

IN-SITU КЕЛІФІТИЗАЦІЯ ВКЛЮЧЕННЯ ПІРОПУ В ХРОМШПІНЕЛІДІ ІЗ КІМБЕРЛІТІВ (ТРУБКА “ПІВДЕННА”, СХІДНЕ ПРИАЗОВ’Я)

Методами растрової електронної мікроскопії та рентгеноспектрального мікроаналізу вивчено частково заміщене агрегатом вторинних мінералів включення хромового піропу в кристалі хромшпінеліду із кімберлітів трубки “Південна” (Східне Приазов’я). Вторинні мінерали представлені кліно- та ортопіроксеном, амфіболом і шпінелідом. За особливостями складу вони дуже подібні до мінералів класичних келіфітових утворень на гранатах із кімберлітових порід. Показано, що процес реакційного перетворення піропу зумовлений падінням тиску за практично незмінної температури. Ще один чинник, суттєво вплинувший на перебіг реакції, — участь у ній флюїдної фази, яка разом з піропом містилась у включенні та, ймовірно, мала водно-кремнієво-карбонатно-натровий склад.

Вступ. Келіфітизація — доволі поширене явище в кімберлітах і ксенолітах мантійних порід. У багатьох випадках гранати в них частково, а часом і повністю “з’їдаються” агрегатом пізніших мінералів. Останні зазвичай утворюють навколо піропів своєрідні, нерідко зональні корони радіально-променевої чи тонкокристалічної будови. Інколи агрегат вторинних мінералів розвивається з поверхні всередину зерен гранатів і вповнює в них ділянки видовженої, прожилковоподібної форми. Мінеральний склад келіфітів несталий і достатньо різноманітний. У них встановлені шпінеліди, кліно- та ортопіроксен, флогопіт, амфібол, які трапляються в різних поєднаннях та утворюють декілька парагенезисів (Phl + Spl, Phl + Crx + Spl, Орх + Crx + Spl, Phl + Орх + Crx + Spl, Amf + Орх + Crx + Spl), хлорит, вермикуліт, серпентин, карбонати [1, 2]*. Вважають, що келіфітові мінеральні агрегати є продуктами реакційного перетворення піропів, зумовленого передусім різким зниженням тиску, внаслідок швидкого транспортування мантійного матеріалу до земної поверхні, та дією на них збагачених лугами та водою флюїду чи магми [3—5].

Важливо підкреслити, що весь досліджений на цей час фактичний матеріал [1—6 та ін.] є випадками келіфітизації у відкритій системі. Мається на увазі те, що келіфіти утворювалися внаслідок прямої взаємодії піро-

* У статті прийнято такі умовні скорочення: Phl — флогопіт, Spl — хромшпінелід, Орх — ортопіроксен, Crx — клінопіроксен, Amf — амфібол, Py — піроп.

пів з дотичними мінералами (олівін, піроксени) та флюїдною фазою в ксенолітах, флюїдизованою магмою в основній масі породи, що супроводжувалась вільною міграцією компонентів між реагуючими речовинами. Під час вивчення зразків із кімберлітів Приазов'я було зафіксовано нетиповий, раніше не згадуваний у літературі приклад реакційного перетворення піропу, про який і йтиметься далі.

Об'єкт і методи дослідження. Методами растрової електронної мікроскопії та рентгеноспектрального мікроаналізу вивчено частково заміщене агрегатом вторинних мінералів включення хромового піропу в кристали хромшпінеліду із кімберлітів трубки “Південна” (Східне Приазов'я). Дослідження проведено в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семеника НАН України (м. Київ) на растровому електронному мікроскопі JSM-6700F, обладнаному енергодисперсійною системою для мікроаналізу JED-2300 (JEOL, Японія). Отримання РЕМ-зображень і визначення хімічного складу мінералів виконано за прискорювальної напруги 15 кВ, струму зонда $6 \cdot 10^{-10}$ А та діаметра зонда 1–2 мкм. Як стандарти використовували чисті метали — для Al, Si, Ti, Cr, Mn, Fe; синтетичні Na_3AlF_6 , MgO, KCl, CaF_2 — для Na, Mg, K та Ca відповідно. Концентрації елементів розраховували методом ZAF-корекції. Склад мінералів обчислено як середнє по 4–6 аналізах у точці (див. таблицю).

Результати дослідження та висновки. Вивчене включення розміщується у периферійній зоні кристала хромшпінеліду, має в перетині видовжену, дещо подібну до овалу форму та лінійні розміри 25×50 мкм (рис. 1, а). Від включення, в напрямку його видовження, відходить кілька дрібних тріщин, проте вони не досягають поверхні мінерала-господаря, то ж є підстави вважати, що з моменту захвату хромшпінелідом воно було “законсервовано” в ньому і захищено від взаємодії з кімберлітовою магмою чи флюїдом. За максимального збільшення ($\times 100$) під біокулярним мікроскопом видно, що, скоріше за все,

Хімічний склад хромшпінеліду (Spl), включення піропу (Py) та мінералів (Spl1, Орх, Срх, Амф), що його заміщують (зразок VSp-1), %

Компонент	Spl	Py	Spl1	Орх	Срх	Амф
SiO ₂	Н.в. *	41,62	Н.в.*	49,66	49,21	47,71
TiO ₂	1,44	0,28	0,10	0,16	0,18	0,30
Al ₂ O ₃	11,49	19,39	45,07	9,04	7,30	13,85
Cr ₂ O ₃	53,33	6,26	21,60	3,40	3,50	2,94
FeO	19,69	6,62	13,42	5,55	3,88	4,69
MnO	0,38	0,19	0,40	0,33	0,29	0,25
MgO	13,67	20,26	19,41	29,46	19,55	16,32
CaO	Н.в.	5,38	Н.в.	2,34	15,80	13,67
Na ₂ O	” ”	Н.в.	” ”	0,05	0,30	0,27
Сума	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Si	Н.в.	2,990	Н.в.	1,743	1,783	6,586
Ti	0,035	0,015	0,002	0,004	0,005	0,031
Al	0,441	1,642	1,456	0,374	0,312	2,252
Cr	1,372	0,356	0,468	0,094	0,100	0,321
Fe	0,536	0,398	0,308	0,163	0,118	0,542
Mn	0,010	0,012	0,009	0,010	0,009	0,029
Mg	0,663	2,169	0,793	1,541	1,056	3,357
Ca	Н.в.	0,414	Н.в.	0,088	0,613	2,022
Na	” ”	Н.в.	” ”	0,003	0,021	0,072
ОН	” ”	” ”	” ”	” ”	” ”	1,841**

*Н.в. — не визначали. ** Розраховано для вмісту H₂O = 2,00 %.

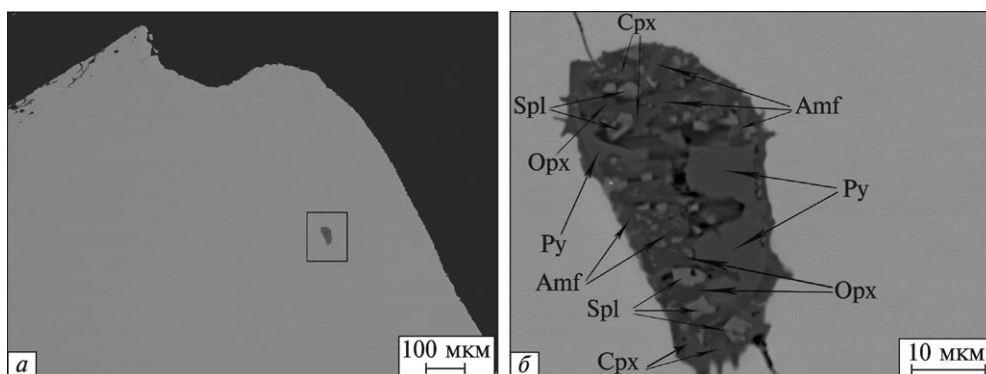


Рис. 1. REM-знімки хромшпінеліду та включення келіфітизованого піропу в ньому (зразок VSp-1):

a — загальний вигляд зразка; *б* — деталізоване зображення включення

воно є силікатним і фазово негомогенним. Згодом це підтвердилось під час вивчення включення за великих збільшень на електронному мікроскопі. Як бачимо з детального REM-знімка (рис. 1, *б*), воно складається з реліктів піропу й агрегату мінералів, що розвиваються по ньому. Останні представлені кліно- та ортопіроксеном, амфіболом і шпінелідом. Взаємовідносини піропу і вторинних мінералів дають змогу припускати, що заміщення першого другим відбувалося в напрямку від центра до периферії включення.

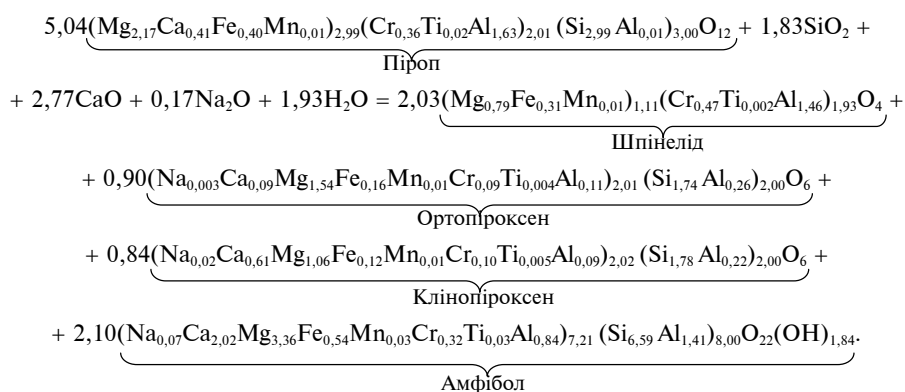
Хромшпінелід-господар має типовий для мантійних хромшпінелідів із кімберлітів хімічний склад і за деякими ознаками може бути зарахований до парагенезису гранат-хромшпінелевих перидотитів (гарцбургітів чи лерцолітів). Слід також зазначити його цілковиту ідентичність раніше вивченим хромшпінелідам з включеннями піропу із кімберлітів Якутії [7]. Піроп-включення характеризується підвищеним вмістом хрому та помірним кальцію, має порівняно невисоку залізистість ($f = 0,155$). У сукупності ці показники засвідчують його належність до лерцолітового парагенезису. Наявність у складі гранату кнорингітового компонента (молярна частка $\sim 5\%$) є показником достатньо високобаричних, принаймні 3,2–3,5 ГПа, умов його утворення. Приблизно за такого самого тиску, судячи з величини хроми-стості, кристалізувався й хромшпінелід. Припускаємо, що температура утворення обох мінералів була в межах 900–1100 °С. Такі умови є типовими для піроп-хромшпінелевих парагенезисів з кімберлітів [8]. Отже, особливості хімічного складу хромшпінеліду і піропу вказують на те, що досліджений зразок походить з гранат-шпінелевих перидотитів, швидше за все лерцолітів.

Мінерали, які розвиваються по піропу, за особливостями складу дуже подібні до мінералів класичних келіфітових утворень на гранатах із кімберлітових порід. Зокрема, кліно- та ортопіроксен характеризуються підвищеним вмістом Al, більша частка якого займає тетраедричні позиції, і, відповідно, пониженим — Si. В обох мінералах зафіксована висока концентрація Cr_2O_3 , притаманна піроксенам з келіфітів, розвинених на високохромових піропах [5]. Слід також відзначити дуже низький вміст Na в клінопіроксені та підвищений — Ca в ортопіроксені. Амфібол, за класифікацією [9], є магнезіальною роговою обманкою. Із особливостей мінералу звертаємо увагу на підвищений вміст у ньому Cr_2O_3 і низьку лужність. Новоутворений шпі-

нелід суттєво відрізняється від того, який містить досліджуване включення. Порівняно з останнім він містить значно більше магнію, менш хромистий і має мінімальний вміст TiO_2 . Зауважимо, що всі новоутворені мінерали в межах зразка демонструють незначну змінність хімічного складу.

Взаємовідношення складу піропу й новоутворених мінералів у системі $Mg, Fe-Cr-Al$ вказують на їх реакційний характер. На рис. 2 видно, що піроп потрапляє у поле, утворене конодами, які з'єднують фігуративні точки складу клінопіроксену, ортопіроксену, амфіболу та шпінеліду. Тим самим доводиться можливість утворення асоціації згаданих мінералів за рахунок піропу. Водночас, виходячи з розташування фігуративної точки хромшпінеліду-господаря ($Spl(h)$), можна дійти висновку, що він непричетний до процесу реакційного перетворення включення піропу.

З використанням наведених у таблиці значень складу розраховано рівняння хімічної реакції, що описує процес заміщення піропу агрегатом вторинних мінералів:



Зрозуміло, що рівняння лише наближено відтворює баланс речовини в процесі заміщення піропу агрегатом вторинних мінералів. Однак і в цьому випадку воно достатньо інформативне. Як видно, реакція є неізохімічною. Власних складових піропу недостатньо, аби сформувані мінеральні фази, що його заміщують. Частково не вистачає SiO_2 та CaO , повною мірою — Na_2O і H_2O . Цілком очевидно, що джерелом цих компонентів не може бути хромшпінелід, що містить включення, оскільки вони не входять до його складу. Зазначені компоненти також не були привнесені ззовні (нагадаємо, що включення законсервовано в тілі хромшпінеліду-господаря і захищене від

взаємодії із зовнішнім середовищем). У зв'язку з цим логічно припустити, що початково включення було принаймні двофазовим і складалося з піропу та флюїдної фази. Причому хімічний склад останньої, судячи з вищенаведеного рівняння, мав би бути водно-кременисто-карбонатно-натровим. Таке уявляється цілком імовірним. Раніше субмікроскопічні флюїдні включен-

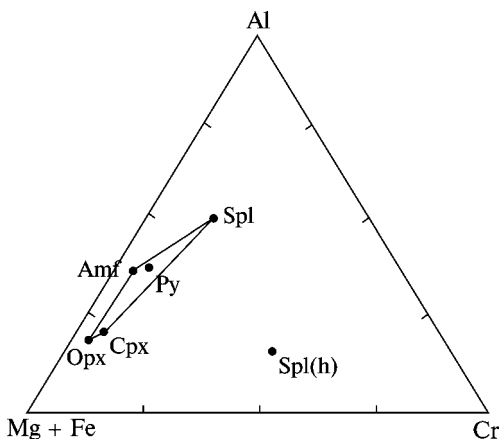


Рис. 2. Склад мінеральних фаз зразка VSp-1 в трикутнику $(Mg+Fe) - Cr - Al$

ня аналогічної композиції були зафіксовані в алмазах із кімберлітів Конго, Ботсвани та Якутії [10].

Для реконструкції *PT*-параметрів утворення асоціації вторинних мінералів використано кілька піроксенових термометрів і барометрів, а також експериментальні дані. Значення температури і тиску, розраховані відповідно за [11—13] і [14, 15], становлять 1300—1400 °С і 2,0—2,1 ГПа. Зазначимо, що оцінки тиску швидше за все відповідають істинним, тоді як оцінки температури дещо завищені. Основою для такого твердження є результати експериментальних робіт [16, 17], згідно з якими поле стійкості амфіболу та парагенезисів, до яких він входить, обмежено тиском 2,0—2,5 ГПа і температурою 1000—1100 °С. Тому можна зробити висновок, що найімовірніше парагенезис мінералів, які заміщують піроп, сформувався за таких умов: $P \approx 2,0$ ГПа, $T \approx 1000$ —1100 °С.

Отже, у вивченому зразку спостерігається поєднання первинного (Py + Spl) і вторинного (Orx + Crx + Amf + Spl) мінеральних парагенезисів. Цілком очевидно, що останній сформувався в результаті реакційного перетворення піропу (Py). Зіставивши *PT*-показники вказаних парагенезисів, бачимо, що вони мають приблизно однакові температурні та істотно різні баричні умови рівноваги. Це, на наш погляд, засвідчує, що реакція була зумовлена падінням тиску за практично незмінної температури. Такі умови, як відомо [18], реалізуються в процесі кімберлітового вулканізму, на стадії транспортування мантийного матеріалу до земної поверхні. Ще один чинник, що суттєво вплинув на перебіг реакції, — участь у ній флюїдної фази, яка разом з піропом була у включенні і, як зазначалося вище, найімовірніше мала водно-кремнієво-карбонатно-натровий склад. Причому з урахуванням того, що заміщення відбувалося зсередини зерна у напрямку його периферії, напевно, флюїдна фаза у вигляді включення чи множини включень містилась у піропі.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Харьков А.Д., Богатых М.М., Вишневецкий А.А. Минеральный состав келифитовых кайм, развитых на гранатах из кимберлитов // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. — 1988. — Ч. 117, вып. 6. — С. 705—713.
2. Вишневецкий А.А. Реакционные парагенезисы на гранатах из кимберлитов // Состав и процессы глубинных зон континентальной литосферы: Тез. докл. междунар. симпоз. (30 мая—2 июня 1988 г., г. Новосибирск). — Новосибирск: Ин-т геологии и геофизики АН СССР, 1988. — С. 19.
3. Hunter R.H., Taylor L.A. Instability of garnet from the mantle: Glass as evidence of metasomatic melting // Geology. — 1982. — № 10. — P. 804—810.
4. Вишневецкий А.А., Колесник Ю.Н., Харьков А.Д. О генезисе келифитовых кайм на пиропсах из кимберлитов // Минерал. журн. — 1984. — 6, № 4. — С. 55—66.
5. Харьков А.Д., Вишневецкий А.А. Особенности келифитизации граната из ксенолитов глубинных пород в кимберлитах // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. — 1989. — Ч. 118, вып. 4. — С. 27—37.
6. Медведев В.Я., Иванова Л.А., Егоров К.Н., Лашкевич В.В. Процессы келифитизации гранатов в кимберлитах (экспериментальное и физико-химическое моделирование) // Геохимия. — 2005. — № 8. — С. 848—855.
7. Соболев Н.В., Логинова А.М. Включения пиропса в хромшпинелидах из кимберлитов и лампроитов и их значение для оценки парагенезиса и глубинности формирования // Докл. РАН. — 2004. — 398, № 6. — С. 786—791.
8. Манаков В.А. Вещественные модели верхней мантии Якутской кимберлитовой провинции // Вестн. Воронеж. ун-та. Геология. — 2001. — Вып. 11. — С. 46—54.
9. Leak B.E. Nomenclature of amphiboles // Can. Mineralogist. — 1978. — 16. — P. 501—520.
10. Klein-BenDavid O., Israeli E., Hauri E., Navon O. Mantle fluid evolution — a tale of one diamond // Lithos. — 2004. — 77. — P. 243—253.
11. Wood B.J., Banno S. Garnet-orthopyroxene and orthopyroxene-clinopyroxene relationships in simple and complex systems // Contrib. Mineral. Petrol. — 1973. — 42, № 2. — P. 109—124.

12. *Wells P.R.A.* Pyroxene thermometry in simple and complex systems // *Ibid.* — 1977. — **62**, № 2. — P. 129—139.
13. *Mori T.* Geothermometry of spinel lherzolites // *Ibid.* — 1977. — **59**, № 2. — P. 261—279.
14. *MacGregor I.D.* The system MgO—Al₂O₃—SiO₂: solubility of Al₂O₃ in enstatite for spinel and garnet peridotite composition // *Amer. Miner.* — 1974. — **59**, № 1/2. — P. 110—119.
15. *Mercier J.C.C.* Single-pyroxene thermobarometry // *Tectonophysics.* — 1980. — **70**, № 1/2. — P. 1—37.
16. *Jenkins D.M.* Experimental phase relations of hydrous peridotites modeled in the system H₂O—CaO—MgO—Al₂O₃—SiO₂ // *Contrib. Mineral. Petrol.* — 1981. — **77**, № 2. — P. 166—176.
17. *Jenkins D.M.* Stability and composition relations of calcic amphiboles in ultramafic rocks // *Ibid.* — 1983. — **83**, № 3/4. — P. 375—384.
18. *Wyllie P.I.* The origin of kimberlite // *J. Geophys. Res.* — 1980. — **85**, № 12. — P. 6902—6910.

Надійшла 05.06.2009

O.A. Vyshnevsky

IN-SITU KELYPHITISATION OF PYROPE
INCLUSION IN CHROMSPINEL FROM KIMBERLITES
(KIMBERLITE PIPE “PIVDENNA”, EASTERN PRYAZOVYA)

Using scanning electron microscopy and electron microprobe analysis partially replaced by aggregate of secondary minerals Cr-pyrope inclusion in chromite from “Pivdenna” kimberlite pipe (Eastern Peri-Azovian area) was studied. The secondary minerals are clinopyroxene, orthopyroxene, amphibole and Cr-spinel. By the features of chemical composition they are very similar to the minerals of the classic kelyphitic rims on garnets from kimberlites. It is shown that the process of pyrope transformation was caused by pressure falling at a practically unchanging temperature. Also a substantial influence on garnet breakdown was made by a fluid phase, which together with pyrope was included in chromite and enriched in Si, Ca, Na and H₂O.