

## Экспериментальное моделирование преобразования барофильных минералов кимберлита в трубочных условиях

В. Я. Медведев, Л. А. Иванова, К. Н. Егоров  
Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск

[med@crust.irk.ru](mailto:med@crust.irk.ru)

Проведенное экспериментальное и физико-химическое моделирование процессов регрессивного преобразования пиропов, и пикроильменитов позволило изучить кинетику их преобразования и получить временные границы пребывания кимберлитовых трубок в активном состоянии. Изучены келифитовые каймы на барофильных минералах кимберлитов сложенные первичными минералами, и вторичными, заместившими первичные минералы келифита. Показано, что формирование вторичных хлорит-кальцит-серпентиновых кайм на гранатах происходит только по первичной келифитовой кайме. Результаты физико-химического моделирования преобразования гранатов и эксперимент имеют хорошую сходимость и соответствуют природным аналогам.

*Ключевые слова:* эксперимент, барофильные минералы кимберлитов, кинетика процесса

**Ссылка:** Медведев, В. Я., Л. А. Иванова, К. Н. Егоров (2012), Экспериментальное моделирование преобразования барофильных минералов кимберлита в трубочных условиях, *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ\_ASEMPG.

Экспериментальное моделирование процессов реакционного преобразования индикаторных минералов кимберлитов на разных этапах эволюции кимберлитовой системы, а также впоследствии в экзогенных условиях имеет важное значение для поисковых целей коренных месторождений алмазов. Полученные результаты позволяют получить качественную и количественную оценку диапазона P-T условий, флюидный режим и время протекания реакций, при которых происходит образование реакционных кайм сложного полифазного строения на барофильных минералах кимберлитов.

Как и при любом моделировании возникает вопрос о системе подобия модели и природного процесса, поскольку модель обязана обладать свойствами адекватности и адаптивности к исследуемому процессу в отношении определенных заданных критериев. В нашем случае, при использовании барофильных минералов кимберлитов, критерием подобия может являться соответствие образовавшихся в эксперименте минеральных фаз природным образцам. С целью выяснения механизма, P-T условий образования келифитовых кайм на гранатах из кимберлитов нами были проведены эксперименты в интервале температур 500-800°C и давлений 500–2000 атм. Эксперименты проводились на установке УВД-10000. В платиновую ампулу диаметром 9 мм, длиной 50–80 мм засыпалась половина навески истертого оливинового кимберлита, куда помещался образец граната или пикроильменита, затем снова досыпался остаток кимберлита; полученная смесь спрессовывалась. Далее в ампулы добавлялась вода и необходимые реактивы. Герметизация ампул производилась с помощью специального зажима, обеспечивающего первоначальную герметичность, с применением жидкого азота. Контроль герметичности ампул осуществлялся весовым методом. Соотношение флюид/кимберлит составлял 1:5, минерал/кимберлит – 1:8. Состав флюида определялся внесением необходимых количеств воды, перекиси водорода и щавелевой кислоты с последующим разложением последней с повышением температуры по реакции:

В качестве исходного материала использовались хромистые фиолетово-красные (Г-1) и низкохромистые оранжево-красные (Г-2) гранаты. В результате эксперимента происходит частичная резорбция гранатов с уменьшением линейного размера и более интенсивной переработкой углов зерен (рис. 1, 2). Величина келифитовой каймы на угловых участках достигает 0.75 мм.



Рис. 1.



Рис. 2.

Келифитовые реакционные каймы, образовавшиеся на гранатах, в ходе эксперимента были исследованы комплексом рентгеновских методов. Рентгенофазовый анализ (РКД диаметром 57.3 мм,  $Fe_{K\alpha}$  излучение) экспериментальных образцов показал, что келифитовые каймы неоднородны на микроуровне и сложены тонкодисперсными полиминеральными агрегатами. Высокотемпературные ( $800^{\circ}C$ ) условия и длительность эксперимента до 720 часов обуславливают образование по гранатам келифитовых кайм с концентрическим зональным строением. Минеральный состав келифитовых кайм на гранатах Г-1 и Г-2 неодинаков. По гранату Г-1 каймы шириной 0.16–0.24 мм, сложенные в основном тонкопрорастающими шпинелью и монтчеллитом, состоят из 2–3 зон радиально-лучистого строения. По оранжево-красному гранату (Г-2) ширина каймы достигает 0.40 мм. Они также состоят из 2–3, иногда 4 зон радиально-лучистого строения. Внутренняя (по отношению к гранату) зона шириной 0.04–0.08 мм сложена закономерно ориентированными, тонкопрорастающими кристаллами монтчеллита, двумя шпинелевыми фазами со следовыми количествами периклаза. Достаточно хорошо развита по всему периметру граната вторая зона шириной 0.08–0.2 мм, сложенная белым тонкоагрегатным клинтинитом с незначительной примесью кальцита. Третья зона – сероватая полупрозрачная, иногда вырождающаяся в тонкую линию, имеет ширину 0.12–0.3 мм представлена шпинелью и кальцитом. В качестве сквозного минерала в некоторых участках келифитовой каймы отмечается диопсид.

Степень протекания процесса келифитообразования по гранатам Г-1 и Г-2 позитивно связана с длительностью и ростом температуры эксперимента. Низхромоистые оранжево-красные гранаты менее устойчивые и значительно быстрее замещаются реакционными минералами, нежели хромоистые фиолетово-красные гранаты. Эксперимент показал, что в результате взаимодействия растворов с гранатами происходит их частичная резорбция с уменьшением линейного размера. Наиболее интенсивной переработке подвержены угловые части зерен (рис. 1). Размер келифитовых кайм зависит от времени и условий эксперимента следующим образом: при  $P=2000$  атм.,  $T=800^{\circ}C$ , длительности эксперимента – 14 суток – ширина каймы 140 мкм; при длительности эксперимента – 30 суток – ширина каймы 250 мкм. Замена  $NaOH$  и  $NaCl$  на эквивалентное количество  $Ca(OH)_2$ ,  $CaCl_2$  увеличивает размер зоны на 10–20 мкм. Уменьшение температуры до  $700^{\circ}C$  резко уменьшает величину каймы: при  $P=2000$  атм.,  $T=700^{\circ}C$ , длительности эксперимента – 14 суток ширина зоны не превышает 5–10 мкм.

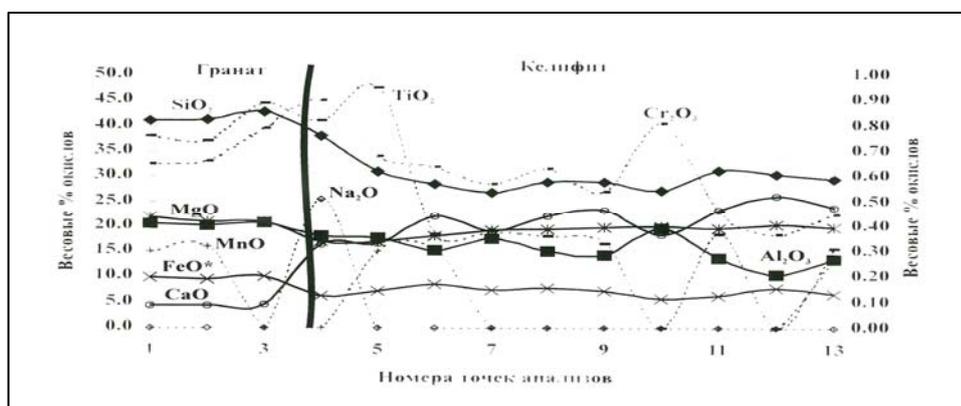


Рис. 3. По гранатам и келифитовым каймам был проведен рентгеноспектральный анализ минеральных фаз по профилю неизмененного граната до кимберлита

Келифитовые каймы на барофильных минералах кимберлитов сложены двумя группами минералов: первичными, образовавшимися преимущественно за счет граната, и вторичными, заместившими первичные минералы келифита. В этой связи были проведены эксперименты по образованию вторичной келифитовой каймы. Для этого в серии экспериментов при  $T = 800^{\circ}\text{C}$  и формировании келифитовых зон первичного состава после 360-ти часовой длительности, осуществлялось снижение температуры до  $500^{\circ}\text{C}$  с последующей 360 часовой экспозицией. Эксперимент в таких условиях приводит к появлению вторичных низкотемпературных минеральных новообразований (рис 4, 5). Отметим, что изменяя состав флюида и взаимодействующий гранат возможно получить келифитовые каймы практически всех составов наблюдаемые в природе [Медведев и др. 2005, Геология и генезис алмазных месторождений 1989].

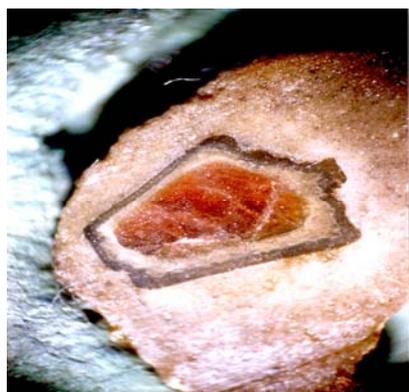


Рис. 4.

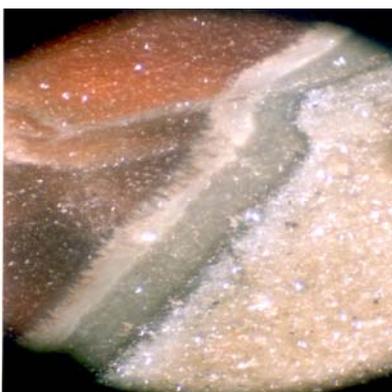


Рис. 5.

Для изучения процессов преобразования пикроильменитов, нами проведены эксперименты в интервале температур  $500\text{--}800^{\circ}\text{C}$  и давлений  $1000\text{--}2000$  атм. с флюидом состава  $95\% \text{H}_2\text{O} + 2.5\% \text{CO}_2 + 2.5\% \text{O}_2$  и  $0.25$  вес %  $\text{NaCl}$  в расчете на  $\text{H}_2\text{O}$ . Для смещения реакции в щелочную или кислую область во флюид вводились по  $0.25\%$   $\text{NaOH}$  или  $\text{HCl}$ . Были проведены фазовый, структурный и химический анализы пикроильменита и продуктов келифитовой полифазной каймы, образованной в ходе эксперимента (рис.6). Установлено, что в процессе реакционного преобразования пикроильменита, формируется химическая зональность, выраженная в отчетливом уменьшении от центра к периферийным частям зерна: 1)оксида титана ( $52.53$  масс.%  $\rightarrow 46.55$  масс.%), 2)оксида двухвалентного железа ( $31.18$  масс.%  $\rightarrow 24.25$  масс.%) и резком увеличении оксида трехвалентного железа ( $5.51$  масс.%  $\rightarrow 17.26$  масс.%), в меньшей мере оксидов алюминия, магния и хрома. Изменения химического состава пикроильменита по зонам, полученным в ходе эксперимента, полностью идентичны природной зональности, наблюдаемой в пикроильменитах из кимберлитовых трубок. Основу реакционных полифазных кайм у экспериментальных пикроильменитов составляет минеральная ассоциация, состоящая из перовскита и титаномагнетита. Ширина келифитовых кайм колеблется от  $30$  до  $100$  мкм. Граница между пикроильменитом и келифитовой каймой не всегда резкая и имеет переходную зону (ширина не более  $3\text{--}5$  мкм), которая представлена тончайшей структурой распада ламелльного типа. В "остаточной" пикроильменитовой матрице наблюдаются ламелли (размером  $1\text{--}2$  мкм и менее) шпинелевой (по составу ближе к титаножелезистому плеонасту) фазы. В последующем происходит собирательная перекристаллизация ламелл шпинелевой фазы в более крупнозернистые агрегаты. Перовскит из келифита отличается повышенной концентрацией оксидов железа ( $2.93\text{--}7.34$  масс.%), алюминия ( $0.52\text{--}2.76$  масс.%) и магния ( $1.3\text{--}2.77$  масс.%). Титаномагнетиты образуют неправильные выделения в тонкозернистом агрегате перовскита по периферии келифитовых кайм. Они имеют относительно выдержанный состав:  $71.6\text{--}74.8$  масс.% оксида трехвалентного железа,  $14.65\text{--}16.95$  масс.% оксида титана,  $2.98\text{--}4.36$  масс.% оксида алюминия,  $2.75\text{--}3.45$  масс.% оксида хрома,  $7.36\text{--}7.87$  масс.% оксида магния. Полученные в ходе эксперимента реакционные каймы на пикроильменитах по фазовому составу и химизму минералов келифитов совпадают с природными образцами. Отметим что, развитие реакционных кайм вокруг пикроильменитов сопровождалось их предварительным распадом с выделением шпинелевой фазы. Это также подтверждает соответствие наших результатов природным наблюдениям, так как в кимберлитовых породах полифазные каймы

возникают лишь на распавшихся мегакристаллах пикроильменитов [Лашкевич и др., 2004; Клопотов и др., 1984].

Размер келифитовых кайм зависит от времени и условий эксперимента следующим образом: при  $P - 2000$  атм.,  $T - 800^{\circ}\text{C}$ , длительности эксперимента – 14 суток – ширина каймы 140 мкм; при длительности эксперимента – 30 суток – ширина каймы 250 мкм. Замена NaOH и NaCl на эквивалентное количество  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  увеличивает размер зоны на 10–20 мкм. Уменьшение температуры до  $700^{\circ}\text{C}$  резко уменьшает величину каймы: при  $P - 2000$  атм.,  $T - 700^{\circ}\text{C}$ , длительности эксперимента – 14 суток ширина зоны не превышает 5–10 мкм. При температуре 500 и  $600^{\circ}\text{C}$  образования келифитовых зон вокруг пикроильменитов не происходит.

В процессе метасоматоза кимберлитов по пикроильмениту образуются реакционные каймы, фазовый состав которых зависит от состава исходного пикроильменита, состава метасоматических флюидов и физико-химических условий. Парциальное давление кислорода резко меняется в пределах реакционной каймы. При этом смена кислородного режима процесса келифитизации сопровождается окислением окисного железа до закисного, которое может входить в структуру преобразованного ильменита, или образует самостоятельную титаномагнетитовую фазу. Кислотный режим флюидов регулирует степень переработки пикроильменита. В случае карбонатирующего флюида образуется перовскит-титаномагнетитовый парагенезис, а щелочные флюиды дают рутил-титаномагнетитовую келифитовую кайму [Лашкевич и др. 2004, Клопотов 1984, Илупин, Геншафт 1986].

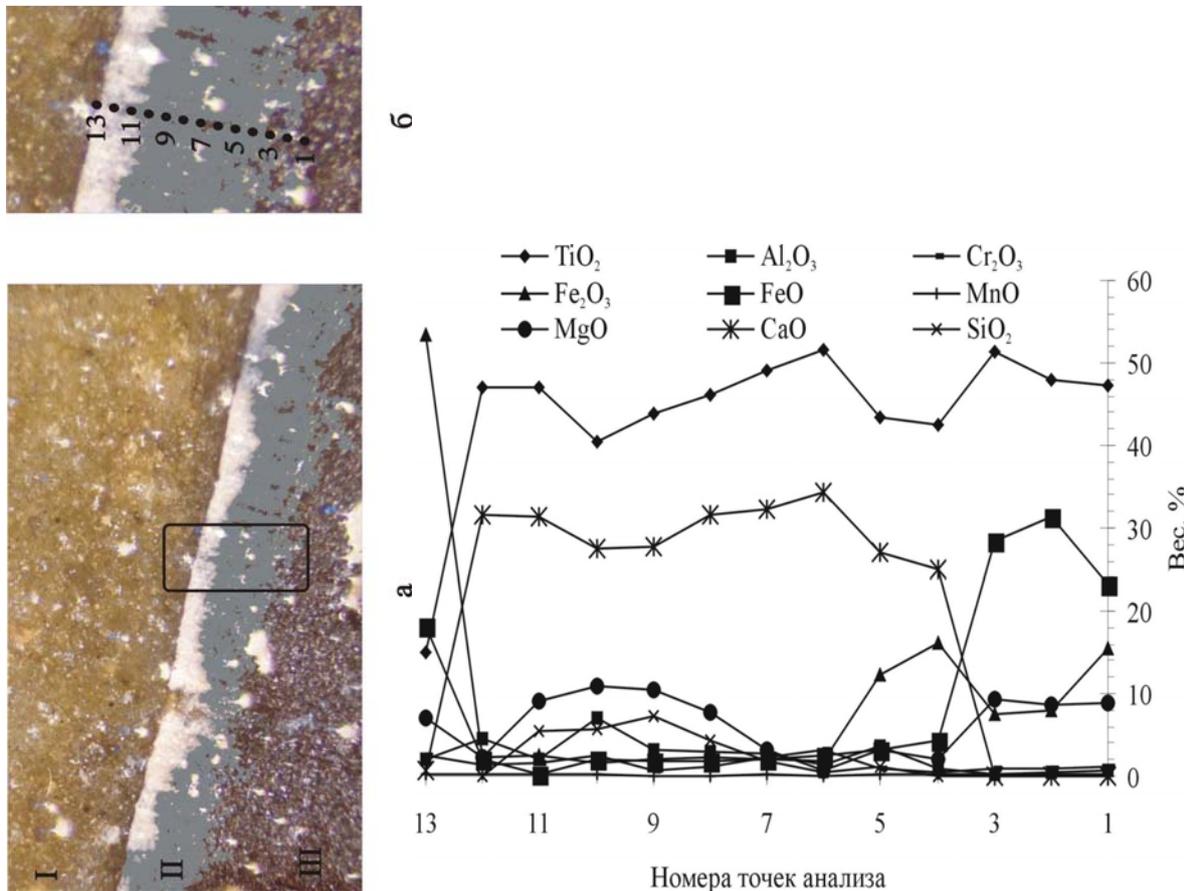


Рис. 6.

Проведенное моделирование свидетельствует о возможности реакционного замещения гранатов и пикроильменитов на автometасоматической стадии высокотемпературного преобразования кимберлитовых тел и позволяет оценить временные рамки существования кимберлитовых трубок в активном состоянии, которые характеризуются тысячами часов.

**Литература**

Лашкевич, В. В., В. Я. Медведев, К. Н. Егоров, Л. А. Иванова Л.А. (2004). Экспериментальное и физико-химическое моделирование метасоматического замещения пикроильменитов из кимберлитов, *Геохимия*, № 1, с. 61–69.

Медведев, В. Я., Л. А. Иванова, К. Н. Егоров, В. В. Лашкевич В.В. (2005). Процессы келифитизации гранатов в кимберлитах, *Геохимия*, № 8. С. 848–855.

Клопотов, В. И., Ю. В. Малов, Е. А. Овсянников (1984). Реакционные каймы на пикроильменитах из кимберлитов, *Геохимия*, N 10, с. 1466–1473.

Илупин, И. П., Ю. С. Геншафт (1986). О метасоматических замещениях пикроильменита в кимберлитах, *Минералогический журнал*, т.8, N5, с. 65–73.

Геология и генезис алмазных месторождений (1989). В 2-х книгах, М.: 124с. (Мингео СССР, ЦНИГРИ).