

УДК 552.11

ОСОБЕННОСТИ ВСТРЕЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ДИФФУЗИИ ПЕТРОГЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ (SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , CaO , MgO , FeO) И АНИОНА CO_3^{2-} ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ БАЗАЛЬТОВЫХ И КИМБЕРЛИТОВЫХ РАСПЛАВОВ ПРИ P – T ПАРАМЕТРАХ ВЕРХНЕЙ МАНТИИ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ)

© 2025 г. Э. С. Персиков^{а, *}, П. Г. Бухтияров^{а, **}, А. Г. Сокол^{б, ***},
А. Н. Некрасов^{а, ****}, Д. М. Султанов^{а, *****}

^аИнститут экспериментальной минералогии имени Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия

^бИнститут геологии и минералогии имени В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: *persikov@iem.ac.ru, ** pavel@iem.ac.ru, *** sokola@igm.nsc.ru,

**** alex@iem.ac.ru, ***** Dilshod.Soultanov@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 25.07.2024 г.

После доработки 09.09.2024 г.

Принята к публикации 19.09.2024 г.

Получены новые результаты экспериментальных исследований особенностей встречной химической диффузии главных петрогенных компонентов (SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , CaO , MgO , FeO) и аниона CO_3^{2-} при взаимодействии базальтовых и кимберлитовых расплавов при давлениях на уровне мантии. Исследования проводились методом диффузионных пар с использованием оригинальной установки высокого давления типа разрезная сфера “БАРС” при 5.5 ГПа и 1850°C. Показано, что скорость встречной химической диффузии всех основных компонентов расплавов (SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , CaO , MgO , FeO) и аниона CO_3^{2-} практически идентична при взаимодействии модельных базальтовых и кимберлитовых карбонатсодержащих расплавов и примерно на порядок величины больше скорости диффузии этих компонентов при взаимодействии таких расплавов при умеренных давлениях (100 МПа). Равные скорости диффузии CaO и аниона CO_3^{2-} свидетельствуют о сохранении минального характера диффузии карбоната CaCO_3 из кимберлитового в базальтовый (модельный и природный) расплав и при столь высоком давлении. Диффузионная картина существенно меняется при взаимодействии расплава природного магнезиального базальта и модельного кимберлита, как это имело место при взаимодействии таких расплавов при умеренных давлениях. При этом, наряду с минальной диффузией кальцита в магнезиальный базальт, скорости диффузии остальных компонентов расплавов становятся существенно выше. Установлена слабая экспоненциальная концентрационная зависимость всех диффундирующих компонентов, которая близка к $D_i = \text{const}$ и которая имела место при взаимодействии таких расплавов при умеренных давлениях.

Ключевые слова: химическая многокомпонентная диффузия, расплавы базальта, расплав модельного кимберлита, высокое давление и температура

DOI: 10.31857/S0869590325020055 **EDN:** UHHJMK

ВВЕДЕНИЕ

Диффузия компонентов в силикатных расплавах играет решающую роль во множестве магматических процессов. Многие силикатные расплавы, представляющие геологический интерес, состоят из восьми или более оксидных компонентов (например: SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , FeO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , CO_2 и H_2O). Следовательно, диффузия в

таких расплавах всегда носит многокомпонентный характер. Многокомпонентная химическая диффузия включает в себя массовые потоки, управляемые градиентами химического потенциала, и является важным механизмом массопереноса для многих транспортных процессов. Поскольку диффузия играет решающую роль во многих геологических процессах (Bowen, 1921), геологи и геохимики часто применяют диффузионные данные

при разработке моделей в ряде проблем, включая смешивание магм разного состава, особенности загрязнения магмы вмещающими породами, рост и растворение минералов в магме, контроль размеров пузырьков в вулканических породах и процессов, влияющих на характер вулканических извержений. Одной из основных проблем, связанных с многочисленными приложениями данных о диффузии, является получение надежных экспериментальных данных (например, Liang, 2010). Особенности многокомпонентной химической диффузии петрогенных и летучих компонентов при взаимодействии магматических расплавов изучены недостаточно (Richter et al., 1998; Baker, 1990, 1991, 1992; Watson, Baker, 1991; Watson, 1994; Kress, Ghiorso, 1995; Guo, Zhang, 2016). Большинство опубликованных работ по химической диффузии петрогенных компонентов в магматических расплавах выполнены методом растворения минералов (Watson, Baker, 1991 и др.). Тогда как исследования химической встречной диффузии этих компонентов непосредственно в расплавах крайне ограничены (Yoder, 1973; Watson, Baker, 1991; Персиков и др., 2011). И практически отсутствуют данные по многокомпонентной химической диффузии компонентов при взаимодействии базальтовых и ультраосновных карбонатсодержащих магм. В недавней нашей работе впервые получены экспериментальные данные по многокомпонентной химической диффузии при взаимодействии базальтовых и ультраосновных карбонатсодержащих расплавов при умеренных давлениях (Persikov et al., 2022). В настоящей работе методом диффузионных пар с использованием оригинальной установки высокого давления типа разрезная сфера “БАРС” получены новые экспериментальные данные по встречной химической диффузии петрогенных компонентов (SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , CaO , MgO , FeO) и аниона CO_3^{2-} при взаимодействии кимберлитовых и базальтовых расплавов при высоком давлении 5.5 ГПа и температуре 1850°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Диффузионные опыты проводились на оригинальной установке высокого давления типа разрезная сфера “БАРС” в ИГМ СО РАН в платиновых ампулах, геометрия которых не изменялась в процессе опыта при высоких давлениях и температурах (Sokol, Palyanov, 2008; Persikov et al., 2018). Эксперименты по подготовке стартовых диффузионных пар проводились с использованием установки высокого газового давления с внутренним нагревом, снабженной оригинальным внутренним устройством с уравниателем-разделителем высокого давления. Методика приготовления стартовых диффузионных пар с использованием этой установки

подробно была рассмотрена ранее (Persikov et al., 2022) и в кратком виде изложена ниже. По этой методике подготовлены две заваренные платиновые ампулы с диффузионными парами: 1 — стекла модельные базальт—кимберлит (опыт № 2), 2 — стекла природный базальт—модельный кимберлит (опыт № 4). Далее платиновая ампула с диффузионной парой размещалась в ячейке высокого давления аппарата “БАРС”, схема которой приведена на рис. 1. После создания необходимого давления в аппарате “БАРС” (5.5 ГПа) осуществляли нагрев образца с диффузионной парой по схеме, приведенной на рис. 2.

Согласно этой методике, медленный нагрев до температуры 1600°C обеспечивал равномерный разогрев образца еще до его плавления при практически полном отсутствии диффузии. Далее следовал быстрый нагрев (~40 с) до необходимой температуры (1800 + 50°C) с последующей выдержкой (180 с в опыте № 2 и 300 с в опыте № 4) при указанных температуре и давлении, что обеспечивало процесс диффузии, после чего осуществлялась изобарическая закалка при выключенном внутреннем нагревателе установки. Отметим, что прибавка 50°C к показанию термопары (см. схему) получена путем соответствующей калибровки

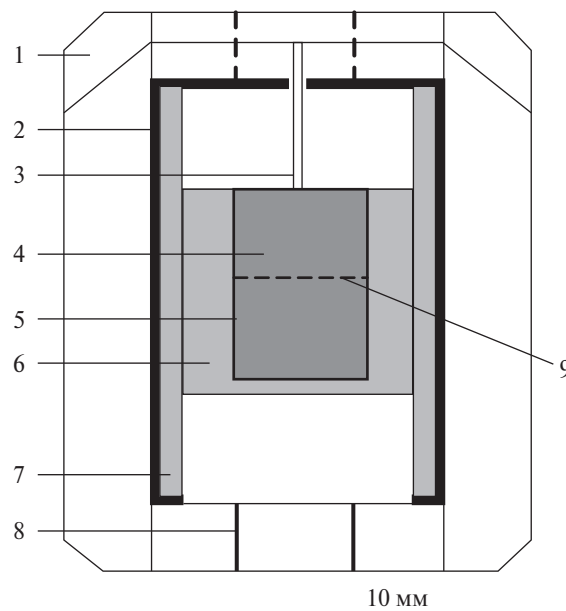


Рис. 1. Схема ячейки аппарата — разрезная сфера типа “БАРС” с диффузионным образцом. 1 — контейнер ZrO_2 ; 2 — цилиндрический графитовый нагреватель; 3 — термопара PtRh6/PtRh30 ; 4 — образец (диффузионная пара модельный базальт—модельный кимберлит, исходное гомогенное стекло); 5 — герметичная платиновая ампула (Pt); 6 — ZrO_2 трубка; 7 — MgO трубка; 8 — Mo контакт; 9 — исходная граница раздела двух стекол.

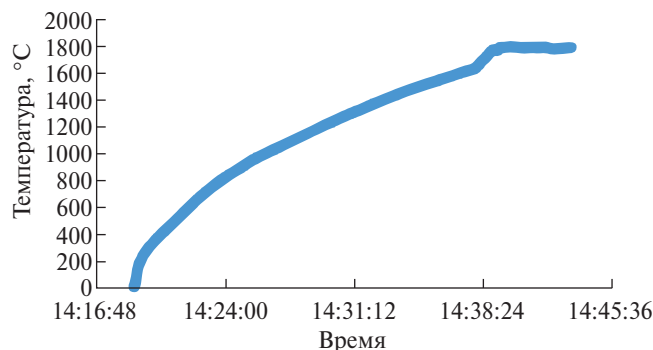


Рис. 2. Методика нагрева диффузионного образца в опыте № 2 при 5.5 ГПа (горизонтальный участок на кривой — интервал диффузии).

термопары. После изобарической закалки ячейка извлекалась из аппарата “БАРС”, Pt-ампула с диффузионным образцом извлекалась из ячейки, и изготавливалась поперечная полированная пластина для последующего микрондового анализа диффузионного профиля, который образовался в расплаве во время опыта. В качестве исходных образцов для получения стекол, используемых в диффузионных опытах, применяли растертые в агатовой ступке порошки магнезиального базальта Большого трещинного извержения 1975–1976 гг. вулкана Толбачик на Камчатке, а также порошки модельных базальта ($Ab_{50}Di_{50}$ мол. %) и кимберлита (силикат 82 + карбонат 18, мас. %).

Химический состав модельных безводных кимберлитовых и базальтовых расплавов (стекол), а также стекол природного базальта, используемых в работе для характеристики основных особенностей их диффузионного взаимодействия, представлен в табл. 1. Средний состав базальтов (Le Maitre, 1976) приведен в табл. 1 для сравнения в качестве представительного состава базальтовой магмы. Как ранее было отмечено (Persikov et al., 2022), состав кимберлитовых магм в мантии и при формировании даек и трубок в земной коре остается предметом многочисленных дискуссий (Wyllie, 1980; Sparks et al., 2006, 2009; Kamenetsky et al., 2009; Шарыгин и др., 2013 и др.). Изменение температуры и давления, растворение летучих компонентов и кристаллизация могут привести к значительным изменениям состава кимберлитовых расплавов в процессе их эволюции.

Так, например, предполагается, что зарождение кимберлитовых расплавов происходит за счет реакции карбонатитовых расплавов с перидотитом вблизи мантийного солидуса и последующего частичного плавления карбонатизированного перидотита при очень малых степенях плавления ($\leq 1.0\%$), при 6–10 ГПа, глубинах 150–300 км и температуре $\leq 1500^\circ\text{C}$ (Wyllie, 1980; Dalton, Presnall, 1998; Price et al., 2000; Dasgupta Hirschmann, 2006;

Sparks et al., 2006, 2009; Kopylova et al., 2007; Michell, 2008; Kavanagh Sparks, 2009; Kamenetsky et al., 2009; Шарыгин и др., 2013; Persikov et al., 2018). Поэтому неизменный кимберлит из трубки Удачная-Восточная, Якутия (Kamenetsky et al., 2009; Kopylova et al., 2007), выбранный в качестве представительного состава кимберлитовой магмы, сравнивается в табл. 1 с расплавом нашего модельного кимберлита (силикат 82 + карбонат 18, мас. %), используемого для экспериментального исследования диффузионного взаимодействия с базальтовыми расплавами. Хотя состав используемого модельного кимберлита не содержит несколько основных оксидов (TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , K_2O , FeO , Fe_2O_3), и поэтому не полностью воспроизводит составы природных кимберлитов (табл. 1), ранее мы показали, что этот состав соответствует по степени валовой основности ($100NBO/T = 313$) природным кимберлитам (Persikov et al., 2018, 2022).

Полученные данные свидетельствуют о том, что значения валовой основности $100NBO/T = 67–80$ (базальтовый расплав) соответствуют диапазону основных расплавов ($17 \leq 100NBO/T < 100$), а значение $100NBO/T = 313$ (модельный кимберлит) соответствует диапазону ультраосновных расплавов ($200 \leq 100NBO/T \leq 400$) (Dingwell et al., 2004; Kopylova et al., 2007; Persikov et al., 2022).

Как и ранее, в опытах при умеренном давлении (Persikov et al., 2022) безводные стекла исходного модельного базальтового расплава и природного базальта синтезированы плавлением порошков стехиометрического состава ($Ab_{50}Di_{50}$, мол. %) и природного базальта в платиновых ампулах с использованием упомянутой установки высокого газового давления с внутренним нагревом при 1300°C , давлении аргона 100 МПа, длительности опыта 3 ч, с последующей быстрой изобарической закалкой. Стекла модельного кимберлитового расплава синтезированы плавлением ~ 1.5 г порошкообразной смеси природного альбита и кальцита ($Ab_{38}Cal_{62}$, мас. %) в том же сосуде высокого газового давления, но под давлением безводного CO_2 , равным 100 МПа. Образец выдерживался при 850°C в течение 1 ч, а затем при 1300°C в течение 3 ч. Затем осуществлялась быстрая изобарическая закалка путем выключения внутреннего нагревателя сосуда. Такая процедура приводила к быстрой реакции декарбонизации ($T = 850^\circ\text{C}$), выражающейся в потере веса (~ 21 мас. %) для каждого образца. Эта потеря контролировалась также путем расчета баланса масс в каждом таком опыте.

Концентрацию силикатных (82 мас. %) и карбонатных (18 мас. %) фаз в синтезированных стеклах модельного кимберлита и, следовательно, концентрацию карбонат-иона CO_3^{2-} (10.4 мас. %) в них определяли расчетами на основе полученных данных масс-баланса, которые соответствуют реакции декарбонизации в каждом эксперименте

Таблица 1. Химический состав и валовая основность (100NBO/T) кимберлитовых и базальтовых расплавов

Компоненты	Модельный кимберлит*	Кимберлит**	Базальт***	Базальт модельный****	Магнезиальный базальт*****
SiO ₂	34.4	26.71	49.2	62.7	49.5
Al ₂ O ₃	10.3	1.75	15.74	10.65	13.18
Fe ₂ O ₃	no	2.09	3.79	no	3.18
FeO	no	6.00	7.13	no	6.85
MnO	no	0.16	0.2	no	0.15
MgO	no	31.33	6.73	8.45	9.98
CaO	39.8	12.10	9.47	11.8	12.34
Na ₂ O	4.9	3.23	2.91	6.5	2.18
K ₂ O	no	1.33	1.1	no	0.93
TiO ₂	no	1.25	1.84	no	1.01
P ₂ O ₅	no	0.49	0.35	no	0.25
H ₂ O	no	no	0.95	no	no
OH ⁻ (основание)	no	no	0.48	no	0.29
OH ⁻ (кислота)	0.05	0.38	no	no	no
CO ₂	0.15	no	0.11	no	no
CO ₃ ²⁻	10.4	9.42	no	no	no
F	no	0.15	no	no	no
Cl	no	2.38	no	no	no
Сумма	100	99.26	100	100.1	99.69
100NBO/T	313	352	58	67	80

Примечание. *Модельный кимберлитовый расплав (*Sil*₈₂*Carb*₁₈, мас. %) после плавления исходной смеси (*Ab*₃₈*Cal*₆₂, мас. %) при $T = 1300^{\circ}\text{C}$ и $P_{\text{CO}_2} = 100$ МПа (настоящая работа).

**Средний состав кимберлита трубки Удачная-Восточная, Якутия (Kamenetsky et al., 2009).

***Средний состав базальта (Le Maitre, 1976).

****Модельный базальт (*Ab*₅₀*Di*₅₀, мол. %, настоящая работа).

*****Магнезиальный базальт вулкана Толбачик (настоящая работа).

по синтезу этих стекол. Растворение CO₂ в расплаве, преимущественно в виде карбонат-иона CO₃²⁻, было качественно подтверждено результатами спектроскопии комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия), которые представлены на рис. 3.

Химический состав закаленных расплавов (стекло) определен с помощью электронно-микронного анализа (табл. 1). Сухие стекла были оптически однородными и свободными от пузырьков и кристаллитов. Небольшое содержание воды в этих

стеклах (≤ 0.05 мас. %) определялось методом Карла Фишера титрования. Эти стекла были извлечены из платиновых капсул и разрезаны на 5-мм цилиндры, в которых оба конца были отполированы. Из этих цилиндров формировались соответствующие диффузионные пары, которые размещались в Рт-ампулах того же диаметра, что и в ампулах, использованных при синтезе стартовых стекол. После этого ампулы герметизировали, приваривая плоские крышки к открытым концам ампулы с помощью электрода TIG. Приготовленную таким

образом ампулу с диффузионной парой помещали в ячейку высокого давления аппарата типа “БАРС” в безградиентную зону (рис. 1).

Продукты опытов анализировали методом Карла Фишера титрования с использованием прибора KFT AQUA 40.00 для определения малого содержания воды в синтезированных базальтовых и кимберлитовых стеклах (≤ 0.05 мас. %). Спектроскопия комбинационного рассеяния была использована для качественной иллюстрации концентрации карбонатов, которые были растворены в виде аниона CO_3^{2-} (рис. 3).

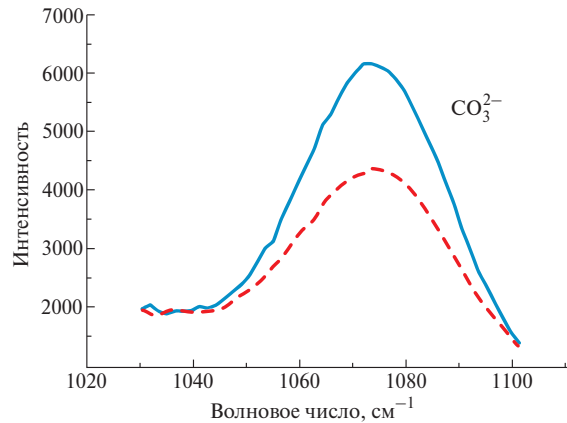


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния в диапазоне 1020–1120 см^{-1} для диффузионной пары модельный кимберлит–базальт, иллюстрирующие карбонатные пики (CO_3^{2-}) при 1073 см^{-1} . Сплошная кривая – зона кимберлита, пунктирная кривая – диффузионная зона, граница Матано.

Рамановские спектры синтезированных модельных кимберлитовых стекол и стекол после диффузионных опытов на границе Матано (Crank, 1975) были получены с помощью спектрометра RENIS/HAW-1000, оснащенного микроскопом Leica. Ширина зазора для получения спектров составляла 50 мкм, спектры обрабатывались с помощью стандартной программы GRAMS.

Химические составы исходных образцов и полученных в опытах стекол с диффузионными парами определяли с помощью цифрового электронного рентгеновского микроскопа CamScan MV2300 (VEGA TS 5130 MM), с приставкой для энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 450 и WDS Oxford INCA Wave 700. Анализы проводились при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе пучка до 400 pA и времени набора спектров 50–100 с. Следующие стандарты были использованы: кварц для Si и O, альбит для Na, микроклин для K, волластонит для Ca, корунд для Al, чистый марганец для Mn, чистое железо для Fe, периклаз для Mg. Для стандартизации данных микрозондового анализа использовались программы: INCA Energy 200 и Nekrasov INCA (табл. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Два типа диффузионных пар (табл. 2) были использованы в экспериментах: 1) безводные стекла модельного базальта ($\text{Ab}_{50}\text{Di}_{50}$, мол. %) и модельного кимберлита ($\text{Sil}_{82}\text{Car}_{18}$, мас. %) вводились в контакт и плавилась в заваренных платиновых ампулах при 5.5 ГПа и 1850°C и длительности

Таблица 2. Коэффициенты диффузии петрогенных компонентов и карбонат-иона CO_3^{2-} в модельных расплавах системы базальт–кимберлит и в расплавах природный базальт–модельный кимберлит при умеренных (Персиков и др., 2022) и высоких давлениях (настоящая работа)

Номер опыта	Средние значения ¹	Опыт № 2 (настоящая работа)	Средние значения ²	Опыт № 4 (настоящая работа)
Состав диффузионных пар	<i>Sil</i> ₈₂ <i>Carb</i> ₁₈ — <i>Ab</i> ₅₀ <i>Di</i> ₅₀		<i>Sil</i> ₈₂ <i>Carb</i> ₁₈ —Mg-базальт	
Оксиды	Коэффициенты диффузии оксидов 10 ^{−12} м²/с ± 20 отн. %			
Na ₂ O	13.0	334	50.0	3188
MgO	14.0	477	105.0	3328
SiO ₂	11.5	377	29.0	2460
CaO	12.5	405	59.0	2771
CO ₃ ^{2−}	13.0	457	55.5	2752
Al ₂ O ₃			30.5	2450
FeO			103.0	2937

Примечание. ¹, ²Недавние результаты диффузионных опытов при умеренном давлении в 100 МПа (Persikov et al., 2022).

диффузионного опыта 180 с; 2) безводные стекла природного магнезиального базальта и модельного кимберлита ($Sil_{82}Car_{18}$, мас. %) также вводились в контакт и плавилась в заваренных платиновых ампулах при 5.5 ГПа и 1850°C и длительности диффузионного опыта 300 с.

Распределение петрогенных компонентов вдоль диффузионных профилей измерены на рентгеновском микроанализаторе. Результаты измерений диффузионных профилей для пары модельные базальт–кимберлит представлены на рис. 4, а для пары природный базальт–модельный кимберлит представлены на рис. 5.

Граница Матано (вертикальная пунктирная прямая на рис. 4 и 5) выбрана таким образом, чтобы заштрихованные для примера площади для диффузии SiO_2 были равны при постоянном объеме образца и заданном времени диффузии (Crank, 1975).

Коэффициенты встречной химической диффузии (D) всех петрогенных компонентов и аниона CO_3^{2-} в исследованных расплавах (табл. 2) определены в линейном приближении путем минимизации методом наименьших квадратов функционала:

$$S = \sum_i [C_i - C(x_i, t)]^2, \quad (1)$$

где C_i — экспериментально определенные значения содержания химического компонента, $C(x_i, t)$ — значения модельной функции, описывающей диффузионный профиль в точках с координатами x_i через время t .

В качестве модельной функции $C(x, t)$ было использовано решение трансцендентного уравнения:

$$C(x, t) = C_0 + \Delta C \times \operatorname{erf} \left[\frac{x - x_0}{2\sqrt{tD(C)}} \right], \quad (2)$$

где $C_0 = (C_{\max} + C_{\min}) / 2$, $\Delta C = (C_{\max} - C_{\min}) / 2$, $C_{\min}$ и $C_{\max}$ — минимальное и максимальное значения концентраций компонента, x_0 — граница Матано, t — время опыта, $D(C)$ — функция, которая описывает зависимость коэффициента диффузии от концентрации компонента.

В настоящей работе преимущественно использовалась экспоненциальная зависимость коэффициента диффузии от концентрации компонента, т. е.:

$$D(C) = D_0 \exp(\alpha C), \quad (3)$$

где D_0 — начальное значение коэффициента диффузии при $C = 0$, α — показатель экспоненты. Независимость коэффициента диффузии от

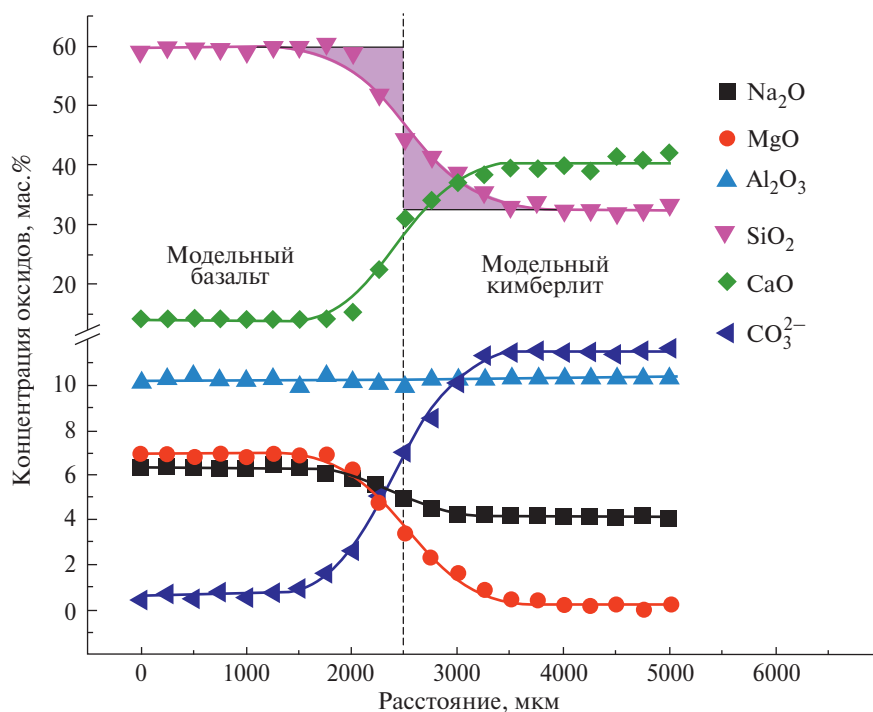


Рис. 4. Диффузионные профили главных компонентов и аниона CO_3^{2-} при взаимодействии модельных расплавов базальта и кимберлита, опыт № 2 при температуре 1850°C и 5.5 ГПа общего давления, длительность опыта 180 с (пунктирная линия на диаграмме — граница Матано (Crank, 1975)).

концентрации компонента использовалась для сравнения, т. е. $D(C) = \text{const}$.

Для оценки полученных результатов по диффузии различных компонентов расплавов использовались средние значения коэффициента диффузии для исследованного диапазона составов от $C_{\min}$ до $C_{\max}$:

$$[D_{\text{ср.}}] = D_0 \frac{\exp(\alpha C_{\max}) - \exp(\alpha C_{\min})}{\alpha (C_{\max} - C_{\min})}. \quad (4)$$

Анализ полученных результатов позволил сделать следующие выводы. Скорости встречной химической диффузии всех петрогенных компонентов (SiO_2 , Na_2O , CaO , MgO , Al_2O_3 , FeO) в пределах ошибки определения (± 20 отн. %) практически идентичны при взаимодействии модельных безводных базальтовых и кимберлитовых карбонатсодержащих расплавов (табл. 2, рис. 4). Такое поведение может свидетельствовать о минальном механизме встречной химической диффузии, т. е. о встречной диффузии с равными скоростями молекул кальцита и диопсида в противоположных направлениях при диффузионном взаимодействии таких расплавов. Характерно, что для диффузионной пары расплавы природного базальта—модельного кимберлита не наблюдается одинаковая скорость встречной химической диффузии всех петрогенных компонентов (SiO_2 , Na_2O , CaO , MgO , Al_2O_3 , FeO), как в случае чисто модельной системы (табл. 2, рис. 5). При этом диффузионная подвижность

большинства компонентов в этой паре примерно на порядок величины выше по сравнению с чисто модельной диффузионной парой (табл. 2). А скорость диффузии аниона-сеткообразователя (SiO_2) примерно на два порядка величины выше по сравнению с трассерной диффузией (Watson, Baker, 1991). Напротив, скорость диффузии катионов-модификаторов (Na_2O , CaO , MgO) меньше примерно на порядок величины по сравнению с их трассерной диффузией (Watson, Baker, 1991). Скорость диффузии аниона Al_2O_3 не определена для диффузионной пары модельные базальт—кимберлит ввиду близкого значения его концентраций в этих модельных расплавах (~ 10.3 мас. %, табл. 2). Увеличение скорости встречной химической диффузии петрогенных компонентов связано, видимо, с меньшей вязкостью граничного расплава (граница Матано на рис. 4 и 5), формирующегося при взаимодействии природного базальтового и модельного кимберлитового расплавов. Характерно, что подобная особенность многокомпонентной диффузии была установлена ранее не только для указанных диффузионных пар при умеренном давлении (100 МПа, Persikov et al., 2022), но также была определена при изучении многокомпонентной диффузии для пар водосодержащих расплавов: модельный андезит—модельный базальт и модельный андезит—природный базальт при давлении воды 160 МПа (Персиков и др., 2011). Механизм этого явления еще строго не установлен, и это — предмет дальнейших

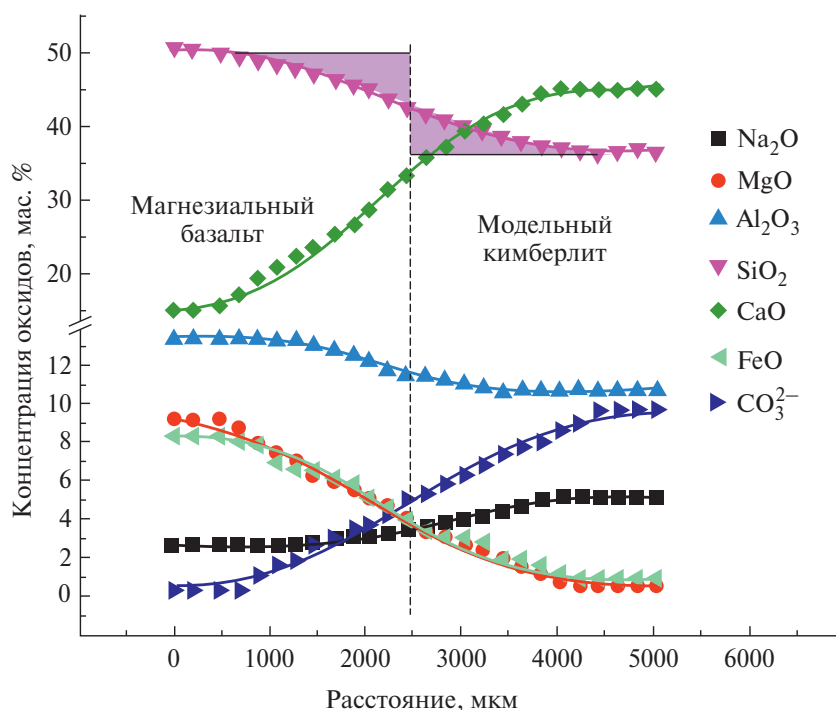


Рис. 5. Диффузионные профили главных компонентов и аниона CO_3^{2-} при взаимодействии природного расплава магнезиального базальта и модельного кимберлита, опыт № 4 при температуре 1850°C и 5.5 ГПа общего давления, длительность опыта 300 с (пунктирная линия на диаграмме — граница Матано (Crank, 1975)).

исследований. Вероятно, что эта особенность многокомпонентной диффузии связана, прежде всего, с различием в структуре расплавов модельного и природного базальта (природный базальт более основной, значения валовой основности 100NBO/T см. в табл. 1) и, соответственно, с различием в значениях энергии активации вязкого течения и вязкости (η) этих расплавов. Отметим, что на основе теоретического анализа многолетних систематических экспериментальных исследований вязкости магматических расплавов была разработана структурно-химическая модель достоверных прогнозов и расчетов концентрационной, температурной и барической зависимостей энергии активации вязкого течения и вязкости магматических расплавов в полном ряду их основности от кислых до ультраосновных при термодинамических параметрах земной коры и верхней мантии (Persikov et al., 2020). Теоретический анализ ранее полученных данных по многокомпонентной диффузии петрогенных компонентов, а также воды в расплавах в ряду андезит–базальт и их вязкости позволил установить закономерную взаимосвязь двух важнейших транспортных свойств магм. Эта взаимосвязь качественно согласуется с законом Стокса–Энштейна и соотношением Эйринга об обратной пропорциональной зависимости между вязкостью жидкости и диффузией компонентов в ней (Персиков и др., 2011). Поэтому для сравнительной оценки особенностей многокомпонентной диффузии при мантийных давлениях и температуре (5.5 ГПа и 1850°C, настоящая работа) и при умеренных давлениях и температуре (100 МПа и 1300°C, Persikov et al., 2022) использованы установленные ранее обобщенные закономерности температурной и барической зависимостей вязкости основных и ультраосновных расплавов, детально изложенные ранее в работе (Persikov et al., 2020). Напомним кратко, что согласно этим закономерностям, вязкость указанных выше расплавов, экспоненциально уменьшается с ростом температуры и, соответственно, возрастает диффузионная подвижность компонентов в них. Тогда как зависимость вязкости магматических расплавов, а следовательно, и диффузионной подвижности компонентов в них от давления имеет экстремальный характер. При этом было установлено, что значение давления в точках минимума вязкости ($P_{\min}$) зависит от валовой основности расплава и значительно уменьшается с ее ростом. С использованием упомянутой выше структурно-химической модели были получены количественные данные по вязкости граничных расплавов при мантийных и умеренных давлениях (табл. 3).

Анализ полученных результатов свидетельствует, что определяющее влияние на снижение вязкости этих расплавов и, соответственно, на рост диффузионной подвижности компонентов в них более

Таблица 3. Химические составы, валовая основность (100NBO/T) и вязкость расплавов на границе Матано

Оксиды	Средние значения ¹	Опыт № 2 (настоящая работа)	Опыт № 4 (настоящая работа)
Na ₂ O	6.23	4.84	3.53
MgO	4.28	3.61	5.2
SiO ₂	49.58	46.18	43.02
CaO	25.51	29.94	27.71
FeO			4.97
Al ₂ O ₃	9.58	9.94	11.62
CO ₃ ²⁻	5.02	6.48	3.96
Сумма	100	100	100
100NBO/T	161	189	177
Вязкость, пуаз	22.15	3.9	4.24

Примечание. ¹Недавние результаты диффузионных опытов при 100 МПа и 1300°C (Persikov et al., 2022). ²Опыты № 2 и № 4 при 5.5 ГПа и 1850°C.

чем на порядок величины оказывает значительное увеличение температуры опытов при мантийном давлении. Тогда как повышение давления в опытах приводит, напротив, к росту вязкости граничных расплавов в три с половиной раза и к соответствующему уменьшению диффузионной подвижности компонентов в них.

Концентрационная зависимость диффузионной подвижности компонентов установлена на основе численных расчетов по принятой методике (выражения (2), (3), (4)). Согласно полученным результатам, диффузионная подвижность всех компонентов в пределах ошибки определения (± 20 отн. %) практически не зависит от их концентрации в расплавах диффузионных пар. Так, например, на рис. 6 представлена концентрационная зависимость диффузии CaO и CO₃²⁻ при взаимодействии модельного кимберлитового и природного базальтового расплавов с расчетной погрешностью 1 отн. %, которая существенно меньше реальной погрешности экспериментов (~ 20 отн. %). Тем не менее даже в этом случае два типа концентрационной зависимости (D_i – constant и D_i – экспонента) практически не различимы.

Отметим новые результаты по диффузионной подвижности аниона CO₃²⁻ при взаимодействии карбонатсодержащих расплавов с базальтовыми модельными и природными расплавами при давлении на уровне мантии. Выше отмечено, что на основе результатов спектроскопии комбинационного рассеяния установлено полное отсутствие молекулярного CO₂ в процессе взаимодействия

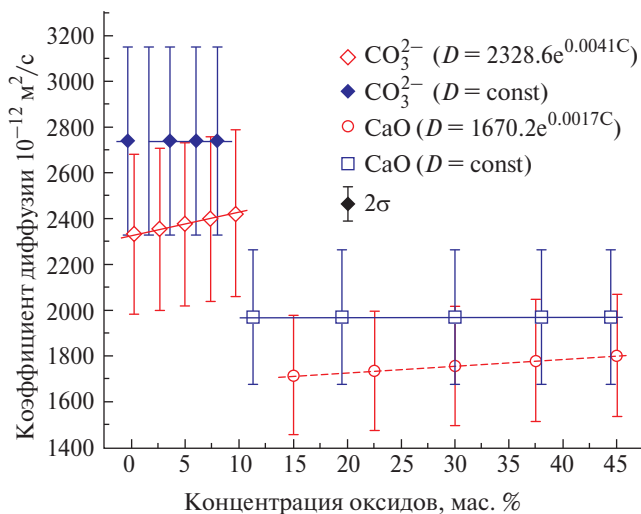


Рис. 6. Пример сравнения двух концентрационных зависимостей диффузии CaO и CO_3^{2-} при взаимодействии кимберлитового и базальтового расплавов (опыт № 4, сплошные линии, параллельные оси абсцисс: $D_i = \text{const}$; пунктирная линия – экспоненциальная зависимость).

диффузионной пары (рис. 2). Установлено, что диффузионная подвижность карбонат-иона (CO_3^{2-}) в этих условиях в пределах ошибки (~20 отн. %) равна скорости диффузии CaO (табл. 2). Это свидетельствует о минимальном характере диффузии молекул кальцита из карбонат-содержащего расплава (модельный кимберлит) в базальтовый расплав (модельный и природный). Подобный характер диффузии карбоната натрия с радиоактивной меткой ($\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$) в модельный базальтовый расплав был получен ранее в работе (Watson et al., 1982) при 500 МПа. Авторы получили значение коэффициента диффузии карбоната натрия, который примерно на порядок величины больше по сравнению с нашими данными по диффузии карбоната кальция (CaCO_3) в базальтовые расплавы (табл. 2), что прежде всего может быть связано с различной вязкостью расплавов в указанных системах.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

Получены новые экспериментальные данные по встречной химической диффузии петрогенных компонентов (SiO_2 , Na_2O , CaO, MgO, Al_2O_3 , FeO) и аниона CO_3^{2-} при непосредственном взаимодействии расплавов карбонатсодержащего модельного кимберлита и базальта (модельного и природного) при высоком давлении 5.5 ГПа и температуре 1850°C. Установлен минимальный характер диффузии карбоната кальция из расплава модельного кимберлита в модельный и природный базальтовые расплавы. Слабая экспоненциальная концентрационная зависимость химической диффузии всех

изученных компонентов взаимодействующих расплавов, близкая к $D_i = \text{const}$, характерна как для модельной системы, так и для системы модельный кимберлит–природный базальт при мантийных давлениях.

Благодарности. Авторы признательны Г.В. Бондаренко (ИЭМ РАН) за помощь в использовании спектроскопии комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия) при анализе форм растворения CO_2 в расплавах модельного кимберлита и на границе Матано, которые формируются при взаимодействии расплавов кимберлита и базальта. Авторы признательны Л.Я. Арановичу (ИГЕМ РАН) за ценные замечания, которые, несомненно, способствовали улучшению качества статьи.

Источники финансирования. Работа выполнена в рамках темы НИР № FMUF-2022-0004 ИЭМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Персиков Э.С., Бухтияров П.Г., Некрасов Н.А. Взаимосвязь диффузии петрогенных (SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , CaO, MgO, FeO, TiO_2) и летучих (H_2O) компонентов и вязкости расплавов системы обсидиан-дацит-андезит-базальт- H_2O (экспериментально-теоретическое исследование // Вест. ОНЗ РАН. 2011. Т. 3. NZ6076. doi:10.2205/2011NZ000206
- Шарыгин И.С., Литасов К.Д., Шацкий А.Ф. и др. Экспериментальное исследование плавления кимберлита трубки Удачная-Восточная при 3.0–6.5 ГПа и 900–1500°C // Докл. АН. 2013. Т. 448. № 4. Р. 452–457.
- Baker D.R. Chemical interdiffusion of dacite and rhyolite: anhydrous measurements at 1 atm and 10 kbar, application of transition state theory, and diffusion in zoned magma chambers // Contrib. Mineral. Petrol. 1990. V. 104. P. 407–423.
- Baker D.R. Interdiffusion of hydrous dacitic and rhyolitic melts and the efficacy of rhyolite contamination of dacitic enclaves // Contrib. Mineral. Petrol. 1991. V. 106. P. 462–473.
- Baker D.R. Tracer diffusion of network formers and multicomponent diffusion in dacitic and rhyolitic melts // Geochim. Cosmochim. Acta. 1992. V. 56. P. 617–634.
- Bowen N.L. Diffusion in silicate melts // J. Geol. 1921. V. 29. P. 295–317.
- Crank J. The Mathematics of Diffusion. Clarendon Press, 1975. 414 p.
- Dalton J.A., Presnall D.C. The continuum of primary carbonatitic-kimberlite melt compositions in equilibrium with lherzolite: data from the system CaO-MgO- Al_2O_3 - SiO_2 - CO_2 at 6 GPa // J. Petrol. 1998. V. 39. P. 1953–1964.

- Dasgupta R., Hirschmann M.M.* Melting in the Earth's deep upper mantle caused by carbon dioxide // *Nature*. 2006. V. 440. P. 659–662.
- Dingwell D.B., Copurial P., Giordano D., Nicholls A.R.L.* Viscosity of peridotite liquid // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2004. V. 226. P. 127–138.
- Guo C., Zhang Y.* Multicomponent diffusion in silicate melts: $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ system // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2016. V. 195. P. 126–141.
- Kamenetsky V.S., Kamenetsky M.B., Weiss Y. et al.* How unique is the Udachnaya-East kimberlite? Comparison with kimberlites from the Slave Craton (Canada) and SW Greenland // *Lithos*. 2009. V. 112S. P. 334–346.
- Kavanagh J.L., Sparks R.S.J.* Temperature changes in ascending kimberlite magma // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2009. V. 286. P. 404–413.
- Kopylova M.G., Matveev S., Raudsepp M.* Searching for parental kimberlite melt // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2007. V. 71. P. 3616–3629.
- Kress V.C., Chiorso M.S.* Multicomponent diffusion in basaltic melts // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1995. V. 59. P. 313–324.
- Le Maitre R.W.* The chemical variability of some common igneous rocks // *J. Petrol.* 1976. V. 117. № 4. P. 589–637.
- Liang Y.* Multicomponent diffusion in molten silicates: theory, experiments, and geological applications // *Rev. Mineral. Geochem.* 2010. V. 72. P. 409–446.
<https://doi.org/10.2138/rmg.2010.72.9>
- Michell R.H.* Petrology of hypabyssal kimberlites: relevance to primary magma compositions // *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 2008. V. 174. P. 1–8.
- Persikov E.S., Bukhtiyarov P.G.* Viscosity of magmatic melts: Improved structural – chemical model // *Chem. Geol.* 2020. V. 556.
doi:10.1016/j.chemgeo.2020.119820
- Persikov E.S., Bukhtiyarov P.G., Sokol A.G.* Viscosity of haplokimberlite and basaltic melts at high pressure // *Chem. Geol.* 2018. V. 497. P. 54–63.
doi:10.1016/j.chemgeo.2018.08
- Persikov E.S., Bukhtiyarov P.G., Nekrasov A.N.* Experimental study of multicomponent chemical diffusion under the interaction of basalt and kimberlite melts at moderate pressure // *Petrology*. 2022. V. 30. № 3. P. 325–335.
doi:10.1134/S0869591122020060
- Price S.E., Russell J.K., Kopylova M.G.* Primitive magma from the Jericho Pipe, N.W.T., Canada: constraints on primary kimberlite melt chemistry // *J. Petrol.* 2000. V. 47. P. 789–808.
- Richter F., Liang Y., Minarik W.G.* Multicomponent diffusion and convection in molten $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1998. V. 62. P. 1985–1991.
- Sokol A.G., Palyanov Y.N.* Diamond formation in the system $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-C}$ at 7.5 GPa and 1600°C // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2008. V. 121. P. 33–43.
- Sparks R.S.J., Brooker R.A., Field M. et al.* The nature of erupting kimberlite melts // *Lithos*. 2009. V. 112. P. 429–438.
- Sparks R.S.J., Baker L., Brown R.J. et al.* Dynamical constraints of kimberlite volcanism // *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 2006. V. 155. P. 18–48.
- Watson E.B., Sneeringer M.A., Ross A.* Diffusion of dissolved carbonate in magmas: experimental results and applications // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1982. V. 61. P. 346–358.
- Watson E.B., Baker D.R.* Chemical diffusion in magma: An overview of experimental results and geochemical applications. *Physical chemistry in magma. Advances in physical geochemistry*. Eds. L.L. Perchuk, I. Kushiro. Springer-Verlag, 1991. V. 9. P. 120–151.
- Watson E.B.* Diffusion in volatile-bearing magmas, Volatiles in magmas // *Rev. Mineral.* Eds. M.R. Carroll, J.R. Holloway, Mineral. Soc. Amer. 1994. V. 30. P. 371–411.
- Wyllie P.J.* The origin of kimberlite // *J. Geophys. Res.* 1980. V. 85. P. 6902–6910.
- Yoder H.S.* Contemporaneous basaltic and rhyolitic magmas // *Amer. Mineral.* 1973. V. 5. P. 153–171.

Features of Counter Chemical Diffusion of Petrogenic Components (SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , CaO , MgO , FeO) and CO_3^{2-} Anion in the Interaction of Basalt and Kimberlite Melts At P – T Parameters of the Upper Mantle (Experimental Study)

E. S. Persikov¹, P. G. Bukhtiyarov¹, A. G. Sokol², A. N. Nekrasov¹, D. M. Sultanov¹

¹*Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow District, Russia*

²*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia*

New results have been obtained from experimental studies of the characteristics of counter chemical diffusion of the main petrogenic components (SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , CaO , MgO , FeO) and the CO_3^{2-} anion during the interaction of basalt and kimberlite melts at mantle pressures. The studies were carried out by the diffusion pair method using an original high-pressure installation of the “BARS” type at a pressure of 5.5 GPa and a temperature 1850°C. It has been shown that the rate of counter chemical diffusion of all the main components of melts (SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , CaO , MgO , FeO) and the CO_3^{2-} anion is almost identical in the interaction of model basalt and kimberlite carbonate-containing melts, and is approximately 1 order of magnitude greater than the diffusion rate these components during the interaction of such melts at moderate pressures (100 MPa). The equal rates of diffusion of CaO and the CO_3^{2-} anion indicate that the diffusion of carbonate CaCO_3 from the kimberlite into the basaltic (model and natural) melt remains of the minimal nature even at such a high pressure. The diffusion pattern changes significantly during the interaction of a melt of natural magnesian basalt and model kimberlite, as was the case during the interaction of such melts at moderate pressures. In this case, along with the minimal diffusion of calcite into magnesian basalt, the diffusion rates of the remaining components of the melts become significantly higher. A weak exponential concentration dependence of all diffusing components has been established, which is close to $D_i = \text{const}$, and which occurred during the interaction of such melts at moderate pressures.

Keywords: chemical multicomponent diffusion, basalt melts, model kimberlite melts, high pressure and temperature