle // *J. Mineral. Petrol. Sci.* 2015. V. 110. P. 49–59.

13. *Chepurov A.A., Sonin V.M., Dereppe J.M., Zhimulev E.I., Chepurov A.I.* How do Diamonds Grow in Metal Melt together with Silicate Minerals? An Experimental Study of Diamond Morphology // *Eur. J. Mineral.* 2020. V. 32. P. 41–55.
14. *Chepurov A., Zhimulev E., Chepurov A., Sonin V.* Where did the Largest Diamonds Grow? The Experiments on Percolation of Fe-Ni Melt through Olivine Matrix in the Presence of Hydrocarbons // *Lithos* 2021. V. 404–405. 106437–10.
15. *Доусон Дж.* Кимберлиты и ксенолиты в них. М.: Мир, 1983. 300 с.
16. *Соболев Н.В., Соболев А.В., Томиленко А.А., Ковязин С.В., Батанова В.Г., Кузьмин Д.В.* Парагенезис и сложная зональность вкрапленников оливина из неизмененного кимберлита трубки Удачная-Восточная (Якутия): связь с условиями образования и эволюцией кимберлита // *Геология и геофизика.* 2015. Т. 56. № 1–2. С. 337–360.
17. *Федоров И.И., Ченуров А.И., Сонин В.М., Ченуров А.А., Логвинова А.М.* Экспериментальное и термодинамическое изучение кристаллизации алмаза и силикатов в металл-силикатно-углеродной системе // *Геохимия.* 2008. № 4. С. 376–386.
18. *Федоров И.И., Ченуров А.А., Сонин В.М., Туркин А.И., Ченуров А.И.* Влияние фугитивности кислорода на железистость силикатов в условиях верхней мантии // *Геохимия.* 1999. № 9. С. 961–966.
19. *Smith E.M., Shirey S.B., Nestola F., Bullock E.S., Wang J., Richardson S.H., Wang W.* Large Gem Diamonds from Metallic Liquid in Earth's Deep Mantle // *Science* 2016. V. 35. P. 1403–1405.
20. *Сонин В.М., Жимулев Е.И., Томиленко А.А., Ченуров С.А., Ченуров А.И.* Хроматографическое изучение процесса травления алмазов в расплаве кимберлита в связи с их устойчивостью в природных условиях // *Геология рудных месторождений.* 2004. № 3. С. 212–221.

## THE PECULIARITIES OF FORMATION OF PHASES IN KIMBERLITE UNDER THE HIGHLY REDUCED CONDITIONS AT 4 GPa AND 1500°C

**E. I. Zhimulev<sup>a,#</sup>, A. I. Chepurov<sup>a</sup>, V. M. Sonin<sup>a</sup>,  
A. A. Chepurov<sup>a</sup>, and Academician of the RAS N. P. Pokhilenko<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,  
Novosibirsk, Russian Federation*

<sup>#</sup>*E-mail: ezhimulev@igm.nsc.ru*

The present paper reports experimental data on the interaction of iron melt with natural kimberlite at temperature  $1500 \pm 25^\circ\text{C}$  and pressure  $4.0 \pm 0.2 \text{ GPa}$ , which corresponds to the conditions of the Earth's upper mantle. It has been established that interaction of carbonate component of kimberlite with iron leads to formation of magnesioferrite, solid solution of carbon in iron and carbide phases. The silicate-oxide part of the system is represented by mineral association: olivine + pyroxene + garnet + monticellite + perovskite + (probably) ilmenite. The results obtained evidence for the instability of the carbonate component of kimberlite under the reducing conditions in the presence of metallic iron.

*Keywords:* kimberlite, iron melt, high pressures and high temperatures, reducing conditions