УДК 552.2:53

ВЯЗКОСТЬ ВОДОСОДЕРЖАЩИХ КИМБЕРЛИТОВЫХ И БАЗАЛЬТОВЫХ РАСПЛАВОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ Э.С. Персиков¹, П.Г. Бухтияров¹, А.Г. Сокол²

¹Институт экспериментальной минералогии РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, 4, Россия ²Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск. просп. Академика Коптюга, 3, Россия

Получены новые экспериментальные данные по температурной и барической зависимостям вязкости водосодержащих модельных кимберлитовых расплавов (система: силикат 82 + карбонат 18 мас. %, степень деполимеризации — $100 \cdot \text{NBO}/T = 313$ — безводный состав, $100 \cdot \text{NBO}/T = 247$ — содержание воды 3 мас. %) при давлении H₂O, равном 100 МПа, и при литостатическом давлении 5.5 и 7.5 ГПа в температурном диапазоне 1300—1950 °C. Установлено, что зависимость вязкости таких расплавов от температуры соответствует экспоненциальному уравнению Аррениуса—Френкеля — Эйринга в исследованном диапазоне температур и давлений. Впервые установлен линейный рост энергий активации вязкого течения водосодержащих кимберлитовых расплавов с увеличением давления. Вязкость водосодержащих кимберлитовых расплавов экспоненциально растет в изотермических условиях (T = 1800 °C) почти на порядок величины с ростом давления от 100 МПа до 7.5 ГПа.

Полученные экспериментальные данные по вязкости водосодержащих кимберлитовых расплавов (погрешность ± 30 отн. %) сравнены с прогнозными зависимостями вязкости безводных кимберлитовых и базальтовых расплавов ($100 \cdot \text{NBO}/T = 51.5$), а также водосодержащих базальтовых расплавов ($100 \cdot \text{NBO}/T = 80$). Показано, что при соизмеримых значениях температуры вязкость водосодержащих кимберлитовых расплавов при умеренном давлении (P = 100 MIA) почти на порядок величины меньше вязкости водосодержащих базальтовых расплавов, а при высоких давлениях (P = 7.5 ГПA), напротив, более чем в два раза больше вязкости водосодержащих базальтовых расплавов.

Впервые установлено, что растворение воды в кимберлитовых расплавах в пределах ошибок измерений не оказывает принципиального влияния на изменения их вязкости как при умеренных (100 МПа), так и при высоких давлениях (до 7.5 ГПа). Тогда как вязкость базальтовых расплавов значительно снижается при растворении в них воды при умеренных давлениях (100 МПа), но при высоких давлениях (P > 3.5 ГПа) эффект растворенной воды также нивелируется.

Вязкость, кимберлит, базальт, вода, температура, давление, расплав, модель, мантия, земная кора.

VISCOSITY OF HYDROUS KIMBERLITE AND BASALTIC MELTS AT HIGH PRESSURES

E.S. Persikov, P.G. Bukhtiyarov, A.G. Sokol

New experimental data on the temperature and pressure dependences of the viscosity of synthetic hydrous kimberlite melts (82 wt.% silicate + 18 wt.% carbonate; degree of depolymerization: 100 NBO/T = 313for anhydrous melts and 100 NBO/T = 247 for melts with 3 wt.% H₂O) were obtained at a water pressure of 100 MPa and at lithostatic pressures of 5.5 and 7.5 GPa in the temperature range 1300-1950 °C. The temperature dependence of the viscosity of these melts follows the exponential Arrhenius-Frenkel-Eyring equation in the investigated range of temperatures and pressures. The activation energies of viscous flow for hydrous kimberlite melts were first shown to increase linearly with increasing pressure. Under isothermal conditions (T = 1800 °C), the viscosity of hydrous kimberlite melts increases exponentially by about an order of magnitude as the pressure increases from 100 MPa to 7.5 GPa. The new experimental data on the viscosity of hydrous kimberlite melts (error ±30 rel.%) are compared with similar viscosity data for anhydrous kimberlite and basaltic melts (100 NBO/T = 51.5) and for hydrous basaltic melts (100 NBO/T = 80). It is shown that at comparable temperatures, the viscosity of hydrous kimberlite melts at a moderate pressure (100 MPa) is about an order of magnitude lower than the viscosity of hydrous basaltic melts, whereas at a high pressure (7.5 GPa), it is more than twice higher. It is first established that water dissolution in kimberlite melts does not affect seriously their viscosity (within the measurement error) at both moderate (100 MPa) and high (7.5 GPa) pressures, whereas the viscosity of basaltic melts considerably decreases with water dissolution at moderate pressures (100 MPa) and remains unchanged at high pressures (P > 3.5 GPa).

Viscosity, kimberlite, basalt, water, temperature, pressure, melt, model, mantle, Earth's crust

введение

Вязкостью магм в значительной степени контролируются важные особенности магматических процессов, таких, например, как перемещение магматических расплавов в земной коре и мантии, их зарождение, эволюция и становление в переменном поле температур, давлений и составов. Кроме того, форма излившихся и интрузивных масс горных пород, их текстурные особенности, а также дифференциация магм в результате флюидно-магматического взаимодействия, гравитационной седиментации и частичного плавления, также лимитируются вязкостью магм. Огромное разнообразие по составу петрогенных и летучих компонентов, гетерофазность, широкий спектр температур и давлений, являются главными особенностями существования магматических расплавов в природе. Экспериментальные исследования вязкости такого рода систем при высоких температурах и давлениях представляют собой сложную техническую и методологическую проблему [Persikov, 1991; Lange, 1994; и др.]. Наряду со значительными успехами в этой области петрологии и геохимии [Shaw, 1968; Fujii, Kushiro, 1977; Лебедев, Хитаров, 1979; Mysen et al., 1988; Kushiro, 1980; Персиков, 1984; Wolf, McMillan, 1985; Brearley et al., 1986; Scarfe, 1986; Персиков и др., 1987, 1990; Scarfe et al., 1987; Persikov et al., 1989; Neuville, Richet, 1991; Persikov, 1991, 1998, 2007; Lange, 1994; Whittington et al., 2000; Liebske et al., 2003; Reid et al., 2003; Giordano et al., 2004; Персиков, Бухтияров, 2004, 2009; Dingwell et al., 2004; Allwardt et al., 2007; Chepurov et al., 2009], остался ряд неизученных проблем, особенно по вязкости основных и ультраосновных расплавов при Т, Р-параметрах их зарождения в мантии Земли. Тогда как экспериментально-теоретические данные по вязкости кимберлитовых расплавов при Т, Р-параметрах земной коры и верхней мантии полностью отсутствовали до начала наших исследований. Отметим, что в работе [Персиков и др., 2015] были впервые получены прогнозные данные по температурной и барической зависимости вязкости модельных кимберлитовых расплавов при давлениях до 7.5 ГПа и прогнозные данные по эффективной вязкости гетерогенных (жидкость + кристаллы + пузыри флюидной фазы) кимберлитовых магм в широком диапазоне Т, Р-параметров, соответствующих как условиям зарождения таких магм в мантии Земли, так и условиям гипабиссальной фации, т.е. в процессах образования кимберлитовых даек, силлов и трубок взрыва. А в недавних экспериментальных исследованиях вязкости расплава природного кимберлита [Чепуров, Похиленко, 2015] авторы получили оценочные данные по влиянию кристаллической фазы (до 30 мас. %) на эффективную вязкость гетерогенного кимберлитового расплава при давлении 4 ГПа и температурах 1400 и 1600 °С.

В настоящей работе экспериментально изучено влияние растворенной в расплавах воды, температуры и давления на вязкость модельных кимберлитовых расплавов в широком диапазоне температур 1300—1950 °С и давлений 100 МПа — 7.5 ГПа. Новые экспериментальные данные по вязкости водосодержащих кимберлитовых расплавов (100·NBO/T = 247) сравнены с расчетными зависимостями для таких расплавов и расчетными зависимостями вязкости безводных (100·NBO/T = 51.5) и водосодержащих базальтовых расплавов (100·NBO/T = 80), которые получены практически с экспериментальной погрешностью (±30 отн. %), с использованием физико-химической модели прогноза вязкости магматических расплавов [Persikov, 1998, 2007; Персиков, Бухтияров, 2009; Персиков и др., 2015]

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Выбор представительного состава кимберлитовых магм является отнюдь не простой проблемой. Несмотря на значительные успехи, достигнутые в петрологии и геохимии кимберлитового магматизма [Wyllie, 1980; Sparks et al., 2006, 2009], проблема определения состава расплава, из которого кристаллизуются кимберлиты в гипабиссальной фации, и особенно, определение первичного состава кимберлитовых магм, образующихся в мантии, остаются дискуссионными [Wyllie, 1980; Sparks et al., 2006, 2009; Kamenetsky et al., 2009; Sokol et al., 2013; Шарыгин и др., 2013; Kamenetsky, Yaxley, 2015]. 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 (≤ 1.0 %), при давлениях (6—10 ГПа), глубинах ≈150—300 км и температуре ≤1500 °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; Kamenetsky, Yaxley, 2015]. Базальтовые магмы могут зарождаться в астеносфере при частичном плавлении гранатового перидотита (≤25 об. %) при давлениях ~ 5.5 ГПа, глубинах ~ 100 км, температурах ~ 1350 °С и концентрациях воды в них \leq 1.0 мас. % [Yoder, 1976; и др.]. Поэтому в таблице используемый нами в экспериментах состав модельного кимберлитового расплава сравнивается со средним составом неизмененного гипабиссального кимберлита трубки Удачная — Восточная (Сибирская платформа, Якутия), выбранного в качестве представительного состава кимберлитовых магм. А критерием сравнения является не концентрация главных породообразующих компонентов расплавов, а валовая основность таких расплавов, которая оказывает решаю-

Компонент	Кимберлит ¹	Безводный кимберлитовый расплав ²	Водосодержащий кимберлитовый расплав ³	Базальт ⁴	Базальт + 3 мас. % H ₂ O ⁵
SiO ₂	29.64	34.4	33.06	49.2	48.44
TiO ₂	1.29	_		1.84	1.84
Al ₂ O ₃	1.81	10.31	9.91	15.74	15.5
Fe ₂ O ₃	3.18	_	_	3.79	3.73
FeO	5.26	_	_	7.13	7.02
MnO	0	_	_	0.20	0.2
MgO	33.54	_	_	6.73	6.63
CaO	11.98	39.8	38.24	9.47	9.32
Na ₂ O	0.31	5.05	4.85	2.91	2.87
K ₂ O	1.02	_	_	1.1	1.08
P_2O_5	0.45	_	_	0.35	0.34
SO ₃	0.17				
H ₂ O (мол.)	0.85	_	2.04	0.95	
ОН ⁻ (кислота)	2.02	_	1.86		
ОН- (основание)				0.48	2.95
CO ₂	_	0.39	0.32	0.11	0.11
CO3 ²⁻	8.06	10.4	10.0		
F	0.10	_			
Cl	0.38	—	_	_	_
Сумма	100	100.0	100.0	100.0	100.0
100·NBO/T	359	313	247	58	80.6

Химический состав (мас. %) и структурно-химические параметры (100·NBO/*T*) кимберлитов, базальта и модельных кимберлитовых расплавов

Примечание. Прочерк — нет данных.

¹ Средний состав кимберлита тр. Удачная—Восточная, Якутия, Н₂О ≥ 1 мас.% [Каmenetsky et al., 2009].

² Модельный кимберлитовый расплав после плавления исходной смеси (Ab₃₈Cal₁₆₂, мас. %) при T = 1300 °C и при давлении CO₃, равном 100 МПа [Настоящая работа].

³ Водосодержащий модельный кимберлитовый расплав [Настоящая работа].

⁴ Средний состав базальта, по [Le Maitre, 1976].

5 Водосодержащий средний состав базальта [Настоящая работа].

щее влияние на их вязкость и численно определяется с помощью структурно-химического параметра: степень деполимеризации, или коэффициент основности $K = 100 \cdot \text{NBO}/T$. Этот структурно-химический параметр расплавов достаточно корректно отражает особенности валового химического состава и структуры силикатных и магматических расплавов [Persikov, 1984, 1991; Mysen, 1988; Персиков и др., 1990, 2015; Kopylova et al., 2007]. Очевидно, что используемый в настоящей работе состав модельного кимберлита строго не соответствует природным составам кимберлитов по концентрациям породообразующих компонентов. Однако правомерность используемого подхода при изучении вязкости магматических расплавов достаточно детально обоснована ранее [Persikov, 1984, 1991; Persikov et al., 1990]. Кроме того, это позволило впервые получать стекла ультраосновного состава с высоким содержанием (18 мас. %) карбонатной фазы в расплаве, устойчивые (без дегазации) как при умеренных (100 МПа), так и сверхвысоких (7.5 ГПа) давлениях. А в качестве представительного состава базальтового расплава выбран средний состав базальта, полученный в работе [Le Maitre, 1976] на основе статистического анализа более чем 3500 образцов базальтов практически из всех регионов мира (см. таблицу).

В качестве исходных материалов для измерений вязкости кимберлитовых расплавов использованы смеси природных минералов: альбита (Ab — NaAlSi₃O₈) из массива Калба (Казахстан) [Persikov et al., 1990] и кальцита (Cal — CaCO₃) из района Йоко-Довыренской расслоенной интрузии (Северо-Байкальский регион, Россия) [Persikov et al., 2010]. Ранее было экспериментально установлено, что в карбонатно-силикатных системах, в отличие от водно-силикатных, с ростом температуры и при умеренных давлениях (до ~3.0 ГПа), задолго до температур плавления силикатных и карбонатных фаз, проходят твердофазные реакции между карбонатами и силикатами с выделением большого количества CO_2 . В результате составы образовавшихся расплавов не соответствуют составам исходных смесей по их основности, а также по содержанию CO_2 и карбонатной фазы, концентрация которой в расплаве может ме-



Рис. 1. ИК спектры поглощения в синтезированных стеклах (модельных кимберлитовых расплавах), иллюстрирующие карбонатные пики в них при 2520 и 2920 см⁻¹.

няться в очень широких пределах, в зависимости от исходного состава смеси (рис. 1) [Персиков и др., 2012]. Необходимый состав модельного кимберлитового расплава (силикат 82 + карбонат 18, мас. %, см. таблицу) был синтезирован путем плавления исходной смеси порошков альбита и кальцита (Ab₃₈ Саl₆₇, мас. %) в открытых с одной стороны платиновых ампулах диаметром 6 мм и высотой 60 мм при T = 1300 °C и давлении CO₂, равном 100 МПа, с контролем баланса масс в каждом опыте. Опыты проведены с использованием установки высокого газового давления с внутренним нагревом, снабженной уникальным внутренним устройством, которое ранее описано в работах [Персиков, Бухтияров, 2004; Персиков и др., 2010; Persikov et al., 2010] и которое позволяет проводить опыты под давлением флюида (CO₂, H₂O) без изменения первоначальной геометрии ампулы с расплавом. Время опытов составляло 4 ч при T = 1300 °C с предварительной часовой выдержкой образцов при T = 850 °C для завершения упомянутой реакции частичной декарбонатизации и последующей изобарической закалки расплава. Синтезированные таким образом образцы закаленного модельного кимберлитового расплава (стекла) диаметром 5.8 мм и высотой ~ 3 см извлекали из платиновых ампул, дробили в агатовой ступке и полученный порошок использовали для синтеза водосодержащих кимберлитовых расплавов (стекол) и для последующих экспериментов по измерению вязкости водосодержащих кимберлитовых расплавов при умеренных и высоких давлениях. Химический состав полученных стекол модельного кимберлита (см. таблицу), а также их гомогенность определяли с помощью цифрового электронного рентгеновского микроскопа Vega TS 5130MM (CamScan MV2300) с приставкой для энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 200 в ИЭМ РАН. Для стандартизации данных микрозондовых анализов использовались программы: INCA Energy 200 и программа А. Н. Некрасова INCA. Концентрация карбонатной фазы в синтезированных кимберлитовых расплавах (18 мас. %) и, соответственно, концентрации СО₃²⁻ (10.4 мас. %) в них определены на основе расчетов по реакции декарбонатизации, масс баланса в каждом опыте, а также анализа ИК спектров закаленных расплавов — стекол (см. рис. 1).

Синтез водосодержащих кимберлитовых расплавов осуществляли путем насыщения расплава водой при температуре 1300 °С и давлении пара 100 МПа. С этой целью порошок безводного кимберлитового стекла вновь помещали в платиновую ампулу высотой 25—30 мм с открытым концом, которую размещали в реакторе упомянутого внутреннего устройства сосуда высокого газового давления, изначально заполненного дистиллированной водой. Гидратацию кимберлитового расплава при указанных параметрах проводили в течение 3 ч. После изобарической закалки водосодержащих расплавов со скоростью ~ 300 °С/мин до T = 850 °С и со скоростью ~100 °С/мин до комнатной температуры, синтезированные водосодержащие столбики стекол модельного кимберлита извлекали из платиновой ампулы. Концентрацию растворенной в них воды (3 мас. %) определяли с помощью прибора КFT AQUA 40.00 методом Карл-Фишер титрования. Из таких столбиков готовили 6-миллиметровые столбики стекол с плоскополированными торцами, которые вставляли в платиновые ампулы с плоским дном. На открытом торце столбика делали небольшие углубления, в которых размещали платинородиевые шарики (как правило 2), накрывали торец тонкой пластиной (~0.5 мм) того же стекла, затем накрывали платиновой крышкой и герметично заваривали. Подготовленные таким образом образцы использовали для измерений вязкости расплавов в двух типах установок высокого давления.

Вязкость водосодержащих кимберлитовых расплавов измеряли закалочным методом падающего шарика с использованием установок высокого давления: 1) радиационного вискозиметра высокого газо-

вого давления [Persikov, 1991; Персиков, Бухтияров, 2004]; 2) многопуансонного аппарата сверхвысокого давления типа разрезная сфера «БАРС» [Sokol, Palyanov, 2008; Sokol et al., 2013]. Однако возможности радиационного вискозиметра по измерению вязкости расплавов в опытах in situ использовать не удалось, ввиду чрезвычайно низкой вязкости модельных кимберлитовых расплавов и, соответственно, высокой скорости падения в расплаве платиновых шариков, начиненных изотопом ⁶⁰Со с минимальным диаметром 1.5 мм [Persikov, 1991; Персиков, 1998]. Поэтому закалочный вариант метода падающего шарика использовался как при умеренных (радиационный вискозиметр), так и при высоких давлениях (аппарат типа БАРС). В опытах использованы платинородиевые шарики (Pt₆₀Rh₄₀) диаметром 40-100 мкм, а скорость их падения в расплавах определялась по времени прохождения каждым шариком определенного расстояния в расплаве при необходимых значениях температуры и давления в опыте. Время измерялось с момента выхода на нужные Т, Р-параметры до момента изобарической закалки расплава, а расстояние, пройденное шариком в расплаве за это время, определялось по его положению в закаленных образцах с использованием микроскопа. Температура измерялась Pt_{70} %Rh₃₀% — Pt_{94} %Rh₆% термопарами, которые были использованы в обоих типах установок высокого давления. Ошибки измерения температуры не превышали \pm 5 °C, для радиационного вискозиметра, а также ± 20 (при 1300 °C) и ±50 °С (при 1950 °С) для многопуансонного аппарата БАРС. Как обычно, поправка, учитывающая влияние давления на ЭДС термопар, не оценивалась на аппарате БАРС. Относительная погрешность измерения давления на радиационном вискозиметре не превышала ± 1 %, а погрешность определения давления на аппарате БАРС не превышала ± 0.1 ГПа. Шарики (Pt₆₀Rh₄₀) диаметром 40—100 мкм изготавливали плавлением тонкой платинородиевой проволоки с закалкой в воде. Диаметры и сферичность получаемых шариков измеряли с помощью микроскопа до и после измерений вязкости расплавов.

Вязкость расплавов при заданных *T*, *P*-параметрах опыта рассчитывалась по известному закону Стокса с поправкой Факсена на пристеночный эффект [Persikov, 1991; Персиков, 1998]:

$$\eta = 2g r^2 \Delta \rho / 9v (1 + 3.3 r/h) \times [1 - 2.104 r/r_a + 2.09 (r/r_a)^3 - 0.95 (r/r_a)^5], \tag{1}$$

где r — радиус шарика, см; r_a — внутренний радиус платиновой ампулы с расплавом, см; h — высота ампулы, см; g — ускорение земного притяжения, 981 см/с²; $\Delta \rho$ — разность плотностей, шарика и расплава, г/см³; v — скорость падения шарика в расплаве, см/с; η — вязкость расплава при T, P-параметрах опыта, 0.1 Па с, или пуазы.

Плотность расплавов принималась равной плотностям закаленных в изобарических условиях расплавов — стекол, плотности которых получены методом гидростатического взвешивания после экспериментов при умеренных (100 МПа) и высоких давлениях (5.5 и 7.7 ГПа). Получены следующие значения плотности расплавов — стекол: $\rho = 2.85$ г/см³ (P = 0.1 ГПа), $\rho = 3.16$ г/см³ (P = 5.5 ГПа), $\rho = 3.25$ г/см³ (P = 7.5 ГПа). Последующая корректировка плотности расплавов по температуре не превышала 1 % [Персиков, Бухтияров, 2004]. С учетом существенно большей плотности платинородиевых шариков (17.85 г/см³), расчетная погрешность определения $\Delta \rho$ в уравнении (2) не превышала ± 5%, что хорошо согласуется с результатами подобных расчетов в работе [Liebske et al., 2005]. Рассчитанная суммарная погрешность измерений вязкости расплавов не превышала ± 30 отн.%

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящее время экспериментально-теоретические данные по температурной и барической зависимостям вязкости безводных, деполимеризованных основных (базальтовые) и ультраосновных (пироксенитовые, перидотитовые) расплавов при T, P-параметрах их зарождения в мантии Земли крайне ограниченны [Persikov et al., 1989; Reid et al., 2003; Suzuki et al., 2005; Liebske et al., 2005; Wan et al., 2007]. Недавно нами получены первые экспериментально-теоретические данные по температурной и барической зависимостям вязкости безводных кимберлитовых и базальтовых расплавов при коровых и мантийных термодинамических параметрах [Персиков и др., 2015]. Тогда как экспериментально-теоретические данные по температурной и барической зависимостям вязкости водосодержащих основных (базальтовые) и ультраосновных (пироксенитовые, кимберлитовые, перидотитовые) расплавов при T, P-параметрах их зарождения в мантии Земли неизвестны.

Зависимость вязкости водосодержащих кимберлитовых и базальтовых расплавов от температуры. Температурная зависимость вязкости является одной из важнейших характеристик магм, так как знание этой характеристики позволяет количественно оценить их транспортные возможности и процессы тепло- и массопереноса в различной геодинамической обстановке в недрах Земли. Полученные в настоящей работе экспериментальные данные по температурной зависимости вязкости водосодержащих кимберлитовых расплавов (погрешность ± 30 отн. %) сравнены с расчетной температурной зависимостью вязкости водосодержащих базальтовых расплавов, которые получены практически с экспериментальной погрешностью, с использованием нашей усовершенствованной физико-химической модели прогноза вязкости магматических расплавов (см. рис. 1) [Персиков, Бухтияров, 2009; Персиков и др., 2015]. Установлено, что зависимость вязкости водосодержащих кимберлитовых и базальтовых расплавов от температуры соответствует уравнению Аррениуса—Френкеля—Эйринга (уравнение 2) в исследованном диапазоне температур и давлений: 1300—1800 °С при умеренном давлении воды 100 МРа (рис. 2, *a*) и 1750—1950 °С при высоких литостатических давлениях 5.5 ГПа (см. рис. 2, *б*) и 7.5 ГПа:

$$\eta_T^P = \eta_0 \exp\left(\frac{E_X^P}{RT}\right),\tag{2}$$

где $\eta_0 = 10^{-3.5} \pm 10^{0.1}$ (0.1 Па·с, или пуазы) — предэкспоненциальная константа, характеризующая вязкость расплава при $T \to \infty$ [Persikov, 1991]; T — температура (K); R = 1.987 (кал/моль·К) — универсальная газовая постоянная; E_X^P — энергия активации вязкого течения (кал/моль), которая является функцией давления и состава расплава, включая летучие компоненты; η_T^P — вязкость расплава при данной температуре и давлении (0.1 Па·с, пуазы).

В соответствии с уравнением (2), температурная зависимость вязкости изученных расплавов является экспоненциальной, т.е. вязкость этих расплавов экспоненциально уменьшается с ростом температуры, и напротив, экспоненциально растет с уменьшением температуры как при умеренном давлении воды (100 МПа), так и при высоких литостатических давлениях (5.5 и 7.5 ГПа). Также установлено постоянство предэкспоненциальной константы (η_o) уравнения (2) и ее независимость от состава расплава, температуры и давления, что полностью соответствует теоретическим выводам [Френкель, 1975] и ранее полученным данным при более умеренных давлениях [Persikov, 1991; Персиков, 1998; Персиков, Бухтияров, 2004]. На этой основе впервые получены с высокой точностью корректные и независимые от температуры значения энергий активации вязкого течения этих расплавов — их важнейшей структурно-чувствительной характеристики. Кимберлитовые расплавы: $E = 138 \pm 1.4$ кДж/моль (P = 100МПа) и $E = = 172 \pm 1.7$ кДж/моль (P = 7.5 ГПа); водосодержащие базальтовые расплавы — $E = 190 \pm 1.9$ кДж/моль (P = 100 МПа) и $E = 150 \pm 1.5$ кДж/моль (P = 7.5 ГПа). При этом доказан линейный рост энергии активации вязкого течения водосодержащих кимберлитовых расплавов с увеличением давления и инверсионный характер зависимости энергии активации вязкого течения водосодержащих базальтовых расплавов от давления (рис. 3). Очевидно, что такая высокая точность определения энергий активации вязкого течения недостижима при непостоянстве (η_0) в уравнении (2), что характерно для многих исследований вязкости магматических расплавов, в которых (η_0) в уравнении (2) принималась непостоянной. Например, в работе [Liebske et al., 2005] измерена вязкость синтетического перидотитового расплава в диапазоне давлений 2.8—13.0 ГПа с использованием многопуансонного аппарата, скомбиниро-



Рис. 2. Температурные зависимости вязкости безводных и водосодержащих кимберлитовых и базальтовых расплавов.

Погрешность экспериментальных и расчетных данных ± 30 отн. %, прогнозные данные по температурным зависимостям вязкости сухих расплавов приведены по работе [Персиков и др., 2015]. *a* — давление H₂O = 100 МПа; *б* — литостатическое давление = = 5.5 ГПа. *1* — кимберлит безводный, *2* — базальт безводный, *3* — базальт H₂O, *4* — кимберлит H₂O.

Рис. 3. Зависимости энергий активации вязкого течения безводных и водосодержащих кимберлитовых и базальтовых расплавов от давления.

Погрешность экспериментальных и прогнозных данных ± 1 отн. %. Прогнозные данные для безводных расплавов приведены по работе [Персиков и др., 2015] Усл. обозн. см. на рис. 2.

ванного с источником синхротронного рентгеновского излучения. В этой интересной работе приводится расчетное и постоянное значение энергии активации вязкого течения безводных перидотитовых расплавов (108 ± 23 кДж/моль) в широком диапазоне литостатических давлений (0—8 ГПа). Это не



соответствует нашим предыдущим работам [Persikov, 1991; Персиков, 1998; Персиков, Бухтияров, 2004] и результатам настоящей работы по линейной зависимости энергии активации вязкого течения водосодержащих кимберлитовых от давления и инверсионного характера такой зависимости для базальтовых расплавов (см. рис. 3).

Зависимость вязкости водосодержащих кимберлитовых и базальтовых расплавов от давления. Полученные результаты по зависимости вязкости водосодержащих и безводных кимберлитовых и базальтовых расплавов от давления представлены на рис. 4. Из анализа этих результатов следует, что вязкость водосодержащих кимберлитовых расплавов экспоненциально растет в изотермических условиях (T = 1800 °C) почти на порядок величины с ростом давления от 100 МПа до 7.5 ГПа. Новые экспериментальные данные по барической зависимости вязкости водосодержащих кимберлитовых расплавов сравнены с подобными зависимостями вязкости водосодержащих базальтовых расплавов (см. рис. 4), которые получены с использованием нашей структурно-химической модели прогноза и расчетов вязкости магматических расплавов [Персиков, Бухтияров, 2009]. Установлено впервые, что вязкость водосодержащих кимберлитовых расплавов при умеренном давлении ($P = 100 \text{ M}\Pi a$) на более чем один порядок величины меньше вязкости безводных базальтовых расплавов и почти на половину порядка величины меньше вязкости волосодержаших базальтовых расплавов при соизмеримых значениях температуры. В то же время при высоких давлениях (*P* = 5.5—7.5 ГПа) происходит изменение барической зависимости вязкости базальтовых расплавов, и вязкость водосодержащих кимберлитовых расплавов, напротив, становится больше вязкости сухих и водосодержащих базальтовых расплавов примерно на 0.5 порядка величины. При этом зависимость вязкости водосодержащих базальтовых расплавов от давления в изотермических условиях (T = 1800 °C) имеет инверсионный характер с минимумом при $P \approx 4.5$ ГПа, что почти на 1.0 ГПа меньше минимума вязкости для сухих базальтовых расплавов (см. рис. 4).

Влияние растворенной воды на вязкость кимберлитовых и базальтовых расплавов. Экспериментально-теоретические данные по вязкости водосодержащих кимберлитовых расплавов, в том чис-



ле при умеренных и высоких давлениях, не были известны. Недавно нами были получены первые прогнозные данные по температурной и барической зависимостям вязкости безво-

Рис. 4. Изотермические (1800 °C) зависимости вязкости безводных и водосодержащих кимберлитовых и базальтовых расплавов от давления.

Погрешность экспериментальных и прогнозных данных ± 30 отн. %, прогнозные данные по барическим зависимостям вязкости сухих расплавов приведены по работе [Персиков и др., 2015]. Усл. обозн. см. на рис. 2.

дных модельных кимберлитовых расплавов при умеренных (100 МПа) и высоких (7.5 ГПа) давлениях [Персиков и др., 2015]. А также были получены экспериментально-теоретические данные при умеренных давлениях, согласно которым вязкость и энергия активации вязкого течения основных (базальт) расплавов снижаются, а для пироксенитовых (диопсид) расплавов, напротив, повышаются с ростом давления воды и, соответственно, с ростом концентрации воды в таких расплавах, что связано с особенностями механизма растворения H₂O в расплавах разной основности [Persikov, 1991; Персиков, 1998; Персиков, Бухтияров, 2004]. Было показано, что вода в диапазоне расплавов от основных до ультраосновных растворяется по двум механизмам: 1 — химическое растворение (гидроксил ОН⁻), 2 — физическое растворение (молекулярная H₂O), а численное соотношение OH⁻/H₂O зависит от основности расплавов и валовой концентрации H₂O в них [Stolper, 1982; Персиков, 1984; Persikov, 1991; Персиков, 1998; Персиков, Бухтияров, 2004]. В соответствии с принципами кислотно-основного взаимодействия и максимальной полярности химических связей [Персиков, 1998] вода, растворяющаяся в базальтовых расплавах, является основанием по отношению к ним, так как является донором свободного кислорода, и ее растворение приводит к их деполимеризации, т. е. к росту их основности (К растет) и, соответственно, к снижению вязкости. При этом было показано, что возможное максимальное количество химически связанной воды (OH⁻) в базальтовых расплавах равно ~4.0 мас. %. Тогда как в ультраосновных и пироксенитовых расплавах проявляется амфотерная природа H₂O, и она является кислотой по отношению к таким расплавам, так как растворение H₂O в них приводит к полимеризации расплава, т.е. к уменьшению его основности (К уменьшается, см. таблицу) и, соответственно, к росту вязкости расплава. А возможное максимальное количество химически связанной воды (ОН-), растворенное в ультраосновных расплавах, равно ~ 1.5—2.0 мас. % [Персиков, 1998; Персиков, Бухтияров, 2004]. Согласно полученным новым данным, растворение воды (~ 3 мас. %) в кимберлитовых расплавах не оказывает значимого влияния на изменение вязкости этих расплавов в пределах погрешности (± 30 отн. %) (см. рис. 2, 4) как при умеренных (100 МПа), так и при высоких давлениях (до 7.5 ГПа). Тогда как вязкость базальтовых расплавов значительно снижается при растворении в них воды при умеренных давлениях (100 МПа), но при высоких давлениях (P > 3.5 ГПа) эффект растворенной воды также нивелируется. При этом сохраняется инверсионный характер зависимости вязкости базальтовых расплавов от давления, а давление в точках минимумов их вязкости и энергии активации существенно снижается: P_{min} = 5.5 ГПа — безводные расплавы, P_{min} = 4.5 ГПа — водосодержащие расплавы (см. рис. 3, 4). Механизм этого нового и достаточно неожиданного явления обусловлен существенно более значительным влиянием давления на вязкость и энергию активации вязкого течения кимберлитовых расплавов по сравнению с влиянием растворенной в них воды во всем изученном диапазоне давлений и концентраций воды. Для базальтовых расплавов это явление наблюдается при давлениях, превышающих минимумы их вязкости и энергии активации вязкого течения (см. рис. 3, 4).

выводы

Установлено, что зависимость вязкости водосодержащих кимберлитовых и базальтовых расплавов от температуры и давления соответствует экспоненциальным зависимостям в широком диапазоне температур (1300—1950 °C) и давлениях до 7.5 ГПа. Впервые установлены достоверные значения энергий активации вязкого течения водосодержащих кимберлитовых и базальтовых расплавов при высоких давлениях. Доказан линейный рост энергий активации вязкого течения водосодержащих кимберлитовых расплавов с увеличением давления и инверсионный характер барической зависимости энергий активации вязкого течения водосодержащих базальтовых расплавов с минимумом при P = 4.5 ГПа.

Впервые установлено, что растворение воды (до ~3 мас. %) в кимберлитовых расплавах в пределах ошибок измерений не оказывает принципиального влияния на изменение их вязкости как при умеренных (100 МПа), так и при высоких давлениях (до 7.5 ГПа). Тогда как вязкость базальтовых расплавов значительно снижается при растворении в них воды при умеренных давлениях (100 МПа), но при высоких давлениях (P > 3.5 ГПа) эффект растворенной воды также нивелируется.

Установлено, что при соизмеримых значениях температуры вязкость ультраосновных водосодержащих кимберлитовых расплавов при умеренных давлениях (100 МПа) почти на порядок величины меньше вязкости основных водосодержащих базальтовых расплавов, тогда как при высоких давлениях (5.0—7.5 ГПа), напротив, она выше более чем в 2 раза больше, что обусловлено особенностями влияния давления на вязкость таких расплавов.

Авторы признательны А.Н. Некрасову и Г.В. Бондаренко (ИЭМ РАН) за помощь при проведении микрозондовых анализов и ИК спектроскопии образцов. Авторы также признательны В.Н. Шарапову и анонимному рецензенту за полезные замечания, способствовавшие улучшению качества статьи.

Исследования проведены при поддержке РФФИ, грант № 15-05-01318, и частично при поддержке РНФ, грант № 14-27-00054.

ЛИТЕРАТУРА

Лебедев Е. Б., Хитаров Н.И. Физические свойства магматических расплавов. М., Наука, 1979, 200 с.

Персиков Э.С. Вязкость магматических расплавов. М., Наука, 1984, 160 с.

Персиков Э.С. Вязкость модельных и магматических расплавов при *TP*-параметрах земной коры и верхней мантии // Геология и геофизика, 1998, т. 39(12), с. 1793—1804.

Персиков Э.С., Бухтияров П.Г. Экспериментальное исследование влияния литостатического и водного давлений на вязкость силикатных и магматических расплавов. Новая структурно-химическая модель расчета и прогноза их вязкости // Экспериментальная минералогия, некоторые итоги на рубеже столетий. Под ред. В.А. Жарикова, В.В. Федькина. М., Наука, 2004, т. 1, с. 103-122.

Персиков Э.С., Бухтияров П.Г. Взаимосвязанная структурно-химическая модель прогноза и расчетов вязкости магм и диффузии H₂O в них в широком диапазоне составов и *TP*-параметров земной коры и верхней мантии // Геология и геофизика, 2009, т. 50 (12), с. 1393—1408.

Персиков Э.С., Бухтияров П.Г., Калиничева Т.В. Влияние состава, температуры и давления на текучесть магматических расплавов // Геохимия, 1987, № 4, с. 483—498.

Персиков Э.С., Бухтияров П.Г., Некрасов А.Н. Диффузия воды в расплавах андезита и базальта при высоких давлениях // Геохимия, 2010, № 3, с. 3—15.

Персиков Э.С., Бухтияров П.Г., Некрасов А.Н., Бондаренко Г.В. Экспериментальное исследование плавления силикатно-карбонатных систем при высоких температурах и давлениях // Материалы XIII Международной конференции «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле». М., Наука, 2012, с. 217—220.

Персиков Э.С., Бухтияров П.Г., Сокол А.Г. Изменение вязкости кимберлитовых и базальтовых магм в процессах их зарождения и эволюции (прогноз) // Геология и геофизика, 2015, т. 56(6), с. 1131—1140.

Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М., Изд-во АН СССР, 1975, 592 с.

Чепуров А.А., Похиленко Н.П. Экспериментальная оценка вязкости кимберлитового расплава // ДАН, 2015, т. 462, № 4, с. 467—470.

Шарыгин И.С., Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Головин А.В., Отани Е., Похиленко Н.П. Экспериментальное исследование плавления кимберлита трубки Удачная-Восточная при 3.0—6.5 ГПа и 900—1500 °С // ДАН, 2013, т. 448, № 4, с. 452—457.

Allwardt J.R., Stebbins J.F., Terasaki H., Du L.S., Frost D.J., Withers A.C., Hirschmann M.M., Suzuki A., Ohtani E. Effect of structural transitions on properties of high-pressure silicate melts: Al-27 NMR, glass densities, and melts viscosities // Amer. Miner., 2007, v. 92, p. 1093—1104.

Brearley M., Dickinson J.E.Jr., Scarfe M. Pressure dependence of melt viscosities on the join diopside — albite // Geochim. Cosmochim. Acta, 1986, v. 30, p. 2563—2570.

Chepurov A.I., Sonin V.M., Kirdyashkin A.A., Zhimulev E.I. Use of a pressless multianvil split-sphere apparatus to measure the silicate melt viscosity // J. Appl. Mech. Techn. Phys., 2009, v. 58, № 5, p. 826–830.

Dalton J.A., Presnall D.C. The continuum of primary carbonatitic-kimberlite melt compositions in equilibrium with lherzolite: data from the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂- CO₂ 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., Copurtial P., Giordano D., Nichols A.R.L. Viscosity of peridotite liquid // Earth Planet. Sci. Lett., 2004, v. 226, p. 127–138.

Fujii T., Kushiro I. Density, viscosity, and compressibility of basaltic liquid at high pressures // Carnegie Inst. Year Book, 1977, v. 76, p. 419–424.

Giordano D., Romano C., Papale P., Dingwell D.B. The viscosity of trachytes, and comparison with basalts, phonolites, and rhyolites // Chem. Geol., 2004, v. 213, p. 49-61.

Kamenetsky V.S., Yaxley G.M. Carbonate–silicate liquid immiscibility in the mantle propels kimberlite magma ascent // Geochim. Cosmochim. Acta, 2015, v. 158, p. 48–56.

Kamenetsky V.S., Kamenetsky M.B., Weiss Y., Navon O., Nielsen T.F.D., Mernagh T.P. 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., Raudseep M. Searching for parental kimberlite melt // Geochim. Cosmochim. Acta, 2007, v. 71, p. 3616—3629.

Kushiro I. Viscosity, density and structure of silicate melts at high pressures, and their petrological applications // Physics of magmatic processes. New Jersey, Princeton University Press, 1980, p. 93—120.

Lange R.A. The effect of H_2O , CO_2 , and F on the density and viscosity of silicate melts // Reviews in Mineralogy. Volatiles in magmas / Eds. M.R. Carrol, J.R. Holloway, Washington, MSA, 1994, v. 30, p. 331—369.

Le Maitre R.W. The chemical variability of some common igneous rocks // J. Petrol., 1976, v. 17, part 4, p. 589-637.

Liebske C., Schmickler B., Terasaki H., Poe B.T., Suzuki A., Funakoshi K.I., Ando R., Rubie D.C. The viscosity of peridotite liquid at pressures up to 13 GPa // Earth Planet. Sci. Lett., 2005, v. 240, p. 589—604.

Michell R.H. Petrology of hypabyssal kimberlites: relevance to primary magma compositions // J. Volcanol. Geotherm. Res., 2008, v. 174, p. 1—8.

Mysen B.O. Structure and properties of silicate melts. Amsterdam, Elsevier, 1988. 354 p.

Neuville D.R., Richet P. Viscosity and mixing in molten (Ca, Mg) pyroxenes and garnets // Geochim. Cosmochim. Acta, 1991, v. 55, p. 1011—1019.

Persikov E.S. The viscosity of magmatic liquids: experiment, generalized patterns; a model for calculation and prediction; application // Physical chemistry of magmas. Adv. Phys. Geochem. / Eds. L.L. Perchuk, I. Kushiro, New York, Springer-Verlag, 1991, v. 9, p. 1–40.

Persikov E.S. Structural chemical model to calculate and predict the viscosity of magmatic melts in full range of compositions and conditions // General Assembly EGU-2007. Vienna. Geophysical Research. Abstracts, A-02262. SRef-ID: 1607-7962/gra/EGU2007-A-02262C European Geosciences Union 2007, v. 9.

Persikov E.S., Kushiro I., Fujii T., Bukhtiyarov P.G., Kurita K. Anomalous pressure effect on viscosity of magmatic melts // Phase transformation at high pressures and high temperatures: Applications to geophysical and petrological problems. Misasa, Tottori-ken, Japan, DELP, International Symposium, 1989, p. 28–30.

Persikov E.S., Zharikov V.A., Bukhtiyarov P.G., Pol'skoy S.F. The effect of volatiles on the properties of magmatic melts // Eur. J. Mineral., 1990, v. 2, p. 621–642.

Persikov E.S., Newman S., Bukhtiyarov P.G., Nekrasov A.N., Stolper E.M. Experimental study of water diffusion in haplobasaltic and haploandesitic melts // Chem. Geol., 2010, v. 276, p. 241–256.

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.

Reid J.E., Suzuki A., Funakoshi K.I., Terasaki H., Poe B.T., Rubie D.C., Ohtani E. The viscosity of CaMgSi₂O₆ liquid at pressures up to 13 GPa // Phys. Earth Planet. Inter., 2003, v. 139, p. 45—54.

Scarfe G.M. Viscosity and density of silicate melts // Silicate melts / Ed. G.M. Scarfe, Min. Assoc. Can. Short Course Handbook, 1986, v. 12, p. 36–56.

Scarfe C.M., Mysen B.O., Virgo D. Pressure dependence of the viscosity of silicate melts // Magmatic processes: physicochemical principles / Ed. B.O. Mysen, Cheochem. Soc. Spec. Publ., 1987, v. 1, p. 59–68.

Shaw H.R., Wright T.L., Peck D.L., Okamura R. The viscosity of basaltic magma: An analysis of field measurements in Makaopuhi lava lake, Hawaii // Amer. J. Sci., 1968, v. 266, p. 225–264.

Sokol A.G., Palyanov Y.N. Diamond formation in the system MgO— SiO_2 — H_2O —C at 7.5 GPa and 1600 °C // Contr. Miner. Petrol., 2008, v. 121, p. 33—43.

Sokol A.G., Kupriyanov I.N., Palyanov Y.N. Partitioning of H₂O between olivine and carbonate-silicate melts at 6.3 GPa and 1400 °C: Implications for kimberlite formation // Earth Planet. Sci. Lett., 2013, v. 383, p. 58–67.

Sparks R.S.J., Baker L., Brown R.J., Field M., Schumacher J., Stripp G., Walters J., Dynamical constraints of kimberlite volcanism // J. Volcanol. Geotherm. Res., 2006, v. 155, p. 18–48.

Sparks R.S.J., Brooker R.A., Field M., Kavanagh J., Schumacher J.C., Walter M.J., White J. The nature of erupting kimberlite melts // Lithos, 2009, v. 1125, p. 429–438.

Stolper E.M. The speciation of water in silicate melts // Geochim. Cosmochim. Acta. 1982, v. 46, p. 2609-2620.

Suzuki A., Ohtani E., Terasaki H., Funakoshi K. Viscosity of silicate melts in CaMgSi₂O₆—NaAlSi₂O₆ system at high pressure // Phys. Chem. Miner., 2005, v. 32, p. 140—145.

Yoder H.S. Jr. Generation of basaltic magmas. National Academy of Sciences, Washington, D.C., 1976, 265 p.

Wan J.T.K., Duffy T.S., Scandolo S., Car R. First-principle study of density, viscosity and diffusion coefficients of liquid MgSiO₃ at conditions of the Earth's deep mantle // J. Geophys. Res., 2007, v. 112, p. 1—7.

Whittington A., Richet P., Holtz F. Water and viscosity of depolimerized aluminosilicate melts // Geochim. Cosmoch. Acta, 2000, v. 64, p. 3725—3736.

Wolf G.H., McMillan P.F. Pressure effects on silicate melt structure and properties // Reviews in Mineralogy. Structure, dynamics and properties of silicate melts, Washington, MSA, 1995, v. 32, p. 505—561.
Wyllie P.J. The origin of kimberlite // J. Geophys. Res., 1980, v. 85, p. 6902—6910.

Рекомендована к печати 1 сентября 2016 г. О.П. Полянским Поступила в редакцию 20 апреля 2016 г.