

Проблема генезиса высокохромистых гранатов в перидотитах верхней мантии по экспериментальным данным

А.А.ЧЕПУРОВ, А.И.ТУРКИН (Институт геологии и минералогии им. В.С.Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН); 630090. г. Новосибирск, проспект акад. Коптюга, 3)

Приведены результаты экспериментальной работы, выполненной на аппарате БАРС. Изучен состав хромистых пироповых гранатов, образующихся в ультраосновной системе при взаимодействии природного серпентина, хромита, Al_2O_3 и CaO-содержащего водного флюида при давлении 5 ГПа и температуре 1300°C. По химическому составу полученные гранаты подобны включениям пиропов гарцбургитового парагенезиса в алмазах.

Ключевые слова: хромистый пироп, хромит, высокое давление и температура.

Чепуров Алексей Анатольевич
Туркин Александр Иванович



achepurov@igm.nsc.ru
turkin@igm.nsc.ru

The problem of genesis of chromium-rich garnets in peridotites of the upper mantle by experimental data

A.A.CHEPUROV, A.I.TURKIN

The results of experiments carried out using a high-pressure BARS apparatus are given. The composition of chrome-rich pyropes that were crystallized in the system of serpentine–chromite– Al_2O_3 – Ca-bearing water fluid at pressure of 5 GPa and temperature of 1300°C was studied. The chemical composition of the garnets is similar to harzburgitic pyropes from inclusions in diamonds.

Key words: chrome-rich pyrope, chromite, high pressure and temperature.

Пироповые перидотиты (дуниты, гарцбургиты, лерцолиты и верлиты) – один из типов алмазоносных пород в кимберлитовых трубках. Пироп в этих породах характеризуется высоким содержанием хрома. Наиболее ранние парагенезисы представлены ассоциацией оливина и хромита, к которым затем присоединяется пироповый гранат, обогащенный кноррингитовым компонентом [2]. Химический состав гранатов в отношении CaO и Cr_2O_3 весьма разнообразен; так, в выборке из 1400 анализов гранатов из включений в алмазах диапазон массовых содержаний этих компонентов составляет 0–24 и 0,5–21%, соответственно. Причем 50% анализов попадают в область 0,5–3,5 и 6–12,5% [6]. Силикатные минералы (оливин, пироксены), с которыми ассоциируют высокохромистые пироповые гранаты, отличаются повышенной магниальностью [13]. Генезис высокохромистых пироповых гранатов долгое время является предметом широкой дискуссии [11, 15, 16]. Существующие гипотезы образования субкальциевых хромистых пиропов гарцбургитовой ассоциации предполагают кристаллизацию таких гранатов в условиях крайне истощенных перидотитов верхней мантии в области устойчивости граната. При этом образование

лерцолитовых хромистых пиропов более всего связывают с последующими процессами метасоматических преобразований мантийных перидотитов. Так, происходившие изменения условий кристаллизации находят отражение как в изменении содержания главных петрогенных компонентов, в первую очередь CaO, в составе гранатов, так и в распределении редкоземельных элементов [3, 17].

Экспериментальные данные, демонстрирующие кристаллизацию хромистых пиропов, по составу близких к природным гранатам перидотитового парагенезиса, весьма малочисленны, хотя широкая распространённость этого минерала, как сингенетического с алмазом, обуславливает актуальность получения таких данных. В представленной работе приведены результаты экспериментального исследования кристаллизации хром-пироповых гранатов в системе ультраосновного состава при взаимодействии природного серпентина, хромита и корунда с Ca-содержащим водным флюидом.

Эксперименты выполнены на многопуансонном аппарате «разрезная сфера» (БАРС) при давлении $5 \pm 0,2$ ГПа и температуре $1300 \pm 25^\circ C$, длительностью 25 часов. В качестве ячеек высокого давления исполь-

зовали контейнеры, изготовленные из смеси на основе оксидов ZrO_2 и MgO . Нагреватель в форме полого цилиндра изготовлен из графита. Методические детали подробно описаны в работе [7].

В качестве исходных материалов для исследования использовали природные образцы серпентина (антигорита), хромита и корунда. Серпентин представлял собой тонкозернистый порошок с размером зерен около 5 мкм, и в качестве модельной среды он был выбран из следующих соображений. 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 значение $Mg/(Mg+Fe)$ для того, чтобы в ходе субдукционного погружения раскристаллизоваться при соответствующих $P-T$ условиях в гарцбургит-дунитовый парагенезис. При этом процессы преобразования стимулируются за счет выделяемой при разложении серпентина воды [22].

Зерна низкоглиноземистого (массовая доля Al_2O_3 составляет 6,1%) хромита размером 1–2 мм были взяты из ксенолитов перидотитов трубки Удачная (Якутия). Несколько зерен Al_2O_3 размером 0,1–0,3 мм были добавлены в исходную систему для увеличения валового количества глинозема. Это обеспечивало кристаллизацию пироповых гранатов в ходе эксперимента. Как было показано ранее, образование пиропов в подобной системе при заметном дефиците Al_2O_3 не происходит [8]. Составы исходных минералов приведены в табл. 1.

Схема сборки реакционного объема показана на рис. 1. В качестве источника кальция использовали химически чистый реактив оксида кальция, который смешивали с ZrO_2 (ХЧ) в весовой пропорции 1:19. Смесь равномерно перемешивали и прессовали в виде шайбы. Такая схема подготовки образца моделировала сторонний источник CaO , который, по предположению авторов, должен был обеспечить привнос кальция в систему посредством переноса флюидом в ходе эксперимента при высоких $P-T$ параметрах. Диоксид циркония использовали в качестве матрицы ввиду его тугоплавкости и химической инертности по отношению к имеющимся и новообразованным фазам в образце. Исходные зерна хромита и корунда располагали в центральной части цилиндрического образца серпентина и совместно опрессовывали. Для предотвращения прямого контакта серпентина с шайбами из ZrO_2 их дополнительно изолировали от образца графитовыми дисками (см. рис. 1).

Открытая схема сборки (без изолирующей Pt-ампулы) позволяет водному флюиду свободно перемещаться по объему образца во время эксперимента. Частичная потеря воды в ходе опытов могла происходить. Однако это не влияет на конечный результат: как было показано ранее, появление водосодержащих фаз в подобных опытах не наблюдается, а водный флюид уча-

1. Состав исходных компонентов для экспериментов

Компонент	Серпентин	Хромит
SiO_2	41,53	0
TiO_2	0,02	0,67
Al_2O_3	0,95	6,10
Cr_2O_3	0	54,04
FeO	2,74	26,97
MnO	0,14	0
MgO	42,15	11,51
CaO	0,05	0
Na_2O	0,30	0
NiO	0	0
K_2O	0,02	0
P_2O_5	0,00	0
П/пп- H_2O	12,42	0
Сумма	100,32	99,29

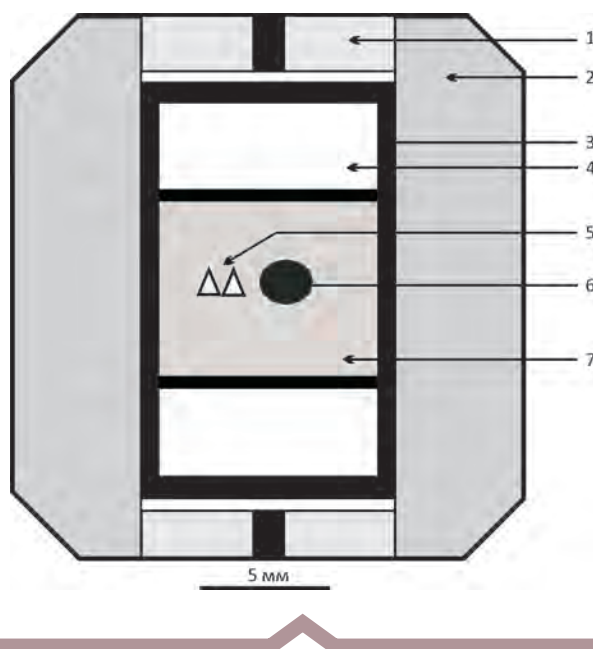


Рис. 1. Схема ячейки высокого давления:

1 – торцевая шайба с электрическим контактом; 2 – контейнер; 3 – графитовый нагреватель; 4 – шайба из смеси ZrO_2 и CaO ; зерна: 5 – Al_2O_3 и 6 – хромита; 7 – серпентин

ствует в химических реакциях лишь как транспортер компонентов [1].

Образцы после экспериментов распиливали вдоль вертикальной оси и исследовали под оптическим микроскопом MC2-Zoom. Составы фаз определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа MIRA LMU и X-ray микроанализатора JXA-8100.

Образцы после опытов состояли из плотного мелкозернистого агрегата темно-зеленого цвета. В центральной, самой горячей, зоне по периметру образца образовалась узкая каемка (~2 мм) рыхлого мелкозернистого (<100 мкм) агрегата серого цвета – характерная структура закалочного расплава. Частичное плавление не превышало 15%. В продуктах опытов были идентифицированы оливин и гранат. Оливин занимал большую часть объема образца. Исходные зерна хромита хорошо сохранились и частично замещены новообразованным гранатом, который также представлен зернами размером до 0,5–0,7 мм, раскристаллизованными в объеме

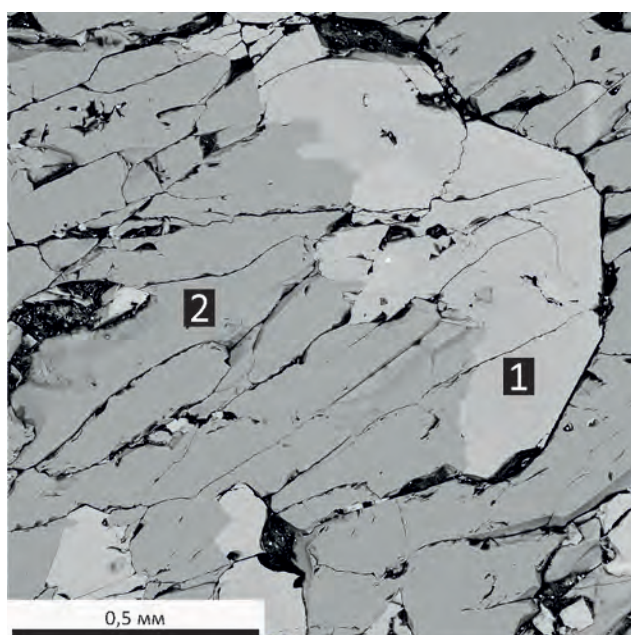


Рис. 2. Зерна новообразованного граната (1) в основной массе оливина (2)

образцов (рис. 2). Гранат выделяется на фоне основной массы ярким малиновым цветом.

В табл. 2 приведены составы новообразованных фаз, зафиксированных в продуктах экспериментов. Оливин характеризуется высокой магниальностью: массовое содержание FeO составляет 2,78–3,54%. В синтезированных гранатах массовые содержания TiO₂ и MnO незначительны и колеблются в интервалах: от 0,02 до 0,05% и от 0,17 до 0,27% соответственно. Все новообразованные гранаты характеризуются высокой хромистостью: массовое содержание Cr₂O₃ колеблется в интервале 6,47–12,34%, массовое содержание CaO в гранатах изменяется в интервале от 3,61 до 4,91%.

Проведенные эксперименты, по мнению авторов, наглядно продемонстрировали роль водного флюида как транспортера петрогенных компонентов, в частности кальция, алюминия и хрома, при метасоматическом преобразовании образцов модельных перидотитов. На начальной стадии экспериментов при температуре 700°C происходила дегидратация серпентина по реакции [20]:



с образованием высокомагнезильного оливина и ортопироксена, по химическому составу близким к минералам природного гарцбургита, и водного флюида. Усредненная скорость миграции флюида, обусловленная просачиванием в интерстициях между минеральными зернами, составляет ~1,5 мм/час [9]. Таким образом, за время проведения опытов (25 часов) флюид, по всей видимости, полностью проникает в торцевые ZrO₂ – таблетки, содержащие CaO, и служит агентом переноса захваченных им из хромита, корунда и торцевых таблеток компонентов, прежде всего алюминия, хрома и кальция. Процесс кристаллизации граната и шпинели происходил при достижении штатных *P-T* параметров эксперимента в динамическом режиме переноса флюидом компонентов по схеме:

2. Составы новообразованных фаз при *P* 5 ГПа и *T* 1300°C (в массовых долях %)

Номер анализа	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Сумма
<i>Гранат</i>									
CP/G-20	41,75	0,02	14,09	12,34	2,60	0,22	23,81	4,28	99,11
CP/G-21	42,39	0,03	16,35	9,44	2,78	0,22	24,63	3,80	99,64
CP/G-22	42,39	0,02	17,31	8,14	2,85	0,26	23,73	4,72	99,42
CP/G-23	42,47	0,04	17,42	8,16	2,98	0,26	24,12	4,37	99,82
CP/G-24	42,38	0,05	18,30	6,47	3,33	0,27	23,72	4,91	99,43
CP/G-25	42,49	0,02	17,18	8,81	2,93	0,18	23,51	4,42	99,54
CP/G-26	42,64	0,02	17,08	9,57	2,52	0,17	24,29	3,61	99,90
<i>Оливин</i>									
CP/O-10	41,32	0	0,04	0,24	2,78	0,07	54,82	0,01	99,28
CP/O-11	41,48	0	0,04	0,18	3,35	0,09	54,65	0	99,79
CP/O-12	41,80	0	0,03	0,14	3,54	0,07	54,29	0,04	99,91

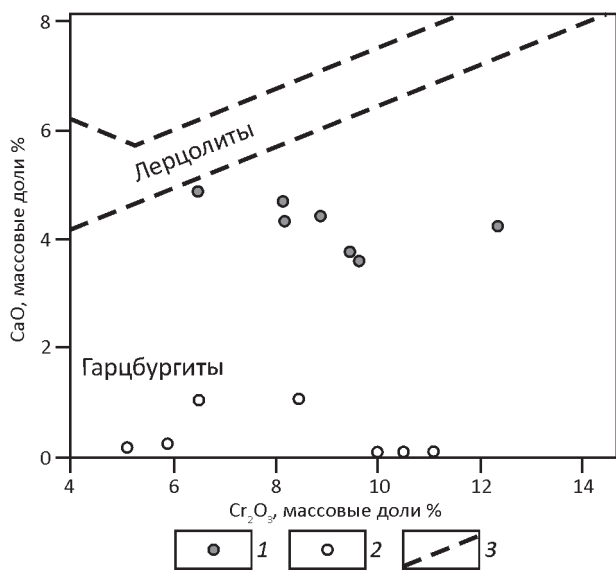


Рис. 3. Соотношение CaO–Cr₂O₃ в гранатах:

1 – результаты данной работы с добавлением CaO в систему; 2 – ранее полученные авторами результаты [10]; 3 – область гранатов лерцолитового парагенезиса по Н.В.Соболеву [4]

$$\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6 + x\text{CaO} + 0,5(y+xz+z)\text{Cr}_2\text{O}_3 + [2+x-0,5(y+xz+z)]\text{Al}_2\text{O}_3 = (\text{Mg}_{3-x}\text{Ca}_x)(\text{Al}_{2-y}\text{Cr}_y)\text{Si}_3\text{O}_{12} + (x+1)\text{Mg}(\text{Al}_{2-z}\text{Cr}_z)\text{O}_4$$

Образовавшиеся гранаты по составу (CaO=3,61–4,91%) подобны наиболее распространенным включениям хромистых пиропов в алмазах [5, 19]. На диаграмме CaO/Cr₂O₃ видно (рис. 3), что составы полученных гранатов попадают в верхнюю часть области гарцбургитовых пиропов и лежат заметно выше субкальциевых хромистых пиропов, которые авторами были ранее экспериментально продемонстрированы в сильно обедненной по кальцию системе [10]. Характерные для опытов в данной системе, отдельные небольшие зерна новообразованной хромистой шпинели авторам здесь проанализировать не удалось; это произошло из-за малого количества данной фазы в продуктах опытов, которая просто не попала на срез образцов при анализах.

Выбранная авторами данной статьи система моделировала субдуцирующую серпентинитовую породу, которая подверглась метаморфическим и метасоматическим изменениям на глубинах более 120 км, отвечающим параметрам опытов. Так, результаты экспериментов продемонстрировали, что в данной системе при выбранных *P-T* параметрах происходит частичное плавление образца. Можно предположить, что в природных условиях частичное плавление пород, отделение и перемещение флюидной фазы являлись ведущими факторами в ходе процессов геохимической трансформации

ультрабазитов и кристаллизации высокохромистых пироповых гранатов. Такие флюиды имели сложный состав, причем роль флюида преимущественно водного состава при образовании высокохромистых гранатов могла быть достаточно высока. Флюиды, транспортирующие кальций, вероятнее всего связаны с субдуцирующими карбонатсодержащими породами. Таким образом, в аспекте субдукционной природы протолита кимберлитов следует отметить существенное влияние процессов метасоматоза, с которыми может быть связано образование высокохромистых пироповых гранатов, ассоциирующих с алмазами.

Самые низкокальциевые хромистые пиропы гарцбургитовой ассоциации кристаллизовались вместе с высокомагнезиальным оливином и ортопироксеном, что подтверждают многочисленные данные по включениям в природных алмазах [14, 18]. Этот этап относится к наиболее древним временам в истории нашей планеты. Высокохромистые гранаты с повышенным содержанием кальция (CaO до 5–7%) могли образовываться в условиях привноса кальция в истощенную гарцбургитовую породу. Этот процесс происходил позже образования гранатов гарцбургитовой ассоциации и связан, вероятнее всего, с метасоматическими преобразованиями перидотитов в условиях верхней мантии [21]. Данные по изучению включений минералов в природных алмазах демонстрируют резкое преобладание гарцбургитового парагенезиса среди включений (>80%) [12], что также косвенно указывает на протекание метасоматических процессов уже после образования низкокальциевых гранатов гарцбургитовой ассоциации, захваченных алмазами при их росте.

Авторы выражают благодарность рецензенту за сделанные ценные замечания.

Работа выполнена в Институте геологии и минералогии им. В.С.Соболева СО РАН в рамках проекта № 0330-2016-0012. Исследования фаз были проведены в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Консервация водного флюида во включениях в минералах и межзерновом пространстве при высоких *P-T* параметрах в процессе разложения антигорита / А.И.Чепуров, А.А.Томиленко, Е.И.Жимулёв и др. // Геология и геофизика. 2012. Т. 53. № 3. С. 305–320.
2. Маракушев А.А., Вахрушев В.А. Интрателлурическая кристаллизация минералов и проблема состава мантии Земли // Записки ВМО. 1991. Ч. СХХ. № 5. С. 1–15.
3. Пиропы и хромиты из кимберлитов Накынского поля (Якутия) и района Снэп-Лейк (провинция Слейв, Канада): Свидетельства аномального строения литосферы / Н.П.Похиленко, Н.В.Соболев, С.Д.Черный и др. // ДАН. 2000. Т. 372. № 3. С. 356–360.

4. *Соболев Н.В.* О минералогических критериях алмазности кимберлитов // Геология и геофизика. 1971. Т. 3. С. 70–79.
5. *Соболев Н.В.* Парагенезисы алмаза и проблема глубинного минералообразования // Записки ВМО. 1983. Ч. СХП. Вып. 4. С. 389–396.
6. *Туркин А.И., Соболев Н.В.* Пироп-кноррингитовые гранаты: обзор экспериментальных данных и природных парагенезисов // Геология и геофизика. 2009. Т. 50. № 12. С. 1506–1523.
7. *Устойчивость* ромбического и моноклинного пироксенов, оливина и граната в кимберлитовой магне / А.И.Чепуров, Е.И.Жимулев, А.В.Агафонов и др. // Геология и геофизика. 2013. Т. 54. № 4. С. 533–544.
8. *Чепуров А.А., Тычков Н.С., Соболев Н.В.* Экспериментальное моделирование условий кристаллизации субкальциевых хромистых пиропов // ДАН. 2013. Т. 452. № 6. С. 664–668.
9. *Экспериментальная* оценка реальности просачивания (миграции) летучих компонентов ($H_2 + CO_2$) в породах мантийного клина / А.И.Чепуров, В.М.Сонин, Н.С.Тычков, И.Ю.Кулаков // ДАН. 2015. Т. 464. № 1. С. 100–104.
10. *Chepurov A.A., Turkin A.I., Dereppe J.M.* Interaction of serpentine and chromite as a possible formation mechanism of subcalcic chromium garnet in the upper mantle: an experimental study // European Journal of Mineralogy. 2016. Vol. 28. Iss. 2. Pp. 329–336.
11. *Chrome-pyropes* from Yakut diamonds / N.V.Sobolev, Yu.G.Lavrent'ev, I.N.Pospelova, E.V.Sobolev // Doklady Akademii Nauk SSSR. 1969. Vol. 189. Pp. 162–165.
12. *Diamonds through Time* / J.J.Gurney, H.H.Helmstaedt, S.H.Richardson, S.B.Shirey // Economic Geology. 2010. Vol. 105. Pp. 689–712.
13. *Gurney J.J., Harris J.W., Rickard R.S.* Minerals associated with diamonds from the Roberts Victor Mine / J.Kornprobst (Ed.) // Kimberlites. II. The Mantle and Crust-Mantle Relationships. – Amsterdam: Elsevier, 1984. Pp. 25–35.
14. *Inclusions in Premier Mine diamonds* / J.J.Gurney, J.W.Harris, R.S.Rickard, R.O.Moore // Trans. Geol. Soc. S. Afr. 1985. Vol. 88. Pp. 301–310.
15. *Kesson S.E., Ringwood A.E.* Slab-mantle interactions 1. Sheared and refertilised garnet peridotite xenoliths – samples of Wadati-Benioff zones? // Chemical Geology. 1989. Vol. 78. Pp. 83–96.
16. *Klein-BenDavid O., Pearson D.G.* Origins of subcalcic garnets and their relation to diamond forming fluids—Case studies from Ekati (NWT-Canada) and Murowa (Zimbabwe) // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2009. Vol. 73. Pp. 837–855.
17. *Metasomatic* processes in lherzolititic and harzburgitic domains of diamondiferous lithospheric mantle: REE in garnets from xenoliths and inclusions in diamonds / T.Stachel, K.S.Viljoen, G.Brey, J.W.Harris // Earth and Planetary Science Letters. 1998. Vol. 159. Pp. 1–12.
18. *Origin of diamonds in old enriched mantle* / S.H.Richardson, J.J.Gurney, A.J.Erlank, J.W.Harris // Nature. 1984. Vol. 310. Pp. 198–202.
19. *Petrology and geochemistry of a diamondiferous lherzolite from the Premier diamond mine, South Africa* / K.S.Viljoen, R.Dobbe, B.Smit, E.Thomassot et al. // Lithos. 2004. Vol. 77. Pp. 539–552.
20. *Problem of water in the upper mantle: antigorite breakdown* / A.I.Chepurov, A.A.Tomilenko, E.I.Zhimulev et al. // Doklady Earth Sciences. 2010. Vol. 434. № 1. Pp. 1275–1278.
21. *Richardson S.H., Harris J.W., Gurney J.J.* Three generations of diamonds from old continental mantle // Nature. 1993. Vol. 366. Pp. 256–259.
22. *Ulmer P., Trommsdorff V.* Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism. *Science*. 1995. Vol. 268. Iss. 5212. Pp. 858–861.