

## РАВНОВЕСИЕ КАЛИЙСОДЕРЖАЩЕГО КЛИНОПИРОКСЕНА С РАСПЛАВОМ КАК МОДЕЛЬ ДЛЯ БАРОМЕТРИИ ГЛУБИННЫХ АССОЦИАЦИЙ

О.Г. Сафонов<sup>1,2</sup>, Л.Л. Перчук<sup>1,2</sup>, Ю.А. Литвин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт экспериментальной минералогии РАН, 142432, Московская обл., Черноголовка, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет, 119899, Москва, Воробьевы горы, Россия

Приводятся результаты анализа экспериментальных данных по синтезу калийсодержащего клинопироксена в системах различного состава. Основными факторами, влияющими на распределение калия между клинопироксеном и расплавом, являются давление, концентрации K, Si и Al в сосуществующем алюмосиликатном расплаве, а также содержания жадеита и Са-молекулы Чермака в самом клинопироксене. Температура оказывает незначительное влияние на константу распределения, особенно для сложных по составу природных клинопироксенов. На основе этих наблюдений выведено термодинамическое уравнение равновесия  $KAlSi_2O_6 (Cpx) = KAlSi_2O_6 (расплав)$  для интервала давлений 1—11 ГПа и температуры 1100—1900 °С. Со статистической точностью  $\pm 0,908$  ГПа это уравнение позволяет рассчитывать давление, при котором калийсодержащий клинопироксен находится в равновесии с расплавом. На основе этого уравнения показано, что включения калийсодержащих омфацинтов и калиевых алюмосиликатных расплавов в алмазах из кимберлитовой тр. Мир (Якутия) захватывались при давлениях, не превосходящих 5 ГПа, т. е. вблизи границы равновесия графит—алмаз. На основе экспериментально изученного эффекта лимитирующего влияния жадеитовой составляющей в клинопироксенах на растворимость  $KAlSi_2O_6$  и изобар, построенных в координатах K—Na (ф.е.) для омфацинтов, проведен анализ уровней глубинности кристаллизации калийсодержащих омфацинтов, включенных в алмазы лампроитов Австралии, кимберлитов Якутии, Африки, Венесуэлы, Сев. Америки. Эти оценки не превосходят 6,5 ГПа. Они могут соответствовать глубинам зарождения ультракалиевых жидкостей в мантии (180—200 км), реликты которых известны в виде включений в алмазах.

*Калийсодержащий клинопироксен, богатые калием расплавы, мантия, включения в алмазах.*

### EQUILIBRIUM K-BEARING CLINOPYROXENE–MELT AS A MODEL FOR BAROMETRY OF MANTLE-DERIVED MINERAL ASSEMBLAGES

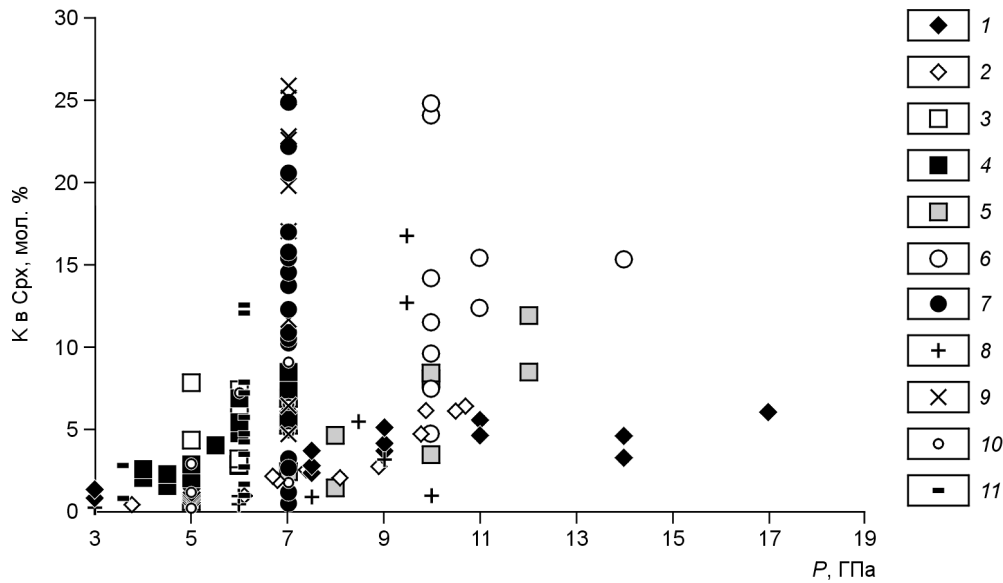
O.G. Safonov, L.L. Perchuk, and Yu.A. Litvin

Experimental data on synthesis of K-bearing clinopyroxene in systems of different compositions are reviewed. The partitioning of K between clinopyroxene and melt is governed mainly by pressure, concentrations of K, Si, and Al in the coexisting aluminosilicate melt, and jadeite and Ca-Tschermack contents in the clinopyroxene. Temperature has a minor effect on partition coefficient, especially for natural clinopyroxenes of complex composition. Based on these observations, a thermodynamic equation for the  $KAlSi_2O_6 (Cpx) = KAlSi_2O_6 (melt)$  equilibrium at 1–11 GPa and 1100–1900°C has been derived. It permits calculation of the pressure at which K-bearing clinopyroxene is equilibrated with melt with a statistical accuracy of  $\pm 0.908$  GPa. Using this equation, it is shown that inclusions of K-bearing omphacites and potassic aluminosilicate melts in diamonds from the Mir kimberlite pipe (Yakutia) were trapped at pressures of no more than 5 GPa, i.e., close to the graphite–diamond boundary. Experimental data on the limiting effect of jadeite in clinopyroxenes on the  $KAlSi_2O_6$  solubility as well as the K–Na (f.u.) isobars constructed for omphacites helped to estimate the depths of the crystallization of K-bearing omphacite inclusions in diamonds from Australian lamproites and Yakutian, African, Venezuelan, and North American kimberlites. The estimated pressure is no more than 6.5 GPa, which might correspond to the depths of the genesis of ultrapotassic liquids in the mantle (180–200 km), whose relics occur as inclusions in diamonds.

*K-bearing clinopyroxene, K-rich melts, mantle, inclusions in diamonds*

### ВВЕДЕНИЕ

Первые сведения о примеси  $K_2O$  в природных клинопироксенах появились в результате изучения алмазных эклогитов из кимберлитовых трубок Южной Африки еще в 1970-х годах [1]. Однако авторы этого сообщения пришли к выводу, что примесь калия связана с микровключениями амфибола, а не с изоморфным вхождением калия в структуру самого клинопироксена. Более того, первые экспериментальные исследования при давлениях до 3,2 ГПа дали отрицательный результат [1]. Впервые Н.В. Соболев провел систематическое исследование содержания  $K_2O$  в 50 неизмененных клинопироксенах из кимберлитов Якутии [2]. Во включениях омфацинтов в алмазах из тр. Мир была достоверно установлена концентрация  $K_2O$  до 0,3 мас.%, тогда как в омфацинтах из эклогитовых нодулей она не превосходила 0,15 мас.%. Основываясь на этих наблюдениях, Н.В. Соболев предсказал, что клинопироксены с высокими концентрациями  $K_2O$  могут характеризовать зоны мантии, соответствующие давлениям более



**Рис. 1. Зависимость содержания К (мол.%) в клинопироксенах от давления по данным нескольких серий экспериментов в модельных и природных системах.**

Данные из работ: 1 — [13], 2 — [16], 3 — [26], 4 — [27], 5 — [28], 6 — [14], 7 — [29—31], 8 — [15], 9 — [24], 10 — [22], 11 — [25].

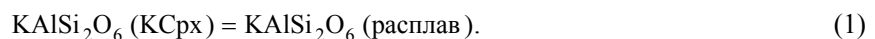
20 ГПа [2]. Однако последующие исследования показали, что 0,3 мас.% — это далеко не предел концентрации  $K_2O$  в природных клинопироксенах. Вместе с тем предложение использовать концентрацию калия в клинопироксене в качестве показателя давления не утратило своей актуальности, поскольку оно основано на следующих наблюдениях.

1. Содержание  $K_2O$  в  $KСрх^*$  из глубинных ксенолитов в 2—5 раз меньше, чем в клинопироксенах из включений в алмазах из этих же пород [2—6].

2. Концентрация  $K_2O$  в  $KСрх$ , включенных в алмазы, коррелируется с независимыми индикаторами высоких давлений, такими как концентрация Na-Maj-составляющей в гранате [3, 5, 7, 8].

3. В  $KСрх$ , зонально распределенных в кристаллах алмаза, содержание  $K_2O$  закономерно снижается от центральных частей алмаза к краевым [9].

Вывод о прямой зависимости концентрации  $K_2O$  в клинопироксенах от давления замечательным образом подтверждается экспериментальными данными в модельных [10—25] и природных [26—31] системах (рис. 1). В некоторых из этих работ предложены калибровки эффекта вхождения калия в клинопироксены в зависимости от давления [30]. Однако широкий разброс экспериментальных точек (см. рис. 1) свидетельствует о том, что содержание калия в клинопироксене является не только функцией давления, но и определяется иными факторами. Было показано [32], что помимо давления ими являются температура, состав системы, а также состав самого клинопироксена. Иначе говоря, только на основе концентрации  $K_2O$  в клинопироксене никак нельзя однозначно говорить об условиях его кристаллизации. Такие выводы возможны только на основе применения единой модели равновесий  $KСрх$ , учитывающей все факторы, влияющие на растворимость калия в клинопироксенах. Наиболее перспективным в этом отношении является равновесие  $KСрх$  с расплавом, поскольку в большинстве случаев кристаллизация калийсодержащих клинопироксенов является следствием эволюции обогащенных калием расплавов или флюидов при давлениях более 4 ГПа [14, 32]. Равновесие  $KСрх$ —расплав может быть записано как



На основе имеющихся экспериментальных и теоретических данных мы термодинамически проанализировали равновесие (1) и результат излагается в этой статье, развивающей нашу модель барометра [23, 32] для определения давления при кристаллизации ассоциаций, содержащих  $KСрх$ .

\* Обозначения фаз и миналов: Ca-Esk — Ca-молекула Эскола ( $Ca_{0,5}AlSi_2O_6$ ), Ca-Ts — Ca-молекула Чермака ( $CaAl_2SiO_6$ ), СЕп — клиноэнстатит ( $Mg_2Si_2O_6$ ), CFs — клиноферосиллит ( $Fe_2Si_2O_6$ ), Cos — коэсит ( $SiO_2$ ), Срх — клинопироксен, Di — диопсид ( $CaMgSi_2O_6$ ), Grt — гранат, Jd — жадеит ( $NaAlSi_2O_6$ ),  $KСрх$  — калийсодержащий клинопироксен, KJd — К-жадеит ( $KAlSi_2O_6$ ), L — расплав, Na-Maj — Na-мэйджорит ( $Na_2CaSi_5O_{12}$ ), Phl — флогопит ( $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$ ), San — санидин ( $KAlSi_3O_8$ ).

## ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА РАВНОВЕСИЕ КСрх—РАСПЛАВ

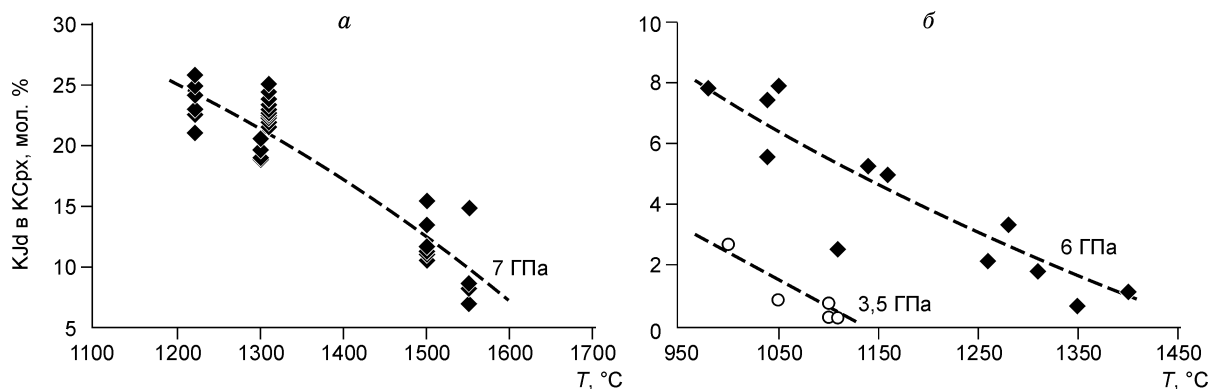
**Влияние температуры на равновесие (1).** В большинстве экспериментов с использованием сложных модельных или природных систем не обнаружено четкой зависимости содержания  $K_2O$  в КСрх от температуры [10, 12, 14, 16, 27—29, 31]. Вместе с тем ряд экспериментов показал, что максимальная растворимость калия в КСрх достигается вблизи солидуса при всех давлениях [31], что свидетельствует о позитивном влиянии температуры на константу равновесия ( $K_{(1)}$ ). Наши экспериментальные исследования сечения  $CaMgSi_2O_6$ — $KAlSi_2O_6$ , моделирующего твердый раствор Di-KJd при 7 ГПа [24], демонстрируют закономерное увеличение концентрации KJd при снижении температуры, и на солидусе системы оно достигает значения ~25 мол.% (рис. 2,а). Клинопироксены в этом сечении практически не содержат CEn составляющую, тогда как поведение других компонентов твердого раствора (Ca-Esk, Ca-Ts) слабо зависит от температуры [24]. Это означает, что рост концентрации KJd со снижением температуры в сечении  $CaMgSi_2O_6$ — $KAlSi_2O_6$  определяется не вариациями состава клинопироксена (см. ниже), а энтальпией равновесия (1). Смещение этого равновесия влево со снижением температуры свидетельствует в пользу отрицательного значения параметра  $\Delta H_{(1)}$ \*. Таким образом, эксперименты в модельных системах свидетельствуют о негативном влиянии температуры на растворимость калиевого компонента в клинопироксене и смещении равновесия (1) вправо с повышением температуры при постоянном давлении. Это правило продемонстрировано на рис. 2,б.

Вместе с тем для сложных систем влияние температуры на распределение калия между клинопироксеном и расплавом остается комплексным процессом, зависящим от состава клинопироксена и сосуществующего расплава. Причем влияние температуры через константу реакции может оказаться очень существенным.

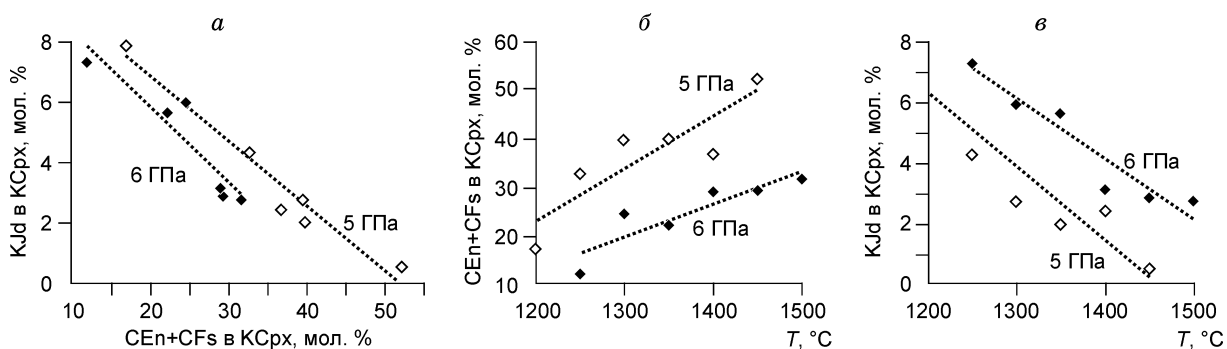
**Влияние состава клинопироксена на содержание в нем калия.** Как природные, так и синтетические калийсодержащие клинопироксены представляют собой сложные твердые растворы, в которых в зависимости от состава системы наряду с диопсидом заметную роль играют Jd, Ca-Ts, Ca-Esk, CEn. Все эти компоненты тем или иным образом влияют на вхождение калия в клинопироксен. Согласно предположению Дж. Харлоу [14, 33], объем элементарной ячейки во многом определяет вхождение калия в те или иные клинопироксены. Иначе говоря, вхождение крупного катиона К затруднено в омфацитах или богатых Ca-Ts авгитах с малыми мольными объемами. Вместе с тем эффекты негативного влияния дополнительных компонентов на растворимость KJd в клинопироксене могут быть связаны с разнонаправленным влиянием  $T$  или  $P$ , а не влиянием этих компонентов напрямую. Так Дж. Харлоу [14] показал, что концентрация калия в клинопироксенах, кристаллизующихся из расплава армалколит-флогопитового лампроита при 5 и 6 ГПа [26], находится в обратной зависимости от содержания CEn и CFs: количество компонентов, увеличиваясь с  $T$  (рис. 3), препятствует вхождению калия в клинопироксен при высоких значениях температуры. Таким образом, отрицательная корреляция концентрации калия в клинопироксенах с содержанием CEn + CFs обуславливается разнонаправленным поведением этих компонентов при изменении температуры (см. рис. 3). Аналогичные взаимоотношения KJd и CEn в клинопироксене обнаружены нами при 6 ГПа в экспериментах в сечении  $CaMgSi_2O_6$ — $KAlSi_3O_8$  [25]. Разнонаправленное поведение KJd и CEn с давлением является причиной обратной корреляции этих компонентов в клинопироксенах из экспериментов по плавлению лампроитов [27, 28] и в модельной системе Di—Phl [13]. Эффект разнонаправленного поведения по отношению к KJd проявляется и для Ca-Ts: концентрация возрастает с температурой, но снижается с давлением. Это правило проиллюстрировано на рис. 4 данными по клинопироксенам в системе Di—Phl [13].

Таким образом, проблема влияния дополнительных компонентов на растворимость KJd может быть решена лишь в изотермических и изобарических экспериментах. Проведенные нами субизотермические эксперименты в системе  $CaMgSi_2O_6$ — $NaAlSi_2O_6$ — $KAlSi_2O_6$  показали сильное лимитирующее влияние жадеитовой составляющей на растворимость KJd в клинопироксенах ряда Di—Jd на любой изобаре в интервале 5—7 ГПа [22]. Установленные композиционные зависимости растворимости  $KAlSi_2O_6$  в клинопироксенах ряда Di—Jd и жадеитах (рис. 5) хорошо согласуются с результатами экспериментов по синтезу омфацитов в системах различного состава, включая карбонатно-силикатные системы до 10 ГПа [14] (см. рис. 5). Они наглядно демонстрируют негативное влияние Jd компонента на растворимость KJd в клинопироксенах вне влияния температуры и давления (см. рис. 5).

\* Термодинамические параметры:  $T$ —температура (К),  $P$ —давление (бар),  $H$ —энтальпия (Дж/моль),  $S$ —энтропия (Дж/моль/К),  $V$ —объем (Дж/моль/бар),  $G$ —энергия Гиббса,  $\Delta H_i$ ,  $\Delta S_i$ ,  $\Delta V_i$ ,  $\Delta G_i$ —изменения соответствующих термодинамических величин в реакции  $i$ ,  $K_i$ —константа равновесия  $i$ ,  $R$ —универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/моль/К),  $G_i^e$ —парциальная избыточная молярная энергия Гиббса компонента  $i$ ,  $a_i^j$ —активность компонента  $i$  в растворе  $j$ ,  $W_{ij}$ —параметр взаимодействия компонентов  $i$  и  $j$ .

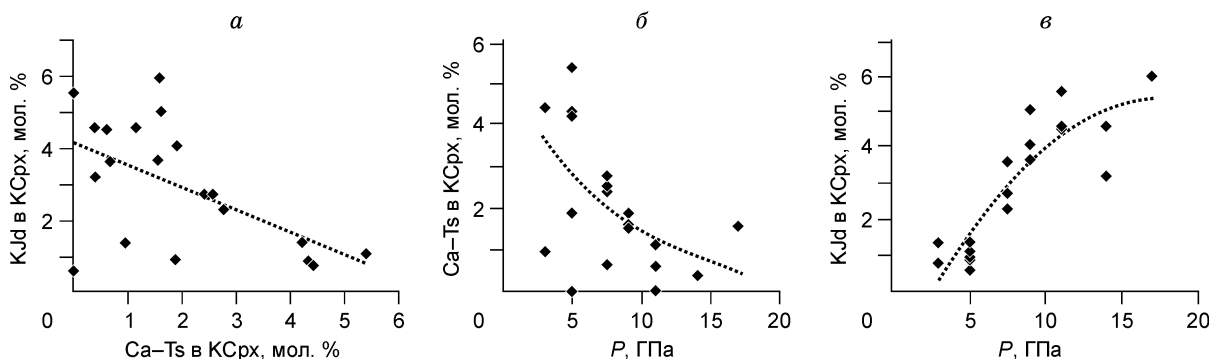


**Рис. 2. Отрицательная зависимость содержания KJd (мол.%) от температуры в экспериментах:**  
*a* — в сечении  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{—KAlSi}_2\text{O}_6$  при 7 ГПа [24], *б* — в сечении  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{—KAlSi}_3\text{O}_8$  при 6 и 3,5 ГПа [25].



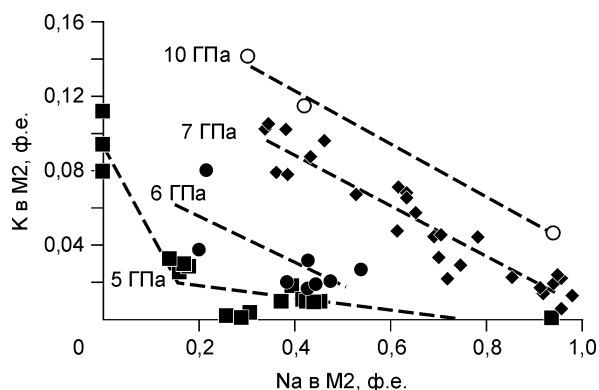
**Рис. 3. Отрицательная корреляция содержаний KJd и CEn + CFs компонентов в клинопироксенах, кристаллизующихся из расплава армоколлит-флогопитового лампроита:**

*a* — при 5 и 6 ГПа [26]. Корреляция связана с разнонаправленным поведением этих компонентов с температурой: содержание CEn + CFs увеличивается (*б*), а KJd снижается (*в*).



**Рис. 4. Отрицательная корреляция содержаний компонентов в клинопироксенах, кристаллизующихся в системе Di—Phl [13]:**

*a* — KJd и Ca-Ts. Содержание этих компонентов изменяется с давлением: Ca-Ts снижается (*б*), а KJd увеличивается (*в*).



**Рис. 5. Влияние давления и лимитирующее влияние жадеитового компонента на входжение К.**

Данные для 5, 6 и 7 ГПа из работы [22], для 10 ГПа из [14].

Рисунок 6 демонстрирует взаимоотношения содержания К (ф.е.) с формульным количеством  $Al^{IV}$  (Са-Тs) в клинопироксенах из продуктов двух экспериментов в сечении  $CaMgSi_2O_6-KAlSi_3O_8$  при 6 ГПа и 1100 °С [25]. Вариации содержания  $Al^{IV}$  в этих клинопироксенах обусловлены текстурной гетерогенностью экспериментальных образцов [25]: наиболее богатые  $Al^{IV}$  клинопироксены непосредственно контактируют с зернами граната, тогда как

удаленные от граната кристаллы клинопироксена содержат наименьшие концентрации Са-молекулы Чермака. Поэтому клинопироксены из этих экспериментов являются идеальной моделью для проверки влияния Са-Тs на растворимость КJd в твердом растворе КСрх. Отрицательная корреляция К с  $Al^{IV}$  убедительно иллюстрирует негативное влияние Са-Тs на растворимость КJd в клинопироксенах вне влияния температуры и давления (см. рис. 6).

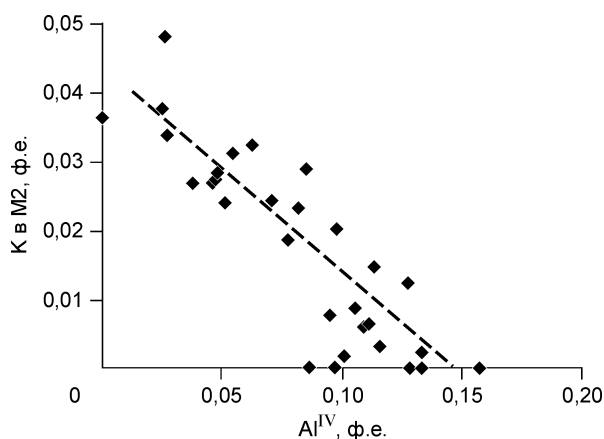
Позитивную корреляцию Са-Esk с КJd в клинопироксенах отмечали Ю.А. Литвин и др. [34], Дж. Харлоу [15] и Л.Т. Чудиновских и др. [19]. По мнению Л.Т. Чудиновских и др. [19], наличие вакансий в позиции М2 ослабляет локальные напряжения, способствуя обогащению клинопироксена калием, хотя четких корреляций содержания калия в Срх и количества вакансий в его структуре установлено не было. Слабая положительная корреляция КJd и Са-Esk была отмечена нами в клинопироксенах в санидинсодержащих образцах из сечения  $CaMgSi_2O_6-KAlSi_3O_8$  [25]. Однако содержания КJd и Са-Esk также находятся в обратной зависимости от концентрации Са-Тs и СЕн, что отражает смещение вправо равновесия

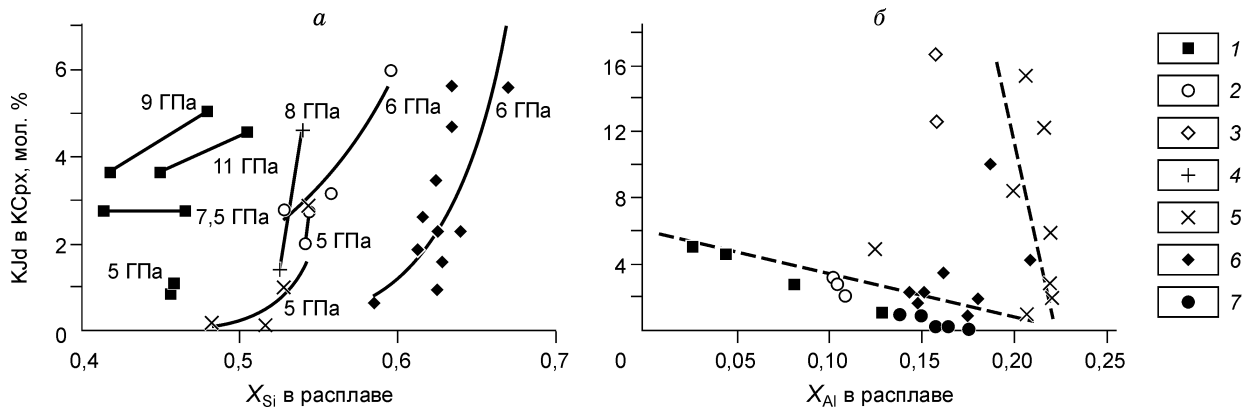


которое ограничивает положительное влияние концентрации Са-Esk на растворимость КJd в клинопироксене. Из реакции (2) видно, активность  $SiO_2$  в расплаве способствует обогащению КСрх Са-молекулой Эскола. Из экспериментальных данных [35, 36] известно, что Са-Esk характерна для клинопироксенов высокого давления, кристаллизующихся в насыщенных  $SiO_2$  системах. Доказано [15, 21, 22, 24, 25], что в системах  $CaMgSi_2O_6-NaAlSi_2O_6-KAlSi_2O_6$ ,  $CaMgSi_2O_6-KAlSi_3O_8$  КСрх, кристаллизующийся в равновесии с расплавами с  $SiO_2 > 50$  мас.%, всегда содержит Са-Esk. И наоборот, КСрх, кристаллизующийся из расплавов в системе Di-Phl ( $SiO_2 < 50$  мас.%), не содержит Са-Esk [13, 16]. КСрх с концентрациями КJd  $> 10$  мол.% не был синтезирован в смесях Di-Phl даже при очень высоких давлениях, но является характерной особенностью богатых  $SiO_2$  систем. Поэтому „кажущаяся“ позитивная роль Са-Esk в обогащении клинопироксена калием может быть также связана с составом расплава.

Дж. Харлоу [14, 33] отмечает, что присутствие Сг в позиции М1 структуры клинопироксена способствует повышению концентрации калия в нем. Этот эффект также связан с большим объемом хромсодержащих клинопироксенов по сравнению с омфацитами. Однако Р. Лут [11] сделал вывод, что Сг не намного эффективнее, чем Al для обогащения клинопироксена калием. Основываясь на правиле „большого объема“, положительное влияние на входжение К в структуру клинопироксена можно ожидать также в клинопироксенах, содержащих  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в позиции М1 (Дж. Харлоу, устное сообщение). К сожалению, проверить эту гипотезу пока нет возможности, поскольку специальные эксперименты с участием железосодержащих клинопироксенов никем не проводились.

**Рис. 6. Негативное влияние Са-молекулы Чермака ( $Al^{IV}$ ) на входжение К в клинопироксены, сосуществующие с гранатом, санидином и алюмосиликатным расплавом в продуктах экспериментов в сечении  $CaMgSi_2O_6-KAlSi_3O_8$  при 6 ГПа [25].**

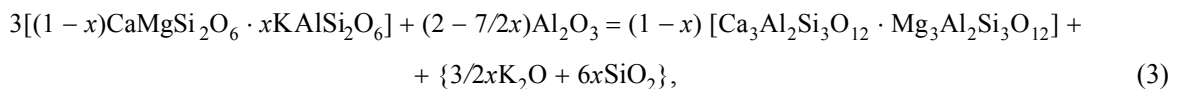




**Рис. 7. Зависимость концентрации KJd в КСрх от мольных долей Si (а) и Al (б) в сосуществующем алюмосиликатном расплаве при постоянном давлении.**

Данные некоторых экспериментов: 1 — [13], 2 — [26], 3 — [15], 4 — [28], 5 — [22], 6 — [25], 7 — [29].

**Влияние состава сосуществующего расплава на содержание калия в клинопироксенах.** Проведенные нами эксперименты в модельных сечениях  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{—KAlSi}_2\text{O}_6$  и  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{—KAlSi}_3\text{O}_8$  [24, 25] показывают, что клинопироксен кристаллизуется на ликвидусе этих систем в широком композиционном интервале. Для сечения  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{—KAlSi}_2\text{O}_6$  при 7 ГПа этот интервал распространяется вплоть до содержаний диопсида в системе менее 40 мол.% [24]. Для сечения  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{—KAlSi}_3\text{O}_8$  при 6 и 3,5 ГПа этот интервал расширяется до ~20 мол.%  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  [25]. Концентрация  $\text{K}_2\text{O}$  в ликвидусном клинопироксене определяется валовым составом системы, что наглядно иллюстрируется взаимоотношениями ликвидуса и солидуса на фазовой диаграмме для сечения  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{—KAlSi}_2\text{O}_6$  [24]. С повышением содержания K-Al составляющей (в данном случае  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ) концентрация KJd компонента в клинопироксене на ликвидусе ультракалиевых алюмосиликатных систем увеличивается. Однако рост содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в системе, а значит и в равновесном расплаве дестабилизирует клинопироксен по реакции



давая возможность гранату кристаллизоваться на ликвидусе. Этот процесс имеет место в сечении  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{—KAlSi}_2\text{O}_6$ , где на ликвидусе появляется Grt при валовых концентрациях  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$  более 40 мол.% [24]. Равновесие (3) свидетельствует о том, что повышение концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в сосуществующем расплаве негативно влияет на содержание KJd в клинопироксене, тогда как  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2$  должны способствовать обогащению клинопироксена этим компонентом. Иначе говоря, должны соблюдаться отрицательная корреляция концентрации KJd в КСрх с концентрацией Al в расплаве и положительные корреляции этого параметра с концентрациями K и Si в расплаве [32]. Положительная зависимость KJd от  $X_{\text{Si}}^{\text{L}}$  в расплаве действительно наблюдается в „изобарических“ экспериментах в различных системах (рис. 7,а). Отрицательная зависимость содержания KJd от концентрации  $X_{\text{Al}}^{\text{L}}$  в расплаве различна для КСрх, сосуществующих с относительно бедными Al расплавами ( $X_{\text{Al}}^{\text{L}} < \sim 0,22$ ), и для КСрх, сосуществующих с более высокоглиноземистыми расплавами (см. рис. 7,б).

#### ЭМПИРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАВНОВЕСИЯ КСрх—РАСПЛАВ

**Формулировка модели.** Описанные выше закономерности распределения калия между КСрх и расплавом в зависимости от  $T$ ,  $P$  и состава системы позволили создать общее термодинамическое уравнение для равновесия (1) на основе обработки экспериментальных данных [32]. Теперь оно может быть усовершенствовано с учетом новых экспериментальных данных [22, 24, 25].

Свободная энергия ( $\Delta G$ ) равновесия (1) равна

$$\Delta G_{(1)}^0 = \Delta H_{(1)}^0 - T\Delta S_{(1)}^0 + P\Delta V_{(1)}^0 + RT \ln K_{(1)}, \quad (4)$$

где  $K_{(1)} = [a_{\text{K}}^{\text{L}}/a_{\text{KJd}}^{\text{КСрх}}]$  — константа равновесия (1),  $a_{\text{K}}^{\text{L}}$  — активность компонента  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$  в алюмосиликатном расплаве,  $a_{\text{KJd}}^{\text{КСрх}}$  — активность KJd в твердом растворе клинопироксена;  $\Delta H_{(1)}^0$ ,  $\Delta S_{(1)}^0$  и  $\Delta V_{(1)}^0$  — энтальпийный, энтропийный и объемный эффекты реакции (1).

Активность  $K_{Jd}$  в твердом растворе  $КСрх$  равна

$$RT \ln (a_{K_{Jd}}^{Cpx}) = RT (a_{K_{Jd}}^{id}) + G_{K_{Jd}}^e. \quad (5a)$$

Для описания  $a_{K_{Jd}}^{id}$  необходимо применить модель многопозиционного идеального раствора

$$a_{K_{Jd}}^{id} = X_K^{M2} X_{Al}^{M1} (X_{Si}^t)^2, \quad (5б)$$

где  $X_K^{M2} = \{K\}$  — мольная доля  $K$  в позиции  $M2$  структуры клинопироксена,  $X_{Al}^{M1} = \{Al^{M1}\}$  — мольная доля  $Al$  в позиции  $M1$  структуры клинопироксена,  $X_{Si}^t = \{Si\}/2$  — мольная доля  $Si$  в тетраэдрической позиции структуры клинопироксена, а символы элементов в фигурных скобках обозначают формульные количества элементов в соответствующих позициях структуры клинопироксена.

Учитывая, что помимо калиевых миналов синтетические  $КСрх$  содержат заметные концентрации  $СEn$ ,  $CFs$ ,  $Jd$  и других компонентов, для описания парциальной молярной избыточной свободной энергии в твердом растворе  $КСрх$  была использована простейшая модель многокомпонентного регулярного раствора:

$$G_{КСрх}^e = \sum_{i=1}^{c-1} \sum_{j \neq i}^c W_{ij} X_i X_j, \quad (5в)$$

где  $c = 5$ ;  $i, j$  — компоненты в позиции  $M2$  ( $Mg, Fe, Ca, Na, K$ ),  $W_{ij}$  — параметры взаимодействия этих компонентов, которые могут быть оценены на основе регрессии экспериментальных данных.

Активность компонента  $KAlSi_2O_6$  в расплаве определяет парциальную молярную энергию смешения по стандартной формуле

$$RT \ln (a_K^L) = RT [X_K^L] + (G_K^e)^L, \quad (6)$$

где  $X_K^L$  — мольная доля  $K$  в расплаве и  $(G_K^e)^L$  — избыточная парциальная свободная энергия Гиббса для  $KAlSi_2O_6$  в расплаве.  $X_K^L = i/(Si + Ti + Al + Cr + Fe + Mn + Mg + Ca + Na + K)$ , где символы элементов обозначают их количества в формуле расплава, пересчитанной на 12 отрицательных зарядов, т. е. на 6 атомов  $O$ , что позволяет описывать расплавы в широком интервале составов (табл. 1). Выражение и параметры  $(G_K^e)^L$  могут быть определены на основе статистической обработки экспериментальных данных с помощью линейной регрессии.

В табл. 1 приведены характеристики составов сосуществующих клинопироксенов и расплавов, использованных в расчетах. Она включает следующие данные.

1. Составы  $КСрх$  и алюмосиликатного расплава из 18 экспериментов в системах  $CaMgSi_2O_6$ — $KAlSi_2O_6$  [24],  $CaMgSi_2O_6$ — $NaAlSi_2O_6$ — $KAlSi_2O_6$  [22] и  $CaMgSi_2O_6$ — $KAlSi_3O_8$  [25].

2. Составы  $КСрх$  и алюмосиликатного расплава, сосуществующих в системе  $Di$ — $Phl$  при 5—11 ГПа [13].

3. Составы  $КСрх$ , кристаллизующегося при 5—8 ГПа из расплава армалколит-флогопитового лампроита из Смоуки-Бьют (Монтана) [26, 28].

4. Составы  $КСрх$ , кристаллизующегося при 3—10 ГПа из расплава калиевого базальта  $JB-1$  [29, 31].

5. Составы  $КСрх$  и алюмосиликатного расплава, образующихся в смесях природных диопсида, жадеита и санидина при 6 и 9,5 ГПа [15].

6. Составы клинопироксена и алюмосиликатного расплава, полученные в экспериментах при давлениях 1—3 ГПа [37—39]; они использованы для экстраполяции уравнения (4) в область более низких давлений.

Множественная регрессия для 43 экспериментальных составов (см. табл. 1) по уравнению (4) позволила рассчитать следующие термодинамические величины:

$$\Delta H_{(1)}^0 = -48747,61 (\pm 5018) \text{ Дж/моль}, \quad (7a)$$

$$\Delta S_{(1)}^0 \sim 0 \text{ Дж/моль}, \quad (7б)$$

$$\Delta V_{(1)}^0 = 0,3259 (\pm 0,043) \text{ Дж/бар}, \quad (7в)$$

$$W_{KCa} = 53806,45 (\pm 4882) \text{ Дж/моль}, \quad (7г)$$

$$W_{AlSi} = 19,416 (\pm 1,76) \text{ Дж/моль/бар}, \quad (7д)$$

где  $W_{AlSi}$  — параметр Маргулеса в уравнении  $(G^e)^L = W_{AlSi} (X_{Al}^L)^2 (X_{Si}^L)^2 P$  (бар), эмпирически описывающем зависимость  $X_{K_{Jd}}^{Cpx}$  от состава расплава. Среднеквадратичная ошибка регрессии исходных данных урав-

Таблица 1. Характеристики составов сосуществующих Srх и алюмосиликатных расплавов, использованных в расчетах

$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ГПа}$	$\text{K}^{\text{M2}}$	$\text{Ca}^{\text{M2}}$	$\text{Na}^{\text{M2}}$	$\text{Al}^{\text{M1}}$	$X_{\text{K}}$	$X_{\text{Si}}$	$X_{\text{Al}}$	Источник
1600	11	0,046	0,804	0	0,053	0,065	0,504	0,044	[13]
1550	9	0,050	0,831	0	0,042	0,115	0,480	0,026	»
1550	7,5	0,027	0,803	0	0,046	0,084	0,466	0,081	»
1400	5	0,011	0,834	0	0,059	0,121	0,459	0,128	»
1450	7,5	0,027	0,864	0	0,038	0,131	0,415	0,118	»
1300	8	0,046	0,513	0,214	0,244	0,207	0,545	0,080	[28]
1400	6	0,0317	0,475	0,199	0,239	0,145	0,561	0,102	[26]
1500	6	0,0278	0,452	0,191	0,246	0,139	0,531	0,104	»
1350	5	0,0203	0,422	0,141	0,195	0,119	0,544	0,109	»
1100	1,5	0,0004	0,937	0,024	0,066	0,070	0,522	0,207	[37]
1100	2	0,0004	0,904	0,042	0,132	0,053	0,535	0,216	»
1100	2,5	0,0005	0,873	0,071	0,191	0,072	0,549	0,221	»
1200	3	0,0005	0,532	0,333	0,509	0,034	0,679	0,175	[29]
1900	10	0,009	0,378	0,453	0,575	0,017	0,527	0,138	»
1900	7,5	0,009	0,411	0,344	0,576	0,021	0,522	0,150	»
1700	5	0,002	0,478	0,238	0,455	0,020	0,500	0,158	»
1500	3	0,002	0,530	0,173	0,343	0,022	0,531	0,164	»
1400	6	0,009	0,782	0,122	0,223	0,137	0,627	0,175	[15]
1500	9,5	0,126	0,416	0,351	0,625	0,158	0,654	0,158	»
1500	9,5	0,167	0,456	0,284	0,588	0,158	0,654	0,158	»
1390	1	0,0002	0,923	0,022	0,028	0,005	0,520	0,075	[39]
1225	3	0,002	0,928	0,125	0,013	0,040	0,406	0,070	[38]
1250	3	0,004	0,880	0,156	0,034	0,068	0,368	0,097	»
1263	3	0,002	0,841	0,047	0,066	0,074	0,375	0,101	»
1400	5	0,013	0,437	0,329	0,517	0,085	0,619	0,139	[31]
1500	7	0,153	0,848	0	0,156	0,164	0,552	0,206	[24]
1500	7	0,122	0,848	0	0,170	0,134	0,536	0,216	»
1600	7	0,048	0,908	0	0,047	0,134	0,522	0,125	»
1300	7	0,084	0,899	0	0,124	0,159	0,577	0,199	»
1420	7	0,101	0,862	0	0,118	0,171	0,635	0,187	»
1300	6	0,023	0,915	0	0,066	0,169	0,625	0,144	[25]
1280	6	0,035	0,913	0	0,114	0,183	0,624	0,162	»
1300	6	0,023	0,926	0	0,057	0,182	0,640	0,151	»
1350	6	0,019	0,753	0	0,161	0,160	0,613	0,180	»
1100	6	0,019	0,822	0	0,100	0,236	0,548	0,180	»
1040	6	0,042	0,910	0	0,073	0,144	0,513	0,209	»
1110	6	0,026	0,851	0	0,116	0,186	0,616	0,160	»
1110	6	0,016	0,905	0	0,059	0,174	0,628	0,148	»
1100	3,5	0,008	0,890	0	0,027	0,187	0,610	0,175	»
1100	5	0,029	0,788	0,162	0,281	0,217	0,544	0,219	[22]
1100	5	0,010	0,520	0,421	0,546	0,227	0,528	0,207	»
1150	6	0,020	0,461	0,435	0,612	0,188	0,568	0,221	»
1170	6	0,059	0,680	0,206	0,340	0,171	0,560	0,219	»

Примечание.  $X$  — мольная доля компонента в расплаве соответственно.

нением (4) с использованием этих параметров составила  $r^2 = 0,934$  при достаточной устойчивости полученных параметров. Уравнение (4) воспроизводит экспериментальные значения давления с точностью  $\pm 0,908$  ГПа, а экспериментальные значения  $X_{\text{Kd}}^{\text{Kdpx}}$  с точностью  $\pm 0,014$  в интервалах  $T = 1000$ — $1900$  °C и  $P = 1$ — $11$  ГПа (рис. 8).

Уравнение (4) и его параметры (7а—д) являются статистической иллюстрацией зависимости коэффициента разделения калия между KСрх и расплавом от температуры, давления, состава расплава и KСрх.



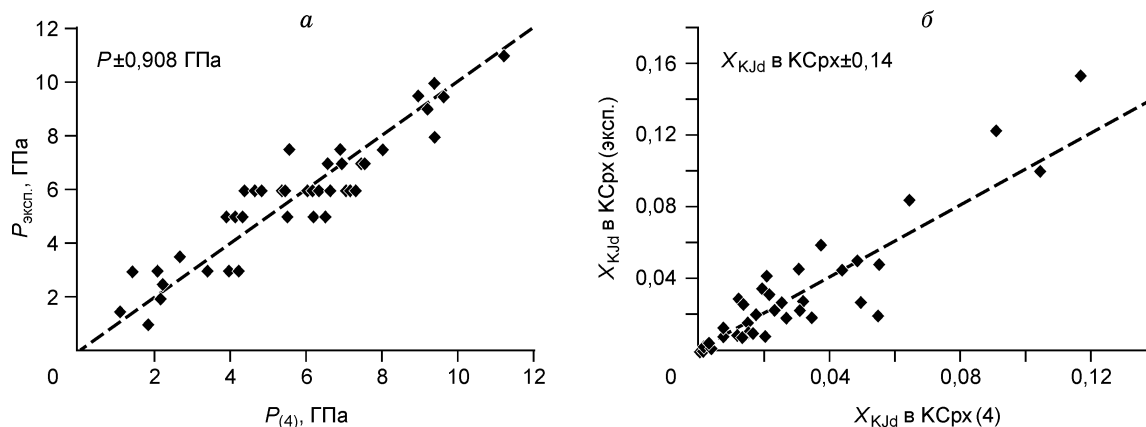
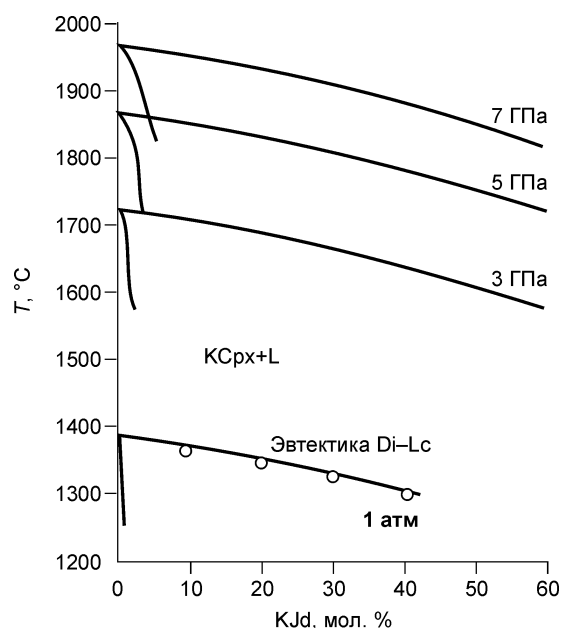


Рис. 8. Воспроизводимость экспериментальных значений давления и мольной доли KJd в клинопироксене уравнением (4) с параметрами уравнений (7а—д).

В результате первых этапов регрессионного анализа был получен небольшой по величине и чрезвычайно неустойчивый параметр  $\Delta S_{(1)}^0$ . Поэтому на последующих этапах регрессии было принято  $\Delta S_{(1)}^0 = 0$  Дж/моль/К, что улучшило описание экспериментальных точек.

Согласно уравнению (4) температура влияет на равновесие (1) через константу равновесия  $K_{(1)}$ . Отрицательное значение  $\Delta H_{(1)}^0$  свидетельствует о том, что равновесие (1) смещается влево (в сторону обогащения клинопироксена KJd) с понижением температуры. Положительное значение параметра  $\Delta V_{(1)}^0$  соответствует прямой зависимости  $K_{(1)}$  от давления. Расчеты показали, что наиболее сильное влияние на качество описания выбранных экспериментальных точек оказывает параметр взаимодействия  $W_{\text{KCa}}$ , тогда как остальные параметры Маргулеса как между компонентами в позиции M2 ( $W_{\text{KMg}}$ ,  $W_{\text{KNa}}$ ,  $W_{\text{KFe}}$  и т. д.), так и в позиции M1 ( $W_{\text{MgAl}}$ ,  $W_{\text{FeAl}}$ ) не вносят в описание значительных изменений. Поэтому избыточная парциальная молярная свободная энергия Гиббса для KJd в твердом растворе КСрх может быть преобразована к более простому выражению:  $G_{\text{KJd}}^e = W_{\text{KCa}} X_{\text{Ca}} (1 - X_{\text{K}})$ .

**Тестирование модели на экспериментальных данных.** Применимость уравнения (4) для описания высокотемпературных (бинарных) взаимоотношений в системе  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{—KAlSi}_2\text{O}_6$  при давлениях 7, 5 и 3 ГПа, рассчитанных с использованием  $P$ - $T$ -параметров плавления чистого диопсида, иллюстрирует рис. 9. В расчете было принято, что  $X_{\text{Al}}^{\text{L}} = X_{\text{KJd}}^{\text{L}} \cdot 0,25$ ,  $X_{\text{K}}^{\text{L}} = X_{\text{KJd}}^{\text{L}} \cdot 0,25$ ,  $X_{\text{Si}}^{\text{L}} = X_{\text{KJd}}^{\text{L}} \cdot 0,5$ , где  $X_{\text{KJd}}^{\text{L}}$  — мольная доля компонента  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$  в бинарном расплаве  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{—KAlSi}_2\text{O}_6$ . Было также принято, что КСрх также является бинарным раствором Di-KJd без участия иных компонентов. Рисунок 8 иллюстрирует



закономерности влияния температуры и давления на растворимость KJd в Di в равновесии с богатым калием алюмосиликатным расплавом, согласно которым КСрх кристаллизуется на ликвидусе системы. По мере снижения температуры он обогащается KJd (сравните с рис. 2,а). По мере увеличения концентрации  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$  в системе, КСрх обогащается KJd-компонентом, тогда как температура его кристаллизации на ликвидусе понижается. Вместе с тем растворимость KJd в Di резко снижается с падением давления. На рис. 9 также показаны рассчитанные взаимоотношения составов КСрх и расплава при давлении 1 атм в сравнении с данными по ликвидусу клинопироксена в системе Di—Lc [40]. И хотя давление

Рис. 9. Бинарные взаимоотношения расплава и твердого раствора Di-KJd при 7, 5, 3 и 1 атм, рассчитанные по уравнению (4) с параметрами уравнений (7а—д) и  $P$ - $T$  кривой плавления диопсида.

Точки на ликвидусе клинопироксена в системе Di—Lc при 1 атм, по [40].

1 атм находится вне пределов регрессии, очевидно хорошее совпадение рассчитанного ликвидуса в системе  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{—KAlSi}_2\text{O}_6$  с экспериментальными данными.

Мы также протестировали уравнение (4) на тех экспериментальных образцах, составы фаз в которых по той или иной причине не использовались в регрессии. Прежде всего, это санидинсодержащие образцы, полученные в сечении  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{—KAlSi}_3\text{O}_8$  при 6 ГПа [25]. Из-за текстурной гетерогенности, возникшей при интенсивном гравитационном сепарировании фаз в опыте, эти образцы характеризуются чрезвычайно широкими вариациями состава клинопироксенов. Например, в продуктах одного из экспериментов (см. табл. 2, опыт 1090 из [25]) присутствуют два типа Al-содержащих клинопироксенов, сосуществующих с калиевым алюмосиликатным расплавом близкого состава: 1) кристаллы КСрх1 с относительно высоким содержанием KJd и низким содержанием Са-Ts обнаружены в удалении от зерен граната; 2) КСрх2 с низким содержанием KJd и высоким содержанием Са-Ts кристаллизуется в контакте и в сростках с зернами граната. Вот эти данные.

Фаза	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O
КСрх1	55,26	2,02	17,46	24,30	0,93
КСрх2	52,56	4,97	16,62	25,62	0,22
Расплав	56,07	17,05	1,48	2,62	22,76

Расчет давления с использованием уравнения (4) дал следующие результаты:  $P = 6,7$  ГПа для КСрх1 и  $P = 5,5$  ГПа для КСрх2. В пределах точности ( $\pm 0,908$  ГПа) уравнения (4) эти значения хорошо согласуются со значением давления, при котором проводился опыт ( $P = 6$  ГПа). Различия в значениях могут быть также обусловлены разными концентрациями Са-Ts.

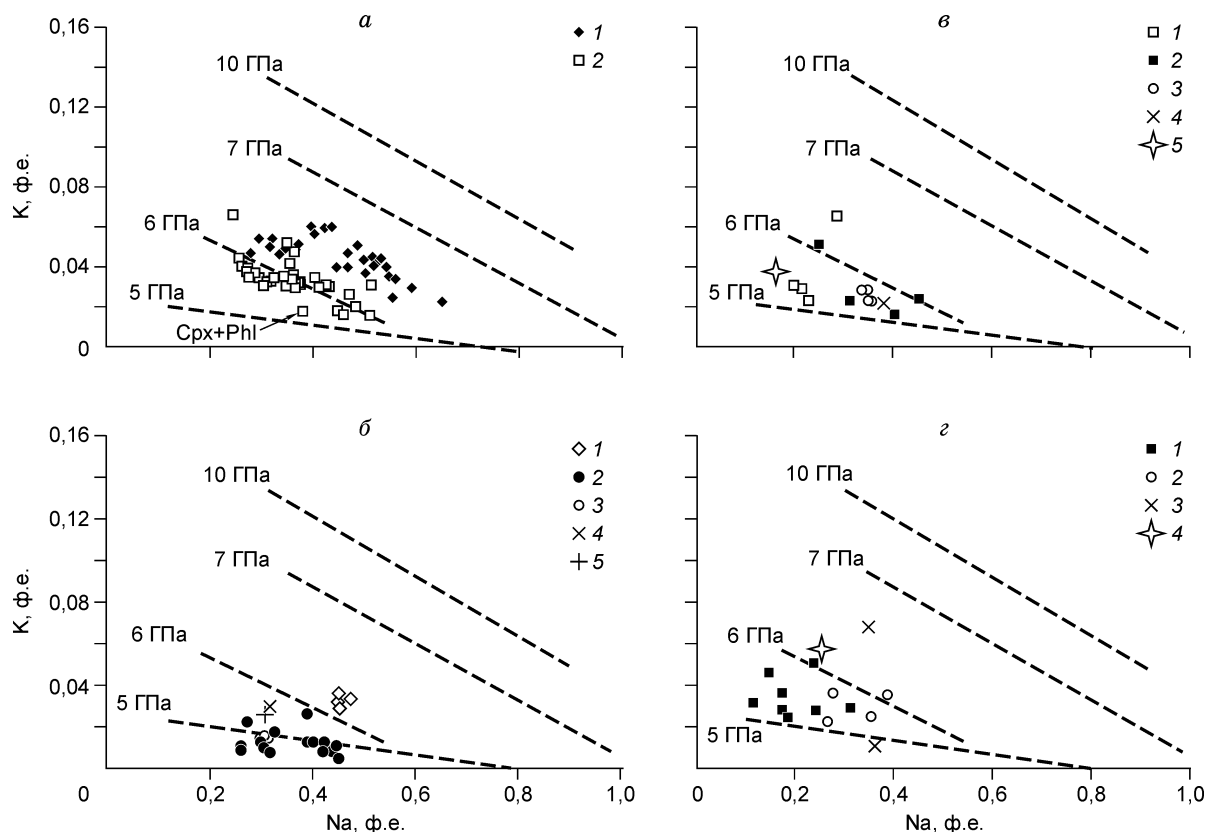
Таким образом, предложенная модель адекватно описывает экспериментальные данные по равновесиям КСрх с ультракалиевыми алюмосиликатными расплавами в широком интервале давлений, температур и состава расплава, а также позволяет рассчитывать равновесное давление калийсодержащего клинопироксена и калиевого расплава. Это открывает новые возможности для барометрии глубинных минеральных ассоциаций.

#### БАРОМЕТРИЯ ГЛУБИННЫХ АССОЦИАЦИЙ НА ОСНОВЕ РАВНОВЕСИЯ КСрх—РАСПЛАВ

**Определение давления на основе соотношений К и Na в клинопироксенах.** В результате исследования минеральных включений в алмазах кимберлитов Якутской провинции Н.В. Соболев [2] впервые обнаружил отрицательную корреляцию К и Na во включениях омфацитов в алмазах. В дальнейшем эта закономерность подтвердилась для омфацитов, включенных в алмазы из кимберлитов и лампроитов различных регионов мира [41—45]. При этом выяснилось, что в координатах  $\text{K}_2\text{O—Na}_2\text{O}$  составы природных омфацитов образуют закономерные вытянутые субпараллельные поля. По результатам наблюдений был сделан вывод о том, что К/Na в омфацитах является индикатором давления, при котором они кристаллизовались. Ясно, что проверка и калибровка этого эффекта могут быть произведены лишь на основе экспериментальных данных.

Наши эксперименты в системе  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{—NaAlSi}_2\text{O}_6\text{—KAlSi}_2\text{O}_6$  однозначно подтвердили отрицательную корреляцию К и Na в формулах клинопироксенов в интервале давлений 5—7 ГПа (см. рис. 5; [22]). На основе изучения взаимоотношений концентраций К и Na в сосуществующих клинопироксенах и расплавах нами был сделан вывод о том, что способность натровых клинопироксенов при высоких давлениях ограничивать растворимость калиевого минала  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$  даже при относительно невысоких содержаниях Na может служить признаком кристаллизации калийсодержащих омфацитов из богатых щелочами, особенно калием, расплавов. Это правило является основой оценки давления с помощью рис. 5: изобары на этом рисунке могут применяться только для богатых натрием калийсодержащих клинопироксенов ( $X_{\text{Jd}}^{\text{КСрх}} > 0,2$ ). Существенным ограничением применимости диаграммы рис. 5 является также содержание Са-Ts компонента в клинопироксенах. Поскольку его негативное влияние на концентрацию KJd (см. рис. 6) велико, а этот эффект не учитывается при расчете диаграммы на рис. 5, то построенные изобары могут применяться для омфацитов только с низким содержанием Са-Ts (<5 мол.%).

Большинство клинопироксенов, включенных в алмазы из кимберлитовых и лампроитовых трубок, удовлетворяют сформулированным выше правилам: они богаты жадеитовой составляющей, но обеднены Са-молекулой Чермака. Значит, экспериментальные данные, приведенные на рис. 5, могут использоваться для оценки барических условий их кристаллизации. На рис. 10,а приведены хорошо известные данные по включениям калийсодержащих омфацитов в алмазах лампроитовой тр. Аргайл [41, 46] и кимберлитов района Гуаниамо (Венесуэла) [43, 44], из которых видно, что поля точек субпараллельны экспериментальным изобарам, как это и предсказывалось Н.В. Соболевым [2]. Клинопироксены из алмазов тр. Аргайл кристаллизовались при давлении порядка 6,5 ГПа, тогда как омфациты Гуаниамо — при чуть более низких (порядка 6 ГПа). Замечательным индикатором различия в давлениях кристаллизации омфацитов



**Рис. 10. Соотношения концентраций К и Na во включениях калийсодержащих омфацитов в алмазах из кимберлитов и лампроитов с экспериментально построенными изобарами, иллюстрирующими лимитирующее влияние Jd компонента на растворимость KJd [22].**

*a* — включения в алмазах лампроитовой тр. Аргайл (Австралия) [41, 46] (1) и в алмазах кимберлитов Гуаниамо (Венесуэла) [43, 44] (2); *б* — включения в алмазах кимберлитовых трубок Архангельской провинции [42] (1) и Якутии: 2 — тр. Мир [9, 54], 3 — тр. Спутник [55], 4 — тр. Юбилейная, 5 — тр. Удачная [8]; *в* — включения в алмазах кимберлитовых трубок Африки: 1 — Канкан [7], 2 — Орапа [58, Т. Штахель, устное сообщение], 3 — Летлакан (Т. Штахель, устное сообщение), 4 — Доколайо [59], 5 — Робертс Виктор (Т. Штахель, устное сообщение); *г* — включения в алмазах кимберлитовых трубок Сев. Америки: 1 — Джордж Крик [60], 2 — Слоун [61, 62], 3 — Снэп Лэйк [45], 4 — DO-27 [57].

является появление санидина во включениях в алмазах Гуаниамо [43]. Давление порядка 6,3—6,5 ГПа при температурах 1000—1300 °С — это верхняя граница стабильности санидина [47]. Появление его в алмазах Гуаниамо совместно с гранатом и омфацитом свидетельствует о давлении ниже этой границы. Вместе с тем наши эксперименты в сечении  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{—KAlSi}_3\text{O}_8$  [25] однозначно показали, что образование санидина при  $P \sim 6$  ГПа в ассоциации Grt + Crx возможно лишь в равновесии с богатым К, Si и Al расплавом. Давление  $5,5 \pm 0,5$  ГПа для алмазов Венесуэлы было определено по геобарометру „коэсит-в-алмазе“ [48], что также соответствует нашим оценкам. Соотношения К и Na в омфацитах, включенных в венесуэльские алмазы, свидетельствуют о том, что они кристаллизовались в достаточно широком интервале давлений (от  $>6$  до  $\sim 5$  ГПа). Интересно, что клинопироксены, для которых расчетное давление равно  $\sim 6$  ГПа, сосуществуют с гранатами [43, 44], тогда как самый низкий уровень давления характеризует включение омфацит-флогопитовых сростков ([43], табл. 2, обр. Gm-76).

Давления  $P > 6$  ГПа определяют соотношения К и Na в некоторых омфацитах, включенных в алмазы из кимберлитов Архангельской провинции [42] (см. рис. 10,б). Включения санидина не известны в алмазах из этих кимберлитов, тогда как были обнаружены гранаты с высоким содержанием мейджоритовой составляющей [42]. Включения санидина распространены в алмазах из кимберлитов Якутии [9, 49—53] и нередко ассоциируются с включениями омфацитов и К-Аl-Si расплавов [9, 49—52]. Эти данные позволяют использовать соотношения К и Na в омфацитах для оценки давления по диаграмме рис. 5. На рис. 10,б видно, что составы омфацитов в алмазах тр. Мир [54] и ее сателлита тр. Спутник [55] большей частью соответствуют давлению 5 ГПа и ниже. Несколько более высокие значения давления записаны составами отдельных включений омфацитов из трубок Удачная и Юбилейная [8]. Однако они также не превосходят границу 6 ГПа.

Такой же вывод следует из рис. 10, в, г, где представлены данные по включениям омфацитов в алмазах из кимберлитовых трубок Африки и Северной Америки. Большинство точек лежат между изобарами 5 и 6 ГПа. Лишь составы единичных включений из кимберлитов Канкан (Гвинея) [7] и Снэп Лэйк (Канада) [45] соответствуют уровню давлений порядка 6,5 ГПа. Омфацит из алмаза КК-81b из кимберлитов Канкан, содержащий 1,44 мас.%  $K_2O$ , ассоциирует с гранатом, отличающимся высоким содержанием Si (3,28 ф.е. на 12 O) и Na (0,19 ф.е. на 12 O), т. е. высоким содержанием Na-Maj составляющей [7]. Согласно результатам экспериментов Т. Гаспарика [56], такой гранат может сосуществовать с клинопироксеном при  $P \approx 13$  ГПа. Аналогичная проблема возникает с включениями в алмазах из трубок Снэп Лэйк [45] и DO-27 [57], где омфациты с концентрацией 0,23 и 1,28 мас.%  $K_2O$  сосуществуют с гранатами, содержащими до 7 и 17 мол.% мэйджоритового компонента соответственно. Согласно рис. 10, в, состав омфацита из алмаза тр. Снэп Лэйк соответствует уровню давления менее 5 ГПа, тогда как состав омфацита из алмаза тр. DO-27 — чуть более 6 ГПа. Однако по содержанию мэйджоритовой составляющей в гранатах из этих алмазов давление должно быть порядка 7,5 и 13 ГПа соответственно [56]. Данная проблема схожа по своей постановке с проблемой присутствия в кристаллах алмаза некоторых кимберлитовых трубок гранатов с резко контрастными концентрациями Na-Maj составляющей [8, 57], а также клинопироксенов с разными концентрациями калия [43].

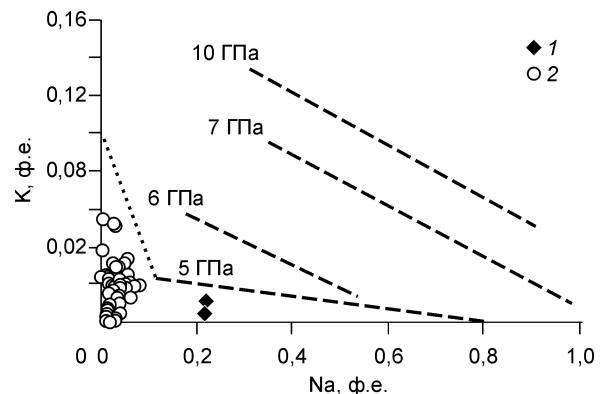
Например, данные из работы [43] свидетельствуют, что отдельные венесуэльские алмазы содержат несколько включений омфацитов, концентрации K и Na в которых заметно варьируют. Среди трендов совместного изменения K и Na в омфацитах выделяются два вида: субпараллельные и субперпендикулярные изобарам. Субпараллельные тренды свидетельствуют о захвате включений омфацита при примерно постоянном давлении. Причиной вариации составов омфацитов может быть температура. Действительно, остывание приводит к повышению концентрации Jd компонента в омфацитах. Аналогичный эффект оказывает снижение температуры на содержание KJd (см. рис. 2а, б). Вместе с тем лимитирующее действие Jd на KJd нивелирует эффект температуры. Субперпендикулярные тренды (см. рис. 5) могут возникнуть в результате захвата омфацитов при росте алмаза и изменении давления (например, вертикальное перемещение породы в верхней мантии). Этот вывод, сделанный на основе данных о вариации мэйджоритовой составляющей в гранатах, подтверждает предположение Н.В. Соболева с соавторами [8, с. 239] о том, что алмазы могут расти „... в пределах значительного интервала давлений, но в условиях одинакового химического состава“.

Вместе с тем приведенные выше данные свидетельствуют о прямой корреляции содержания KJd в омфацитах и Na-Maj составляющей в гранатах. Эта корреляция не может быть случайной. Несоответствие оценок давления по соотношению K и Na в омфацитах и содержанию Na-Maj составляющей в гранатах может свидетельствовать о том, что заметные концентрации Na-Maj составляющей в гранатах могут быть получены при относительно низких давлениях (<7 ГПа). Например, экспериментальные данные Е. Такахаши с соавторами [29, 31] показывают, что при 5 ГПа и 1400 °С в стартовом составе К-базальта кристаллизуются гранат, содержащий 3,03—3,04 ф.е. Si, совместно с омфацитом, содержащим 0,24—0,29 мас.%  $K_2O$ . При 7 ГПа и 1400 °С концентрации этих компонентов повышаются до 3,098 ф.е. Si и 0,84—1,65 мас.%  $K_2O$ . Таким образом, проблема совместного изменения концентраций KJd в омфацитах и Na-Maj компонента в гранатах остается открытой и может быть решена только на основе систематических экспериментальных данных.

Калийсодержащие клинопироксены, включенные в гранаты из гранат-клинопироксеновых и карбонатно-силикатных пород кокчетавского комплекса [63, 64], не удовлетворяют условиям, сформулированным при расчете изобар (см. рис. 5). Клинопироксены магнезиальных гранат-клинопироксеновых и доломитовых карбонатно-силикатных [63] пород характеризуются содержанием жадеитовой составляющей не более 5 мол.%, а клинопироксены из железистых гранат-клинопироксеновых пород [64] в дополнение к низким содержаниям жадеитовой составляющей обладают пониженной магнезиальностью (0,40—0,55). На диаграмме в координатах K—Na эти клинопироксены образуют скопление точек, вытянутое вдоль оси K (рис. 11). Разброс точек в этом случае

**Рис. 11. Соотношения концентраций K и Na во включениях:**

1 — калийсодержащих омфацитов в цирконах из эклогитов, 2 — бедных натрием клинопироксенов в гранатах из магнезиальных гранат-клинопироксеновых и карбонатно-силикатных пород кокчетавского комплекса с экспериментально построенными изобарами, иллюстрирующими лимитирующее влияние Jd компонента на растворимость KJd [22]. Точечная линия показывает резкое повышение растворимости KJd в бедных жадеитом клинопироксенах при 5 ГПа [22].



может быть связан как с вариациями давления, так и с существенным влиянием температуры на состав бедных натрием клинопироксенов (см. рис. 2, а, б). Тем не менее диаграмма может быть применена к редким находкам включений омфацитов, содержащих до 0,23 мас.% K<sub>2</sub>O при 3 мас.% Na<sub>2</sub>O, в гранатах из эклогитов кокчетавского комплекса [65]. Точки этих омфацитов лежат ниже изобары 5 ГПа. Эта оценка справедлива, если парагенезис включений в эклогитовых гранатах формировался в равновесии с богатыми калием жидкостями [32]. Новые петрологические данные подтверждают, что породы кокчетавского комплекса действительно испытывали воздействие таких сред [66, 67].

**Определение давления на основе равновесия (1).** Уравнения (4)—(6) и параметры (7) позволяют рассчитывать давление (кбар), при котором известны температура и составы равновесных калийсодержащего клинопироксена и расплава

$$P = \frac{-\left[ \Delta H_{(1)} + RT \ln \left( \frac{X_K^L}{X_K^{M2} X_{Al}^{M1} (X_{Si}^T)^2} \right) - W_{KCa} X_{Ca}^{M2} (1 - X_K^{M2}) \right]}{1000 \cdot [\Delta V_{(1)} + W_{AlSi} (X_{Al}^L)^2 X_{Si}^L]} \quad (8)$$

Способы расчета параметров состава клинопироксена и расплава и значения констант приведены выше.

Данные о составах алюмосиликатных расплавов и калийсодержащих клинопироксенов чрезвычайно редки. Наиболее важным источником такой информации являются включения в алмазах. Однако несмотря на то, что включения калиевых алюмосиликатных и карбонатно-силикатных расплавов обнаружены в алмазах из кимберлитов различных регионов мира [49—52, 68—72], данные о составах находящихся совместно с ними включений клинопироксенов приводятся очень редко. Тем не менее имеющиеся данные позволяют тестировать уравнения (4) и (8) на природных ассоциациях.

Г.П. Булановой с соавторами [9, 51] изучены включения алюмосиликатного расплава совместно с включениями омфацитов и гранатов в одном алмазе из кимберлитовой тр. Мир. Обнаружены два типа расплавных образований: полифазные (Срх + рутил + Fe-Ti-Si-фаза + K-Al-Si-расплав) и изолированные включения расплава. Омфациты и гранаты зонально распределены в кристалле алмаза. По закономерному снижению содержания Ca-Esk и гроссулярового компонента в гранате, авторы пришли к выводу о росте алмаза на фоне повышения давления, но снижения температуры. Ассоциация калийсодержащего омфацита с K-Al-Si-расплавом позволяет использовать уравнение (8). По данным табл. 2 видно, что в пределах погрешности уравнения (8) ( $\pm 0,908$  ГПа) при принятых значениях температуры рассчитанные величины давления в среднем близки к границе равновесия графит—алмаз. Это подтверждает предположение [51, с. 443] о кристаллизации изученных алмазов „на завершающем этапе эволюции алмазоносных эклогитов вблизи области солидуса“. Полученные значения находятся в хорошем согласовании с изобарой 5 ГПа, соответствующей соотношениям K и Na в омфацитах из алмазов тр. Мир [54] (см. рис. 10, б).

В мантийных ксенолитах достаточно часто встречаются продукты частичного плавления, среди которых присутствуют закаленные стекла. Основываясь на составе продуктов частичного плавления

Таблица 2. Результаты расчета давлений по уравнению (8) для включений омфацитов и K-Al-Si расплава в алмазах тр. Мир [9, 51] и продуктов частичного плавления в эклогитовом ксенолите из тр. Удачная [73]

Объект исследования	$X_{Si}^L$	$X_{Al}^L$	$X_K^L$	$X_{Ca}^{M2}$	$X_K^{M2}$	$X_{Al}^{M1}$	$X_{Si}^T$	T, °C	P, ГПа
1	0,638	0,217	0,098	0,654	0,013	0,148	1,000	1200*	3,92
1	0,682	0,207	0,081	0,654	0,013	0,148	1,000	1200*	4,25
1	0,682	0,207	0,081	0,675	0,033	0,161	1,000	1200*	5,70
1	0,638	0,217	0,098	0,675	0,033	0,161	1,000	1200*	5,35
2	0,635	0,219	0,099	0,463	0,013	0,468	0,994	1220**	4,20
2	0,635	0,219	0,099	0,480	0,012	0,476	1,000	1220**	4,21
2	0,635	0,219	0,099	0,506	0,013	0,500	0,992	1230**	4,53
3	0,606	0,216	0,162	0,472	0,013	0,478	0,992	1320**	3,48
3	0,606	0,216	0,162	0,519	0,018	0,372	0,995	1280**	4,01
4	0,442	0,088	0,063	0,762	0,003	0,055	0,980	1200*	4,41

Примечание. 1 — полифазное включение (Срх + рутил + Fe-Ti-Si-фаза + K-Al-Si-расплав) [9]; 2 — изолированные включения омфацитов, гранатов и расплава [9]; 3 — включения расплава [51] в комбинации с включениями омфацитов [54]; 4 — прожилки стекла в „губчатом“ клинопироксене в эклогитовом ксенолите [73].

\* Принятая температура.

\*\* Температура, рассчитанная по Grt-Cpx термометру.

(в частности, на высоком содержании щелочей), процессы плавления, как правило, связывают с поздним взаимодействием ксенолитов с глубинными флюидами. Например, В.С. Шацкий с соавторами [73] описали такие процессы в эклогитовом ксенолите из кимберлитовой тр. Удачная. Процессы частичного плавления в этом ксенолите выражаются в образовании системы прожилков стекла в исходных зернах клинопироксена. Вокруг прожилков наблюдается перекристаллизации клинопироксена с образованием так называемой губчатой структуры [73]. Концентрация  $K_2O$  в „губчатом“ клинопироксене составляет 0,07 мас.%, тогда как в прожилках стекла — до 5,13 мас.%. Применение уравнения (8) к составам этих фаз дало значение давления 4,4 ГПа, которое также близко к границе равновесия графит—алмаз. Этот факт подтверждает вывод авторов о том, что кристаллизация алмаза происходила при частичном плавлении эклогита под воздействием глубинного высококалийевого флюида [73].

## ВЫВОДЫ

Детальный анализ экспериментальных данных по синтезу калийсодержащего клинопироксена в системах различного состава показал, что основными факторами, влияющими на распределение калия между клинопироксеном и расплавом, являются давление, активности K, Si и Al в расплаве, а также концентрации Jd и Ca-Ts в клинопироксене. Выведено термодинамическое уравнение, описывающее распределение калия между сосуществующими клинопироксеном и алюмосиликатным расплавом в интервале давлений 1—11 ГПа и температуры 1100—1900 °С с точностью  $\pm 0,908$  ГПа. Оно позволяет рассчитывать давление, при котором калийсодержащий клинопироксен кристаллизуется в равновесии с калийсодержащим расплавом. Применение этого уравнения к включениям предположительно равновесных калийсодержащих омфацитов и калиевых алюмосиликатных расплавов в алмазах из кимберлитовой тр. Мир (Якутия), а также продуктов частичного плавления эклогитовых ксенолитов из тр. Удачная показало, что они были захвачены при давлении не более 5 ГПа. При 1200—1250 °С это близко к границе фазового перехода графита в алмаз. На основе экспериментально изученного [22] эффекта лимитирующего влияния жадеитовой составляющей в клинопироксенах на растворимость K-жадеитового компонента и построенных изобар в координатах K—Na (ф.е.) для омфацитов проведен анализ уровней глубинности кристаллизации включений калийсодержащих омфацитов в алмазах из кимберлитовых и лампроитовых трубок Якутии, Африки, Австралии, Венесуэлы, Сев. Америки. Эти оценки не превосходят 6,5 ГПа (см. рис. 10). Поскольку КСрх является одним из главных индикаторов равновесия пород верхней мантии с богатыми калием жидкостями [32], то из результатов следует, что глубины зарождения таких жидкостей в мантии не превышают 180—200 км. Вместе с тем сформулированные в данной статье выводы большей частью основываются на экспериментах в чистых алюмосиликатных системах с привлечением лишь небольшой части экспериментальных данных по карбонатно-силикатным системам. И потому предлагаемая модель равновесия КСрх—расплав не может предсказать глубин зарождения карбонатных или хлоридно-карбонатных жидкостей, реликты которых известны в алмазах [74, 75] и которые тесно связаны с алюмосиликатными и карбонатно-силикатными расплавами [32, 76, 77].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 04-05-64896, 02-05-64684 и 05-05-64196) и грантов: Academia Europaea, „Ведущие научные школы России“ 1645.2003.5, программы РАН 27П.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Erlank A.J., Kushiro I.** Potassium contents of synthetic pyroxenes at high temperatures and pressures // *Carnegie Inst. Washington Yearbook.*, 1970, v. 68, p. 233—236.
2. **Соболев Н.В.** Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск, Наука, 1974, 264 с.
3. **Bishop F.C., Smith J.V., Dawson J.B.** Na, K, P and Ti in garnet, pyroxene, and olivine from peridotite and eclogite xenoliths from African kimberlites // *Lithos*, 1978, v. 11, p. 155—173.
4. **Meyer H.O.A.** Inclusions in diamond // *Mantle xenoliths* (P.H. Nixon, ed.). Chichester, Wiley, 1987, p. 501—522.
5. **Соболев Н.В., Бакуменко И.Т., Ефимова Э.С., Похиленко Н.П.** Особенности морфологии микроалмазов, содержание примесей натрия в гранатах и калия в пироксенах двух ксенолитов эклогитов из кимберлитовой трубки „Удачная“ (Якутия) // *Докл. АН СССР*, 1991, т. 321, с. 585—592.
6. **Nixon P.H.** A review of mantle xenoliths and their role in diamond exploration // *J. Geodynamics*, 1995, v. 4, p. 305—329.
7. **Stachel T., Brey G.P., Harris J.W.** Kankan diamonds (Guinea) I: from the lithosphere down to the transition zone // *Contr. Miner. Petrol.*, 2000, v. 140, p. 1—15.
8. **Sobolev N.V., Logvinova A.M., Zedgenizov D.A. et al.** Mineral inclusions in microdiamonds and macrodiamonds from kimberlites of Yakutia: a comparative study // *Lithos*, 2004, v. 77, p. 225—242.

9. Буланова Г.П., Новгородов П.Г., Павлова Л.А. Первая находка расплавленного включения в алмазе из трубки Мир // Геохимия, 1988, № 5, с. 756—765.
10. Shimizu N. Potassium content of synthetic clinopyroxenes at high pressures and temperatures // Earth Planet. Sci. Lett., 1971, v. 11, p. 374—380.
11. Luth R.W. Potassium in clinopyroxene at high pressure: experimental constraints // EOS Trans. Amer. Geophys. Un., 1992, v. 73, p. 608.
12. Luth R.W. Potassium in pyroxenes at high pressure // EOS Trans. Amer. Geophys. Un., 1995, v. 76, p. F711.
13. Luth R.W. Experimental study of the system phlogopite-diopside from 3,5 to 17 GPa // Amer. Miner., 1997, v. 82, p. 1198—1209.
14. Harlow G.E. K in clinopyroxene at high pressure and temperature: an experimental study // Amer. Miner., 1997, v. 82, p. 259—269.
15. Harlow G.E. Interpretation of Kcpx and CaEs in clinopyroxene from diamond inclusions and mantle samples // Proceedings of the 7th International Kimberlite Conference / Eds. J.J. Gurney, J.L. Gurney, M.D. Pascoe, S.H. Richardson. Cape Town, Red Roof Design, 1999, v. 1, p. 321—331.
16. Harlow G.E. Diopside + F-rich phlogopite at high  $P$  and  $T$ : Systematics, crystal chemistry and the stability of  $\text{KMgF}_3$ , clinohumite and chondrodite // Geol. Materials Res., 2002, v. 4, p. 1—28.
17. Schmidt M.W., Poli S. Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation // Earth Planet. Sci. Lett., 1998, v. 163, p. 361—379.
18. Konzett J., Ulmer P. The stability of hydrous potassic phases in lherzolitic mantle — an experimental study to 9,5 GPa in simplified and natural bulk compositions // J. Petrol., 1999, v. 40, p. 629—652.
19. Чудиновских Л.Т., Жариков В.А., Ишбулатов Р.А., Матвеев Ю.А. О механизме вхождения ультравысоких количеств калия в клинопироксены высокого давления // Докл. РАН, 2001, т. 380, № 6, с. 1—4.
20. Матвеев Ю.А., Чудиновских Л.Т., Литвин Ю.А., Перчук Л.Л. Исследование системы диопсид—гроссуляр—щелочной карбонат как модели алмазоносных пород ультравысокобарных метаморфических комплексов при 7,0 ГПа // Экспериментальная минералогия. Некоторые итоги на рубеже столетий, Т. 1. М., Наука, 2004, с. 74—85.
21. Сафонов О.Г., Матвеев Ю.А., Литвин Ю.А., Перчук Л.Л. Экспериментальное исследование некоторых сечений системы  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ — $(\text{Ca},\text{Mg})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ — $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ — $\text{K}_2(\text{Ca},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$  при 5—7 ГПа в связи с генезисом гранат-клинопироксен-карбонатных пород кокчетавского комплекса, Северный Казахстан // Петрология, 2002, т. 10, № 6, с. 587—608.
22. Сафонов О.Г., Литвин Ю.А., Перчук Л.Л. Синтез омфацитов и особенности изоморфизма в клинопироксенах системы  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ — $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ — $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$  // Петрология, 2004, т. 12, № 1, с. 84—97.
23. Сафонов О.Г., Литвин Ю.А., Перчук Л.Л. Экспериментальное и теоретическое изучение равновесий калийсодержащего клинопироксена // Экспериментальная минералогия. Некоторые итоги на рубеже столетий, Т. 1. М., Наука, 2004, с. 86—102.
24. Safonov O.G., Litvin Yu.A., Perchuk L.L. et al. Phase relations of potassium-bearing clinopyroxene in the system  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ — $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$  at 7 GPa // Contr. Miner. Petrol., 2003, v. 146, p. 120—133.
25. Safonov O.G., Perchuk L.L., Litvin Yu.A., Bindi L. Phase relations in the  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ — $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  join at 6 and 3,5 GPa as a model for formation of some potassium-bearing deep-seated mineral assemblages // Contr. Miner. Petrol., 2005, v. 149, p. 316—337.
26. Edgar A.D., Vukadinovic D. Potassium-rich clinopyroxene in the mantle: an experimental investigation of K-rich lamproite up to 60 kbar // Geochim. Cosmochim. Acta, 1993, v. 57, p. 5063—5072.
27. Mitchell R.H. Melting experiments on a sanidine-phlogopite lamproite at 4—7 GPa and their bearing on the source of lamproitic magmas // J. Petrol., 1995, v. 36, p. 1455—1474.
28. Edgar A.D., Mitchell R.H. Ultra high pressure-temperature melting experiments on an  $\text{SiO}_2$ -rich lamproite from Smoky Butte, Montana: derivation of siliceous lamproite magmas from enriched sources deep in the continental mantle // J. Petrol., 1997, v. 38, p. 457—477.
29. Tsuruta K., Takahashi E. Melting study of an alkali basalt JB-1 up to 12,5 GPa: behavior of potassium in the deep mantle // Phys. Earth Planet. Inter., 1998, v. 107, p. 119—130.
30. Okamoto K., Maruyama S. Multi-anvil re-equilibration experiments of a Dabie Shan ultra-high pressure eclogite within the diamond-stability fields // Island Arc, 1998, v. 7, p. 52—69.
31. Wang W., Takahashi E. Subsolvus and melting experiments of a K-rich basaltic composition to 27 GPa: Implication for behavior of potassium in the mantle // Amer. Miner., 1999, v. 84, p. 357—361.

32. **Perchuk L.L., Safonov O.G., Yapaskurt V.O., Barton J.M., Jr.** Crystal-melt equilibria involving potassium-bearing clinopyroxene as indicators of mantle-derived ultrahigh-potassic liquids: an analytical review // *Lithos*, 2002, v. 60, p. 89—111.
33. **Harlow G.E.** Structure refinement of natural K-rich diopside: The effect of K on the average structure // *Amer. Miner.*, 1996, v. 81, p. 632—638.
34. **Литвин Ю.А., Ишбулатов Р.А., Чудиновских Л.Т. и др.** Экспериментальные исследования при высоких давлениях в связи с проблемами мантийного магматизма // *Эксперимент в решении актуальных задач геологии*. М., Наука, 1986, с. 7—29.
35. **Ханукова Л.Т., Жариков В.А., Ишбулатов Р.А., Литвин Ю.А.** Избыточный кремнезем в твердых растворах клинопироксенов высокого давления по данным экспериментального изучения системы  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{—CaAl}_2\text{SiO}_6\text{—SiO}_2$  при 35 кбар и 1200 °С // *Докл. АН СССР*, 1976, т. 229, № 1, с. 182—184.
36. **Gasparik T., Lindsley D.H.** Experimental study of pyroxenes in the system  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{—CaAl}_2\text{SiO}_6\text{—Ca}_{0.5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$  // *EOS*, 1980, v. 61, p. 402—403.
37. **Shimizu N.** An experimental study of the partitioning of K, Rb, Cs, Sc and Ba between clinopyroxene and liquid at high pressures // *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1974, v. 38, p. 1789—1798.
38. **Lloyd F.E., Arima M., Edgar A.D.** Partial melting of a phlogopite-clinopyroxene nodule from south-west Uganda: an experimental study bearing on the origin of highly potassic continental rift volcanics // *Contr. Miner. Petrol.*, 1985, v. 91, p. 321—329.
39. **Chamorro E.M., Brooker R.A., Wartho J.-A. et al.** Ar and K partitioning between clinopyroxene and silicate melt to 8 GPa // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002, v. 66, p. 507—519.
40. **Bowen N.L., Schairer J.F.** The system leucite—diopside // *Amer. J. Sci.*, 1929, 5th ser., v. 18, p. 301.
41. **Соболев Н.В., Галимов Э.М., Смит К.Б. и др.** Сравнительная характеристика морфологии, включений и изотопного состава углерода алмазов аллювиальных отложений Кинг Джордж Ривер и лампроитового месторождения Аргайл (Западная Австралия) // *Геология и геофизика*, 1989, № 12, с. 3—19.
42. **Соболев Н.В., Ефимова Э.С., Реймерс Л.Ф. и др.** Минеральные включения в алмазах Архангельской кимберлитовой провинции // *Геология и геофизика*, 1997, т. 38, № 2, с. 358—370.
43. **Sobolev N.V., Yefimova E.S., Channer D.M. DeR. et al.** Unusual upper mantle beneath Guayana, Guyana shield, Venezuela: Evidence from diamond inclusions // *Geology*, 1998, v. 26, № 11, p. 971—974.
44. **Kaminsky F.V., Zakharchenko O.D., Griffin W.L. et al.** Diamond from Guayana area, Venezuela // *Canad. Miner.*, 2000, v. 38, p. 1347—1370.
45. **Pokhilenko N.P., Sobolev N.V., Reutsky V.N. et al.** Crystalline inclusions and C isotope ratios in diamonds from the Snap Lake/King Lake kimberlite dyke system: evidence of ultradereep and enriched lithospheric mantle // *Lithos*, 2004, v. 77, p. 57—67.
46. **Jaques A.L., Hall A.E., Sheraton J.W. et al.** Composition of crystalline inclusions and C-isotopic composition of Argyle and Ellendale diamonds // *Kimberlites and related rocks. V. 2. Their crust/mantle setting, diamonds and diamond exploration*. Blackwell, Geol. Soc. Austr. Spec. Publ. 14, 1989, p. 966—989.
47. **Akaogi M., Kamii N., Kishi A., Kojitani H.** Calorimetric study on high-pressure transition in  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  // *Phys. Chem. Miner.*, 2004, v. 31, p. 85—91.
48. **Sobolev N.V., Fursenko B.A., Goryainov S.V. et al.** Fossilized high pressure from the Earth's deep interior: The coesite-in-diamond barometer // *Proc. Natl. Acad. Sci. of USA*, 2000, v. 97, p. 11875—11879.
49. **Буланова Г.П., Аргунов К.П.** Включения калиевого полевого шпата в кристалле алмаза из трубки Мир // *Докл. АН СССР*, 1985, т. 284, № 4, с. 953—956.
50. **Буланова Г.П., Барашков Ю.П., Тальникова С.Б., Смелова Г.Б.** Природный алмаз — генетические аспекты. Новосибирск, Наука, 1993, 168 с.
51. **Новгородов П.Г., Буланова Г.П., Павлова Л.А. и др.** Включения калиевых фаз, коэсита и омфациита в кристалле алмаза с оболочкой из трубки Мир // *Докл. РАН*, 1990, т. 310, № 2, с. 439—443.
52. **Bulanova G.P., Griffin W.L., Ryan C.G.** Nucleation environment of diamonds from Yakutian kimberlites // *Miner. Mag.*, 1998, v. 62, p. 409—419.
53. **Anand M., Taylor L. A., Misra K.C. et al.** Nature of diamonds in Yakutian eclogites: views from eclogite tomography and mineral inclusions in diamonds // *Lithos*, 2004, v. 77, p. 333—348.
54. **Соболев Н.В., Ефимова Э.С., Усова Л.В.** Эклогитовый парагенезис алмазов кимберлитовой трубки Мир // *Мантийные ксенолиты и проблема ультраосновных магм*. Новосибирск, Наука, 1983, с. 4—16.
55. **Sobolev N.V., Kaminsky F.V., Griffin W.L. et al.** Mineral inclusions in diamonds from the Sputnik kimberlite pipe, Yakutia // *Lithos*, 1997, v. 39, p. 135—157.



56. **Gasparik T.** Experimental investigation of the origin of the majoritic garnet inclusions in diamonds // *Phys. Chem. Miner.*, 2002, v. 29, p. 170—180.
57. **Davies R.M., Griffin W.L., Pearson N.J. et al.** Diamonds from the deep: Pipe DO-27, Slave Craton, Canada // *Proceedings of the 7th International Kimberlite Conference / Eds. J.J. Gurney, J.L. Gurney, M.D. Pascoe, S.H. Richardson.* Cape Town, Red Roof Design, 1999, v. 1, p. 148—155.
58. **Harlow G.E., Veblen D.R.** Potassium in clinopyroxene inclusions from diamonds // *Science*, 1991, v. 251, p. 652—655.
59. **Daniels L.R.M., Gurney J.J.** The chemistry of garnets, chromites and diamond inclusions from the Dokolwayo kimberlites, Kingdom of Swaziland // *Kimberlites and related rocks, V. 2. Their crust/mantle setting, diamonds and diamond exploration.* Blackwell, Geol. Soc. Austr. Spec. Publ. 14, 1989, p. 1012—1021.
60. **Chinn I.L.** A study of unusual diamonds from the George Creek K1 kimberlite dyke, Colorado. PhD Thesis. Cape Town, University of Cape Town (South Africa), 1995.
61. **Meyer H.O.A., McCallum M.E.** Mineral inclusions in diamonds from the Sloan kimberlites, Colorado // *J. Geol.*, 1986, v. 94, p. 600—612.
62. **Otter M., Gurney J.J.** Mineral inclusions in diamonds from the Sloan diatremes, Colorado-Wyoming state line kimberlite district, North America // *Kimberlites and related rocks, V. 2. Their crust/mantle setting, diamonds and diamond exploration.* Blackwell, Geol. Soc. Austr. Spec. Publ. 14, 1989, p. 1042—1053.
63. **Sobolev N.V., Shatsky V.S.** Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks: a new environment for diamond formation // *Nature*, 1990, v. 343, p. 742—746.
64. **Перчук Л.Л., Соболев Н.В., Шацкий В.С., Япаскурт В.О.** Реликты калиевых пироксенов из безалмазных пироксен-гранатовых пород Кокчетавского массива (Северный Казахстан) // *Докл. РАН*, 1996, т. 348, № 6, с. 790—795.
65. **Шацкий В.С.** Высокобарические минеральные ассоциации эклогитсодержащих комплексов Урало-Монгольского складчатого пояса: Дис. ... д-ра геол.-мин. наук. Новосибирск, ИГиГ СО АН СССР, 1990, 338 с.
66. **Korsakov A.V., Theunissen K., Smirnova L.V.** Intergranular diamonds derived from partial melting of crustal rocks at ultra-high pressure metamorphic conditions // *Terra Nova*, 2004, v. 16, p. 146—151.
67. **Hwang S.-L., Shen P., Chu H.-T. et al.** Crust-derived potassic fluid in metamorphic microdiamonds // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2005, v. 231, p. 295—306.
68. **Navon O., Hutcheon I.D., Rossman G.R., Wasserburg G.J.** Mantle-derived fluids in diamond microinclusions // *Nature*, 1988, v. 335, p. 784—789.
69. **Schrauder M., Navon O.** Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, v. 58, p. 761—771.
70. **Schrauder M., Navon O., Szafrenek D. et al.** Fluids in Yakutian and Indian diamonds // *Miner. Mag.*, 1994, v. 58A, p. 813—814.
71. **Schrauder M., Koeberl C., Navon O.** Trace element analyses of fluid-bearing diamonds from Jwaneng, Botswana // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, v. 60, p. 4711—4724.
72. **Shiryaev A., Izraeli E.S., Hauri E.H. et al.** Fluid inclusions in Brazilian coated diamonds // *Proc. 8th International Kimberlite Conference.* Victoria, Canada, 2003, FLA\_0115.
73. **Шацкий В.С., Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л. и др.** Свидетельства метасоматического образования алмазов в ксенолите эклогита из кимберлитовой трубки Удачная (Якутия) // *Докл. РАН*, 2005, т. 402, № 2, с. 1—4.
74. **Izraeli E.S., Harris J.W., Navon O.** Brine inclusions in diamonds: a new upper mantle fluid // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2001, v. 187, p. 1—10.
75. **Klein-BenDavid O., Izraeli E.S., Hauri E., Navon O.** Mantle fluid evolution — a tale of one diamond // *Lithos*, 2004, v. 77, p. 243—253.
76. **Navon O., Izraeli E.S., Klein-BenDavid O.** Fluid inclusions in diamonds — the carbonatitic connection // *Proceedings of the 8th International Kimberlite Conference.* Victoria, Canada, 2003, FLA\_0107.
77. **Сафонов О.Г., Левыкина О.А., Перчук Л.Л., Литвин Ю.А.** Жидкостная несмесимость и фазовые равновесия в хлорид-алюмосиликатных расплавах при 4—7 ГПа // *Докл. РАН*, 2005, т. 400, № 3, с. 1—5.

*Поступила в редакцию  
1 июля 2005 г.*