

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА, ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ
И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

СИРОТКИНА Екатерина Андреевна

**ХРОМСОДЕРЖАЩИЕ ФАЗЫ В МАНТИИ ЗЕМЛИ (ПО
РЕЗУЛЬТАТАМ ЭКСПЕРИМЕНТОВ В МОДЕЛЬНЫХ
СИСТЕМАХ $\text{SiO}_2\text{--MgO--Cr}_2\text{O}_3\pm\text{Al}_2\text{O}_3$ ПРИ 7–24 ГПа)**

Специальность: 25.00.04 «петрология, вулканология»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель: доктор геолого-минералогических наук

А.В.Бобров

Москва – 2015

Содержание:

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1. ОБЗОР СВЕДЕНИЙ О ВЫСОКОБАРИЧЕСКИХ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ФАЗАХ МАНТИИ ЗЕМЛИ В ПРИРОДЕ И В ЭКСПЕРИМЕНТЕ	9
1.1. Хромсодержащие фазы высокого давления в природе	10
1.1.1. Оливин и его полиморфные модификации	11
1.1.2. Мэйджоритовые и кноррингитовые гранаты	12
1.1.3. Высокобарические фазы состава $MgSiO_3$	19
1.1.4. Полиморфные модификации $MgCr_2O_4$	19
1.1.5. Клинопироксены	21
1.1.6. Другие хромсодержащие фазы мантии Земли	22
1.2. Экспериментальное изучение ассоциаций с участием хромсодержащих фаз ...	23
1.2.1. Экспериментальное изучение систем с участием высокобарических компонентов гранатов	24
1.2.2. Экспериментальное изучение влияния примесных элементов на полиморфные модификации оливина	26
Глава 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИЗУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ	28
2.1. Эксперименты на многопуансонном аппарате высокого давления	28
2.2. Эксперименты на аппарате типа «наковальня с лункой» (тороид)	30
2.3. Методика изучения экспериментальных образцов	33
Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ SiO_2 – MgO – Cr_2O_3 ($\pm Al_2O_3$) ПРИ ВЫСОКИХ РТ-ПАРАМЕТРАХ	36
3.1. Система $Mg_4Si_4O_{12}$ – $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ при 10–24 ГПа и 1600°C	36
3.1.1. Фазовые отношения	37
3.1.2. Составы фаз	41
3.1.3. Топология и фазовая диаграмма псевдобинарной системы $Mg_4Si_4O_{12}$ – $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ при 10-24 ГПа и 1600 °C	47
3.2. Система Mg_2SiO_4 – $MgCr_2O_4$ при 10–24 ГПа и 1600°C	50
3.2.1. Фазовые отношения	50
3.2.2. Составы фаз	54

3.2.3. Топология и фазовая диаграмма псевдобинарной системы Mg_2SiO_4 – $MgCr_2O_4$ при 10-24 ГПа и 1600°C	61
3.3. Структурные особенности хромсодержащих фаз	66
3.4. Влияние малых концентраций алюминия на кристаллизацию граната в системе мэйджорит–кноррингит	76
Глава 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ	85
4.1. Фазы-концентраторы хрома в мантии Земли	85
4.2. Влияние примеси хрома на структурные особенности мантийных фаз	95
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	103
ЛИТЕРАТУРА	105

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследований. К настоящему времени накоплен огромный объем данных в области минералогии высоких давлений [Agee, 1998; Stachel, 2001; Akaogi, 2007; Irifune, Tsuchiya, 2007, Kaminsky, 2012 и др.]. Прямое изучение вещества мантии Земли с привлечением данных по минералам мантийных ксенолитов и включений в природных алмазах возможно лишь в очень ограниченном объеме. Судя по геотермобарометрическим оценкам, преобладающее большинство таких минералов образовалось на глубинах 150–200 км, т. е. их ассоциации характеризуют термодинамические условия верхней мантии [Sobolev et al., 1997; Соболев, 1974; Taylor, Anand, 2004]. Вместе с тем, происходит постоянное пополнение базы данных по минеральным включениям в алмазах, относящихся к глубинам переходной зоны (410 – 660 км) [Davies et al., 2004; Stachel et al., 2000a] и нижней мантии Земли [Harte et al., 1999; Harte, Harris, 1994; Kaminsky et al., 2001; Hayman et al., 2005; Stachel et al., 2000b].

Наряду с минералогическими данными, важными источниками представлений о глубинном строении Земли являются геофизические сведения и результаты экспериментов при высоких давлениях и температурах. Анализ обширного набора минералогической, геофизической и экспериментальной информации позволил установить важнейшие фазовые превращения в условиях мантии Земли, установить их связь со скачками в распространении сейсмических волн и определить главные фазовые ассоциации, характерные для различных частей верхней мантии, переходной зоны и нижней мантии, что в итоге позволило уточнить существующие модели строения глубинных оболочек Земли [Harte, 2010; Пушаровский, Пушаровский, 2010; Pushcharovsky, Pushcharovsky, 2012].

Важное значение для установления химического и фазового состава глубинных оболочек Земли имеет изучение поведения примесных элементов. Растворимость микроэлементов в фазах высокого давления мало изучена, хотя даже небольшие количества этих элементов могут существенно повлиять на физические свойства мантийных минералов [Panero et al., 2006; Andrault, 2007]. Также известно, что примесные компоненты в ряде случаев сильно влияют на физико-химические параметры важнейших мантийных равновесий, а также на кристаллохимические особенности мантийных фаз, поэтому в последнее время поведение микроэлементов в глубинных оболочках Земли и их распределение между мантийными фазами вызывает значительный интерес исследователей [Panero et al., 2006; Andrault, 2007; Corgne et al., 2012; Bobrov et al., 2014].

Одним из таких элементов является хром, для которого характерны невысокие валовые концентрации в мантии Земли (0,42 мас.% Cr₂O₃) [Ringwood, 1966], но при этом в

некоторых мантийных фазах (гранат, хромшпинель и др.) содержания хрома весьма значительны [Stachel, Harris, 1997; Harte et al., 1999]. До настоящего времени в публикациях по результатам изучения фазовых равновесий в многокомпонентных мантийных системах с природным химизмом (пиролит, пироповые и шпинелевые перидотиты) [Hirose, 2002; Irifune, 1987; Irifune, Ringwood, 1987 и др.] имелись лишь очень ограниченные сведения о межфазовом распределении хрома, что во многом связано с весьма низкими валовыми концентрациями этого элемента в стартовых составах. Изучение фазовых равновесий в богатых хромом системах затрагивало лишь область образования кноррингитового граната и его твердых растворов [Irifune et al., 1982; Klemme, 2004; Туркин, Соболев, 2009].

Для восполнения этого пробела и решения обозначенной проблемы межфазового распределения хрома в мантии Земли в настоящей работе было проведено экспериментальное исследование модельной системы $\text{SiO}_2\text{--MgO--Cr}_2\text{O}_3$ при давлениях и температурах, соответствующих широкому диапазону мантийных условий.

Цель и задачи работы. Главной целью данной работы является установление условий и механизма образования, выявление структурных особенностей и эволюции состава хромсодержащих фаз в широком диапазоне давлений (10–24 ГПа) при постоянной температуре (1600°C) в модельной системе $\text{SiO}_2\text{--MgO--Cr}_2\text{O}_3$.

В связи с этим, в рамках кандидатской диссертации были поставлены следующие задачи:

- (1) анализ модельной системы $\text{SiO}_2\text{--MgO--Cr}_2\text{O}_3$ с целью установления особенностей ее топологии и выявление петрологически значимых сечений для последующего экспериментального изучения;
- (2) построение фазовых $P\text{--}X$ диаграмм систем $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{--Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--MgCr}_2\text{O}_4$ в широком диапазоне давлений (10–24 ГПа) при постоянной температуре (1600°C);
- (3) изучение структурных особенностей хромсодержащих фаз, установление факторов, влияющих на параметры их кристаллизации;
- (4) изучение зависимости состава хромсодержащих фаз от давления;
- (5) изучение влияния малых содержаний Al_2O_3 на фазовые отношения и состав граната в системе $\text{SiO}_2\text{--MgO--Cr}_2\text{O}_3$.

Фактический материал. В основу работы положен материал, полученный автором в период 2012–2015 гг. на многопуансонных аппаратах типа Каваи в Геодинамическом исследовательском центре Университета Мацуямы (Япония) и в Баварском Геоинституте (Байройт, Германия). Выполнено более 70 опытов при $P = 10\text{--}24$ ГПа и $T = 1600^\circ\text{C}$ в

системах *Maj–Knr* и *Fo–MChr*. Эксперименты при $P = 7$ ГПа и $T = 1500–1700^\circ\text{C}$ (более 15) проведены автором на аппарате высокого давления типа «наковальня с лункой» (тороид) в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН.

В работе также использовались рентгеноструктурные данные по синтетическим кристаллам хромосодержащих фаз высокого качества, полученные в результате совместных исследований с Университетом Флоренции (Италия). Для пяти кристаллов граната, 1 кристалла оливина, 2 кристаллов вадслеита и 1 кристалла рингвудита методом монокристалльной рентгеновской дифракции были определены параметры элементарной ячейки; для трех кристаллов хромосодержащего акимотоита, кристалла бриджманита, кристалла граната, одного кристалла MgCr_2O_4 и одного кристалла $\text{Mg}(\text{Mg},\text{Cr})(\text{Mg},\text{Si})\text{O}_4$ была проведена детальная расшифровка структуры.

Основные защищаемые положения

1. Результаты экспериментального изучения фазовых отношений в псевдобинарных системах мэйджорит–кноррингит ($\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ – $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) и форстерит–магнезиохромит (Mg_2SiO_4 – MgCr_2O_4) при 10–24 ГПа и 1600°C моделируют фазовый состав реститовой части верхней мантии, переходной зоны и верхних частей нижней мантии Земли в условиях частичного плавления. Добавление 1 мас. % Cr_2O_3 в систему смещает границы фазовых превращений акимотоит/бриджманит на 35 км, оливин/вадслеит на 50 км, вадслеит/рингвудит на 10 км в область более низких давлений по сравнению с системами, не содержащими хром.

2. В ряду твердых растворов мэйджорит–кноррингит ($\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ – $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) при 10–20 ГПа установлен эффект высокой взаимной растворимости компонентов вплоть до состава 90 мол.% $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ с четкой тенденцией снижения концентрации хрома с давлением. По данным рентгеноструктурного монокристалльного исследования, наиболее богатый хромом гранат принадлежит к кубической сингонии (пространственная группа $Ia\bar{3}d$, $a = 11,5879(2)$ Å), и при увеличении содержания мэйджорита параметр ячейки линейно снижается. В отличие от системы мэйджорит–пироп, не наблюдается смены кубической сингонии на тетрагональную даже при очень высоких содержаниях (97 мол.%) мэйджорита.

3. Структурные особенности фаз высокого давления (MgSiO_3 акимотоита и бриджманита) свидетельствуют о существенном увеличении параметров элементарных ячеек в результате вхождения в их состав хрома, в то время как влияние хрома на структуры вадслеита и рингвудита незначительно. Вхождение хрома в акимотоит, бриджманит и вадслеит иллюстрируется схемой $\text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+} = 2\text{Cr}^{3+}$. Для рингвудита характерен следующий механизм замещения: $2^{\text{VI}}\text{Cr}^{3+} + ^{\text{IV}}\text{Mg}^{2+} = 2^{\text{VI}}\text{Mg}^{2+} + ^{\text{IV}}\text{Si}^{4+}$.

4. Гранат мэйджорит-кноррингитового ряда устойчив при давлении выше 8 ГПа. Добавление в систему даже незначительного количества алюминия (1,2 мас. % Al_2O_3) расширяет поле стабильности граната в более низкобарическую область и увеличивает его долю в мантийных фазовых ассоциациях за счет формирования пироп-мэйджорит-кноррингитовых серий твердых растворов.

Научная новизна работы. В работе впервые построены P – X диаграммы для систем Maj – Knr ($\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ – $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) и Fo – $MChr$ (Mg_2SiO_4 – MgCr_2O_4) в диапазоне давлений 10–24 ГПа, установлены поля стабильности фаз-концентраторов хрома в мантии Земли, таких как гранат, акимотоит/бриджманит, оливин/вадслеит/рингвудит, а также фаз со структурой титаната кальция. Детально изучено влияние хрома на кристаллохимические особенности глубинных фаз, получены новые данные о растворимости хрома в глубинных минералах – оливине, вадслеите, рингвудите, акимотоите и бриджманите. Была установлена схема, согласно которой хром входит в структуры глубинных минералов, обнаружено существенное изменение параметров элементарных ячеек при увеличении содержания хрома и принципиально различная реакция полиэдров акимотоита и бриджманита на вхождение Cr в их структуру. Получены первые результаты по исследованию влияния малых концентраций алюминия (до 5 мас. % Al_2O_3) на поле стабильности и состав граната.

Практическая значимость работы. Полученные экспериментальные данные о влиянии состава хромосодержащих минералов высоких давлений на параметры их элементарных ячеек имеют непосредственное приложение к решению проблемы минералогии мантии Земли. Данные о составе и структурных особенностях хромосодержащих фаз могут быть использованы для уточнения фазового и химического состава мантии Земли, а зависимость состава синтезированных фаз от давления может быть задействована для усовершенствования существующих термобарометрических оценок формирования мантийных минеральных ассоциаций. Результаты экспериментального изучения фазовых отношений в системе Fo – $MChr$ моделируют фазовые ассоциации подформных хромититов района Luobusa (Южный Тибет), содержащих ультравысокобарные минералы, и позволяют реконструировать процессы декомпрессионного распада высокобарных хромосодержащих фаз.

Публикации и апробация работы. По теме диссертации опубликованы 8 статей в российских и зарубежных реферируемых журналах, 1 статья в сборнике и 16 тезисов в международных и российских конференциях. Основные результаты были представлены на следующих научных мероприятиях: III и IV Всероссийских молодежных научных конференциях "Минералы: строение, свойства, методы исследования" (Миасс 2011,

Екатеринбург 2012); Конференции молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2011); VII Международной Школе по Наукам о Земле (Одесса, 2011); Всероссийских ежегодных семинарах по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии в ГЕОХИ РАН (Москва, 2011; 2012; 2013; 2014; 2015); II и IV Всероссийских школах молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия» (Черноголовка, 2011, 2013); X Кимберлитовой конференции (Бангалор, 2012); 21, 23 и 24 Международных Гольдшмидтовских конференциях (Прага, 2011; Флоренция, 2013; Сакраменто, 2014).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав и заключения общим объемом 119 страниц, содержит 12 таблиц и 48 рисунков. Список литературы включает 187 наименований.

Благодарности. Автор выражает признательность д.г.-м.н., проф. А.В. Боброву за руководство работой и ценные замечания, проф. Л. Бинди (Университет Флоренции), Т. Ирифуне (Университет Мацуямы), Л.С.Дубровинскому (Баварский Геоинститут, Байройт, Германия) и д-ру С. Овсянникову, к.г.-м.н. Аксенову С.М., Е.А. Быковой за эффективную помощь и сотрудничество; д. г.-м. н., проф. О.Г. Сафонову за ценные рекомендации. Автор искренне благодарен Е.В. Гусевой, В.О. Япаскурту за помощь в проведении электронно-зондовых исследований. За плодотворные дискуссии и ценные консультации автор выражает искреннюю благодарность д.г.-м.н., проф. А.А. Кадику, д.х.н. Ю.А.Литвину ; вед. инженеру А.А. Каргальцеву и н.с. Ю.А. Игнатьеву за всестороннюю техническую помощь в проведении экспериментов.

Проведенные автором работы получили финансовую поддержку Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 12-05-00426 и 12-05-33044)

Условные обозначения, принятые в работе. *Ak* – акимотоит, *Brd* – бриджманит, *Chr* – хромит, *Cor* – корунд, *Ct* – MgCr_2O_4 со структурой титаната кальция, *CPrv* – перовскит CaSiO_3 , *CPx* – моноклинный пироксен, *En* – энстатит, *Esk* – эсколаит Cr_2O_3 , *fPer* – ферропериклаз, *Grt* – гранат, *Ilm* – ильменит MgSiO_3 (*Cr-Ilm* – хромсодержащий ильменит; *Al-Ilm* – глиноземсодержащий ильменит), *Knr* – кноррингит $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, *Maj* – мэйджорит $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$, *MChr* – магнезиохромит, *mCt* – $\text{Mg}(\text{Mg},\text{Cr})(\text{Mg},\text{Si})\text{O}_4$ с искаженной структурой титаната кальция, *mLd* – $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ с модифицированной структурой людвигита, *Ol* – оливин, *OPx* – ромбический пироксен, *Prp* – пироп, *Px* – пироксен, *Prv* (*MPrv*) – перовскит MgSiO_3 (*Cr-Prv* – хромсодержащий перовскит; *Al-Prv* – глиноземсодержащий перовскит), *Rgw* – рингвудит, *Sti* – стишовит SiO_2 , *Uv* – уваровит, *Wad* – вадслеит.

Глава 1. ОБЗОР СВЕДЕНИЙ О ВЫСОКОБАРИЧЕСКИХ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ФАЗАХ МАНТИИ ЗЕМЛИ В ПРИРОДЕ И В ЭКСПЕРИМЕНТЕ

Реконструкция химического и фазового состава глубинных оболочек Земли в значительной степени основывается на результатах изучения мантийных ксенолитов в кимберлитах и включений в природных алмазах. Данные геобарометрии показывают, что химические равновесия в большинстве глубинных ксенолитов, наблюдаемых в кимберлитовых и лампроитовых трубках, достигались на глубинах менее 200 км (например, [Taylor, Anand, 2004]), поэтому для получения достоверной информации о минералогии и геохимии переходной зоны и нижней мантии Земли необходимо, в первую очередь, использовать данные по включениям в ультравысокобарных алмазах.

На сегодняшний день в качестве таких включений описаны разнообразные минералы сверхвысоких давлений (например, [Stachel, 2001; Moore, Gurney 1985] и др.), позволяющие получать наиболее достоверную информацию о вещественном составе и строении глубинных зон Земли. В этих фазовых ассоциациях описаны мэйджоритовый гранат, а также целая серия фаз, потенциальных индикаторов *PT*-условий нижних частей верхней мантии, переходной зоны и нижней мантии (MgSiO_4 со структурами рингвудита и вадслеита, MgSiO_3 со структурами ильменита (акимотоит) и перовскита (бриджманит), CaSiO_3 со структурой перовскита, магнезиовюстит (ферропериклаз) и др.), изохимически преобразованных в более низкоплотные минералы.

Среди перечисленных минералов мэйджоритовый гранат является единственным надежным показателем глубины образования минеральных ассоциаций верхней мантии и переходной зоны, поскольку эта фаза может быть уверенно диагностирована по химическому составу. Известно, что значительная часть таких гранатов относится к эклогитовому парагенезису [Stachel et al., 2000a; Stachel, 2001; Taylor, Anand, 2004; Gasparik, 2002], и лишь в редких случаях мэйджоритовые гранаты можно отнести к перидотитовому парагенезису, судя по присутствию в них примеси хрома или по ассоциации с оливином [Taylor, Anand, 2004]. При этом, в целом, для перидотитового парагенезиса включений в алмазах характерны гранаты с существенной примесью кноррингитового ($\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) компонента [Соболев, 1974].

Рентгеновская дифракция минералов-включений в ультравысокобарных алмазах [Harte et al., 1999; Joswig et al., 1999; Stachel et al., 2000b; Kaminsky et al., 2001] показала, что стабильность полиморфных модификаций высокого давления ограничивается

изохимическими фазовыми переходами, в связи с чем доказательство их истинно глубинного происхождения часто оказывается достаточно проблематичным.

Однако имеющиеся результаты экспериментальных исследований, а также комплексный анализ P – T режима мантии Земли позволяет установить физико-химические параметры фазовых переходов [Harte et al., 1999; Stachel et al., 2000; Pushcharovsky, Pushcharovsky, 2012; Пушчаровский, Пушчаровский, 2010; Akaogi, 2007 и др.], механизмы и условия изоморфизма в плане главных компонентов для мантийных фаз [Fei, 1997], а также влияние различных примесных элементов на главные фазовые превращения [Andrault, 2007]. Известно, что даже самые малые содержания редких элементов в фазах высокого давления могут существенно влиять на параметры важнейших мантийных равновесий и на кристаллохимические особенности мантийных фаз

В настоящем разделе приводится краткая характеристика минералов верхней мантии (оливина, пироксенов, хромшпинели, граната, содержащего в своем составе высокобарические компоненты – мэйджорит и кноррингит) с позиции вхождения в их состав хрома, а также рассматриваются особенности некоторых хромсодержащих фаз, потенциально устойчивых в переходной зоне и нижней мантии Земли.

1.1. Хромсодержащие фазы высокого давления в природе

Главными породообразующими минералами пиролитовой верхней мантии являются оливин, ортопироксен, клинопироксен и гранат, которые в переходной зоне сменяются мэйджоритовым гранатом, акимотоитом, орторомбическим вадслеитом (β -(Mg,Fe) $_2$ SiO $_4$) и рингвудитом со структурой шпинели (γ -(Mg,Fe) $_2$ SiO $_4$). При давлениях выше 24 ГПа рингвудит распадается с образованием ферропериклаза и фазы (Mg,Fe)SiO $_3$ со структурой перовскита [Ringwood, Irifune, 1988 и др.]. Важнейшие хромсодержащие фазы в верхней мантии Земли – хромшпинель [Bulanova et al., 2010], хромсодержащий пироксен и кноррингитовый гранат, а в оливин хром входит в очень ограниченных количествах.

В переходной зоне мантии главными фазами-концентраторами хрома являются кноррингит-мэйджоритовый гранат [Zou, Irifune, 2012], MgCr $_2$ O $_4$ со структурой титаната кальция (CaTi $_2$ O $_4$) [Yamamoto et al., 2009; Wang et al., 2002; Chen et al., 2003] и (Mg,Fe) $_2$ SiO $_4$ вадслеит [Ringwood, Major, 1966a,b], который при увеличении давления сменяется (Mg,Fe) $_2$ SiO $_4$ рингвудитом [Ringwood, Major, 1970]. Исходя из экспериментальных данных [Ito, Navrotsky, 1985; Ito, Takahashi, 1989; Gasparik, 1990; Sawamoto, 1987; Yusa et al., 1993], в переходной зоне мантии Земли присутствуют также акимотоит – (Mg,Fe)SiO $_3$ со структурой ильменита.

При давлениях, соответствующих нижней мантии Земли рингвудит распадается с образованием ферропериклаза и фазы $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ (бриджманит) со структурой перовскита [Ito, Takahashi, 1989; Fei et al., 2004; Liu, 1976]. В связи с этим, фазами-концентраторами хрома в нижней мантии Земли можно считать как ферропериклаз, так и $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ бриджманит. Еще одним потенциальным концентратором хрома может быть CaSiO_3 перовскит, который не рассматривается в настоящей работе.

1.1.1. Оливин и его полиморфные модификации

Как известно, в мантии Земли широко распространены фазы состава Mg_2SiO_4 (форстерит–вадслеит–рингвудит).

Центры $^{\text{VI}}\text{Cr}^{3+}$ были впервые установлены в мегакристаллах оливина с включениями высокохромистого низкокальциевого граната из трубки Удачная [Мацюк и др., 1985]. Содержание хрома в мантийных оливинах, в ассоциации с ортопироксеном и/или гранатом, невысоко и достигает лишь 0,2 мас.% Cr_2O_3 [Sobolev et al., 2004; Phillips et al., 2004]. Оливины, ассоциирующие с хромитом, иногда имеют исключительно высокие содержания хрома (до 1,10 мас. % Cr_2O_3) [Phillips et al., 2004].

Доказательство истинно глубинного происхождения полиморфных модификаций более высокого давления (вадслеита и рингвудита) часто оказывается достаточно проблематичным из-за декомпрессионных структурных перестроек.

Принадлежность минерала к ультраосновной ассоциации нижней мантии Земли определяется его срастанием с ферропериклазом и бриджманитом, а также высокими содержаниями примесей алюминия и хрома. Так, минеральная фаза с составом оливина $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ была встречена в алмазах из россыпей Джуина (Бразилия), где она ассоциирует с ферропериклазом и бриджманитом (MgSiO_3 со структурой перовскита) [Wilding et al., 1991; Hayman et al., 2005; Kaminsky et al., 2001]. Для этих зерен характерны широкие вариации магнезиальности и умеренные содержания Cr_2O_3 (до 0,24 мас.%) (табл. 1). Образование данной фазы авторы цитируемых работ связывают с ретроградным превращением какого-либо высокобарического минерала, вероятнее всего, рингвудита. Фаза состава Mg_2SiO_4 с более высокими содержаниями хрома (0,36 мас.% Cr_2O_3) (табл. 1) была обнаружена в срастании с ферропериклазом в алмазе из россыпи Канкан (Гвинея) [Stachel et al., 2000b]. Микронные и субмикронные структуры распада шпинели и высокие содержания Al_2O_3 (0,39 мас. %) и Cr_2O_3 в оливине указывают на нижнемантийные условия образования ферропериклаза и бриджманита, которые при уменьшении давления образовали ассоциацию ферропериклаз + рингвудит [Stachel et al., 2000].

Самые богатые хромом фазы с составом оливина (предположительно бывший рингвудит, судя по октаэдрическому облику кристаллов [Robinson et al., 2004]) были описаны в ультравысокобарных подформных хромититах из офиолитов Тибета. Концентрации хрома в них достигают 1,49 мас.% [Liang et al., 2014]. $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ рингвудит был выявлен в метеорите Тенхам [Binns et al., 1962]. Помимо метеоритов, рингвудит пока обнаружен только в импактных пемзах Эль Гаско (Эстремадура, Испания) [Diaz-Martinez et al., 2001; Глазовская и др., 2005].

Данные о глубинной минералогии Земли можно получить не только с помощью включений в алмазах, но и благодаря изучению *структур распада в глубинных минералах*. Так, в перидотитах массива Альпе-Арами (Швейцария) обнаружены оливины, для которых характерной структурной особенностью явилось наличие игольчатых включений хромита и ильменита, которые образовались предположительно в результате распада богатого хромом вадслеита, кристаллизовавшегося в переходной зоне мантии Земли при давлении 10-15 ГПа (300-450 км) [Dobrzhinetskaya et al., 1996]. Авторы сообщают, что оливин содержит ~ 0,25 об.% ламелл хромита и ~ 1 об. % ламелл ильменита, что соответствует ~ 0,2 мас.% Cr_2O_3 и ~ 0,6 мас. % TiO_2 в первичном вадслеите. $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$. Вадслеит был также выявлен в метеоритном кратере Пис-Ривер [Price et al., 1983].

1.1.2. Мэйджоритовые и кноррингитовые гранаты

Гранат широко распространен в виде включений в природных алмазах и содержится в ксенолитах гранатовых перидотитов и эклогитов. Особый интерес к изучению мантийных гранатов связан с тем, что среди минералов высокого давления они являются единственными надежными индикаторами глубины образования минеральных ассоциаций верхней мантии и переходной зоны, так как уверенно диагностируются по химическому составу. Гранаты, образующие включения в кристаллах алмаза, часто обогащены двумя главными высокобарическими компонентами – мэйджоритом (преимущественно эклогитовый тип) и кноррингитом (ультраосновной тип).

Состав гранатов эклогитового и перидотитового типов, широко распространенных в мантийных породах, в том числе алмазоносных, можно выразить общей формулой $\{\text{X}^{2+}\}_3[\text{Y}^{3+}]_2(\text{Si})_3\text{O}_{12}$, где позицию $\{\text{X}\}$ в искаженных восьмигранниках занимают двухвалентные катионы (главным образом Mg, Ca, Fe^{2+} , Mn), октаэдрическая позиция [Y] заполнена трехвалентными катионами (Al, Cr, Fe^{3+}), а (Si) в тетраэдрической координации присутствует в количестве трех катионов на 12 атомов кислорода. С увеличением глубины гранат последовательно обедняется алюминием и хромом и обогащается кремнием за счет растворения в нем пироксеновых компонентов.

Таблица 1. Представительные составы хромсодержащих фаз мантии Земли из включений в природных алмазах

№ образца	KK-109	5-54	SL-13	BZ210	VR16320	5-5
Фаза	«Ol»	«Ol»	<i>Brd</i>	<i>Brd</i>	<i>Per</i>	<i>Per</i>
SiO ₂	40,23	40,4	39,10	51,41	0,03	0,01
TiO ₂	0,01	0,03	5,33	0,02	0,03	0,03
Al ₂ O ₃	0,39	0,03	18,30	10,04	0,09	0,25
FeO	4,59	11,84	8,85	5,14	24,9	34,96
MnO	0,12	0,36	0,18	0,93	0,38	0,71
MgO	53,96	47,01	24,81	30,21	70,5	59,08
CaO	0,03	0,03	0,01	0,65	0,06	0,03
Na ₂ O	0,03	0,04	0,06	1,05		1,14
K ₂ O	0,01	0,04			0,77	0,04
NiO	0,28	0,14		0,02	0,33	0,5
Cr ₂ O ₃	0,36	0,24	1,33	1,19	2,56	2,26
Сумма	100,01	100,16	97,99	100,66	97,1	99,01

Формульные единицы, рассчитанные на *n* атомов кислорода

<i>n</i>	4	4	3	3	1	1
Si	0,968	1,000	0,712	0,887	0,000	0,000
Ti	0,000	0,001	0,073	0,000	0,000	0,000
Al	0,011	0,001	0,393	0,204	0,001	0,002
Fe	0,092	0,245	0,135	0,074	0,160	0,238
Mn	0,002	0,008	0,003	0,014	0,002	0,005
Mg	1,935	1,733	0,673	0,777	0,806	0,718
Ca	0,001	0,001	0,000	0,012	0,000	0,000
Na	0,001	0,002	0,002	0,035	0,000	0,018
K	0,000	0,001	0,000	0,000	0,008	0,000
Ni	0,005	0,003	0,000	0,000	0,001	0,002
Cr	0,007	0,005	0,019	0,016	0,016	0,015
Сумма	3,023	2,998	2,010	2,020	0,995	0,999

Примечание. «Ol» – фаза оливинового состава. KK–109, KK-44 – россыпь Канкан (Гвинея) [Stachel et al., 2000]; 5-54, 5-5 – Джуина (Бразилия) [Kaminsky et al., 2001]; SL-13, BZ210 – Сан-Луис (Бразилия) [Зедгенизов и др, 2015; Harte et al., 1999]; VR16320 – DO27 (Канада) [Davies et al., 2004].

Такого рода гранаты, представляющие собой сложные твердые растворы между кубическим гранатом и миналами $\{Mg\}_3[Mg,Si]_2(Si)_3O_{12}$ и $\{Ca,Mg\}_3[Mg,Si]_2(Si)_3O_{12}$ (при низких давлениях энстатит $MgSiO_3$ и диопсид $CaMgSi_2O_6$, соответственно), принято называть *мэйджоритовыми*. Гранаты относят к мэйджоритовому типу в том случае, если содержание кремния в них превышает 3,03 ф.е. [Gasparik, 2002].

Данные экспериментального изучения систем с участием мэйджоритового граната однозначно устанавливают связь изоморфизма типа $2Al^{3+} = Mg^{2+} + Si^{4+}$ с давлением [Akaogi, Akimoto, 1977; Irifune, 1987] и позволяют производить приблизительные оценки глубин кристаллизации алмазов с включениями таких мэйджоритовых гранатов (например, [Stachel, 2001]).

Собственно «мэйджорит» представляет собой минерал «пироксенового» ($MgSiO_3$) состава, имеющий структуру граната [Ringwood, Major, 1971], и в природе был обнаружен только в астроблеме Жаманшин (Казахстан) [Badyukov, 1985]. Мэйджоритовые гранаты были впервые найдены в виде включений в алмазах из кимберлитовой трубки Монастери в Южной Африке [Moore, Gurney, 1985], и эта находка показала, что алмазы могут содержать вещество астеносферы и переходной зоны (содержание кремния в гранатах составляет 3,429 ф.е.), а впоследствии были диагностированы в алмазах из различных регионов мира, включая Якутию, Канаду, Бразилию, Китай [Stachel, 2001]. Самыми богатыми мэйджоритом гранатами на сегодняшний день можно считать включения в алмазе из кимберлитовых даек южно-африканского месторождения Хелам Майн [Mc Kenna et al., 2004], для которых содержания кремния варьируют 3,508–3,534 ф.е.

Во многих случаях в мэйджоритовых гранатах устанавливается существенная примесь Cr_2O_3 (до нескольких мас. %), что однозначно определяет их отнесение к ультраосновному парагенезису. Для описания специфических высокохромистых гранатов, сингенетических с перидотитовыми алмазами, был предложен магнезиально-хромовый минерал $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ [Nixon, Hornung, 1968], который получил название «кноррингит» в честь известного русского геолога Олега фон Кнорринга (1915–1994).

Хромсодержащие гранаты, обогащенные кноррингитовым ($Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$) компонентом, как и гранаты мэйджоритового типа, образуются в условиях значительной глубинности, нередко входя в состав алмазоносных ассоциаций. Характерные особенности состава сингенетического с алмазом граната ультраосновного типа, позволили выделить в области устойчивости алмаза дунит-гарцбургитовый парагенезис (рис. 1), для минералов которого отчетливо проявляется тенденция снижения содержаний железа и кальция и повышение содержания хрома (больше 5 мас.% Cr_2O_3) по сравнению с гранатами, образующими включения в алмазах лерцолитового, верлитового и

эклогитового типов [Sobolev et al., 1973]. Такие гранаты используются при поисках продуктивных кимберлитовых тел в качестве надежного минералогического критерия их алмазности [Grütter et al., 2006].

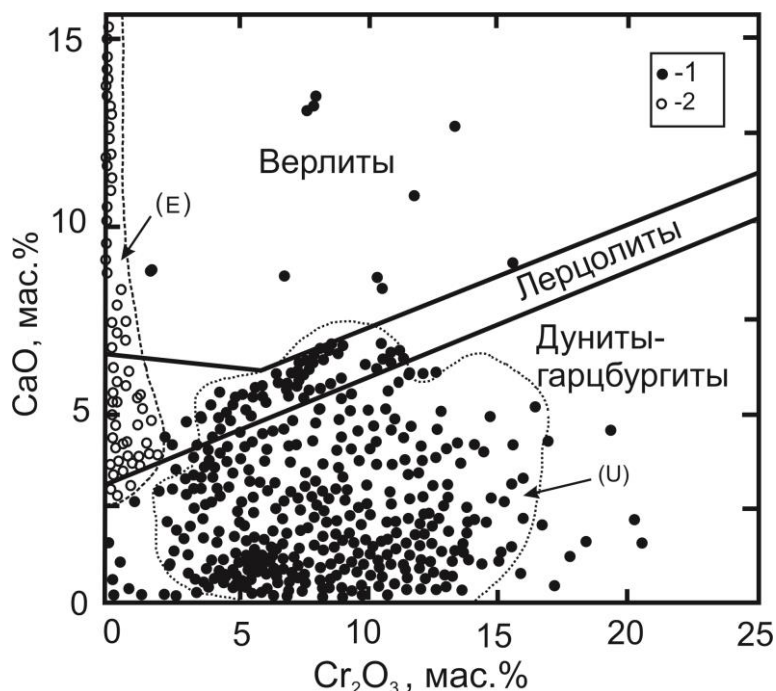


Рис. 1. Подразделение гранатов ультраосновной ассоциации (1) на дунит-гарцбургитовый, перцолитовый и верлитовый типы в сопоставлении с составами гранатов эклогитовой (2) ассоциации, с использованием данных [Соболев, 1974; Meyer, 1987; Гаранин и др., 1991; Taylor, Anand, 2004; Бобров и др., 2011]. Оконтулены поля составов гранатов в алмазах ультраосновного (U) и эклогитового (E) типов в различных месторождениях мира, по [Griffin et al., 1993].

С точки зрения задач настоящей работы, значительный интерес представляют собой гранаты, в составе которых устанавливается присутствие двух главных высокобарических компонентов – мэйджорита и кноррингита.

Анализ состава хромсодержащих мэйджоритовых гранатов, образующих включения в природных алмазах (табл. 2), позволяет установить ряд закономерностей, четко отраженных на графике зависимости содержания кремния, хрома и алюминия от давления (рис. 2а). С увеличением давления мантийные гранаты становятся недосыщенными Al^{3+} и Cr^{3+} , а концентрация Si в октаэдрической координации закономерно возрастает, что приводит к появлению граната с концентрацией кремния более 3 ф. е. Если рассмотреть особенности тех же самых гранатов на диаграмме Cr–Si (рис. 2б), то обращает на себя внимание их соответствие двум главным трендам изменения состава – пироп–мэйджорит и пироп–кноррингит. Вместе с тем, некоторые анализы гранатов (с низким содержанием пиропового компонента) выстраиваются на диаграмме параллельно тренду *мэйджорит – кноррингит*, что отражено пунктирной линией на графике. Эта особенность состава природных гранатов имеет определяющее значение в выборе системы $Mg_4Si_4O_{12} - Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ для экспериментального изучения в настоящей работе.

Следует отметить, что мэйджоритовые и особенно хромсодержащие мэйджоритовые гранаты обнаружены только в виде включений в алмазах, но не присутствуют в составе

мантийных ксенолитов и даже в их алмазоносных разностях. При этом известны случаи, когда гранаты мантийных ксенолитов содержат структуры распада, позволяющие определить высокобарическое происхождение таких пород.

Так, гранаты из ксенолитов перидотитов и эклогитов в кимберлитах Южной Африки, описанные в работах [Haggerty, Sautter, 1990; Sautter et al., 1991], содержат пироксеновые ламели, ориентированные вдоль плоскости (111) минерала-хозяина (рис. 3а), которые, как предполагается, образовались в результате распада мэйджоритового граната при снижении давления. Реконструированный состав исходного граната, который может быть получен с учетом количественных соотношений минералов, указывает на повышенные содержания в нем кремния и натрия и пониженные – алюминия, что соответствует давлению порядка 13 ГПа (400 км) [Irifune, 1987; Akaogi, Akimoto, 1979].

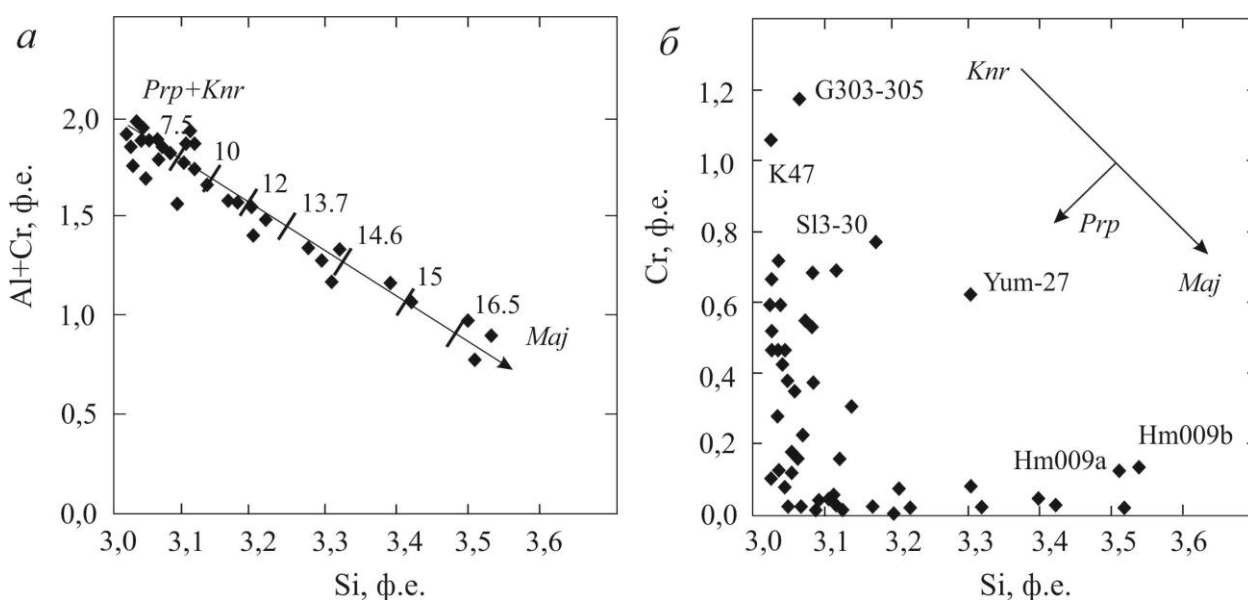


Рис. 2. Особенности состава хромсодержащих мэйджоритовых гранатов из включений в природных алмазах (табл. 1, с использованием данных из обзоров [Stachel, 2001; Taylor, Anand, 2004]). Сплошными линиями со стрелками показаны тренды изменения состава граната в рядах пироп–мэйджорит (а) и кноррингит–мэйджорит (б).

В статье [Harte, Cayzer, 2007] были рассмотрены включения гранатов в алмазах провинции Джуина в долине р. Сан Луис (Бразилия). Эти включения представляют собой сложные прорастания граната и моноклинного пироксена. В гранате наблюдается высокая концентрация кремния ($Si = 3,06\text{--}3,24$ ф.е.), но от центральной части к краю зерна выявлено закономерное снижение содержания мэйджоритового компонента, вплоть до полного его исчезновения и появления клинопироксена. Ассоциация граната и моноклинного пироксена для зерен с пониженным содержанием кремния очень похожа по

составу на многие мантийные ксенолиты эклогитов, что позволяет предположить, что изначально мэйджоритовые гранаты, формирующиеся на больших глубинах в нижних частях верхней мантии и переходной зоне, претерпевают распад твердого раствора при подъеме к поверхности, с образованием гранат-клинопироксеновой ассоциации.

Ранее нами [Бобров, Сироткина и др., 2012] были изучены три мегакристалла граната из кимберлитовой трубки Мир (Якутия), для которых характерной структурной особенностью явилось наличие в богатом пироповым компонентом гранате включений моноклинного пироксена и оливина, ориентированных вдоль плоскостей (110) граната (рис. 3б).

Гранаты характеризуются умеренным содержанием СаО (4,5–5,8 мас. %) и сравнительно невысоким содержанием Cr_2O_3 (до 0,59 мас. %), что соответствует гранату лерцолитового парагенезиса [Гаранин и др., 1991]. Было установлено, что образование таких гранатов происходило при давлениях более 7,5 ГПа, что соответствует глубинам, превышающим 250 км. Впоследствии снижение давления привело к образованию структур распада в них. Оценки *PT*-параметров декомпрессионного разложения гранатов, полученные с использованием методик [Никитина, 1993], составили 2,3–3,2 ГПа и 820–880°C.

Кроме того, аналогичные мэйджоритовые гранаты (в том числе, хромсодержащие) с ладелями распада пироксена были диагностированы в породах ультравысокобарных метаморфических комплексов [Van Roermund et al., 2001; Song et al., 2004; Zhang, Liou, 2003; Scambelluri et al., 2008].

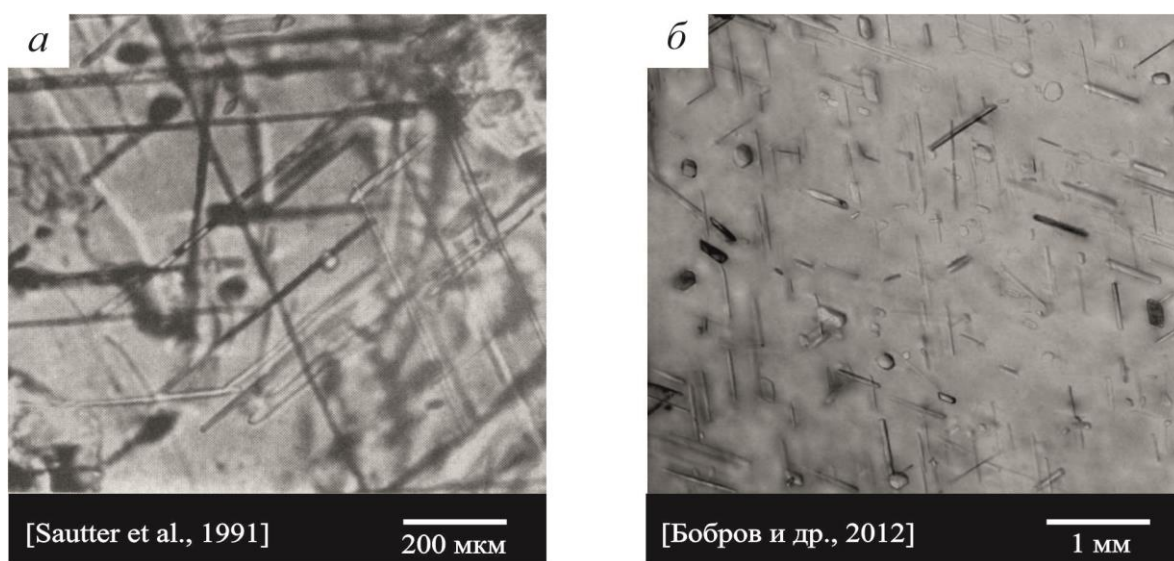


Рис. 3. Примеры гранатов со структурами распада пироксена. Изображения в проходящем свете.

Таблица 2. Представительные составы хромсодержащих мэйджоритовых гранатов из включений в природных алмазах

№ образца	G303-305	Sl3-30	Yum-27	HM009a	HM009b	K47
Фаза	<i>Grt</i>	<i>Grt</i>	<i>Grt</i>	<i>Grt</i>	<i>Grt</i>	<i>Grt</i>
SiO ₂	40,8	42,3	42,8	47,44	47,98	39,92
TiO ₂	0,02	0,06	0,33	0,60	0,60	0,11
Al ₂ O ₃	7,00	9,46	6,79	10,19	9,71	9,74
FeO	6,73	7,64	5,67	3,33	3,39	7,73
MnO	0,29	0,33	0,28	0,18	0,2	0,60
MgO	22,7	21,2	12,2	13,67	13,7	16,97
CaO	1,57	5,11	20,8	20,18	20,45	8,14
Na ₂ O	0,11	0,01	0,04	0,99	1,00	0,00
Cr ₂ O ₃	20,56	12,8	10,2	2,19	2,20	17,47
Сумма	99,78	98,91	99,11	98,77	99,23	100,68
Формульные единицы, рассчитанные на 12 атомов кислорода						
Si	3,063	3,166	3,300	3,508	3,534	3,015
Ti	0,001	0,003	0,019	0,033	0,033	0,006
Al	0,619	0,834	0,617	0,888	0,843	0,867
Fe	0,422	0,478	0,365	0,206	0,209	0,488
Mn	0,018	0,021	0,018	0,011	0,012	0,038
Mg	2,538	2,364	1,401	1,506	1,503	1,909
Ca	0,126	0,410	1,717	1,598	1,613	0,658
Na	0,016	0,001	0,006	0,142	0,143	0,000
Cr	1,220	0,757	0,621	0,128	0,128	1,043
Сумма	8,024	8,035	8,065	8,021	8,019	8,024

Примечание. G303-305 – Бирим, Зап. Африка [Stachel and Harris, 1997]; Sl3-30 – кимберлиты района Снэп-Лейк, кратон Слэйв, Канада [Pokhilenko et al., 2004]; Yum-27 – трубка Юбилейная, Якутия, Россия [Sobolev et al., 2004]; HM009a, HM009b – Хелам Майн, Юж. Африка [Mc Kenna et al., 2004]; K47 – кимберлитовая трубка Као, Лесото [Nixon and Hornung, 1968].

1.1.3. Высокобарические фазы состава $MgSiO_3$

Ортопироксены верхней мантии из включений в алмазах и мантийных ксенолитов имеют низкие суммарные примеси трехвалентных катионов – алюминия и хрома. Содержания хрома в них, как правило, не превышает 1 мас.% Cr_2O_3 , концентрации алюминия достигают 3,5 мас. % Al_2O_3 [Похиленко, 1974]. Было обнаружено, что хром может входить в структуру пироксена по «жадеитовой» схеме замещения $2^{VI}Mg^{2+} = ^{VI}Na^{+} + ^{VI}(Al, Cr)^{3+}$ [Буланова и др., 1993]. Хром в пироксенах может присутствовать также в виде аналога молекулы Чермака ($MgCrAlSiO_6$).

В условиях переходной зоны и нижней мантии Земли образуются фазы $MgSiO_3$ со структурами *ильменита* и *перовскита*. $MgSiO_3$ ильменит (акимотоит) с содержаниями Cr_2O_3 до 0,5 мас.% был обнаружен в нескольких метеоритах [Tomioka, Fujino, 1997, 1999; Sharp et al., 1997; Kimura et al., 2004; Xie, Sharp, 2004; Ohtani et al., 2004 и др.].

В природе $MgSiO_3$ перовскит (бриджманит) также был обнаружен в метеоритах [Tomioka, Fujino, 1997; Sharp et al., 1997].

В земных образованиях фаза $(Mg, Fe)SiO_3$, названная высокоглинозёмистым энстатитом, была впервые описана в алмазах трубки Коффифонтейн (ЮАР) в ассоциации с ферропериклазом [Scott Smith et al., 1984; Moore et al., 1986]. Характерно, что в условиях верхней мантии такой парагенезис ($MgSiO_3 + (Mg, Fe)O$) является «запрещенным». Совместное образование этих фаз возможно только в условиях нижней мантии Земли, где они изначально будут представлены бриджманитом и ферропериклазом.

Позднее количество таких находок существенно увеличилось. Нижнемантийные $MgSiO_3$ бриджманиты были изучены в алмазах из россыпи Сан-Луис (Бразилия) [Harte et al., 1999; Wilding, 1990], Канкан (Гвинея) и в кимберлитовых трубках провинции Слейв (Канада) [Stachel et al., 2000, 2002; Davies et al., 2004]. В этих фазах нередко присутствует примесь хрома (до 0,39 мас. %), а ее максимальные концентрации (1,33 мас.% Cr_2O_3) установлены в бразильском алмазе SL-13 (табл. 1).

1.1.4. Полиморфные модификации $MgCr_2O_4$

Еще одной существенно хромистой фазой мантии Земли является хромит и его высокобарные полиморфные модификации.

Для хромшпинели устанавливается обратная зависимость между содержаниями алюминия и хрома (рис. 4). Для шпинелей из включений в алмазах характерно содержание магнезиохромита более 80 мол. % [Meyer, Boyd, 1972; Соболев, 1974 и др.]. Содержания Cr_2O_3 и Al_2O_3 изменяются в узких пределах и достигают 63–68 мас. % и 4–8 мас. %, соответственно. Хромиты из включений в алмазах и ксенолитов гранатовых перидотитов,

в основном, имеют высокую хромистость (86–91 % и 80–86 %, соответственно) (рис. 4) [Sobolev et al., 1997; Stachel et al., 2003; Davies et al., 2004 и др.]. Наименьшее содержание хрома (25–38 мас. % Cr_2O_3) характерно для шпинелей из ксенолитов шпинелевых перидотитов в кимберлитах и щелочных базальтах [Gregoire et al., 2005; Ionov et al., 2010]. Шпинели из дунитов и гарцбургитов офиолитов занимают промежуточное положение между гранатовыми и шпинелевыми перидотитами из ксенолитов. Для хромитов из гарцбургитов офиолитов характерны более низкие содержания титана (до 0,1 мас. % TiO_2), чем соответствующие значения для дунитов (до 0,5 мас. % TiO_2).

Хромиты из хромитовых руд офиолитовых комплексов характеризуются высокой хромистостью (75–82 %) и магнезиальностью (до 77 %). Для них характерны умеренные содержания титана (0,15–0,25 мас. % TiO_2).

Установлено, что в хромшпинелидах из перидотитов имеет место положительная корреляция содержания хрома как со степенью частичного плавления, так и с давлением [Dick, Bullen, 1984].

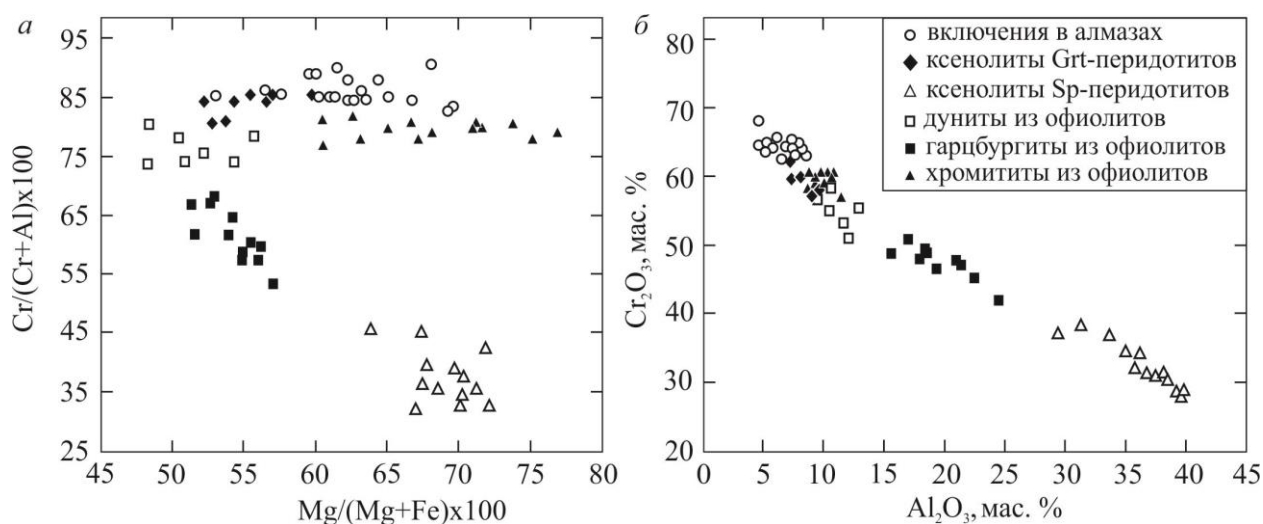


Рис. 4. Особенности состава хромшпинелей из включений в алмазах [Davies et al., 2004; Pokhilenko et al., 2004; Deines, Harris, 2004; ксенолитов в кимберлитах и офиолитов [Menzies et al., 2004; Aulbach et al., 2004; Gregoire et al., 2005; Zhou et al., 1996 и др.].

При увеличении давления ($P > 20$ ГПа) минерал группы шпинели сменяется MgCr_2O_4 со структурой титаната кальция (CaTi_2O_4). Хромшпинель в ассоциации с ферропериклазом и MgSiO_3 перовскитом была описана в трубках Пандреа, Джуина (Бразилия) [Kaminsky et al., 2009]. Обнаруженные зерна характеризуются меньшим содержанием хрома (35–55 мас. % Cr_2O_3), имеют высокие содержания железа

(33–34 мас. % FeO) и титана (10–11 мас. % TiO₂), по отношению к хромшпинелям, включенным в верхнемантийные алмазы.

Следует отметить единственную находку фазы (Fe²⁺,Mg,Mn) (Cr,Fe³⁺,Al,V)₂O₄ со структурой титаната кальция во включении в нижнемантийном алмазе из Рио Сорисо (Бразилия) [Kaminskiy et al., 2014, 2015]. Обнаруженная фаза богата железом (13 мас. % FeO), а содержания оксида хрома достигают 46 мас. %.

1.1.5. Клинопироксены

Для клинопироксенов из включений в алмазах и мантийных ксенолитов перидотитового парагенезиса характерно высокое содержание хрома (до 3,2 мас. % Cr₂O₃), умеренное содержание алюминия (0,63–3,52 мас. % Al₂O₃) и низкое – титана (до 0,4 мас. %) [Соболев, 1974]. Высокое содержание хрома в моноклинном пироксене определяет его название – *хромдиопсид*. На рис. 5б видно, что вхождение хрома в моноклинный пироксен осуществляется по двум механизмам замещения. При высоких содержаниях алюминия и низких содержаниях хрома и натрия, весь натрий расходуется на образование жадеитового компонента (NaAlSi₂O₆), в результате чего его содержание резко возрастает на фоне незначительного увеличения хрома в составе клинопироксена в виде хромистых аналогов молекулы Чермака (CaCrAlSiO₆ и MgCrAlSiO₆). Для пироксенов с более высокими концентрациями Cr₂O₃ и Na₂O и незначительными содержаниями Al₂O₃ характерен другой механизм замещения: $2^{VI}Mg^{2+} = ^{VI}Na^{+} + ^{VI}Cr^{3+}$ с образованием юриитового компонента (NaCrSi₂O₆).

Максимальные концентрации хрома (до 7,3 мас. % Cr₂O₃) были обнаружены в хром-диопсидах из алмазоносных ксенолитов и сростков с алмазами [Буланова и др., 1993]. Для них характерны также более высокие концентрации алюминия (до 6,5 мас. % Al₂O₃) и натрия (8,4 мас. % Na₂O).

Моноклинные пироксены эклогитового парагенезиса характеризуются повышенными содержаниями алюминия (до 14 мас. Al₂O₃) и натрия (до 7 мас. % Na₂O), а также низкой магнезиальностью (65-86 %). Содержания Cr₂O₃ не превышают 0,2 мас.% (рис. 5).

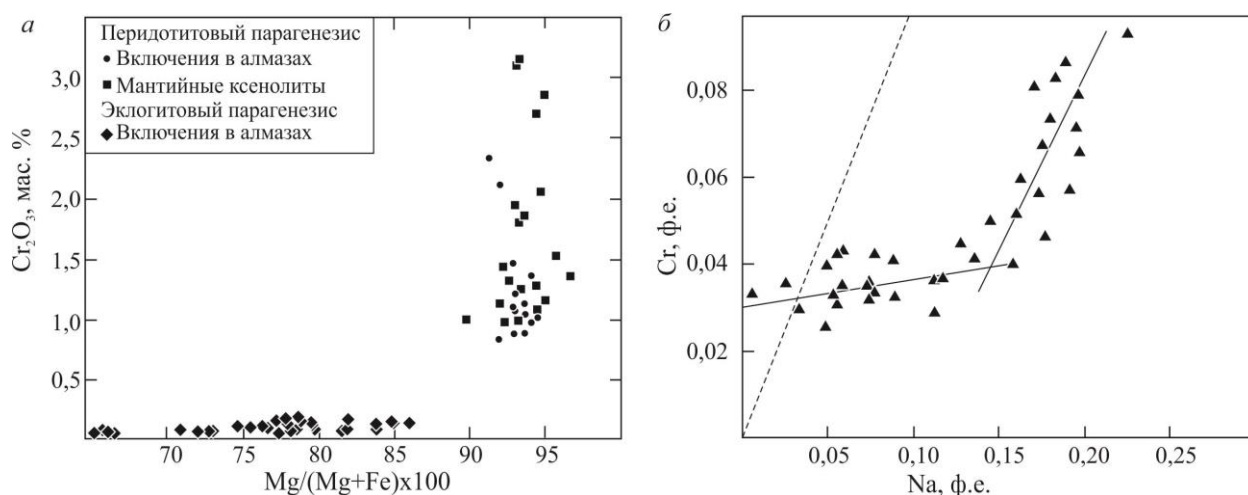


Рис. 5. Особенности состава пироксенов из включений в алмазах и мантийных ксенолитов [Соболев, 1974; Aulbach et al., 2004; Davies et al., 2004; Phillips et al., 2004; Буланова и др., 1993; Promprated et al., 2004]. Сплошными линиями показаны тренды изменения составов пироксена; пунктирная линия отражает юриитовый характер изоморфизма.

1.1.6. Другие хромсодержащие фазы мантии Земли

Одним из наиболее распространенных минералов ультраосновной ассоциации мантии Земли является ферропериклаз (Mg,Fe)O (*fPer*) [Liu, 1975], который встречается в сростаниях с MgSiO₃ бриджманитом и полиморфными модификациями оливина. Ферропериклаз в ассоциации с фазой состава оливина встречаются во включениях в алмазах из россыпи Канкан (Гвинея), Джуина (Бразилия) (табл. 1). Ферропериклаз вне этих ассоциаций обнаружен также в качестве включений в алмазах целого ряда районов, однако эти одиночные находки не могут считаться достоверными признаками вещества нижней мантии. Как было показано в работе [Stachel et al., 2000], ферропериклаз может присутствовать в качестве включения и в верхнемантийных алмазах в том случае, если активность кремния достаточно низкая. В отличие от мономинеральных включений ферропериклаза, сростания ферропериклаза и энстатита (первичного MgSiO₃ бриджманита), обнаруженные в алмазах из трубки Коффифонтейн, были признаны индикаторами принадлежности данных алмазов к нижнемантийной ассоциации [Scott Smith et al., 1984]. На основе данных наблюдений ряд исследователей [Wilding, 1990; Harte, Harris, 1994; Hutchison, 1997] идентифицировали аналогичные нижнемантийные минеральные ассоциации в алмазах Сан-Луис (Бразилия).

Хром относится к числу главных примесных компонентов в составе ферропериклаза, наряду с Ni, Mn и Na. Считается, что повышенные концентрации натрия и хрома в ферропериклазе являются индикаторной особенностью его нижнемантийного происхождения [Kesson, Gerald, 1992]. Содержание Cr₂O₃ в ферропериклазе из включений

в алмазах достигает 2,56 мас. %. *fPer* с высоким содержанием хрома был встречен в алмазах из россыпи Сан-Луис, Бразилия (до 2,56 мас. % Cr_2O_3) [Harte et al., 1999; Wilding, 1990], из россыпи Канкан, Гвинея (до 0,76 мас. % Cr_2O_3) [Stachel et al., 2000], а также в алмазах кимберлитовых трубок провинции Слейв (Канада) [Tappert et al., 2005; Davies et al., 2004] (табл. 1).

Следует также отметить единственную находку эсколаита (Cr_2O_3) в ассоциации с магнезиохромитом во включении в октаэдрическом алмазе из трубки Удачная (Якутия) [Logvinova et al., 2008]. В отличие от эсколаита из низкобарических скарновых ассоциаций в Финляндии [Kouvo, Vuorelainen, 1958], высокобарный эсколаит из включения в алмазе содержит до 4 мас. % TiO_2 , что может служить индикатором давления. Мантийное происхождение эсколаита подтверждается также при рассмотрении включения магнезиохромита в нем, состав которого типичен для мантийных хромитов из включений в алмазах. По мнению авторов цитируемой работы [Logvinova et al., 2008], эсколаит, содержащий микровключение магнезиохромита, был образован при давлении 7 ГПа, что соответствует глубинам около 240 км. Авторы предполагают, что кристаллохимические параметры эсколаита могут быть использованы для оценки условий его формирования.

1.2. Экспериментальное изучение ассоциаций с участием хромсодержащих фаз

Наряду с анализом минералогических данных, значительный объем информации о составе и строении глубинных оболочек Земли был получен из экспериментального изучения модельных (в основном, отражающих Mg-Fe изоморфизм в фазах высокого давления) и многокомпонентных (отвечающих пиролитовому и эклогитовому составам) систем. Получение новой экспериментальной информации о влиянии примесных элементов на составы и структурные особенности глубинных фаз позволило более тщательно изучить некоторые геофизически значимые фазовые превращения с учетом вариаций состава мантийных минералов.

В последние десятилетия был проведен ряд экспериментальных и термодинамических исследований Cr-содержащих мантийных ассоциаций [Girnis et al., 2003; Brey et al., 1999; Klemme et al., 2004; Туркин, Соболев, 2009]. Значительная часть таких работ посвящена изучению фазовых равновесий и условий образования хромсодержащих (кноррингитовых) гранатов. Экспериментальные данные по изучению вхождения хрома в другие мантийные минералы, его влияния на структурные особенности и параметры стабильности этих фаз крайне немногочисленны и

ограничиваются исследованием влияния примесей хрома на оливин и его полиморфные модификации.

1.2.1. Экспериментальное изучение систем с участием высокобарических компонентов гранатов

Природные гранаты характеризуются, преимущественно, пироп-гроссуляр-альмандиновым составом. Как было показано выше, при увеличении давления (>3 ГПа), за пределами алмазной фации глубинности, в состав граната начинает входить кноррингит [Малиновский и др., 1975], а в диапазоне стабильности подавляющей массы природных алмазов (4–7 ГПа) содержание хрома достигает существенных значений (5–10 мас.% Cr_2O_3 и более). При более высоком давлении ($>7,5$ ГПа) в гранате начинает увеличиваться содержание мэйджоритового компонента. Это означает, что содержание кноррингитового компонента в гранате, как и содержание кремния в октаэдре, является индикатором давления. Целостное понимание взаимосвязи состава и условий образования природных мантийных гранатов должно базироваться на экспериментальном изучении сложной многокомпонентной системы либо ее упрощенного модельного аналога – тройной системы *Prp–Knr–Maj*. В силу того, что минералы перидотитовой ассоциации широко распространены в виде включений в природных алмазах из кимберлитов, результаты таких экспериментов имеют прямое приложение к проблеме алмазообразования.

К настоящему времени накоплен большой объем информации по экспериментальному изучению систем с участием *мэйджоритового граната* в широком диапазоне температур и давлений. Со времени первой работы по изучению твердого раствора пироп–мэйджорит, выполненной М. Акаоги и А. Акимото [Akaogi, Akimoto, 1977], были проведены масштабные исследования как относительно простых, модельных систем, так и многокомпонентных систем с природным химизмом. Главным результатом этих исследований является установление линейной связи содержания кремния в октаэдрической координации с давлением независимо от сложности экспериментально изучаемой системы.

Многими авторами исследовалось изменение параметров элементарной ячейки при увеличении доли мэйджоритового компонента в гранате [Parise et al., 1996; Nakatsuka et al., 1999]. Анализ структур гранатов промежуточного состава между мэйджоритом и пиропом показал, что увеличение в стартовом составе *Maj* приводит к постепенному увеличению параметра ячейки и затем к смене сингонии с кубической (пространственная группа $Ia\bar{3}d$) на тетрагональную (пространственная группа $I4_1/a$) при содержании >80 мол. % *Maj* [Parise et al., 1996].

Впервые упоминание о синтезе *кноррингитового граната* появилось в работе Коэса [Coes, 1955] без каких-либо деталей, касающихся методики получения или физических свойств новой фазы. В опубликованном впоследствии расширенном и дополненном варианте этой работы какие-либо сведения о кноррингите отсутствовали [Coes, 1962]. Позже Рингвуд [Ringwood, 1977] сообщил о синтезе кноррингитового граната при давлении 6–8 ГПа и температурах 1400–1500°C. По данным Т. Ирифуне с соавторами [Irifune et al., 1982], кноррингит стабилен при давлении >11,5 ГПа и температуре 1200°C и > 11,8 ГПа при 1400°C. В серии работ А.И. Туркин с соавторами установили, что кноррингит является стабильным при более низких давлениях (8,0–9,5 ГПа и 1200–1800°C) [Туркин, Соболев, 2009]. В ходе экспериментов по синтезу кноррингита при 16 ГПа и 1600°C [Klemme, 2004] было показано, что для стартового состава $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ кноррингит сосуществует с небольшим количеством эсколаита. В работе [Zou, Irifune, 2012] факт присутствия эсколаита среди продуктов опытов был объяснен с позиции вхождения мэйджоритового компонента в состав существенно кноррингитового граната.

Следует отметить, что на сегодняшний день опубликован лишь один результат расшифровки структуры существенно кноррингитового граната, полученный с использованием методом порошковой рентгеновской дифракции [Juhin et al., 2010]. В одной из работ [Ottonello et al., 1996] содержатся сведения о расчетном параметре элементарной ячейки чистого кноррингита $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ($a = 11,6040 \text{ \AA}$). Исследования кноррингитовых гранатов методом монокристаллической рентгеновской дифракции, а также изучение структурных особенностей твердых растворов граната, содержащих значительную долю кноррингитового компонента, до сих пор не проводились.

Вхождение кноррингита в состав граната экспериментально изучалось на примере модельной системы пироп–кноррингит [Ringwood, 1977; Klemme, 2004; Туркин, Соболев, 2009], для которой было установлено формирование непрерывной серии твердых растворов. Система мэйджорит–кноррингит ранее не изучалась.

Недавние экспериментальные исследования системы мэйджорит–эсколаит (MgSiO_3 – Cr_2O_3) [Zou, Irifune, 2012] при 8–16 ГПа и 1200–1800°C показали, что в области умеренных давлений стабильны пироксен и эсколаит (рис. 6), которые при увеличении давления сменяются кноррингит–мэйджоритовым гранатом и эсколаитом для богатой кноррингитом части системы. Авторы сообщили, что кноррингит при изученных температурах и давлениях не стабилен и в продуктах опытов (для стартового состава, отвечающего чистому $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ кноррингиту) обнаруживается гранат кноррингит–мэйджоритового состава и эсколаит. При повышении давления содержание

кноррингитового компонента в гранате уменьшается, за счет чего увеличивается количество эсколаита в продуктах опытов.

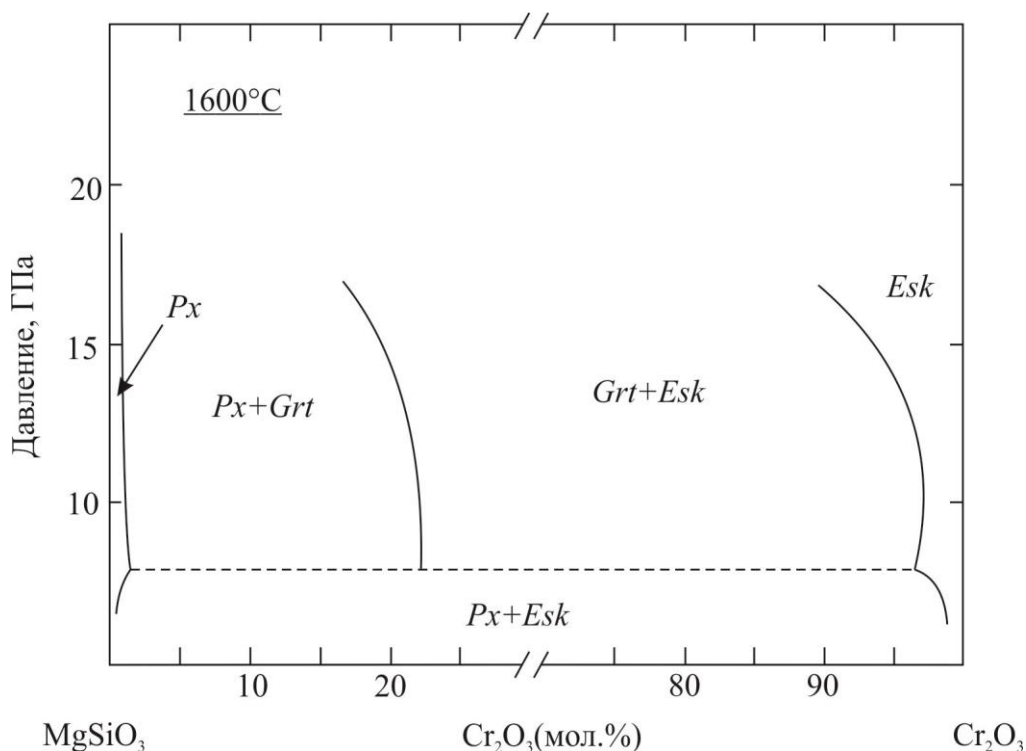


Рис. 6. Схема фазовых отношений в системе $\text{MgSiO}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ при 8–16 ГПа и 1600°C [Zou, Irifune, 2012].

1.2.2. Экспериментальное изучение влияния примесных элементов на полиморфные модификации оливина

Как известно в мантии Земли широко распространены фазы состава $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ (оливин, вадслеит, рингвудит). В последние десятилетия проведены единичные экспериментальные исследования по изучению влияния примесных элементов на параметры фазовых превращений и на структурные особенности глубинных фаз состава $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ [Harte et al., 2010 и др.].

В работе [Gudfinnson, Wood, 1998] было изучено влияние примесных элементов (Ti, Al, Cr, Ni, Ca, Na и H_2O) на давление и интервал перехода оливин–вадслеит на границе 410 км. Авторы сообщают, что максимальная растворимость Cr_2O_3 в вадслеите составляет ~2 мас. % (~0,35 мас. % Cr_2O_3 в Ol), в то время как растворимость TiO_2 ~0,6 мас. % (~0,1 мас. % TiO_2 в Ol) при 14 ГПа и 1600°C. Данный факт подтверждает вывод Л.Ф. Добржинецкой [Dobrzhinetskaya et al., 1996] о глубинном образовании фазы состава Mg_2SiO_4 (первоначального вадслеита) с ориентированными вростками хромита и хромсодержащего ильменита (Cr-FeTiO_3) в оливинах перидотитового массива Альпе-

Арами (Швейцария). В этой же работе [Gudfinnson, Wood, 1998] сделано предположение, что такие незначительные концентрации этих элементов практически не влияют на интервал перехода *Ol–Wad*.

Недавние экспериментальные исследования богатой глиноземом части системы $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--MgAl}_2\text{O}_4$ [Kojitani et al., 2007] при давлении 21–27 ГПа и температуре 1600–2200°C показали, что максимальная растворимость Mg_2SiO_4 в *Cf* достигает 34 мол.% (14,3 мас. % SiO_2) при 24 ГПа. При давлении 21–23 ГПа в области богатой алюминием стабильна ассоциация *Cor+Per*, которая при увеличении давления сменяется фазой MgAl_2O_4 со структурой кальциоферрита.

В данной работе мы решили изучить влияние хрома на параметры элементарных ячеек глубинных фаз и на термодинамические условия их стабильности. Для экспериментального исследования закономерностей, присущих формированию глубинных минеральных ассоциаций с участием хромсодержащих фаз, нами были выбраны две простые модельные системы – мэйджорит–кноррингит и форстерит–магнезиохромит, представляющие собой петрологически значимые полибарические сечения модельной системы $\text{MgO--SiO}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$. Несмотря на то, что содержания хрома во многих мантийных фазах довольно низкие, мы не ограничились малохромистыми стартовыми составами, а провели полное изучение указанных систем с целью построения их фазовых *P–X* диаграмм и моделирования широкого диапазона изоморфизма в хромсодержащих мантийных фазах.

Глава 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИЗУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

Эксперименты по исследованию систем $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{--Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--MgCr}_2\text{O}_4$ ($\text{MgO--SiO}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$) проводились на многопуансонных аппаратах типа Каваи в Геодинамическом исследовательском центре Университета Мацуямы (Япония) и в Баварском Геоинституте (Байройт, Германия) при $P = 10\text{--}24$ ГПа и $T = 1600^\circ\text{C}$. Эксперименты по изучению влияния малых концентраций алюминия на условия кристаллизации и состав мэйджорит–кноррингитовых гранатов в системе $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{--Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ($\text{MgO--SiO}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3\pm\text{Al}_2\text{O}_3$) при $P = 7$ ГПа и $T = 1500\text{--}1700^\circ\text{C}$ проведены на аппарате высокого давления типа «наковальня с лункой» (тороид) в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН. Анализ минеральных фаз, полученных в опытах, был произведен с использованием электронно-зондовых исследований, спектроскопии комбинационного рассеяния света, а также методики монокристаллической рентгеновской дифракции.

2.1. Эксперименты на многопуансонном аппарате высокого давления

В многопуансонном аппарате октаэдрическая ячейка высокого давления сжимается восемью равновеликими пуансонами с треугольными рабочими площадками. Аппараты высокого давления типа «разрезная сфера», на которых проводились эксперименты, оснащены 5000-тонным многопуансонным гидравлическим прессом, который сдавливает два направляющих блока. Каждый направляющий блок состоит из трех внешних стальных пуансонов, разделенных вдоль внешней окружности тремя поддерживающими клиньями. Внешние пуансоны определяют размер и кубическую конфигурацию полости, в которой на следующем этапе сжимаются восемь внутренних наковален.

В опытах использовались кубические пуансоны, изготовленные из карбида вольфрама с треугольной рабочей поверхностью. Размер рабочей площадки, в зависимости от сборки, составлял 2,5–4,0 мм. Трубчатый LaCrO_3 нагреватель помещался в $(\text{Mg,Co})\text{O}$ октаэдр с длиной ребра 8–10 мм (рис. 7). В качестве деформируемых уплотнений, запирающих сжимающий объем, использовали пирофиллитовые прокладки шириной 4 мм. Образцы (по два в каждой ячейке) размещали в платиновых капсулах, изолированных от нагревателя втулкой из MgO .

Контроль температуры и давления. Температура в опытах контролировалась с использованием $\text{W}_{97}\text{Re}_3\text{--W}_{75}\text{Re}_{25}$ термопары. Термопара помещалась во время каждого

проводимого опыта в центр нагревателя и изолировалась трубкой BN. Холодные концы термопары подключались к автоматическому блоку контроля. Вариации температуры в ходе опыта находились в пределах $\pm 10^\circ\text{C}$.

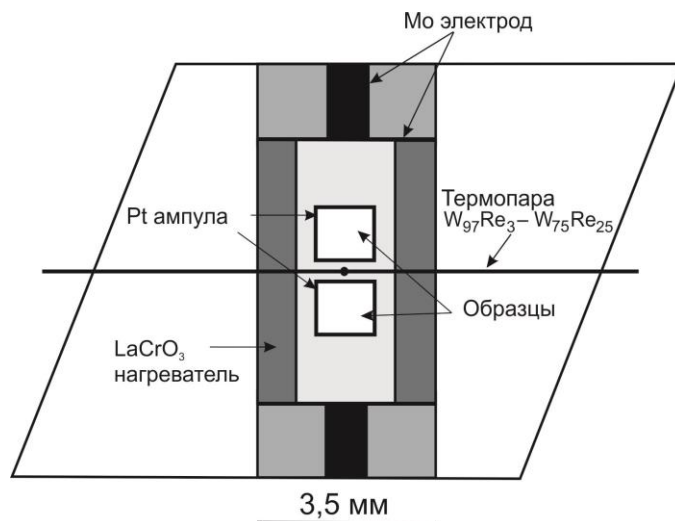


Рис. 7. Схема ячейки в сборке, использованной в экспериментах на многопуансонном аппарате.

Нагрузку пресса выбирали с учетом калибровки (рис. 8). Фазовые переходы в реперных веществах диагностировались с использованием рамановской спектроскопии. Для оценки давления использовался метод калибровки при комнатной температуре, основанный на использовании реперных фазовых переходов Bi, ZnS и GaAs [Irifune et al., 2004]. Влияние температуры дополнительно корректировалось при использовании фазовых переходов α - β и β - γ оливина [Katsura, Ito, 1989; Akaogi et al., 1989]. Вариации давления составляют ~ 0.5 ГПа [Irifune et al., 1991].

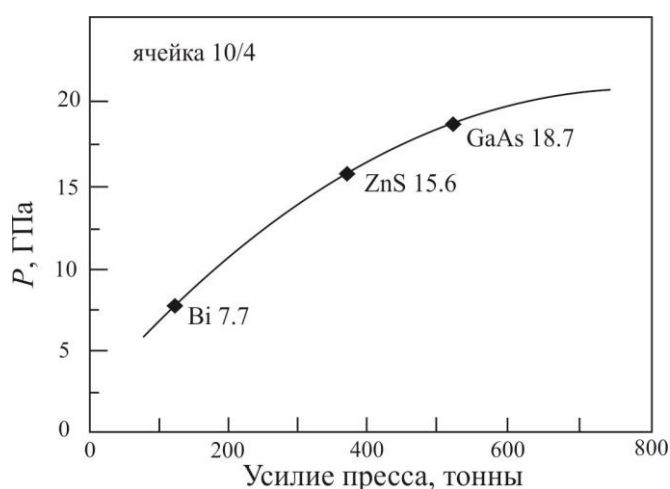


Рис. 8. Калибровка усилия пресса относительно давления в ячейке по реперным фазовым переходам.

Подготовка стартовых веществ и ход эксперимента. В качестве исходных веществ в экспериментах использовались смеси оксидов магния, хрома, кремния и алюминия, приготовленные в соответствии с заданными составами (мол.%) изучаемых систем: Knr_0Maj_{100} , $Knr_{05}Maj_{95}$, $Knr_{10}Maj_{90}$, $Knr_{15}Maj_{85}$, $Knr_{30}Maj_{70}$, $Knr_{50}Maj_{50}$, $Knr_{60}Maj_{40}$, $Knr_{70}Maj_{30}$, $Knr_{90}Maj_{10}$, $Knr_{100}Maj_0$, $MChr_{10}Fo_{90}$; $MChr_{30}Fo_{70}$; $MChr_{40}Fo_{60}$; $MChr_{50}Fo_{50}$; $MChr_{80}Fo_{20}$; $Prp_5Knr_{47,5}Maj_{47,5}$, $Prp_{10}Knr_{45}Maj_{45}$ и $Prp_{20}Knr_{40}Maj_{40}$. Оксиды смешивались в необходимых пропорциях, растирались до гомогенного состояния в присутствии этилового спирта. Затем изучаемые смеси высушивались при 100°C в течение 24 часов и помещались в подготовленную ячейку с нагревателем. Далее производилась нагрузка образцов и нагрев. По окончании эксперимента образцы закаливались путем мгновенного снижения мощности. После закалки аппарат разгружался, а ячейка с образцами извлекалась из-под наковален.

2.2. Эксперименты на аппарате типа «наковальня с лункой» (тороид)

Экспериментальная работа проводилась при давлениях 7,0 ГПа и температурах 1500–1700°C в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН с использованием камеры высокого давления НЛ-13Т с тороидальным уплотнением типа «наковальня с лункой». Аппарат представляет собой модификацию камеры высокого давления Бриджмена [Литвин, 1991]. Основу конструкции представляют собой две наковальни, изготовленные из твердого сплава (сплав карбида вольфрама), которые для повышения работоспособности скреплены набором стальных колец, напрессованных друг на друга. Охлаждение рабочих матриц осуществляется через штуцер путем подачи потока охлажденной воды в зазор между блоками поддержки рабочей матрицы и опорной плиты. Между наковальнями помещается специально сконструированная ячейка, так что при полной нагрузке между торцами наковален образуется запирающий слой. Этот слой способствует предотвращению вытекания образца и созданию стабильного литостатического давления (рис. 9).

Ячейка имеет общий диаметр 30 мм и изготавливается из прессованной смеси MgO и Si_2O_3 (рис. 10). Внутри ячейки помещается графитовый нагреватель, общий диаметр которого составляет 7 мм, а высота 7,5 мм. Нагреватель в центральной части имеет цилиндрическую полость размером 2,5×2,5 мм, куда помещается экспериментальный материал, в ходе нагрузки рабочий объем снижается до ~1,5 мм³.

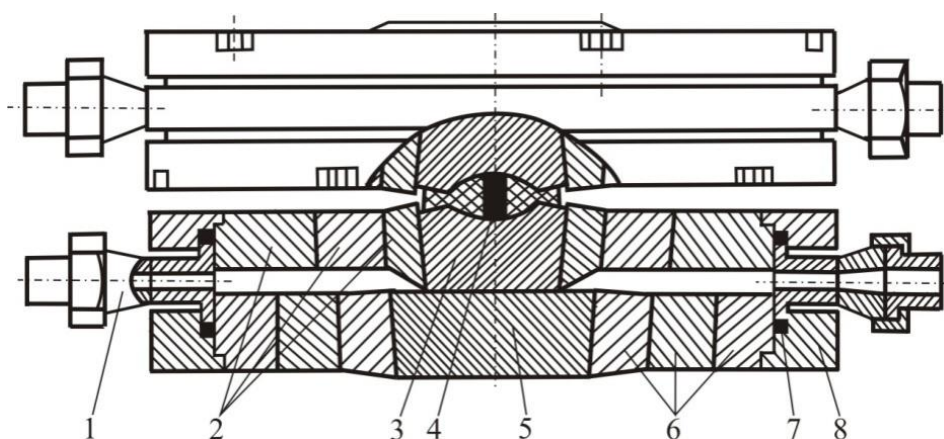


Рис. 9. Схема камеры высокого давления. 1 – штуцер системы охлаждения; 2 – кольца, поддерживающие наковальню; 3 – наковальня; 4 – реакционный объем; 5 – подставка; 6 – система поддержки подставки; 7 – уплотнение; 8 – корпус [Бобров и др., 2011; Литвин, 1991].

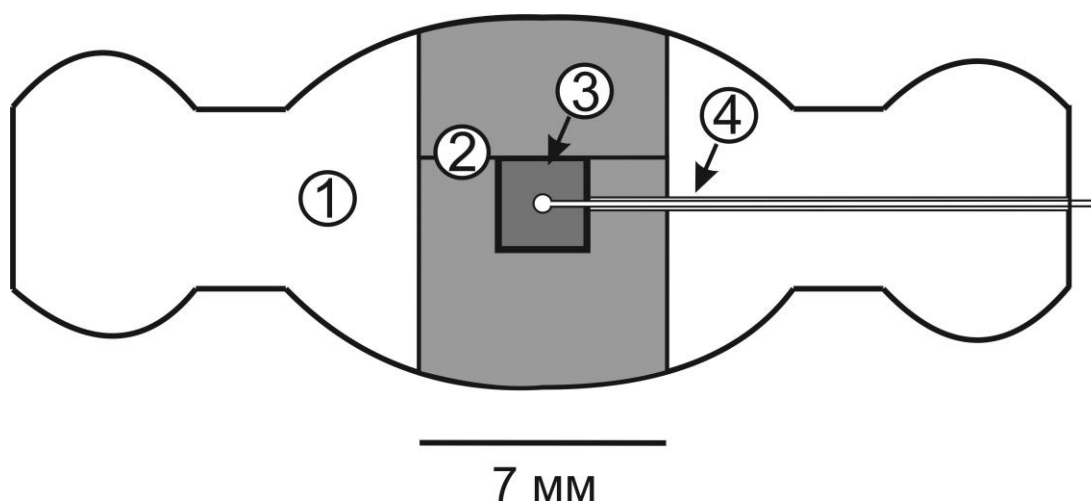


Рис. 10. Схема экспериментальной ячейки в сборке. 1 – ячейка (прессованная смесь MgO и Cr_2O_3); 2 – нагреватель (C – графит); 3 – образец; 4 – Pt–Rh термopара в Al_2O_3 держателе.

Перед началом работы была проделана специальная серия калибровочных экспериментов, позволяющая добиться максимальной точности задаваемых температур и давлений в рабочем объеме.

Калибровка давления. Для оценки давления использовался метод калибровки при комнатной температуре, основанный на изменении электросопротивления висмутовой проволоки во время реперных фазовых переходов в висмуте при 2,55 (Bi I–Bi II), 2,7 (Bi II–Bi III) и 7,7 (Bi III–Bi V) ГПа [Homan, 1975]. Калибровка корректировалась для высоких температур по кривой равновесия графит-алмаз [Kennedy, Kennedy, 1976].

Калибровочная кривая давления представлена на рис. 11. Калибровка давления проводилась для ячеек с нагревателями диаметром 7 мм.

Сборка ячейки для калибровки давления осуществлялась следующим образом: собираем ячейку с диаметром, необходимым для экспериментальных исследований, помещаем в ячейку распиленный цилиндр графита, так чтобы граница между двумя частями цилиндра служила подложкой для калибровочного материала – тонкой проволоки висмута. Для фиксации висмута в ячейке используют фильтровальную бумагу, вырезанную в форме окружности по диаметру нагревателя. Подготовленную бумагу помещают в ячейку на плоский графитовый нагреватель, закрывают графитовой крышкой. Ячейка готова.

Построение калибровочной кривой ведется по точкам, соответствующим превращениям в висмуте и изменению его сопротивления. Скачки сопротивления фиксируются самописцем.

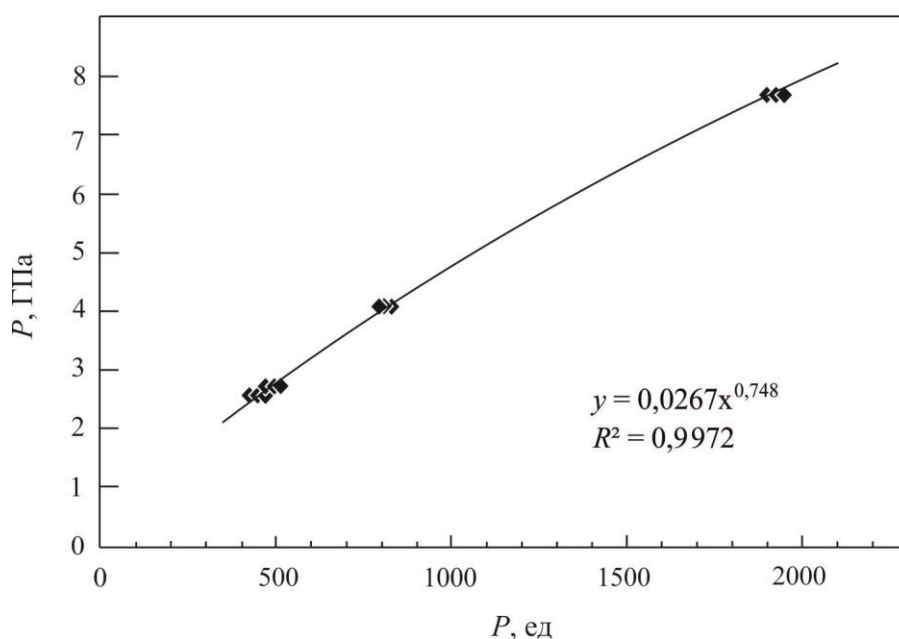


Рис. 11. Калибровочная кривая давления в ячейке (ГПа) относительно давления масла прессы (ед.).

Калибровка температуры сочетает в себе измерение с помощью термопар и оценку зависимости температуры от электрической мощности нагрева. В работе используется платина–платина-родиевая термопара Pt₇₀Rh₃₀/Pt₉₄Rh₆ (ПР30/6). Для калибровочных экспериментов в центр ячейки вводился спай термопары диаметром 0,5 мм. Проволоки с составами Pt₇₀Rh₃₀ и Pt₉₄Rh₆ можно отличить по жесткости: повышенное содержание Rh в одной из проволок делает ее значительно более жесткой и хрупкой. Проволоки спаивались коротким прикосновением термографита. Ветви термопары вставлялись в

отверстия сбоку ячейки, просверленные точно по центру. Термопара изолировалась с помощью кусочков алундовой трубки с отверстием 0,5 мм внутри ячейки. Реакционный объем при этом заполнялся MgO. Готовую ячейку устанавливали между наковален, как во время обычного опыта, концы термопары замыкались на проводах милливольтметра. Сам милливольтметр подключался к клеммам установки, позволяя контролировать напряжение, подаваемое в систему, и состояние термопары. Ячейка задавливалась до необходимого давления, фиксировались значения тока и показания милливольтметра.

Калибровка температуры проводилась при рабочих давлениях 7 ГПа. Результаты калибровки твердофазовых ячеек с графитовым нагревателем диаметром 7/0 приведены на рис. 12. Оценочная величина ошибки измерения в диапазоне температур 1500–1700°C составляет $\pm 10^\circ\text{C}$.

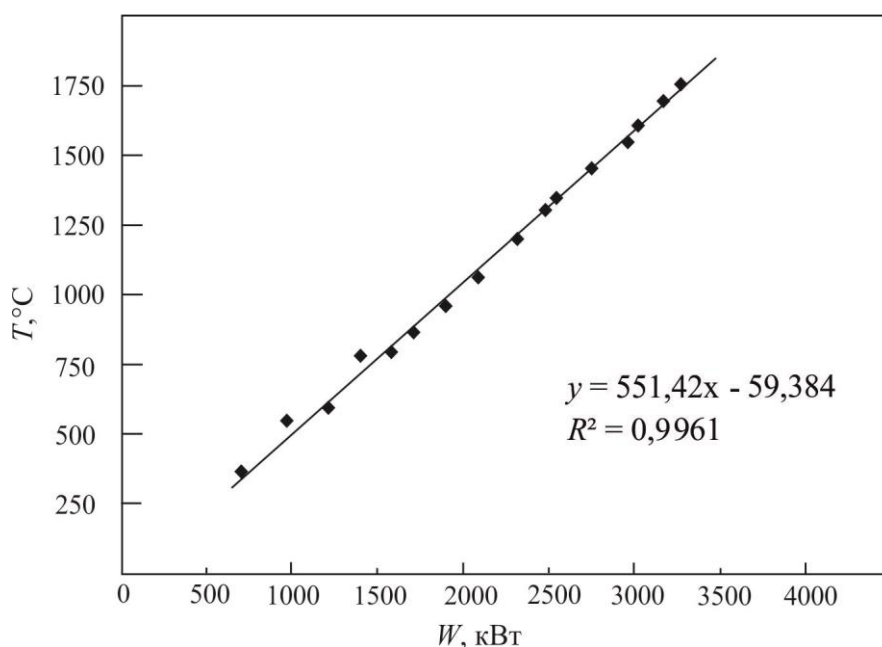


Рис. 12. Калибровка температуры в зависимости от электрической мощности при давлении 7 ГПа. Ячейка 7/0. ПР30/6. Диаметр термопары 0,5 мм.

2.3. Методика изучения экспериментальных образцов

Каждый образец был изначально изучен под биноклем с целью установления его однородности, выявления структурно-текстурных особенностей и первичного отбора материала для исследования методом монокристаллической рентгеновской дифракции. Затем производилось разделение образца на несколько частей и погружение их в эпоксидную смолу. Для проведения электронно-зондового анализа полученных в опытах фаз производилась шлифовка образцов, запрессованных в эпоксидную смолу (шашек), с помощью алмазных паст до получения полированной, идеально гладкой поверхности.

Сканирующая электронная микроскопия и электронно-зондовый анализ. Детальное изучение образцов проводилось в Лаборатории локальных методов исследования вещества геологического факультета МГУ на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-6480LV (Япония), оснащенном энергодисперсионным анализатором INCA Energy-350 и волновым дифракционным спектрометром INCA Wave-500 (Oxford Instrument Ltd., Великобритания). Возможности прибора позволяют исследовать вещество во вторичных и отраженных электронах с параллельным проведением анализа вещества в конкретной структурной позиции, что делает реальным проведение детальных исследований твердого вещества как с точки зрения структурного, так и химического анализа. С помощью метода диагностировался фазовый состав экспериментальных образцов и определялся химический состав минералов. Образцы изучались под углеродным напылением толщиной около 30 нанометров. Растровые электронные изображения получены в отраженных электронах с ускоряющим напряжением 15 киловольт. Количественный микроанализ выполнен по индивидуальным программам оптимизации и стандартизации профилей анализируемых элементов при ускоряющем напряжении 15 киловольт и токе зонда ~ 15 нА. Локальность анализа 2 мкм.

На основе полученных электронно-зондовых анализов рассчитывались формулы минералов по кислородному методу, в котором количество катионов (в ф. е.) в формуле каждого минерала определяется содержанием атомов кислорода. Все полученные фазы характеризовались структурно-текстурной, а также химической однородностью, что подтверждалось сходимостью анализов в центральной и краевой части зерен. Это в свою очередь, позволяет сделать вывод о достижении равновесия в проведенных опытах.

Процентные содержания минералов в образце оценивались в программе СТ-An по изображениям в отраженных электронах.

Рамановская спектроскопия. Гранаты, полученные в экспериментах при давлениях 12–16 ГПа, были изучены с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света. Главной задачей исследований было получение качественных спектров для кноррингитового граната, так как на сегодняшний день такие данные в литературе отсутствуют.

Комбинационное рассеяние света (эффект Рамана) – неупругое рассеяние оптического излучения на молекулах вещества (твердого, жидкого или газообразного), сопровождающееся заметным изменением его частоты. Метод рамановской спектроскопии состоит в том, что при облучении вещества монохроматическим светом (обычно видимого диапазона) в спектре излучения рассеянного молекулами вещества, обнаруживаются дополнительные линии, называемые линиями комбинационного

рассеяния. Анализ полученного спектра дает информацию о химическом составе и структуре вещества [Орлов и др., 1985].

Для получения рамановских спектров использовались полированные поверхности кристаллических образцов. Была использована система LabRam (Horiba Scientific Inc.), оснащенная He–Nd-лазером (зеленый свет с длиной волны 632 нм). Исследования были проведены в Баварском Геоинституте и Геодинамическом исследовательском центре Университета Мацуямы.

Монокристалльный рентгеноструктурный анализ. Монокристаллическая съемка образцов проводилась в Департаменте Наук о Земле Университета Флоренции (Италия) на автоматическом дифрактометре Enraf Nonius – CAD4 и на дифрактометре типа Bruker-Enraf MACH3 с графитовым монохроматическим излучением MoK α . Мелкие кристаллы дополнительно изучались с использованием аппарата Oxford Xcalibur 3 с сапфировым 2 CCD детектором.

Монокристалльная рентгеновская дифракция образцов проводилась в двух режимах: (1) полная расшифровка структуры (гранат, акимотоит, бриджманит, фазы MgCr₂O₄ и Mg(Mg,Cr)(Mg,Si)O₄ со структурами титаната кальция) с распределением элементов фаз по позициям, которое проводилось на основе кристаллохимических критериев, с учетом химического состава, и контролировалось R фактором; (2) диагностика фаз сходного химического состава (мэйджорит – клиноэнстатит – акимотоит – бриджманит, форстерит – вадслеит – рингвудит) с определением параметров их элементарных ячеек.

Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{--MgO--Cr}_2\text{O}_3$ ($\pm\text{Al}_2\text{O}_3$) ПРИ ВЫСОКИХ РТ-ПАРАМЕТРАХ

Модельная система $\text{SiO}_2\text{--MgO--Cr}_2\text{O}_3$ с определенной долей приближения характеризует фазовые ассоциации различных частей мантии Земли. Несмотря на отсутствие целого ряда петрогенных компонентов (CaO , FeO , Na_2O , K_2O и др.) в этой системе, ее изучение в широком диапазоне давлений (10–24 ГПа) позволяет рассмотреть все наиболее важные фазовые превращения силикатных минералов (в данном случае, магнезиальных силикатов) верхней мантии, переходной зоны и нижней мантии Земли, а добавление хрома дает возможность проследить влияние примесного компонента на структурные особенности этих фаз и на параметры их фазовых превращений. В ходе предварительного анализа для экспериментального изучения нами были выбраны два петрологически значимых сечения тройной диаграммы $\text{SiO}_2\text{--MgO--Cr}_2\text{O}_3$: (1) система $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{--Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, моделирующая мэйджорит-кноррингитовую серию твердых растворов мантийных гранатов и постгранатовые фазы со структурами ильменита и перовскита, и (2) система $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--MgCr}_2\text{O}_4$, моделирующая главные полиморфные модификации Mg_2SiO_4 , фазовые превращения в ряду оливин–вадслеит–рингвудит, а также пострингвудитовые ассоциации. Задачи настоящих экспериментальных исследований не ограничивались рассмотрением только магнезиальных составов, а были направлены на получение полной экспериментальной информации для вышеупомянутых систем, включая богатые хромом стартовые составы, поэтому для каждой системы построены фазовые $P\text{--}X$ диаграммы при постоянной температуре 1600°C , близкой к мантийной геотерме [Stixrude, Lithgow-Bertelloni, 2007]. Кроме того, для установления влияния малых концентраций алюминия на параметры кристаллизации и состав мэйджорит-кноррингитовых гранатов была проведена серия экспериментов в системе $\text{SiO}_2\text{--MgO--Cr}_2\text{O}_3$ ($\pm\text{Al}_2\text{O}_3$) при 7 ГПа и $1500\text{--}1700^\circ\text{C}$. Ниже рассмотрены главные экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе.

3.1. Система $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12} - \text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ при 10–24 ГПа и 1600°C

В связи с важной ролью хрома в минералообразовании верхней мантии и широко распространенной ассоциацией кноррингитовых гранатов с природным алмазом, именно система $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{--Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ была выбрана в качестве модельной для экспериментального изучения закономерностей, присущих формированию кноррингит-мэйджоритовых гранатов. Оба компонента, мэйджорит и кноррингит, очень важны для барометрии мантийных минеральных ассоциаций, тем не менее, совместное вхождение

мэйджоритового и кноррингитового компонента в гранат до сих пор не изучено. В настоящей работе проведено экспериментальное изучение системы мэйджорит–кноррингит с помощью многопуансонного аппарата высокого давления.

3.1.1. Фазовые отношения

При 10–24 ГПа и 1600°C был изучен полный диапазон стартовых составов в ряду кноррингит–мэйджорит с шагом 10–20 мол. % кноррингита и 1–2 ГПа, что позволило синтезировать хромсодержащие фазы широкого разнообразия составов. Фазы, полученные в экспериментах, включают в себя пироксен, гранат кноррингит–мэйджоритового состава, MgSiO_3 со структурами ильменита [Kawai et al., 1974] и перовскита [Liu, 1974], эсколаит Cr_2O_3 , MgCr_2O_4 со структурой титаната кальция [Wang et al., 2002; Chen et al., 2003; Bindi et al., 2014a] и стишовит. Условия опытов в системе $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ – $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (мэйджорит – кноррингит) и полученные в них фазовые ассоциации, приведены в таблице 3. Фазовые ассоциации экспериментальных образцов устанавливались с помощью сканирующего электронного микроскопа с энергодисперсионной микрозондовой приставкой, а контроль полученных результатов проводился методом монокристалльной рентгеновской дифракции.

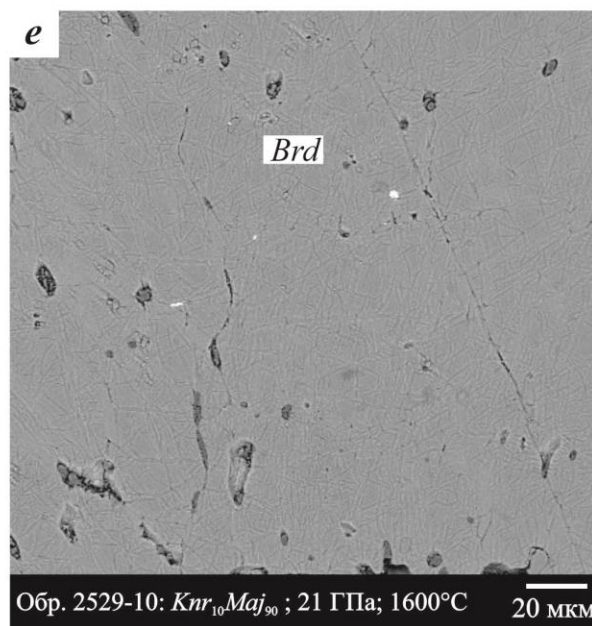
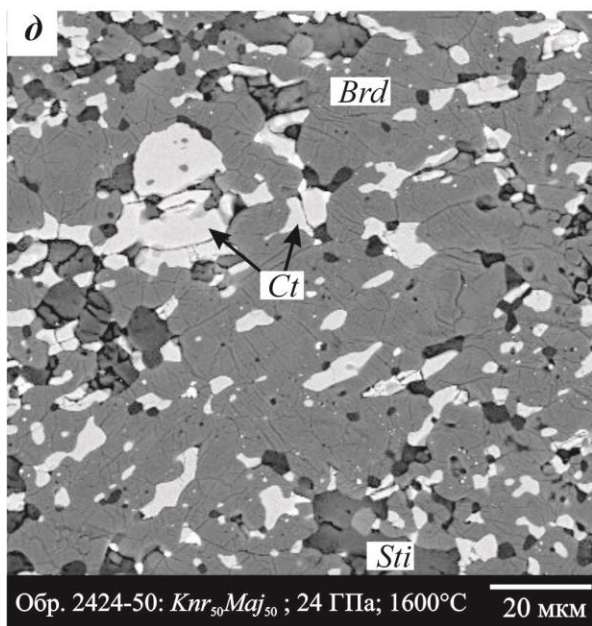
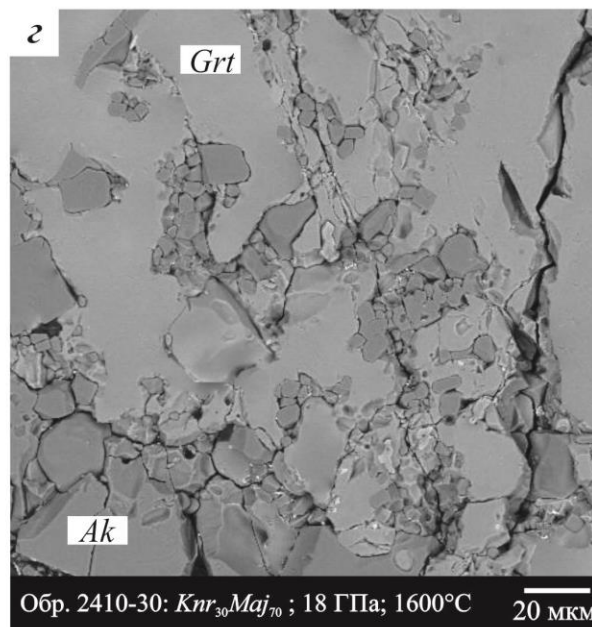
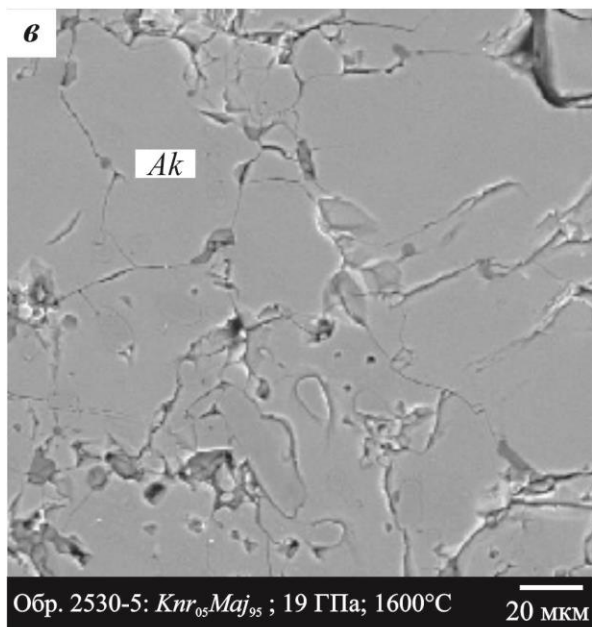
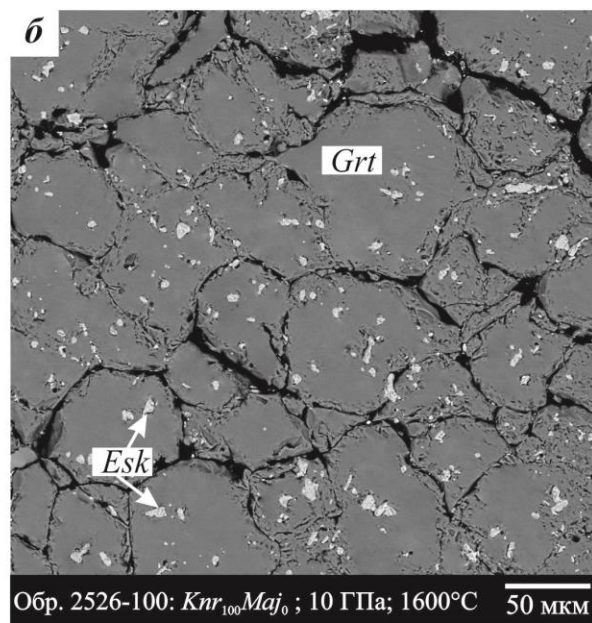
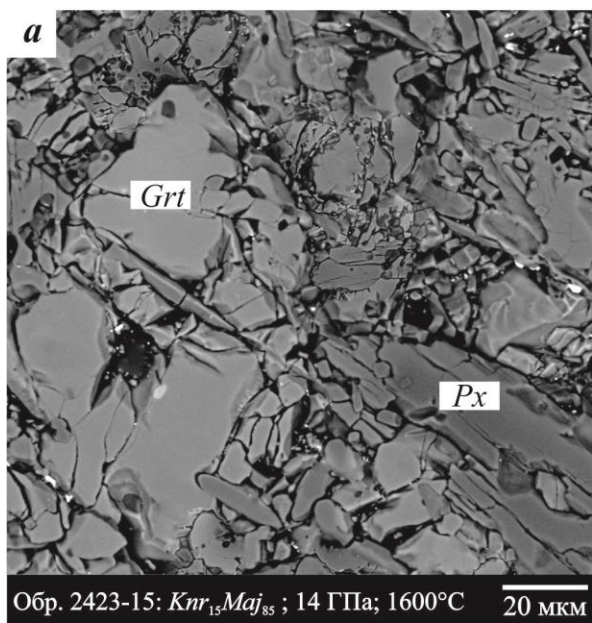
Как было установлено в работах [Zou, Irifune, 2012; Сироткина и др., 2013], в области умеренных давлений ($P < 8$ ГПа) во всем диапазоне составов в равновесии с пироксеном присутствует эсколаит (Cr_2O_3). При увеличении давления наблюдается появление кноррингит–мэйджоритового граната в ассоциации с пироксеном ($\text{Grt} + \text{Px}$, 0–90 мол.% Knr в стартовом составе), в соответствии с реакцией $\text{Px} + \text{Esk} = \text{Grt}$, и эсколаитом ($\text{Grt} + \text{Esk}$, 90–100 мол.% Knr в стартовом составе).

При давлении 10–14 ГПа и небольших содержаниях хрома в стартовом составе в равновесии с хромсодержащим мэйджоритовым гранатом присутствует пироксен с небольшой примесью хрома. Структура образцов характеризуется относительно крупными изометричными кристаллами граната и крупными, часто удлиненными, кристаллами пироксена с хорошо выраженной спайностью (рис. 13 а). Длина призматических кристаллов пироксена достигает 120 мкм. Размеры кристаллов граната варьируют от 10 до 100 мкм. При увеличении содержания хрома в стартовом составе наблюдается увеличение количества граната в образце. Так, в образце 2520-5 (стартовый состав $\text{Maj}_{95}\text{Knr}_{05}$) содержания граната не превышают ~12 об.%, в то время как для образца 2423-15 (стартовый состав $\text{Maj}_{85}\text{Knr}_{15}$) оцененная концентрация минерала достигает 40 об.%.

Таблица 3. Условия и результаты экспериментов в системе $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ – $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ при 10–24 ГПа и 1600°C

<i>P</i> (ГПа)	Обр.	Стартовый состав (мол. % Knr)	Выдержка (час.)	Фазовая ассоциация
10	2526-100	100	5	<i>Grt+Esk</i>
	2535-100	100	5	<i>Grt+Esk</i>
12	2521-100	100	5	<i>Grt+Esk</i>
	2404-100	100	4	<i>Grt+Esk</i>
	2404-50	50	4	<i>Grt+Px*</i>
14	2533-100	100	5	<i>Grt+Esk</i>
	2403-100	100	4	<i>Grt+Esk</i>
	2403-50	50	4	<i>Grt</i>
	2423-15	15	4	<i>Grt+Px</i>
	2520-5	5	5	<i>Grt+Px</i>
15	2425-5	5	5	<i>Grt</i>
16	2401-100	100	5	<i>Grt+Esk</i>
	2397-100	100	4	<i>Grt+Esk</i>
	2399-90	90	4	<i>Grt+Esk</i>
	2397-70	70	4	<i>Grt</i>
	2398-50	50	4	<i>Grt</i>
	2418-15	15	5	<i>Grt</i>
	2399-10	10	4	<i>Grt</i>
17	2408-100	100	5	<i>Grt+Esk</i>
18	2415-100	100	5	<i>Grt+Ct+Sti</i>
	2438-60	60	5	<i>Grt</i>
	2410-30	30	5	<i>Grt+Ak</i>
	2415-10	10	5	<i>Grt*+Ak</i>
19	2530-100	100	5	<i>Grt+Ct*+Sti</i>
	2531-30	30	5	<i>Grt+Ak</i>
	2531-15	15	5	<i>Grt+Ak</i>
	2530-5	5	5	<i>Ak</i>
20	2402-100	100	3	<i>Grt+Ct+Sti</i>
	2407-90	90	4	<i>Grt+Ct+Sti</i>
	2406-70	70	4	<i>Grt+Ct*+Sti</i>
	2402-50	50	3	<i>Grt+Brd+Ct+Sti</i>
	2407-30	30	4	<i>Grt+Brd</i>
	2434-15	15	5	<i>Brd</i>
21	2528-100	100	5	<i>Brd+Ct+Sti</i>
	2528-30	30	5	<i>Brd+Ct*+Sti</i>
	2529-10	10	5	<i>Brd</i>
23	2413-70	70	4	<i>Brd+Ct+Sti</i>
24	2424-50	50	4	<i>Brd+Ct*+Sti</i>
	2424-10	10	4	<i>Brd</i>

Примечание. *из-за мелкого размера зерен составы фаз не были определены.



Дальнейшее увеличение давления и содержания $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ в стартовом составе способствует образованию монофазового поля стабильности граната кноррингит-мэйджоритового состава. Гранаты представлены крупными идиоморфными кристаллами размером до 150 мкм. При увеличении содержания кноррингитового компонента в стартовом составе появляется ассоциация граната и эсколаита. Типичная структура полученных образцов представлена на рис. 13 б: относительно крупные кристаллы граната размером более 150 мкм и мелкие, равномерно распределенные, часто интерстициальные выделения эсколаита. Нередко эсколаит встречается в виде включений в зернах граната. Размер выделений эсколаита не превышает 10 мкм. Было установлено, что с давлением поле стабильности $\text{Grt} + \text{Esk}$ расширяется в область более низких содержаний кноррингитового компонента в системе, скорее всего, вследствие уменьшения растворимости хрома в гранате. Тем самым, можно предполагать, что для каждого значения давления устанавливается определенная максимальная растворимость хрома в гранате. При увеличении концентрации хрома в стартовом составе наблюдается возрастание количества эсколаита в данной ассоциации.

Увеличение давления в области, богатой мэйджоритовым компонентом (0–15 мол.% *Knr*), приводит к образованию монофазового поля MgSiO_3 акимотоита. Акимотоит представляет собой сплошной массивный агрегат (рис. 13 в) с размерами отдельных зерен до 100 мкм. Для стартовых составов с умеренным содержанием хрома (10–50 мол.% *Knr*) отмечается присутствие граната совместно с акимотоитом.

Акимотоит в ассоциации с гранатом представлен гипидиоморфными кристаллами размером не более 50 мкм (рис. 13 з). При увеличении давления (до 19 ГПа) для фиксированного стартового состава уменьшается процентное содержание граната в образце. При 20 ГПа появляется парагенезис граната и перовскита. Структура образцов характеризуется относительно крупными идиоморфными кристаллами граната и более мелкими гипидиоморфными зернами перовскита. Для бриджманита характерна мелкая трещиноватость, по-видимому, возникающая при разгрузке образца после эксперимента.

Рис. 13. Результаты изучения фазовых отношений в системе $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12} - \text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ при 10–24 ГПа и 1600°C. Изображения в отраженных электронах. а – агрегат мэйджорит-кноррингитового граната и удлиненных призматических зерен пироксена в экспериментальном образце; б – ассоциация мэйджорит-кноррингитового граната и эсколаита, в которой эсколаит образует включения в гранате и присутствует в интерстициях; в – массивный агрегат гипидиоморфных зерен MgSiO_3 акимотоита; з – скопления мелких зерен MgSiO_3 акимотоита в мэйджорит-кноррингитовом гранате; д – агрегат MgSiO_3 бриджманита, MgCr_2O_4 со структурой кальциевого титаната и стишовита; е – массивный агрегат бриджманита с характерной густой системой мелких трещин в экспериментальном образце.

Стабильность граната ограничена давлением 21 ГПа. В богатой хромом части системы (>50 мол.% *Knr*) ассоциация граната и эсколаита при ~ 17 ГПа уступает место парагенезису граната и фазы MgCr_2O_4 со структурой титаната кальция (*Ct*). При этом доля граната в экспериментальных образцах с ростом давления постепенно снижается, так что при 21 ГПа отмечаются лишь единичные (не более 5 об. %) зерна граната. Фаза MgCr_2O_4 в данной ассоциации представлена относительно крупными выделениями размером до 50 мкм. Характерно, что в ассоциации с богатым хромом гранатом или хромсодержащим бриджманитом и фазой MgCr_2O_4 появляется стишовит. Стишовит здесь представлен мелкими ксеноморфными зернами размером до 10 мкм. В широком диапазоне стартовых составов (10–100 мол.% *Knr*) при ~ 20 ГПа наблюдается переход от гранатсодержащих ассоциаций (*Grt* + *Brd* и *Grt* + *Ct* + *Sti*) к парагенезису MgSiO_3 перовскита (*Brd* + *Ct* + *Sti*) (рис. 13 д). Для малохромистых стартовых составов, начиная давления выше 20 ГПа, устанавливается мономинеральное поле MgSiO_3 бриджманита (рис. 13 е). Минерал образует массивные трещиноватые агрегаты с размерами отдельных зерен до 50 мкм.

3.1.2. Составы фаз

Для большей части фаз, синтезированных в системе $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ – $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ при давлениях 10–24 ГПа и температуре 1600°C характерны широкие вариации состава (табл.4).

Пироксен в продуктах экспериментов имеет энстатитовый состав и характеризуется незначительной примесью хрома ($< 0,6$ мас.% Cr_2O_3).

Главной особенностью *граната* во всех экспериментальных образцах является избыток кремния (>3 ф.е. Si), что определяет его принадлежность к мэйджоритовому типу.

Для граната в ассоциации с пироксеном характерны достаточно высокие содержания хрома (до 24 мас. % Cr_2O_3). С давлением содержание хрома в минерале снижается (14 мас.% Cr_2O_3 при 14 ГПа), что связано с увеличением общего количества граната и уменьшением доли пироксена в образце.

В мономинеральном поле стабильности граната, состав гранатов, синтезированных в системе, зависит от стартового состава и не зависит от давления. При увеличении в стартовом составе содержания кноррингитового компонента наблюдается закономерное увеличение его и в гранате. Максимальные содержания кноррингитового компонента в гранате из мономинерального поля соответствуют 70 мол.% (24 мас.% Cr_2O_3) для давления 16 ГПа и стартового состава $\text{Knr}_{70}\text{Maj}_{30}$.

Таблица 4. Составы фаз, синтезированных в системе $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12} - \text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ при 10 – 24 ГПа и 1600°C

<i>P</i> , ГПа	10		12		14	
Обр.	2526-100		2521-100		2404-50	2403-50
Фаза	<i>Grt</i> *	<i>Esk</i>	<i>Grt</i>	<i>Esk</i>	<i>Grt</i>	<i>Grt</i>
MgO	28,16 (0,54)	0,30 (0,11)	29,01 (0,05)	1,55 (0,40)	31,01 (0,39)	33,52 (0,28)
SiO ₂	41,24 (0,43)	0,47 (0,20)	43,21 (0,12)	1,54 (0,28)	45,81 (0,48)	49,48 (0,20)
Cr ₂ O ₃	30,78 (0,20)	98,45 (0,79)	28,70 (0,09)	94,99 (0,35)	23,79 (0,36)	17,74 (0,21)
Сумма	100,18	99,22	100,91	98,08	100,61	100,74
Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов О						
O	12	3	12	3	12	12
Mg	3,128	0,011	3,169	0,059	3,339	3,526
Si	3,075	0,012	3,169	0,039	3,311	3,494
Cr	1,814	1,976	1,663	1,909	1,359	0,990
Сумма	8,018	2,000	8,000	2,006	8,009	8,011

<i>P</i> , ГПа	14					
Обр.	2533-100		2423-15		2520-5	
Фаза	<i>Grt</i>	<i>Esk</i>	<i>Grt</i>	<i>Px</i>	<i>Grt</i>	<i>Px</i>
MgO	32,35 (0,31)	1,51 (0,32)	34,62 (0,25)	39,73 (0,20)	34,36 (0,31)	39,86 (0,37)
SiO ₂	47,93 (0,30)	1,69 (0,31)	50,59 (0,37)	58,71 (0,21)	50,83 (0,42)	59,26 (0,32)
Cr ₂ O ₃	19,99 (0,25)	96,26 (0,45)	14,35 (0,08)	0,6 (0,08)	14,99 (0,44)	0,00
Сумма	100,27	99,46	99,56	99,04	100,18	99,12
Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов О						
O	12	3	12	3	12	3
Mg	3,240	0,056	3,644	1,001	3,600	1,001
Si	3,212	0,042	3,576	0,993	3,575	0,999
Cr	1,557	1,905	0,801	0,008	0,833	0,000
Сумма	8,009	2,004	8,021	2,003	8,008	2,001

<i>P</i> , ГПа	15	16				
Обр.	2425-5	2401-100		2399-90		2397-70
Фаза	<i>Grt</i> *	<i>Grt</i>	<i>Esk</i>	<i>Grt</i>	<i>Esk</i>	<i>Grt</i>
MgO	39,62 (0,12)	29,98 (0,34)	1,75 (0,31)	29,71 (0,39)	1,70	30,34 (0,29)
SiO ₂	59,01 (0,24)	44,81 (0,30)	1,74 (0,20)	43,44 (0,46)	1,82	44,83 (0,36)
Cr ₂ O ₃	1,17 (0,11)	25,54 (0,40)	95,89 (50)	25,02 (0,15)	96,03	24,22 (0,38)
Сумма	99,80	100,33	99,37	98,17	99,55	99,39
Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов О						
O	12	12	3	12	3	12
Mg	3,969	3,257	0,065	3,303	0,063	3,316
Si	3,969	3,268	0,044	3,242	0,045	3,289
Cr	0,062	1,472	1,898	1,476	1,897	1,404
Сумма	8,000	7,997	2,007	8,021	2,006	8,009

<i>P</i> , ГПа	16			17		18
Обр.	2398-50	2418-15	2399-10	2408-100		2438-60
Фаза	<i>Grt</i>	<i>Grt</i>	<i>Grt</i> *	<i>Grt</i>	<i>Esk</i>	<i>Grt</i> *
MgO	32,47 (0,31)	38,16 (0,10)	38,95 (0,09)	30,50 (0,13)	3,02 (0,31)	31,97 (0,44)
SiO ₂	48,67 (0,19)	57,22 (0,20)	57,61 (0,08)	45,69 (0,38)	3,84 (0,21)	47,32 (0,31)
Cr ₂ O ₃	18,02 (0,17)	5,63 (0,39)	3,74 (0,05)	23,57 (0,30)	92,23 (0,56)	21,31 (0,23)
Сумма	99,16	101,04	100,30	99,56	99,09	100,60
Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов О						
O	12	12	12	12	3	12
Mg	3,474	3,833	3,919	3,309	0,111	3,411
Si	3,496	3,858	3,891	3,328	0,095	3,390
Cr	1,023	0,300	0,200	1,357	1,799	1,206
Сумма	7,993	7,992	8,009	7,994	2,005	8,007

<i>P</i> , ГПа	18			19		
Обр.	2415-100		2410-30		2415-10	2530-100
Фаза	<i>Grt</i>	<i>Ct</i>	<i>Grt</i>	<i>Ak</i> *	<i>Ak</i> *	<i>Grt</i>
MgO	31,19 (0,49)	24,46 (0,45)	33,63 (0,36)	37,94 (0,30)	38,51 (0,42)	32,35 (0,12)
SiO ₂	46,45 (0,34)	3,52 (0,35)	49,74 (0,28)	56,55 (0,35)	57,39 (0,35)	47,93 (0,24)
Cr ₂ O ₃	21,85 (0,30)	71,82 (0,53)	17,09 (0,37)	5,71 (0,23)	3,42 (0,40)	19,99 (0,11)
Сумма	99,49	99,80	100,46	100,20	99,32	100,27
Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов О						
O	12	4	12	3	3	12
Mg	3,374	1,133	3,540	0,961	0,977	3,447
Si	3,373	0,110	3,514	0,962	0,977	3,429
Cr	1,254	1,765	0,954	0,077	0,046	1,130
Сумма	8,000	3,008	2,000	8,006	2,000	8,008

<i>P</i> , ГПа	19			20		
Обр.	2531-30		2531-15		2530-5	2406-70
Фаза	<i>Grt</i>	<i>Ak</i>	<i>Grt</i>	<i>Ak</i>	<i>Ak</i> *	<i>Grt</i>
MgO	32,98 (0,21)	39,04 (0,25)	33,38 (0,16)	38,84 (0,34)	39,12 (0,48)	33,53 (0,28)
SiO ₂	48,40 (0,19)	57,67 (0,31)	49,74 (0,30)	57,72 (0,14)	58,31 (0,26)	50,04 (0,21)
Cr ₂ O ₃	17,69 (0,15)	3,59 (0,11)	17,73 (0,25)	3,63 (0,03)	2,24 (0,17)	17,39 (0,20)
Сумма	99,07	100,3	100,85	100,19	99,67	100,96
Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов О						
O	12	3	12	3	3	12
Mg	3,532	0,981	3,505	0,977	0,985	3,512
Si	3,480	0,973	3,507	0,975	0,985	3,519
Cr	1,005	0,048	0,988	0,048	0,030	0,966
Сумма	8,017	2,003	8,000	2,001	2,000	7,998

<i>P</i> , ГПа	20					
Обр.	2402-100		2407-90		2407-30	
Фаза	<i>Grt</i>	<i>Ct</i>	<i>Grt</i>	<i>Ct</i>	<i>Grt</i>	<i>Brd</i>
MgO	32,81 (0,30)	24,53	33,23 (0,48)	24,42 (0,28)	33,12 (0,13)	37,16 (0,50)
SiO ₂	48,68 (0,35)	3,68	49,41 (0,31)	3,81 (0,21)	49,32 (0,26)	55,24 (0,40)
Cr ₂ O ₃	17,54 (0,29)	70,95	17,98 (0,49)	70,79 (0,35)	17,64 (0,24)	6,86 (0,73)
Сумма	99,03	99,15	100,62	99,02	100,08	99,26
Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов О						
О	12	4	12	4	12	3
Mg	3,511	1,142	3,502	1,138	3,505	0,955
Si	3,497	0,115	3,495	0,119	3,505	0,953
Cr	0,996	1,752	1,005	1,749	0,991	0,093
Сумма	8,005	3,009	8,002	3,006	8,000	2,001

<i>P</i> , ГПа	20				21	
Обр.	2402-50			2434-15	2528-100	
Фаза	<i>Grt</i>	<i>Brd</i>	<i>Ct</i>	<i>Brd</i>	<i>Brd</i>	<i>Ct</i>
MgO	32,85 (0,38)	36,64 (0,32)	23,97 (0,74)	37,93 (0,41)	36,66 (0,18)	21,39
SiO ₂	48,51 (0,35)	54,24 (0,49)	3,88 (0,21)	56,39 (0,43)	54,24 (0,28)	0,00
Cr ₂ O ₃	18,19 (0,23)	8,23 (0,13)	70,61 (0,76)	5,62 (0,54)	8,31 (0,21)	79,32
Сумма	99,55	99,11	98,45	99,94	99,21	100,71
Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов О						
О	12	3	4	3	3	4
Mg	3,505	0,947	1,123	0,963	0,947	1,012
Si	3,475	0,942	0,122	0,962	0,941	0,000
Cr	1,030	0,113	1,755	0,076	0,114	1,992
Сумма	8,010	2,002	3,000	2,001	2,002	3,004

<i>P</i> , ГПа	21		23		24	
Обр.	2528-30	2529-10	2413-70		2424-50	2424-10
Фаза	<i>Brd</i>	<i>Brd</i>	<i>Brd</i> *	<i>Ct</i> *	<i>Brd</i>	<i>Brd</i>
MgO	37,09 (0,51)	39,14 (0,45)	35,66 (0,24)	20,73 (0,25)	36,05 (0,39)	39,07 (0,19)
SiO ₂	54,94 (0,40)	57,66 (0,35)	53,17 (0,48)	0,00	53,96 (0,44)	57,36 (0,21)
Cr ₂ O ₃	8,05 (0,31)	3,78 (0,32)	10,35 (0,44)	78,58 (0,35)	10,92 (0,67)	4,03 (0,18)
Сумма	100,08	100,58	99,18	99,31	100,93	100,46
Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов О						
О	3	3	3	4	3	3,00
Mg	0,949	0,982	0,929	0,996	0,923	0,983
Si	0,944	0,971	0,929	0	0,927	0,968
Cr	0,109	0,050	0,143	2,003	0,148	0,054
Сумма	2,002	2,004	2,000	2,999	1,999	2,005

Примечание. * Гранаты, для которых методом монокристаллической рентгеновской дифракции были определены параметры элементарной ячейки; ** минералы, для которых методом монокристаллической рентгеновской дифракции была выполнена расшифровка структуры.

Содержание хрома в гранате в ассоциации с эсколаитом при увеличении давления уменьшается, а концентрация кремния в октаэдрической позиции (мэйджоритового компонента) увеличивается (рис. 14 а). Между содержаниями магния и хрома в гранате

также устанавливается обратная зависимость (рис. 14 б), контролируемая, как и в случае соотношений между Cr и Si, давлением и содержанием кноррингитового компонента в стартовом составе.

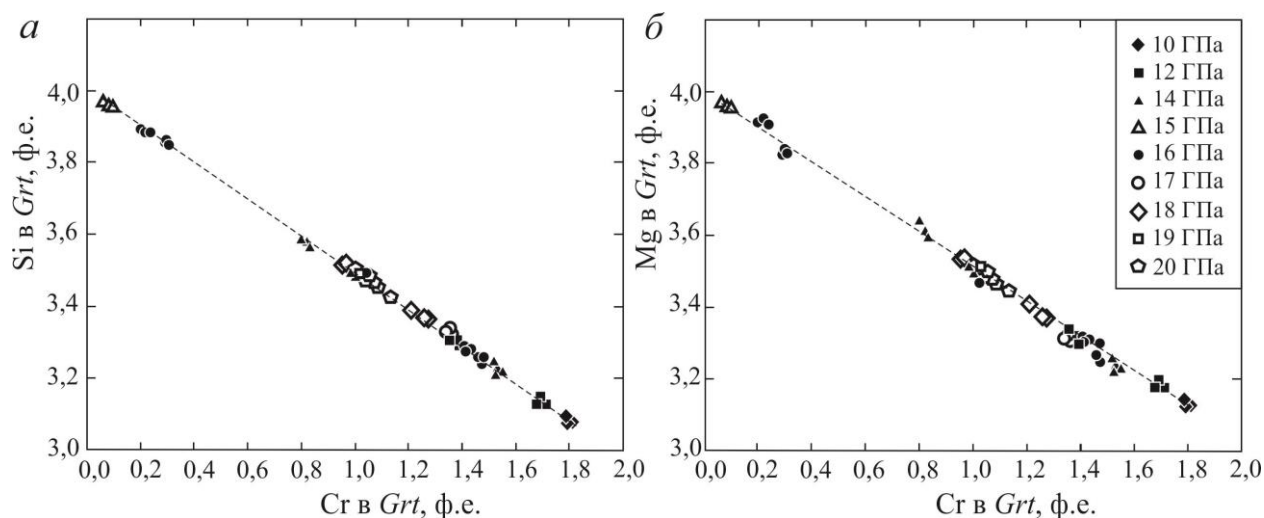


Рис. 14. Вариации содержаний кремния, магния и хрома в гранатах, синтезированных в системе $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ – $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ при давлениях 10–20 ГПа и температуре 1600°C.

С появлением акимотоита при давлении выше 17 ГПа гранат становится более хромистым (17 мас.% Cr_2O_3). В данном случае, состав граната не зависит от стартового состава, а контролируется давлением. С возрастанием давления уменьшается количество граната в образце, но увеличивается содержание хрома в нем. При повышении давления (>20 ГПа) в ассоциации с гранатом появляется бриджманит, образование которого не влияет существенным образом на состав граната. В ассоциации с бриджманитом содержание хрома в гранате достигает 18 мас. %.

Наиболее важным с точки зрения состава граната и фазовых отношений в системе нам представляется изучение стартового состава, отвечающего чистому $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (табл. 3.). Характерно, что в широком диапазоне давлений (10–20 ГПа) чистый кноррингит не был получен. При этом гранат с максимальным содержанием хрома (31 мас. % Cr_2O_3), соответствующим ~90 мол. % *Knr*, был синтезирован при 10 ГПа. С повышением давления для данного стартового состава устанавливается снижение содержания хрома в гранате (18 мас. % Cr_2O_3 , ~50 мол. % *Knr* при 20 ГПа). При фиксированном давлении (16 ГПа) с увеличением содержания хрома в стартовом составе наблюдается возрастание концентрации кноррингитового компонента в гранате (табл. 4), однако, как показано на рис. 15, существует определенный предел вхождения хрома в гранат, что, по нашему мнению, говорит о невозможности синтеза чистого кноррингита.

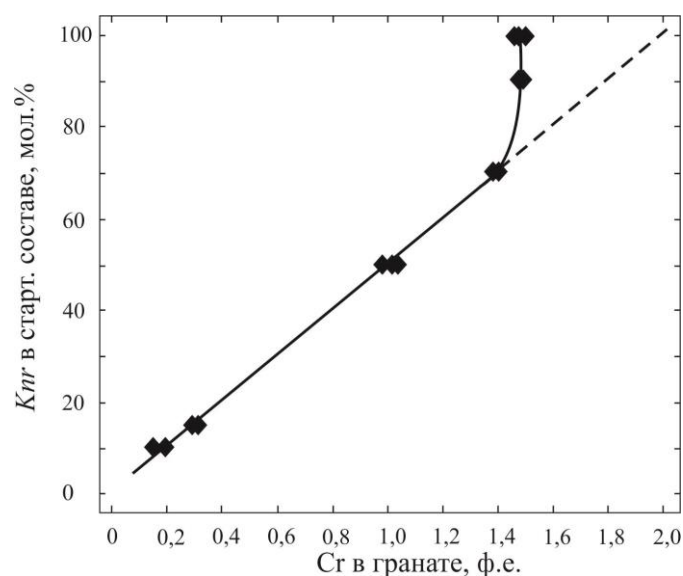


Рис. 15. Зависимость содержания хрома в гранате от концентрации кноррингитового компонента (мол. %) в стартовом составе при 16 ГПа.

Состав MgSiO_3 *акимотоита* также зависит от стартового состава и давления (табл. 4). Увеличение содержания хрома в стартовом составе приводит к повышению концентрации хрома в акимотоите в отсутствии других фаз. В ассоциации с гранатом доля акимотоита возрастает с давлением, и содержание в нем хрома увеличивается. Максимальная растворимость хрома, зафиксированная для акимотоита в наших опытах ($\sim 5,7$ мас.% Cr_2O_3), соответствует давлению 18 ГПа. С увеличением давления акимотоит становится более хромистым. Наблюдается отрицательная корреляция магния и кремния с хромом, что указывает на уменьшение содержания магния и кремния в акимотоите с увеличением давления (рис. 16).

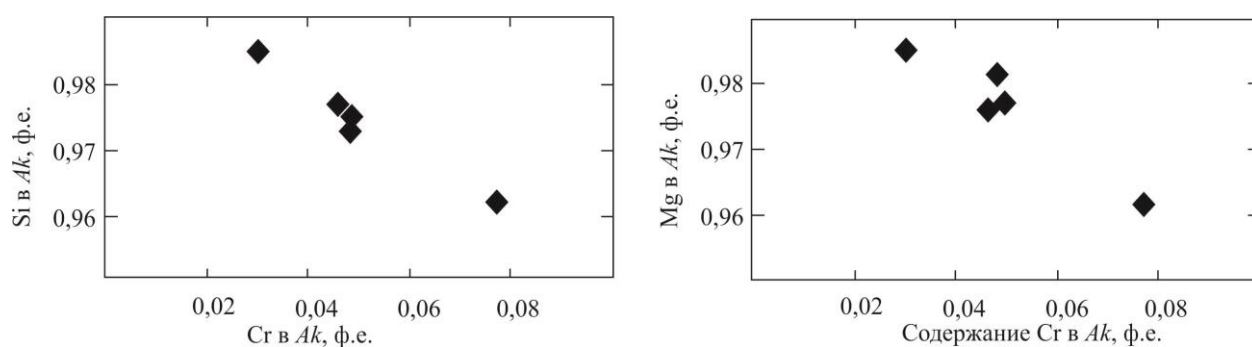


Рис. 16. Соотношения между содержаниями магния, кремния и хрома в MgSiO_3 акимотоитах, синтезированных в системе $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ – $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ при давлениях 18–19 ГПа и температуре 1600°C.

Для MgSiO_3 *бриджманита*, по сравнению с акимотоитом, установлена более высокая растворимость хрома в пределах 4–11 мас.% Cr_2O_3 , причем в ассоциации с

высокохромистым гранатом перовскит содержит не более 8,5 мас.% Cr_2O_3 , а с исчезновением граната (>21 ГПа) доля хрома в минерале значительно возрастает.

Для хромистой фазы MgCr_2O_4 со *структурой титаната кальция (Ct)* в ассоциации с гранатом и стишовитом, синтезированной в диапазоне давлений от 18 до 20 ГПа, характерно присутствие кремния (до 4 мас.% SiO_2). При этом увеличение давления способствует увеличению растворимости кремния в структуре Ct. Интересно отметить, что при давлении более 20 ГПа, Ct в ассоциации с бриджманитом не содержит примеси кремния.

Эсколаит в системе $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ – $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ установлен в ассоциации с гранатом в диапазоне давлений от 10 до 16 ГПа для богатых кноррингитом стартовых составов. Для данной фазы установлены существенные примеси магния и кремния. Характерно, что содержание магния и кремния в эсколаите увеличивается с давлением (до 3 мас. % MgO и до 3,5 мас. % SiO_2).

3.1.3. Топология и фазовая диаграмма псевдобинарной системы $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ – $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ при 10–24 ГПа и 1600 °С

Фазовые отношения в системе $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ – $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ могут быть рассмотрены в рамках трехкомпонентной системы SiO_2 – MgO – Cr_2O_3 (рис. 17). Гранат образует твердые растворы в ряду мейджорит–кноррингит, его стабильность при температуре 1600 °С ограничивается давлением ~8 ГПа, ниже которого устойчива ассоциация пироксена и эсколаита ($En + Esk$) [Zou, Irifune, 2012]. Максимальное содержание кноррингитового компонента в гранатах, полученных в наших опытах, не превышает 90 мол. % (рис 15, точка 1 на линии *a*), что находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными [Klemme, 2004; Juhin et al., 2010; Zou, Irifune, 2012]. За счет вхождения в состав граната мейджоритового компонента в равновесии с ним появляется эсколаит согласно реакции:



Так как положение эсколаита на диаграмме SiO_2 – MgO – Cr_2O_3 (рис.17) находится за пределами отрезка $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ – $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (линия *a*), соответствующего изучаемой нами системе, ее следует рассматривать как псевдобинарную.

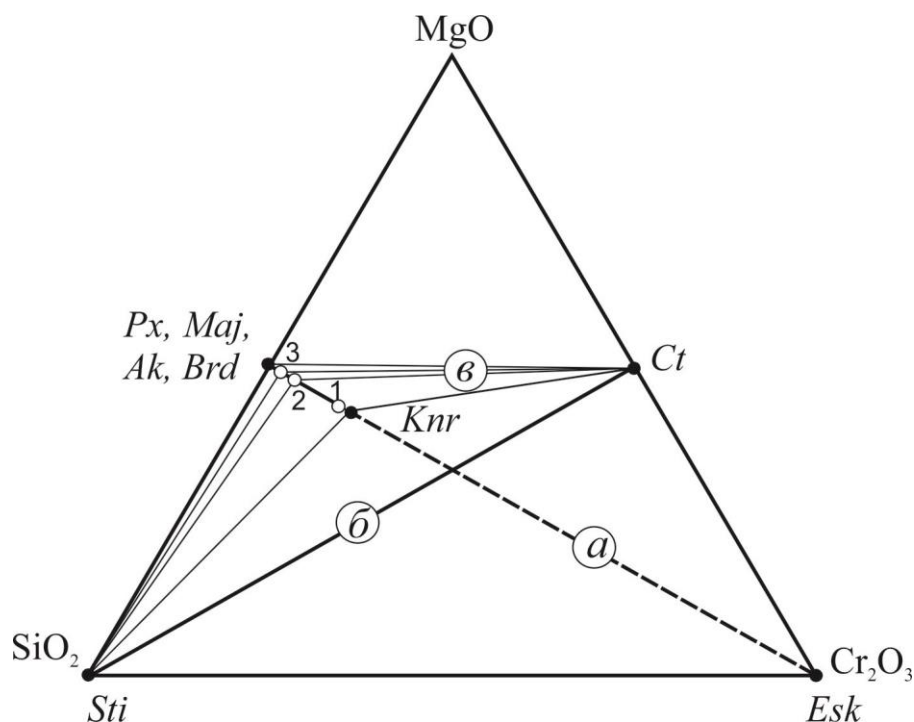
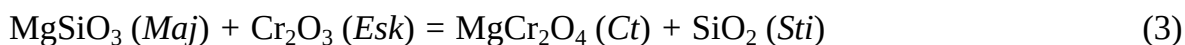
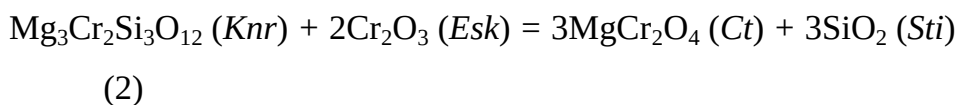


Рис. 17. Относительное расположение фаз и фазовых ассоциаций изученной системы $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{--Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ на треугольной диаграмме $\text{SiO}_2\text{--MgO--Cr}_2\text{O}_3$. Цифры (1–3) характеризуют установленную в наших опытах предельную концентрацию Cr_2O_3 в гранате (1), MgSiO_3 -бриджманите (2) и MgSiO_3 -акимотоите (3). Буквы в кружках (a–e) соответствуют последовательности химических реакций с ростом давления.

Еще одним признаком псевдобинарности изучаемой нами системы служит появление фазы MgCr_2O_4 со структурой титаната кальция (CaTi_2O_4) и стишовита. Образование этой ассоциации (линия *б* на рис. 17) впервые фиксируется в богатой хромом части системы при давлении 18 ГПа согласно реакциям:



Данные реакции, в которых участвуют кноррингитовый и мейджоритовый компоненты граната, определяют отмечавшееся выше общее снижение доли граната в экспериментальных образцах с ростом давления. Другой важной особенностью этой реакции является появление в качестве самостоятельной фазы стишовита – минерала, нетипичного для ультраосновных (пиролитовых) ассоциаций [Kaminsky, 2012].

Полное исчезновение граната при давлении более 20 ГПа происходит в результате перехода MgSiO_3 компонента граната (мейджорита) в бриджманит и разложения кноррингитового компонента граната по реакции (треугольник составов *в* на рис. 17):



Бриджманит в данной ассоциации содержит ~30 мол. % «кноррингитового» компонента (11 мас.% Cr_2O_3), в то время как оставшийся хром уходит в фазу MgCr_2O_4 со структурой титаната кальция, в результате чего, как и в предыдущем случае, образуется стишовит.

По результатам топологического анализа и с использованием экспериментов по изучению фазовых отношений было построено изотермическое P – X сечение фазовой диаграммы SiO_2 – MgO – Cr_2O_3 (рис. 18). Рассмотренная нами псевдобинарная система $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ – $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ представляет собой лишь небольшой фрагмент сечения MgSiO_3 – Cr_2O_3 , предварительные результаты изучения которого при давлениях до 16 ГПа были получены в работе [Zou, Irifune, 2012].

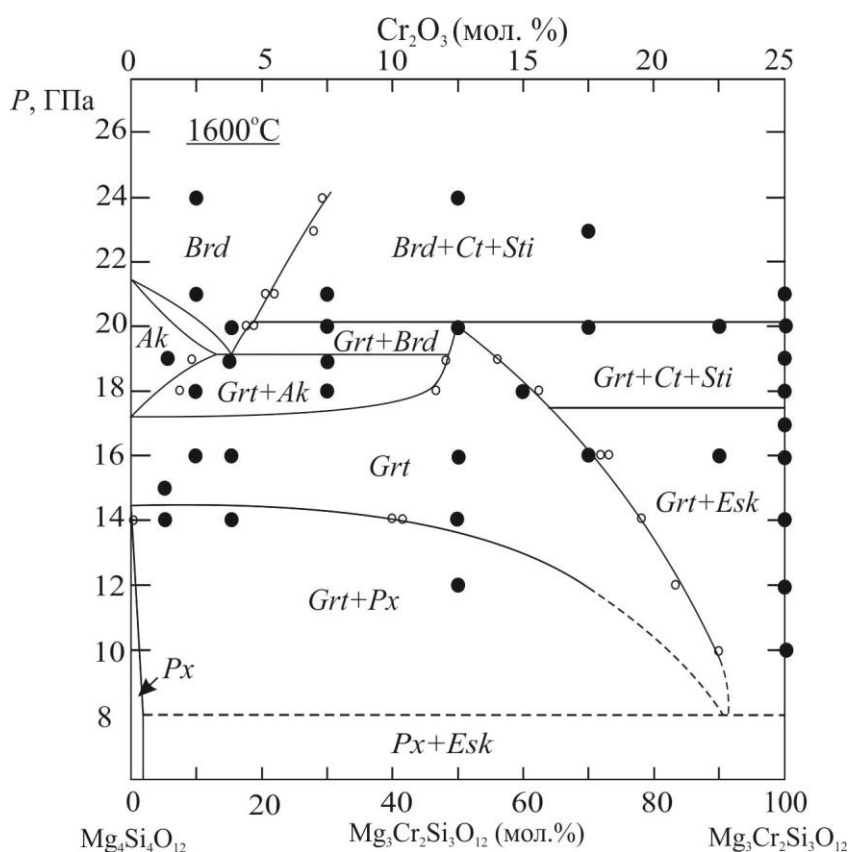


Рис. 18. Фрагмент изотермического P – X сечения фазовой диаграммы SiO_2 – MgO – Cr_2O_3 (рис. 17). Маленькие кружки отражают составы фаз, синтезированных в системе Maj – Knr .

3.2. Система $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{MgCr}_2\text{O}_4$ при 10–24 ГПа и 1600°C

В связи с тем, что в мантии Земли широкое распространение имеют полиморфные модификации оливина (оливин/вадслеит/рингвудит), а хромшпинель является важнейшей хромсодержащей фазой пород верхней мантии и часто образует включения в природных алмазах [Соболев, 1983; Буланова и др., 1993], именно система $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{MgCr}_2\text{O}_4$ была выбрана нами в качестве модельной для изучения межфазового распределения хрома между мантийными минералами.

В настоящей главе приведены результаты экспериментального изучения системы форстерит–магнезиохромит с помощью многопуансонного аппарата высокого давления. Несмотря на то, что минералы природных мантийных ассоциаций представлены относительно малохромистыми силикатами или, наоборот, высокохромистыми оксидами, была поставлена задача изучения полного диапазона стартовых составов этой системы с целью построения ее P – X фазовой диаграммы и установления параметров и пределов изоморфизма хромсодержащих фаз.

3.2.1. Фазовые отношения

Система форстерит–магнезиохромит (Fo – $MChr$) была экспериментально изучена при температуре 1600°C в диапазоне давлений 10–24 ГПа (с шагом 1–3 ГПа) для стартовых составов с шагом 10–30 мол.% MgCr_2O_4 , что позволило синтезировать мантийные хромсодержащие фазы разных уровней глубинности и широкого разнообразия составов. Фазы, полученные при изучении системы Fo – $MChr$, включают в себя хромсодержащие оливин (Ol), вадслеит (Wad) [Price et al., 1983; Akaogi et al., 1989; Katsura, Ito, 1989; Yu et al., 2008], рингвудит (Rgw) [Binns et al., 1969; Akaogi et al., 1989; Yu et al., 2008], бриджманит, $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ со структурой модифицированного людвигита (mLd) [Ishii et al., 2015], фазу $\text{Mg}(\text{Mg},\text{Cr})(\text{Mg},\text{Si})\text{O}_4$ с искаженной структурой титаната кальция (mCt) [Bindi, Sirotkina et al., 2015], кноррингит–мэйджоритовый гранат [Juhin et al., 2010; Zou, Irifune, 2012; Vykhodina et al., 2014; Sirotkina et al., 2015], MgCr_2O_4 со структурами шпинели ($MChr$) и титаната кальция (Ct) [Bindi, Sirotkina et al., 2014a], эсколаит и периклаз (Per). Условия экспериментов в системе $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{MgCr}_2\text{O}_4$ (форстерит–магнезиохромит), а также полученные в них фазовые ассоциации, приведены в таблице 5.

При умеренных давлениях (10 ГПа) в широком диапазоне стартовых составов в равновесии с хромсодержащим оливином присутствует магнезиохромит (MgCr_2O_4).

Таблица 5. Условия и результаты экспериментов в системе $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--MgCr}_2\text{O}_4$ при 10–24 ГПа и 1600°C

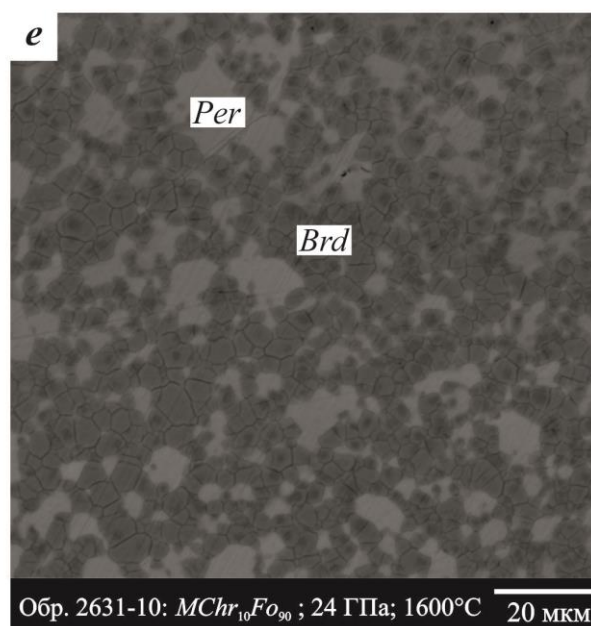
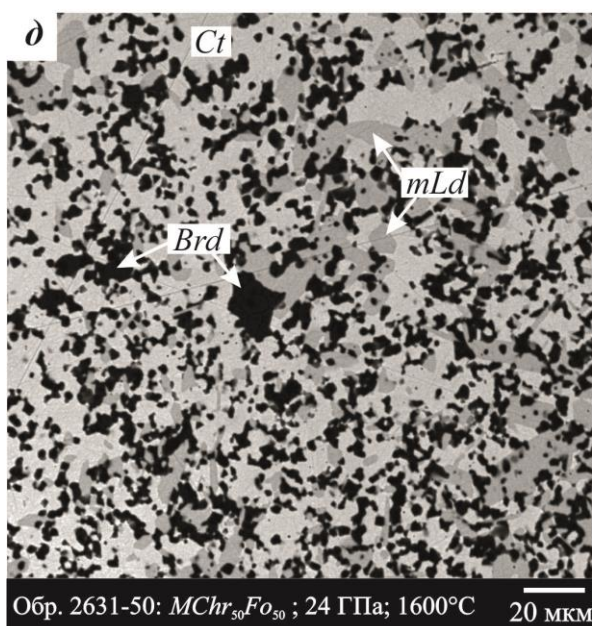
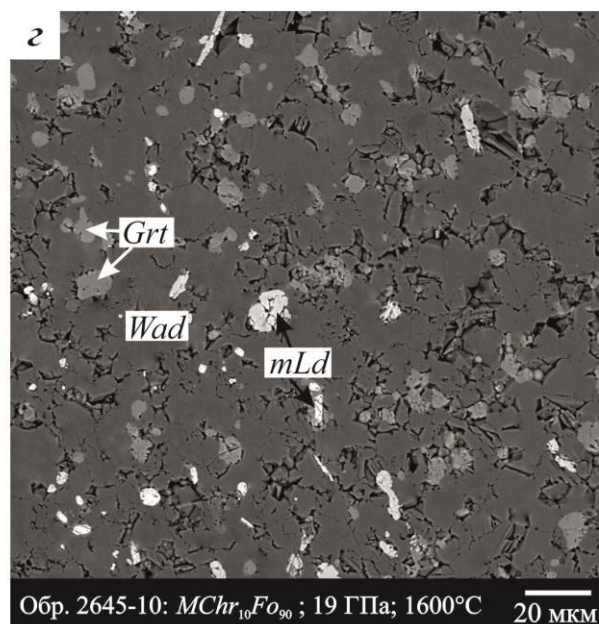
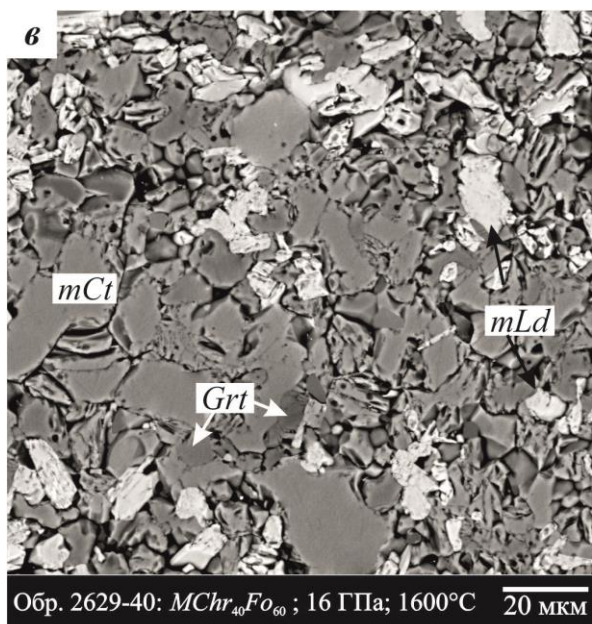
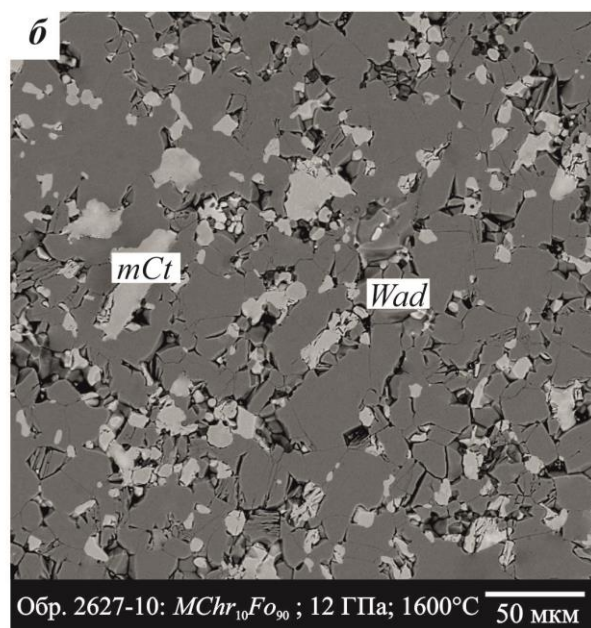
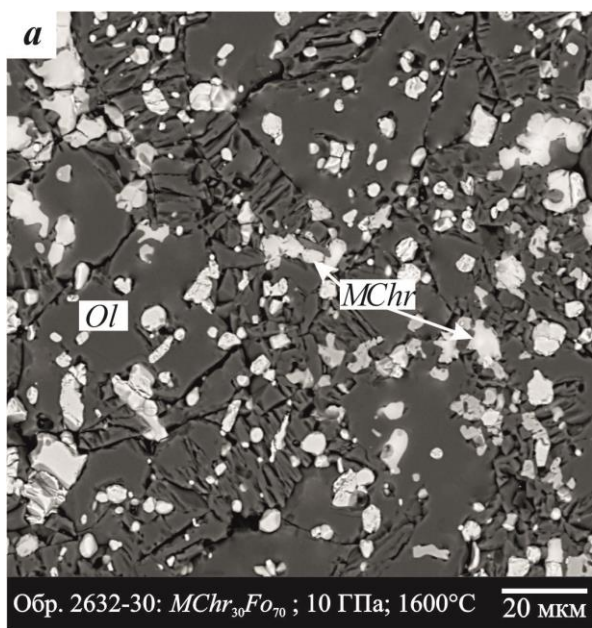
<i>P</i> (ГПа)	Обр.	Стартовый состав (мол. % <i>Knr</i>)	Выдержка (час.)	Фазовая ассоциация
10	2632-80	80	4	<i>Ol+MChr</i>
	2632-30	30	4	<i>Ol+MChr</i>
12	2627-40	40	3,5	<i>Wad+mCt</i>
	2627-10	10	3,5	<i>Wad+mCt</i>
13	2653-80	80	5	<i>Grt+mLd+Esk</i>
	2653-30	30	5	<i>Wad+mCt</i>
14	2646-50	50	4	<i>Grt+mLd+mCt</i>
	2646-10	10	4	<i>Wad+mCt</i>
16	2629-80	80	5	<i>Grt+mLd+Esk</i>
	2629-40	40	5	<i>Grt+mLd+mCt</i>
18	2639-30	30	5	<i>Wad+mCt</i>
	2639-10	10	5	<i>Wad+mCt</i>
19	2651-80	80	5	<i>Grt+Ct+mLd*</i>
	2651-50	50	5	<i>Wad+Grt+mLd</i>
	2645-10	10	4	<i>Wad+Grt+mLd</i>
20	2635-80	80	4	<i>Grt+Ct+mLd</i>
	2635-40	40	4	<i>Rgw+Grt+mLd</i>
21	2634-40	40	5	<i>Rgw+Brd+mLd</i>
	2649-30	30	5	<i>Rgw+Brd+mLd*</i>
	2649-10	10	4	<i>Rgw</i>
23	2647-80	80	4	<i>Brd+Ct+mLd</i>
	2647-30	30	4	<i>Rgw+Brd+mLd*</i>
24	2631-50	50	5	<i>Brd+mLd+Per</i>
	2631-10	10	5	<i>Brd+Per</i>

Примечание. *из-за мелкого размера зерен составы фаз не были определены.

Типичная структура полученных образцов показана на рис. 19а: видны крупные кристаллы оливина и относительно мелкие зерна *MChr*, либо присутствующие в виде включений в оливине, либо занимающие интерстициальное положение.

Для зерен MgCr_2O_4 со структурой шпинели преимущественно характерны изометричные формы, гипидиоморфные (вплоть до идиоморфных) очертания, реже наблюдаются удлинённые выделения. Размеры кристаллов оливина варьируют от 10 до 100 мкм, а кристаллы магнезиохромита достигают в длину 50 мкм. При увеличении содержания хрома в стартовом составе наблюдается увеличение количества Ст-шпинели в образце (~27 об. % в обр. 2632-30, ~85 об. % в обр. 2632-80).

Увеличение давления в области системы, богатой форстеритовым компонентом (0–8 мол.% *MChr*), приводит к образованию мономинерального поля вадслеита. При содержании



более 8 мол. % *MChr* в стартовом составе наблюдается появление ассоциации вадслеита и фазы $\text{Mg}(\text{Mg},\text{Cr})(\text{Mg},\text{Si})\text{O}_4$ с искаженной структурой титаната кальция (*mCt*). Структура образцов характеризуется относительно крупными (до 70 мкм) идиоморфными кристаллами вадслеита и более мелкими гипидиоморфными зернами *mCt* (рис. 19б).

Увеличение хрома в стартовом составе (40 мол.% MgCr_2O_4 при 16 ГПа) приводит к образованию граната в ассоциации с фазой $\text{Mg}(\text{Mg},\text{Cr})(\text{Mg},\text{Si})\text{O}_4$. Сохранение стехиометрии системы требует образования в ассоциации с гранатом фазы $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ (*mLd*). В структуре полученных образцов доминируют относительно крупные кристаллы *mCt* размером до 60 мкм, пространство между которыми заполнено мелкими призматическими кристаллами модифицированного людвигита ($\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$) размером до 20 мкм, а также относительно мелкими (< 15 мкм) изометричными зернами граната (рис. 19в). Дальнейшее увеличение содержания хрома в стартовом составе приводит к образованию ассоциации *mLd* + *Grt* + *Esk*.

В богатой хромом части системы (>92 мол. % *MChr*) при давлении 12–18 ГПа образуется ассоциация *mLd* + *Esk*, поле стабильности которой незначительно расширяется с давлением. Увеличение давления (более 18 ГПа) приводит к образованию мономинерального поля стабильности MgCr_2O_4 со структурой титаната кальция (*Ct*). Было установлено, что с давлением поле стабильности *Ct* расширяется в область более высоких содержаний форстеритового компонента в системе вследствие увеличения растворимости кремния в MgCr_2O_4 .

При давлении >18 ГПа наблюдается образование двух гранатсодержащих ассоциаций, которые в совокупности охватывают практически полный диапазон стартовых составов (10–90 мол.% *MChr*): *Grt* + *Wad* + *mLd* (рис. 19з) и *Grt* + *Ct* + *mLd*. Первая из них, полученная лишь в двух образцах (2651-50, 2645-10), установлена только при 19 ГПа, а уже при 20 ГПа вадслеит в ней сменяется рингвудитом.

Рис. 19. Результаты изучения фазовых отношений в системе Mg_2SiO_4 – MgCr_2O_4 при 10–24 ГПа и 1600°C. Изображения в отраженных электронах. *а* – агрегат оливина и мелких зерен магнезиохромита в экспериментальном образце; *б* – ассоциация вадслеита и *mCt*; *в* – крупные кристаллы *mCt* с мелкими призматическими кристаллами $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ со структурой модифицированного людвигита (*mLd*) и мелкими изометричными зернами граната; *г* – ассоциация граната, вадслеита и *mLd*; *д* – агрегат MgSiO_3 бриджманита, MgCr_2O_4 со структурой кальциевого титаната и $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ со структурой модифицированного людвигита; *е* – агрегат бриджманита с характерной густой системой мелких трещин и периклаза в экспериментальном образце.

В бедной хромом части системы, начиная с давления ~21 ГПа, устанавливается мономинеральное поле стабильности Mg_2SiO_4 рингвудита, в который переходит Cr-Wad. Рингвудит образует массивные агрегаты с размерами отдельных зерен до 50 мкм.

При давлении ~21 ГПа в широком диапазоне стартовых составов (15–85 мол. % *MChr*) наблюдается переход от гранатсодержащих ассоциаций (*Grt* + *Rgw* + *mLd*, *Grt* + *Ct* + *mLd*) к парагенезисам MgSiO_3 бриджманита (*Brd* + *Rgw* + *mLd* и *Brd* + *Ct* + *mLd*). Бриджманит в данных ассоциациях представляет собой мелкие, сильно трещиноватые, идиоморфные кристаллы размером до 20 мкм. Фазы *mLd* и *Ct* представлены относительно крупными выделениями размером до 50 мкм (рис. 19d). Дальнейшее увеличение давления в форстеритовой части системы приводит к разложению рингвудита с образованием ассоциации бриджманита и периклаза. Эта ассоциация была установлена нами в одном опыте (2631-10), проведенном при 24 ГПа. При этом в наиболее богатой форстеритовым компонентом области системы *Fo*–*MChr* (0–20 мол.% *MChr*), кроме *Brd* и *Per* не наблюдается появления других фаз (рис. 19e), в то время как для стартовых составов с умеренным содержанием хрома (20–45 мол.% *MChr*) предполагается присутствие более хромистой фазы $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ совместно с ассоциацией MgSiO_3 бриджманита и периклаза.

3.2.2. Составы фаз

Фазы, синтезированные в системе Mg_2SiO_4 – MgCr_2O_4 при давлениях 10–24 ГПа и температуре 1600°C, характеризуются широким диапазоном изменения составов (табл. 6).

Все фазы состава Mg_2SiO_4 , полученные в системе *Fo*–*MChr* содержат хром, и для них наблюдается отрицательная корреляция содержаний хрома с концентрациями магния и кремния (рис. 20). Содержание хрома в оливине (*форстерите*), синтезированном при 10 ГПа достигает 3,2 мас. % Cr_2O_3 . При давлении ~12 ГПа и содержании MgCr_2O_4 в стартовом составе до ~40 мол. % оливин (форстерит) переходит в более плотную фазу – *вадслеит*. Увеличение давления способствует возрастанию концентрации хрома в вадслеите (рис. 21). Состав вадслеита практически не меняется при смене фазовых ассоциаций. Максимальное содержание MgCr_2O_4 в вадслеите достигает 7,3 мол.% (~7,6 мас. % Cr_2O_3) при давлении 19 ГПа.

Таблица 6. Составы фаз, синтезированных в системе $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{MgCr}_2\text{O}_4$ при 10 – 24 ГПа и 1600°C.

<i>P</i> , ГПа	10		12		12	
Обр.	2632-80		2632-30		2627-40	
Фаза	<i>Ol</i>	<i>MChr</i>	<i>Ol</i>	<i>MChr</i>	<i>Wad</i>	<i>mCt</i>
MgO	58,19	22,14	54,84	21,94	54,95	40,45
SiO ₂	40,97	1,64	41,5	1,85	39,94	22,66
Cr ₂ O ₃	2,5	74,27	3,21	74,62	5,56	38,19
Сумма	101,66	98,05	99,55	98,41	100,45	101,3
Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов О						
O	4	4	4	4	4	4
Mg	2,021	1,061	1,939	1,047	1,945	1,598
Si	0,955	0,053	0,985	0,059	0,949	0,601
Cr	0,046	1,889	0,060	1,890	0,104	0,800
Сумма	3,022	3,003	2,985	2,996	2,999	2,999

<i>P</i> , ГПа	12		13		14	
Обр.	2627-10		2653-30		2646-10	
Фаза	<i>Wad</i>	<i>mCt</i>	<i>Wad</i>	<i>mCt</i>	<i>Wad</i>	<i>mCt</i>
MgO	54,28	40,06	54,28	39,62	53,95	40,57
SiO ₂	39,57	22,08	39,58	21,22	39,09	22,51
Cr ₂ O ₃	5,36	39,01	6,31	39,7	6,1	38,69
Сумма	99,21	101,15	100,17	100,54	99,14	101,77
Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов О						
O	4	4	4	4	4	4
Mg	1,944	1,590	1,931	1,589	1,939	1,597
Si	0,951	0,588	0,945	0,572	0,943	0,595
Cr	0,102	0,822	0,119	0,845	0,116	0,808
Сумма	2,998	3,001	2,995	3,006	2,999	3,001

<i>P</i> , ГПа	13			14		
Обр.	2653-80			2646-50		
Фаза	<i>Grt</i>	<i>mLd</i>	<i>Esk</i>	<i>Grt</i>	<i>mLd</i>	<i>mCt</i>
MgO	29,89	33,31	0,41	29,96	32,96	40,16
SiO ₂	43,87	0,52		44,85	0,74	21,81
Cr ₂ O ₃	25,98	65,17	98,63	24,91	63,68	38,33
Сумма	99,74	99	99,04	99,72	97,38	100,3
Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов О						
O	12	5	3	12	5	4
Mg	3,277	1,939	0,016	3,268	1,947	1,607
Si	3,228	0,020	0,000	3,285	0,029	0,586
Cr	1,511	2,013	1,990	1,442	1,996	0,814
Сумма	8,016	3,973	2,005	7,995	3,973	3,007

<i>P</i> , ГПа	16					
Обр.	2629-80			2629-40		
Фаза	<i>Grt</i>	<i>mLd</i>	<i>Esk</i>	<i>Grt</i>	<i>mLd</i>	<i>mCt*</i>
MgO	29,97	34,28	0,77	29,92	33,95	40,06
SiO ₂	44,74	0,92	0,43	44,69	0,81	22,43
Cr ₂ O ₃	24,68	65,27	98,33	24,72	64,25	37,27
Сумма	99,39	100,47	99,54	99,33	99,01	99,76
Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов О						
О	12	5	3	12	5	4
Mg	3,279	1,960	0,029	3,276	1,970	1,606
Si	3,286	0,035	0,011	3,285	0,032	0,603
Cr	1,433	1,980	1,966	1,436	1,978	0,792
Сумма	7,998	3,975	2,006	7,997	3,979	3,001

<i>P</i> , ГПа	18				19	
Обр.	2639-30		2639-10		2651-80	
Фаза	<i>Wad</i>	<i>mCt</i>	<i>Wad</i>	<i>mCt</i>	<i>Grt</i>	<i>Ct</i>
MgO	54,04	41,25	54,7	40,76	30,78	22,52
SiO ₂	39,11	23,23	39,71	22,92	46,17	1,82
Cr ₂ O ₃	6,59	35,85	5,29	34,94	21,41	75,35
Сумма	99,74	100,33	99,7	98,62	98,36	99,69
Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов О						
О	4	4	4	4	12	4
Mg	1,934	1,634	1,950	1,641	3,364	1,061
Si	0,939	0,618	0,950	0,620	3,387	0,058
Cr	0,125	0,754	0,100	0,746	1,241	1,883
Сумма	2,998	3,005	3,000	3,007	7,992	3,001

<i>P</i> , ГПа	19			20		
Обр.	2651-50			2635-80		
Фаза	<i>Wad</i>	<i>Grt</i>	<i>mLd</i>	<i>Grt</i>	<i>Ct</i>	<i>mLd</i>
MgO	53,29	32,81	34,87	33,36	23,87	34,55
SiO ₂	40,11	48,5	0,92	49,24	2,39	1,23
Cr ₂ O ₃	7,29	19,59	65,25	18,29	74,71	63,36
Сумма	100,69	100,9	101,04	100,89	100,98	98,59
Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов О						
О	4	12	5	12	4	5
Mg	1,887	3,468	1,980	3,511	1,103	1,994
Si	0,954	3,442	0,035	3,479	0,074	0,048
Cr	0,137	1,099	1,966	1,021	1,832	1,940
Сумма	2,978	8,009	3,982	8,011	3,010	3,982

Продолжение таблицы 6

<i>P</i> , ГПа	19		20		21		
Обр.	2645-10		2635-40		2649-30		
Фаза	<i>Wad</i>	<i>Grt</i>	<i>Rgw</i>	<i>Grt</i>	<i>mLd</i>	<i>Rgw</i>	<i>Brd</i>
MgO	53,81	32,11	53,52	32,28	34,85	50,64	39,99
SiO ₂	38,65	47,34	33,88	47,92	1,21	34,46	59,15
Cr ₂ O ₃	7,36	20,65	11,87	18,41	64,12	15,26	2,82
Сумма	99,82	100,1	99,27	98,61	100,18	100,36	101,96
Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов О							
О	4	12	4	12	5	4	3
Mg	1,929	3,437	1,974	3,481	1,991	1,857	0,986
Si	0,930	3,402	0,839	3,469	0,046	0,849	0,979
Cr	0,140	1,173	0,232	1,053	1,944	0,297	0,037
Сумма	3,000	8,012	3,045	8,004	3,982	3,003	2,002

<i>P</i> , ГПа	21			23			
Обр.	2634-40			2649-10		2647-80	
Фаза	<i>Rgw</i>	<i>Brd</i>	<i>mLd</i>	<i>Rgw</i>	<i>Brd</i>	<i>Ct</i>	<i>mLd</i>
MgO	50,89	39,02	34,66	56,35	39,33	23,87	34,69
SiO ₂	32,98	58,33	2,04	41,58	58,92	3,22	2,13
Cr ₂ O ₃	17,07	3,42	62,36	2,15	3,71	72,08	62,08
Сумма	100,94	100,77	99,06	100,08	101,96	99,77	98,90
Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов О							
О	4	3	5	4	3	4	5
Mg	1,872	0,975	1,991	1,979	0,972	1,116	1,995
Si	0,814	0,978	0,079	0,980	0,978	0,101	0,082
Cr	0,333	0,045	1,901	0,040	0,049	1,788	1,894
Сумма	3,019	1,999	3,971	3,000	1,998	3,005	3,971

<i>P</i> , ГПа	23		24				
Обр.	2647-30		2631-50		2631-10		
Фаза	<i>Rgw</i>	<i>Brd</i>	<i>Brd</i>	<i>Ct</i>	<i>mLd</i>	<i>Brd</i>	<i>Per</i>
MgO	50,15	38,31	37,48	29,98	37,86	39,49	71,99
SiO ₂	32,39	57,14	55,63	7,9	3,94	54,08	3,77
Cr ₂ O ₃	18,54	4,81	6,85	62,38	55,67	6,77	22,37
Сумма	101,08	100,26	99,96	100,26	97,47	100,34	98,13
Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов О							
О	4	3	3	4	5	3	1
Mg	1,851	0,967	0,956	1,329	2,165	1,008	0,759
Si	0,802	0,968	0,953	0,235	0,151	0,927	0,027
Cr	0,363	0,064	0,093	1,467	1,689	0,092	0,125
Сумма	3,016	2,000	2,001	3,031	4,004	2,027	0,911

Примечание. * Минералы, для которых методом монокристаллической рентгеновской дифракции была выполнена расшифровка структуры.

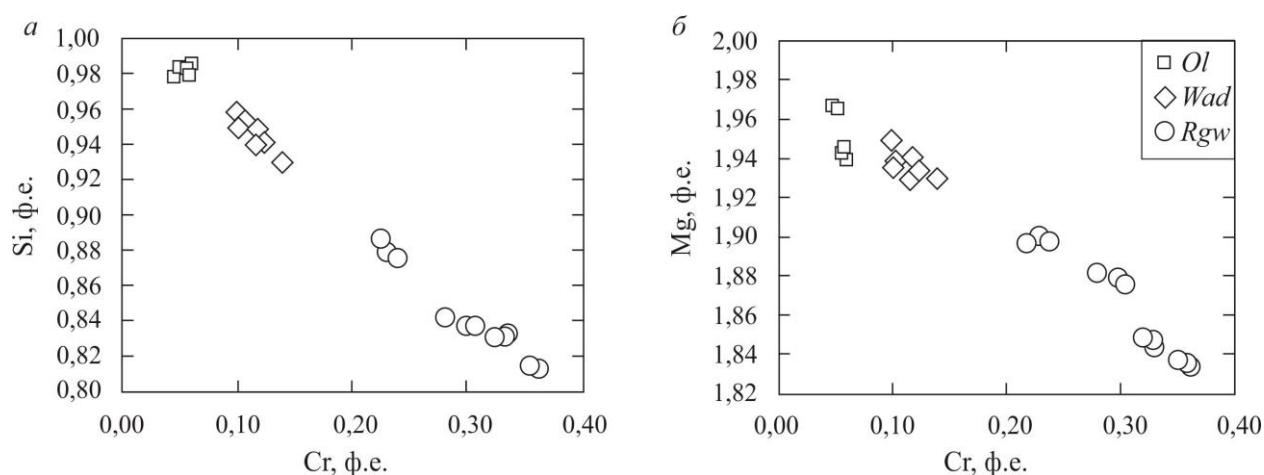


Рис. 20. Вариации содержаний кремния, магния и хрома в полиморфных модификациях оливина, синтезированных в системе $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--MgCr}_2\text{O}_4$ при давлениях 10–23 ГПа и температуре 1600°C.

Состав Mg_2SiO_4 –рингвудита в значительной степени зависит от давления. Увеличение давления способствует возрастанию содержания хрома в рингвудите (рис. 21). Таким образом, максимальная растворимость хрома, зафиксированная для рингвудита в системе Fo–MChr (~18,5 мас.% Cr_2O_3), соответствует давлению 23 ГПа, близкому к верхней границе стабильности этой фазы.

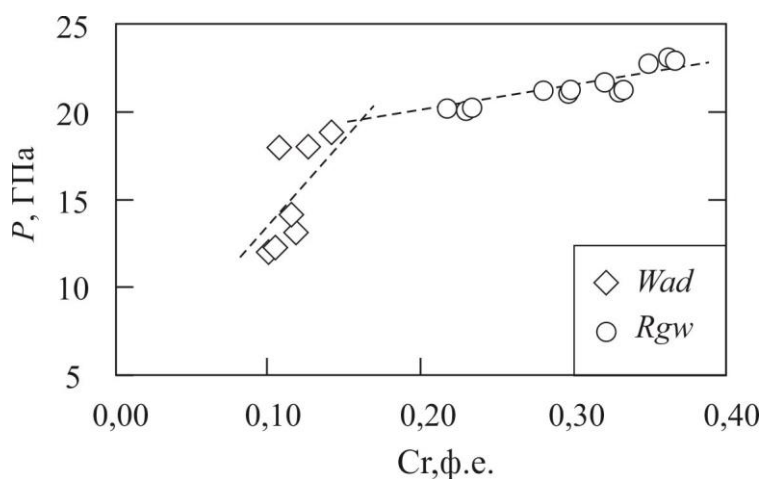


Рис. 21. Зависимость содержания хрома в вадслеите и рингвудите от давления.

Хромит (MgCr_2O_4), в ассоциации с оливином, содержит незначительную примесь кремния (<1,85 мас.% SiO_2 , что соответствует 6 мол.% *Fo*).

При давлении 12–18 ГПа в ассоциации с вадслеитом устойчива фаза состава $\text{Mg}(\text{Mg},\text{Si},\text{Cr})_2\text{O}_4$ с искаженной структурой титаната кальция (*mCt*). Главной особенностью этой фазы во всех экспериментальных образцах является вхождение в нее существенного количества кремния (58–63 мол. % *Fo*) и незначительные вариации

составов. Устанавливается отрицательная корреляция хрома с магнием и кремнием, что говорит о замещении хрома кремнием и магнием в октаэдрических позициях (рис. 22) Фаза $\text{Mg}(\text{Mg},\text{Si},\text{Cr})_2\text{O}_4$ при увеличении давления становится менее хромистой, а концентрация кремния в октаэдрической координации закономерно возрастает.

Фаза MgCr_2O_4 со структурой титаната кальция (*Ct*), синтезированная при давлении выше 18 ГПа в богатой хромом части системы, характеризуется относительно широким диапазоном изменения состава. Для данной фазы установлено вхождение существенного количества кремния в составе Mg_2SiO_4 . При этом избыточный магний и кремний замещают хром в октаэдрических позициях *Ct*. В диапазоне давлений 18-21 ГПа в ассоциации с гранатом и $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ с модифицированной структурой людвигита концентрация кремния не превышает 2,5 мас. %. При давлении более 21 содержание SiO_2 существенно увеличивается до 8 мас. %, что соответствует 23 мол. % *Fo*. Такие концентрации характерны для фазы MgCr_2O_4 со структурой титаната кальция (*Ct*) синтезированной при максимальном давлении 24 ГПа. Отсюда следует, что в системе *Fo-MChr* увеличение давления способствует росту растворимости форстеритового компонента в MgCr_2O_4 .

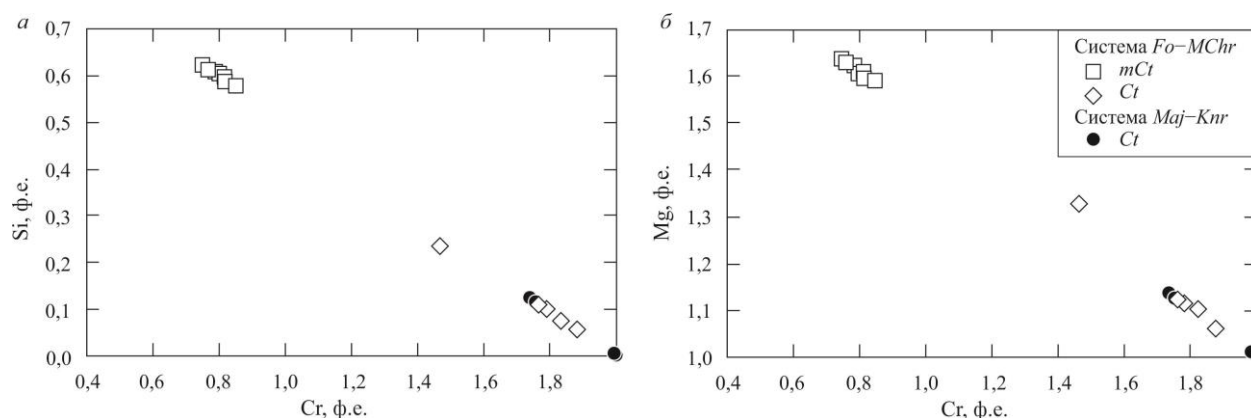


Рис. 22. Вариации содержаний кремния, магния и хрома в фазах со структурой титаната кальция (*Ct*, *mCt*), синтезированных в системе $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--MgCr}_2\text{O}_4$, в сопоставлении с данными в системе $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{--Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$.

Сравнивая особенности фаз со структурами титаната кальция, синтезированных в системах *Fo-MChr* и *Maj-Knr* (раздел 3.1), следует отметить, что в системе *Maj-Knr* MgCr_2O_4 (*Ct*) содержит значительно меньшие концентрации кремния, зависимость содержания кремния от давления очень неясная и нарушается полным отсутствием кремния в *Ct*, синтезированном при 24 ГПа (обр. 2413-70). Кроме того, в этой системе не была получена фаза *mCt* с очень высоким содержанием кремния, с которым связывается некоторое искажение структуры по сравнению с *Ct*.

Гранаты в продуктах экспериментов имеют относительно узкий диапазон составов и характеризуются избыточным содержанием кремния (>3 ф.е. Si), при этом концентрации мэйджоритового компонента не превышают 50 мол. % (рис. 23). С давлением содержание хрома в минерале снижается, а концентрация кремния в октаэдрической координации закономерно возрастает, что находится в хорошем соответствии с результатами изучения гранатов в системе *Maj-Knr*. Максимальное содержание кноррингитового компонента в гранате соответствует 75 мол.% (26 мас.% Cr_2O_3) для давления 13 ГПа, при 20 ГПа содержание кноррингита уменьшается до 50 мол. %, что согласуется с данными, полученными для гранатов в системе *Knr-Maj* (рис. 14). Однако для гранатов системы *Knr-Maj* установлены более высокие концентрации хрома (90 мол. % *Knr*, 30,78 мас. % Cr_2O_3), соответствующие давлению 10 ГПа. В системе *Fo-MChr* не достигаются такие высокие содержания кноррингитового компонента, что объясняется невозможностью получения граната при давлении ниже ~ 12 ГПа из-за устойчивости в этих условиях фазовой ассоциации *Ol + MChr*.

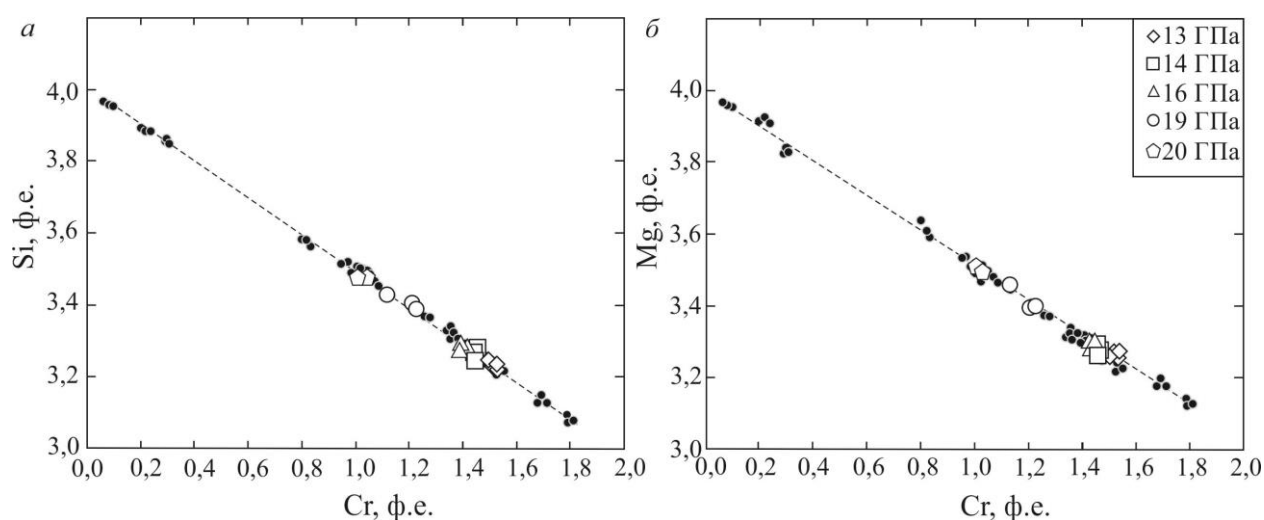


Рис. 23. Вариации содержаний кремния, магния и хрома в гранатах, синтезированных в системе Mg_2SiO_4 - MgCr_2O_4 при давлениях 13–20 ГПа и температуре 1600°C, в сопоставлении с данными по системе $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ - $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (черные точки). Пунктиром показан тренд изменения составов граната.

Фаза $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ с модифицированной структурой людвигита (*mLd*) установлена в широком диапазоне давлений и стартовых составов. При относительно низких давлениях (13–16 ГПа) для состава *mLd* характерны незначительные концентрации кремния, недостаток магния и избыток хрома. Данный факт объясняется замещением магния хромом и кремнием в структуре людвигита. Увеличение давления способствует увеличению содержания кремния и магния на фоне уменьшения растворимости хрома

(рис. 24 а, б). Максимальные концентрации кремния в составе *mLd*, полученные в системе *Fo–MChr*, достигают 2,8 мас. % (~0,12 ф.е. Si)

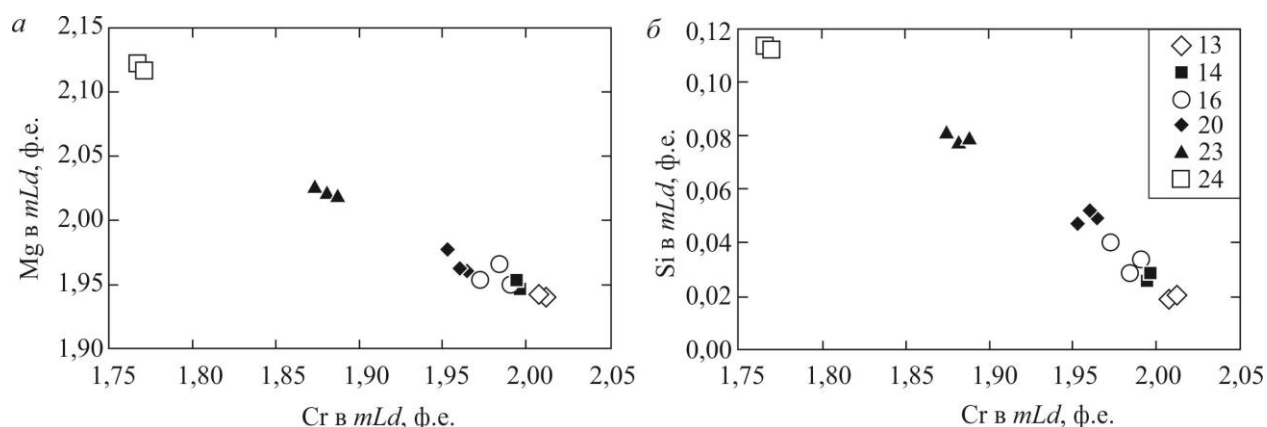


Рис. 24. Вариации содержаний кремния, магния и хрома в *mLd*, синтезированном в системе $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--MgCr}_2\text{O}_4$ при давлениях 13–24 ГПа и температуре 1600°C.

Состав MgSiO_3 *бриджманита* изменяется незначительно (2,8–6,7 мас. % Cr_2O_3) и также зависит от давления. Минимальные концентрации хрома установлены в *бриджманите*, устойчивом в ассоциации с *рингвудитом* при давлении 21 ГПа. Максимальная растворимость Cr_2O_3 , зафиксированная для *бриджманита* в системе *Fo–MChr* (~6,7 мас. %) соответствует давлению 24 ГПа.

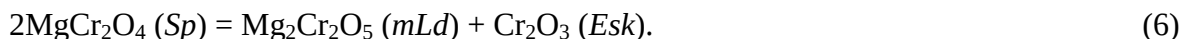
Периклаз установлен в системе *Fo–MChr* в ассоциации с *бриджманитом* в диапазоне стартовых составов 0–50 мол.% *MChr* при давлении выше 23 ГПа. Для минерала установлены существенные содержания кремния (~3,8 мас. % SiO_2) и хрома (22,4 мас. % Cr_2O_3). Последний факт иллюстрирует необходимость рассмотрения *периклаза* как одного из потенциальных концентраторов хрома в условиях нижней мантии Земли.

3.2.3. Топология и фазовая диаграмма псевдобинарной системы $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--MgCr}_2\text{O}_4$ при 10–24 ГПа и 1600°C

Фазовые отношения в системе $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--MgCr}_2\text{O}_4$ могут быть рассмотрены в рамках трехкомпонентной системы $\text{SiO}_2\text{--MgO--Cr}_2\text{O}_3$ (рис. 25, 26).

Стабильность ассоциации *Ol* + *MChr* ограничивается давлением ~12 ГПа, выше которого фиксируется образование ассоциации *вадслеита* и фазы $\text{Mg}(\text{Mg},\text{Cr})(\text{Mg},\text{Si})\text{O}_4$ с искаженной структурой *титаната кальция*.

При давлении более 12 ГПа и высоком содержании хрома в стартовом составе (>93 мол. % MgCr_2O_4) MgCr_2O_4 со структурой *шпинели* распадается с образованием ассоциации *mLd* + *Esk* по реакции (линия *a* на рис. 25):



Так как положение эсколаита и людвигита на диаграмме $\text{SiO}_2\text{--MgO--Cr}_2\text{O}_3$ (рис. 25) находится за пределами отрезка $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--MgCr}_2\text{O}_4$, соответствующего изучаемой нами системе, ее следует рассматривать как псевдобинарную.

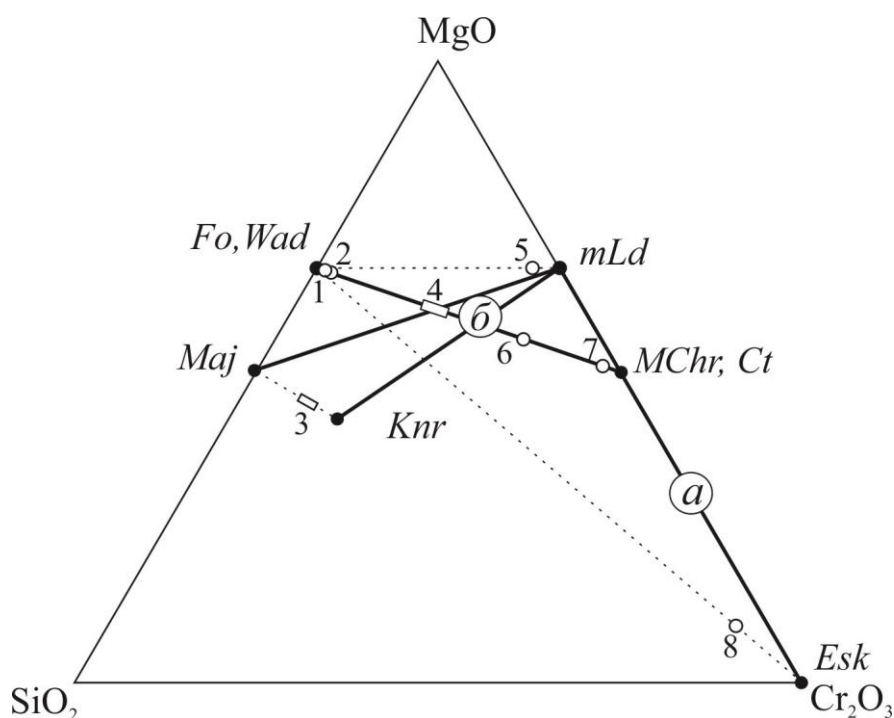
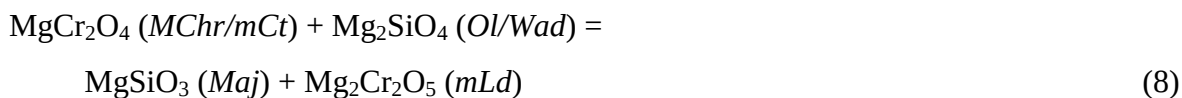
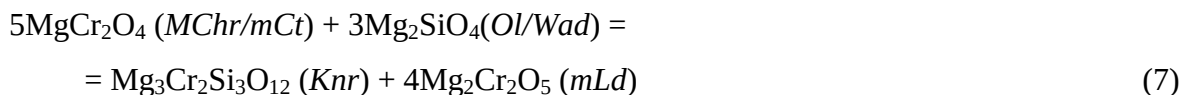


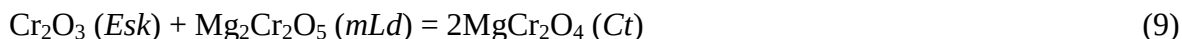
Рис. 25. Относительное расположение фаз и фазовых ассоциаций изученной системы $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--MgCr}_2\text{O}_4$ на треугольной диаграмме $\text{SiO}_2\text{--MgO--Cr}_2\text{O}_3$ (рассматриваемый диапазон давлений соответствует 12–18 ГПа). Цифры (1–4) характеризуют установленные в наших опытах предельные концентрации $\text{MgCr}_2\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ в оливине (1), вадслеите (2), гранате (3) и *mCt* (4); цифры (5–8) характеризуют установленные в наших опытах предельные концентрации форстеритового компонента в *mLd* (5), *Ct* (6), магнезиохромите (7), эсколаите (8). Буквы в кружках (а, б) соответствуют последовательности химических реакций с ростом давления и уменьшением содержания хрома в стартовом составе.

Псевдобинарный характер сечения *Fo–MChr* также обуславливается появлением кноррингит–мэйджоритового граната в составе фазовых ассоциаций (*Rgw/Wad + Grt + mLd*), (*Grt + mLd + Esk*) и (*Grt + mLd + mCt/Ct*). Как было отмечено выше, гранат образует твердые растворы в ряду мэйджорит–кноррингит (рис. 25, отрезок 3). Образование кноррингитового и мэйджоритового компонентов граната происходит в результате следующих реакций (б на рис. 25):



Отмеченный выше узкий диапазон составов гранатов определяется взаимным расположением коннод и сильно зависит от давления. В данной ситуации принципиальное значение имеет тот факт, что составы *mCt* находятся на пересечении коннод *Ol/Wad–MChr* (с некоторым смещением диапазона составов в сторону *MChr*) и *Maj–mLd*. Согласно установленным фазовым отношениям, доля мейджоритового компонента в составе граната, сосуществующего с фазой *mCt*, не может превышать 50 мол. %. В отличие от системы *Maj–Knr*, дальнейшему увеличению содержания мейджорита в гранате будет препятствовать реакция этого минерала с фазой $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ (*mLd*) с образованием $\text{Mg}(\text{Mg},\text{Si},\text{Cr})_2\text{O}_4$ (*mCt*).

Образование фазы MgCr_2O_4 со структурой титаната кальция впервые фиксируется при давлении выше 18 ГПа в богатой хромом части системы *Fo–MChr* согласно реакции (линия *a* на рис. 25):



Установлено, что поле стабильности фазы MgCr_2O_4 со структурой титаната кальция (*Ct*) расширяется при увеличении давления в область более низких содержаний хрома.

Полное исчезновение граната при давлении более 21 ГПа происходит в результате реакции взаимодействия кноррингитового компонента граната с фазой $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ и реакции перехода MgSiO_3 компонента граната (мейджорита) в бриджманит (реакция *в* на рис. 26):



Образование периклаза в ассоциации с бриджманитом связано с разложением рингвудита при давлении более 23 ГПа в богатой кремнием части системы в результате реакции (линия z на рис. 26):

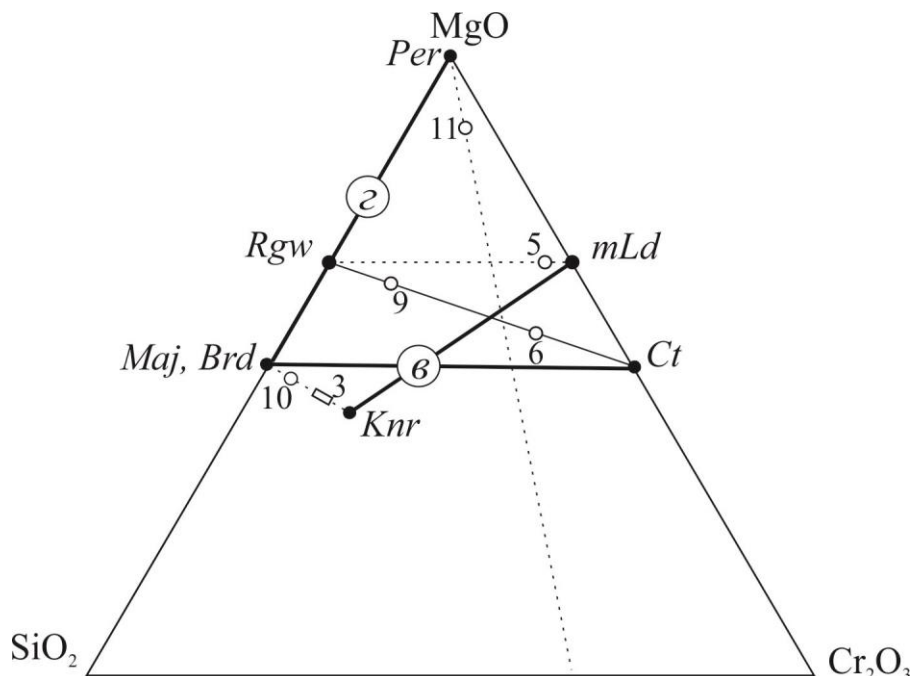
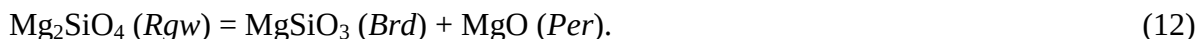


Рис. 26. Относительное расположение фаз и фазовых ассоциаций изученной системы $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--MgCr}_2\text{O}_4$ на треугольной диаграмме $\text{SiO}_2\text{--MgO--Cr}_2\text{O}_3$ (рассматриваемый диапазон давлений соответствует 21–23 ГПа). Цифры (3, 9, 10) характеризуют установленные в наших опытах предельные концентрации $\text{MgCr}_2\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ в гранате (3), рингвудите (9), бриджманите (10); (11) соответствует предельной концентрации кремния и хрома в периклазе. Буквы в кружках (6, z) соответствуют последовательности химических реакций с ростом давления.

По результатам топологического анализа и с использованием экспериментов по изучению фазовых отношений была построена фазовая $P\text{--}X$ диаграмма псевдобинарной системы $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--MgCr}_2\text{O}_4$, представляющая собой изотермическое сечение фазовой диаграммы $\text{SiO}_2\text{--MgO--Cr}_2\text{O}_3$ (рис. 27).

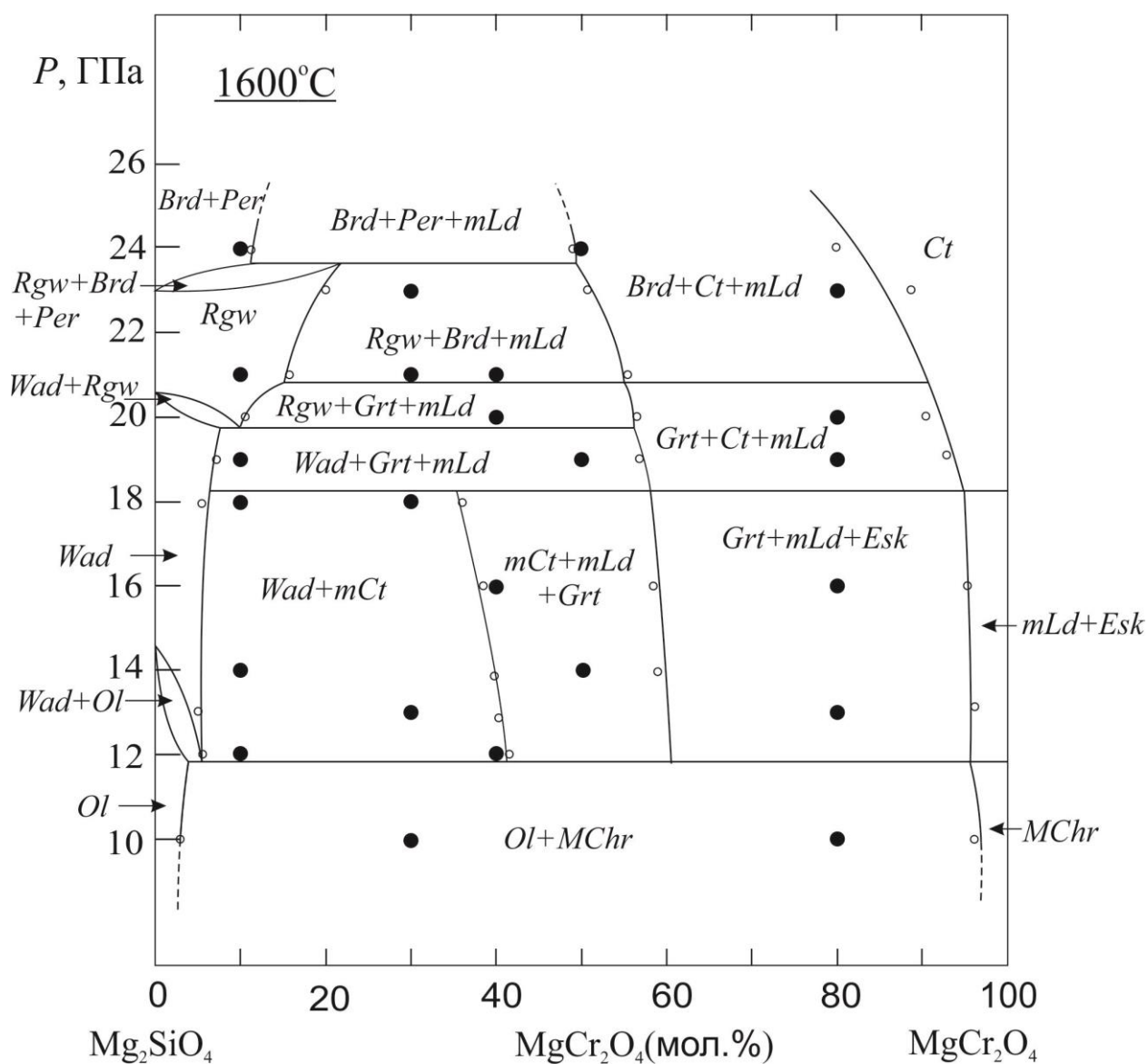


Рис. 27. Фазовая P – X диаграмма псевдобинарной системы Mg_2SiO_4 – MgCr_2O_4 при 1600°C . Давления фазовых превращений Mg_2SiO_4 форстерит/вадслеит (14,8 ГПа) и вадслеит/рингвудит (20,2 ГПа) приведены по данным [Akaogi et al., 1989]. Маленькие кружки отражают составы фаз, синтезированных в системе Fo – MChr .

3.3. Структурные особенности хромсодержащих фаз

Специально отобранные кристаллы хромсодержащих фаз, синтезированных в опытах по изучению фазовых отношений в системе $\text{SiO}_2\text{--MgO--Cr}_2\text{O}_3$, были исследованы методом монокристалльной рентгеновской дифракции. Для изученных фаз (мэйджорит-кноррингитовый гранат, акимотоит, бриджманит, MgCr_2O_4 со структурой титаната кальция, $\text{Mg}(\text{Mg},\text{Si},\text{Cr})_2\text{O}_4$ с искаженной структурой титаната кальция, оливин, вадслеит, рингвудит) были установлены сингония, механизм вхождения хрома в структуру минералов, параметры элементарных ячеек. В связи с получением протяженной серии твердых растворов, для граната также определена связь параметра элементарной ячейки с составом, для чего были дополнительно изучены пять промежуточных членов в ряду мэйджорит–кноррингит. Кроме того, для гранатов с высокими содержаниями кноррингитового компонента были впервые получены спектры комбинационного рассеяния.

Основу структуры *граната* составляют кремнекислородные тетраэдры и кислородные октаэдры Cr, Mg и Si. В полостях каркаса из тетраэдров и октаэдров располагается Mg, окруженный восемью атомами кислорода (томсоновский куб). Синтезированные гранаты характеризуются изоморфизмом типа $\text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+} = 2\text{Cr}^{3+}$, где Mg и Si замещают Cr в октаэдрической позиции, а восьмикоординационная и тетраэдрическая позиция полностью заняты атомами Mg и Si, соответственно, что подтверждается отрицательной корреляцией хрома с магнием и кремнием (рис. 14, 23). Частичный переход кремния в октаэдрическую координацию – типичная особенность фаз высокого давления (например, [Angel et al., 1989; Yang et al., 2007]), и в случае граната свидетельствует о появлении мэйджоритового ($\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$) компонента [Akaogi, Akimoto, 1977]. Тем самым, гранаты, полученные в наших опытах, представляют собой твердые растворы в ряду двух крайних членов высокого давления – мэйджорита и кноррингита.

Как было показано в разделе 3.1.2, максимальное содержание кноррингитового компонента в гранате, полученном в наших опытах в системе *Maj–Knr*, составило 90 мол. % $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$. Однако кристаллы высокого качества, отвечающего требованиям детальной расшифровки структуры методом монокристалльной рентгеновской дифракции, были обнаружены только в образце Н 3420. Гранат из данного образца имеет состав $\text{Knr}_{79}\text{Maj}_{21}$. Кристалл, размером 0,10 x 0,08 x 0,08 мм³, был извлечен из образца Н3420, синтезированного в Баварском Геоинституте (Байройт, Германия) при 16 ГПа и 1600°C (рис. 28а). Структурные особенности изученного граната представлены в табл. 7 и на рис. 28б. Для граната установлена кубическая сингония с пространственной группой $Ia\bar{3}d$,

структурная формула $\text{Mg}_3(\text{Cr}_{1,58}\text{Mg}_{0,21}\text{Si}_{0,21})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ и параметр элементарной ячейки $a = 11,5718(1) \text{ \AA}$ [Bykova, Bobrov, Sirotkina et al., 2014].

Следует отметить, что ранее в экспериментах не были получены монокристаллы граната со столь высоким содержанием кноррингитового компонента, что не позволяло установить надежные кристаллохимические характеристики кноррингита. До недавнего времени сведения о кристаллохимических особенностях существенно кноррингитовых гранатов основывались на расчетных данных для чистого кноррингита $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ($a = 11,6040 \text{ \AA}$) [Ottonello et al., 1996] и результатах изучения граната состава $\text{Mg}_3(\text{Cr}_{1,60}\text{Mg}_{0,20}\text{Si}_{0,20})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ методом порошковой рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения [Juhin et al., 2010].

Таблица 7. Сведения об особенностях кристалла существенно кноррингитового (79 мол. % $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) граната и результаты расшифровки его структуры

Формула	$\text{Mg}_{3,21}\text{Cr}_{1,58}\text{Si}_{3,21}\text{O}_{12}$
Размер кристалла	0,10 x 0,08 x 0,08 мм ³
Сингония	Кубическая
Пространственная группа	$Ia\bar{3}d$
Параметры элементарной ячейки	$a = 11,5718(1) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$
V	1549,54(2) Å ³
Z	8
Прибор	Oxford Diffraction Xcalibur
Температура	296(2) К
Излучение	MoK α
Длина волны	0,7107 Å
Плотность (рассч.)	3,792 г/см ³
Коэффициент поглощения	3,089 мм ⁻¹
Мах угол сканирования	35,98°
Диапазон h,k,l	-18< h <19, -18< k <19, -18< l <18
Общее число отражений	9827
Метод уточнения	(МНК по F ²)
R фактор (по всему набору данных)	R1 = 0,0236, wR2 = 0,0648

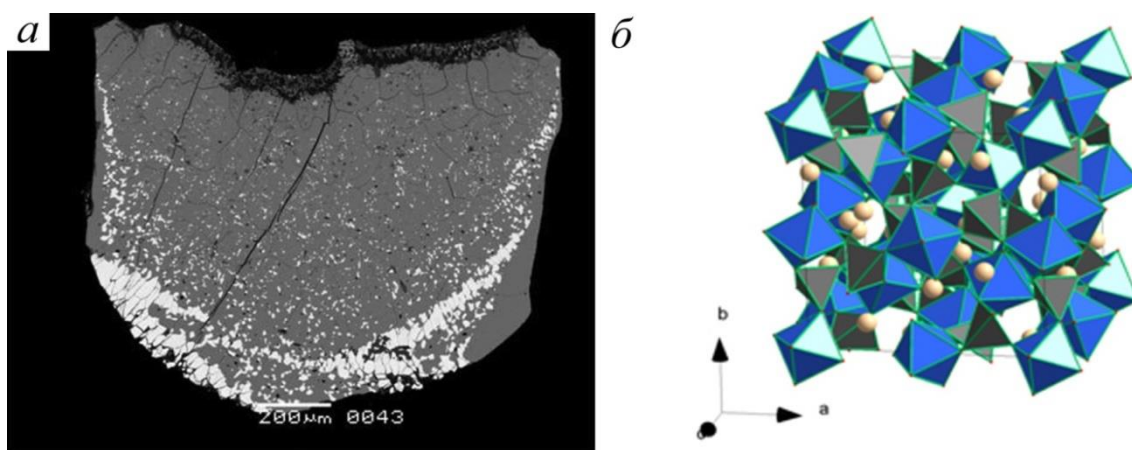


Рис. 28. Общий вид экспериментального образца H3420 (a) и структура граната $\text{Mg}_{3,21}\text{Cr}_{1,58}\text{Si}_{3,21}\text{O}_{12}$ (б), синтезированного при 16 ГПа и 1600°C [Bykova, Bobrov, Sirotkina et al., 2014].

Для пяти кристаллов граната относительно крупного размера и высокого качества с различным содержанием хрома методом монокристаллической рентгеновской дифракции были определены структурные особенности. Для всех минералов установлена кубическая сингония и постепенное уменьшение параметров элементарной ячейки при вхождении в состав граната мейджоритового компонента. Параметры всех гранатов попадают на единый линейный тренд (рис. 29), на окончание которого ложится расчетная точка для чистого кноррингита [Ottonello et al., 1996]. Установлены следующие структурные формулы и параметры элементарных ячеек гранатов: $\text{Mg}_3(\text{Cr}_{1,80}\text{Mg}_{0,10}\text{Si}_{0,10})\text{Si}_3\text{O}_{12}$, $a = 11,5879(2) \text{ \AA}$ (обр. 2526-100); $\text{Mg}_3(\text{Cr}_{1,24}\text{Mg}_{0,38}\text{Si}_{0,38})\text{Si}_3\text{O}_{12}$, $a = 11,5445(5) \text{ \AA}$ (обр. 2438-60); $\text{Mg}_3(\text{Cr}_{0,84}\text{Mg}_{0,58}\text{Si}_{0,58})\text{Si}_3\text{O}_{12}$, $a = 11,5187(6) \text{ \AA}$ (обр. 2423-15); $\text{Mg}_3(\text{Cr}_{0,24}\text{Mg}_{0,88}\text{Si}_{0,88})\text{Si}_3\text{O}_{12}$, $a = 11,4725(4) \text{ \AA}$ (обр. 2399-10). При этом значение параметра a , полученное в работе [Juhin et al., 2010] методом порошковой рентгеновской дифракции для граната, близкого по составу к H3420 [Bykova, Bobrov, Sirotkina et al., 2014], не только сильно отличается от полученного нами значения, но и значительно отстоит от линейного тренда (рис. 29).

Важно отметить, что в изученном ряду не наблюдался переход к типичной для чистого мейджорита тетрагональной сингонии [Akaogi, Akimoto, 1977; Parise et al., 2006], что, по нашему мнению, свидетельствует о стабилизирующем влиянии хрома на кубическую симметрию. Для подтверждения установленного тренда была предпринята попытка синтеза граната с минимальным содержанием хрома. По результатам определения его состава, было установлено присутствие лишь ~3 мол.% *Knr* (обр. 2425-5). При этом, как и в предыдущих случаях для минерала не было выявлено упорядочения Mg и Cr, а также отклонения от кубической сингонии (пространственная группа $Ia\bar{3}d$).

Параметр элементарной ячейки $a = 11,457 \text{ \AA}$, структурная формула $\text{Mg}_3(\text{Cr}_{0,06}\text{Mg}_{0,97}\text{Si}_{0,97})\text{Si}_3\text{O}_{12}$.

Профиль отражений (800), полученных при $2\theta \approx 28,6^\circ$ для гранатов с минимальной долей кноррингитового компонента из образца 2425-5 (3 мол.% *Knr*), идентичен таковому для граната кубической сингонии с содержанием кноррингитового компонента 90 мол. % (обр. 2526–100) (рис. 30), и указывает на отсутствие расщепления, вызванного двойникованием или тетрагональным искажением. Наши результаты [Sirotkina et al., 2015] существенно отличаются от данных, полученных в системе пироп-мэйджорит [Heinemann et al. 1997], где было зафиксировано расщепление отражений (400), что объяснялось характерным для тетрагональной симметрии упорядочением Mg и Si в октаэдрических позициях. Кроме того, был представлен и профиль отражений (400), которые находились на меньших значениях угла θ , чем отражения (800), хотя расщепление отражений более характерно при увеличении угла θ . Таким образом, можно сделать вывод, что в гранате с минимальным содержанием кноррингитового компонента (3 мол. % *Knr*) отсутствует как двойникование, так и тетрагональное искажение.

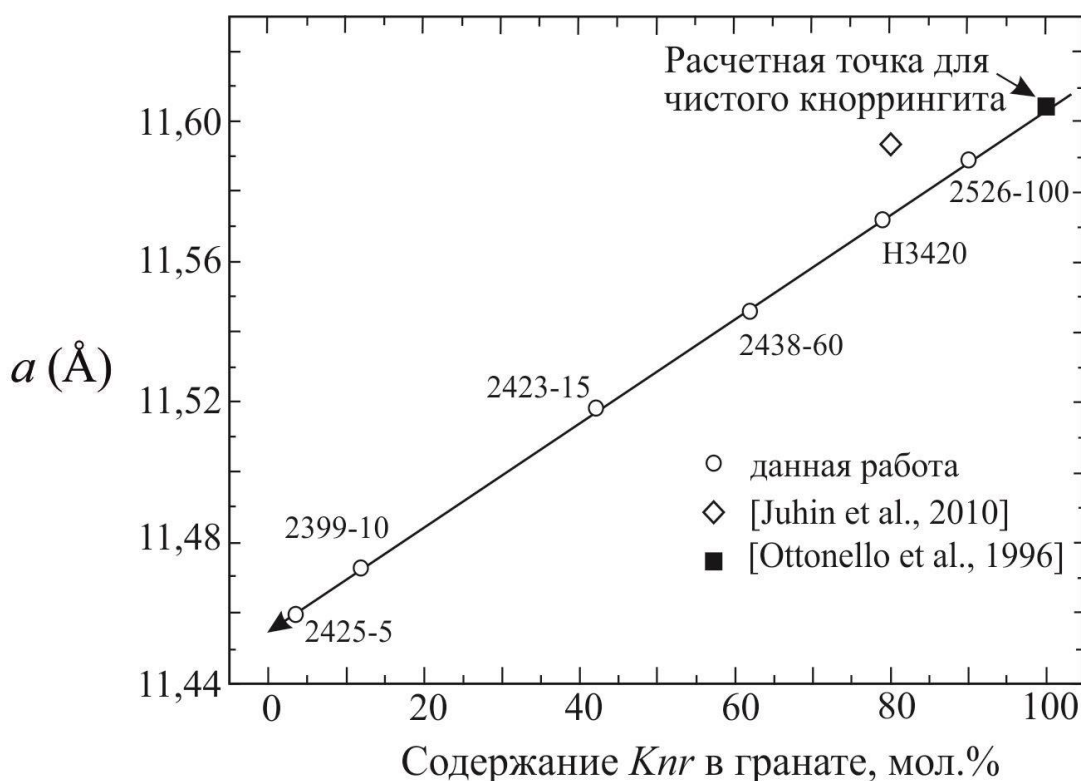


Рис. 29. Линейный тренд изменения параметра элементарной ячейки граната мэйджорит-кноррингитового ряда в зависимости от состава. Для сопоставления показаны расчетные данные для чистого кноррингита [Ottonello et al., 1996] и результат определения параметра ячейки граната, полученный методом порошковой рентгеновской дифракции [Juhin et al., 2010].

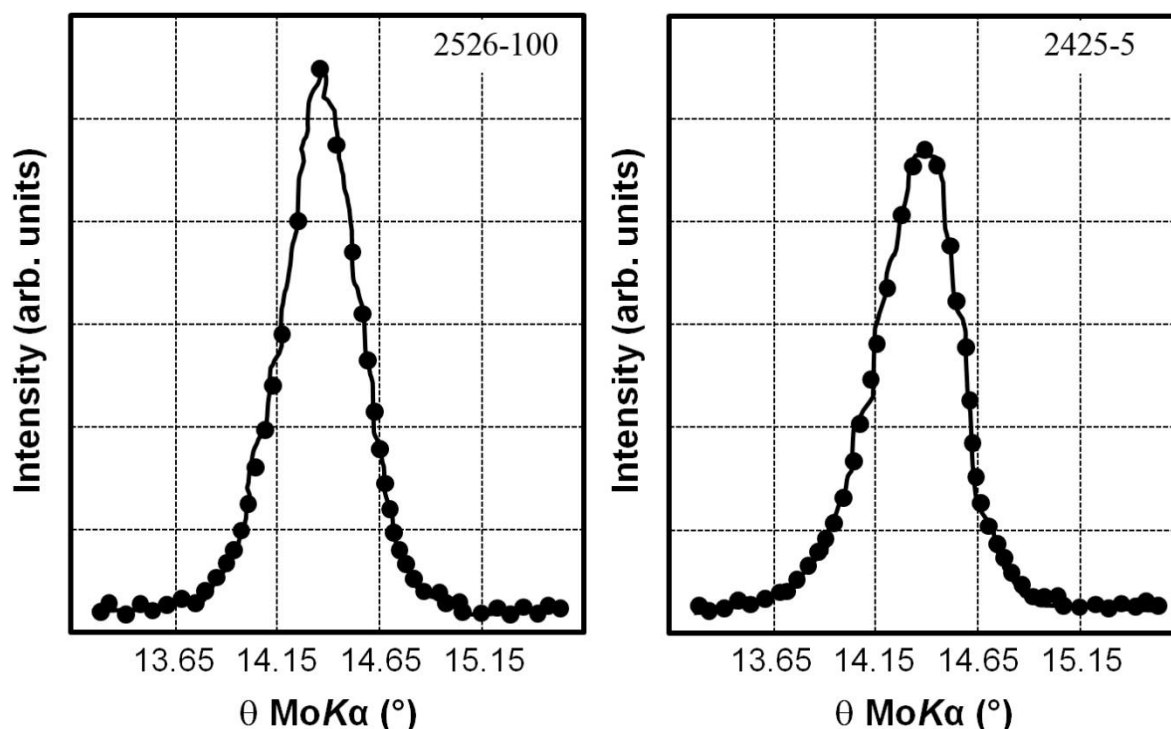


Рис. 30. Профиль отражений (800) для гранатов кубической сингонии, синтезированных в системе *Maj–Knr* при 10 ГПа (2526-100) и 15 ГПа (2425-5).

Гранаты кноррингит-мэйджоритового состава, синтезированные при 12–16 ГПа и 1600°C, были впервые изучены методом **спектроскопии комбинационного рассеяния света** (рамановской спектроскопии) [Vyukova, Bobrov, Sirotkina et al., 2014].

Так как в литературе отсутствуют данные по спектрам комбинационного рассеяния для богатых кноррингитовым компонентом гранатов, форма спектров, полученных для зерен из опытов 2404-100 (16 ГПа), 2403-100 (14 ГПа), 2401-100 (12 ГПа) (стартовый состав $\text{Knr}_{100}\text{Maj}_0$), может быть проанализирована путем их взаимного сопоставления, а также сравнения со спектрами уваровита и мэйджорита (рис. 31).

Главный пик мэйджорита (600 см^{-1}), соответствующий колебаниям Si–O–Si, характерный как для кремнекислородных тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, так и для октаэдров $[\text{SiO}_6]$, при образовании твердого раствора граната *Knr–Maj*, становится не таким четким и распадается на три пика меньшей интенсивности, определенных в диапазоне между 550 и 720 см^{-1} . К тому же, следует отметить, что интенсивность пиков 551 см^{-1} и 717 см^{-1} уменьшается с увеличением содержания мэйджоритового компонента в гранате (то есть с увеличением давления), а интенсивность пика 627 см^{-1} , наоборот, увеличивается.

Острый пик (936 см^{-1}), относящийся к мэйджориту, соответствует внутренним колебаниям $[\text{SiO}_4]$, характерным для нормальных гранатов. Для уваровита данный пик смещается в область более низких значений рамановского сдвига. Для гранатов ряда

кноррингит–мэйджорит данный пик также становится нечетким, в результате чего образуется широкое «плечо», которое расширяется с уменьшением доли мэйджоритового компонента в гранате (уменьшением давления). В результате образуется ряд пиков в диапазоне 850–950 см⁻¹. Характерно, что при увеличении содержания мэйджоритового компонента в гранате (увеличении давления) пики кноррингит–мэйджоритовых гранатов в диапазоне 943–947 см⁻¹ становятся более четко определенными в результате увеличения их интенсивности. Кроме того, увеличение давления в данном случае способствует смещению пика 943 см⁻¹, характерного для давления 12 ГПа, вправо (945 см⁻¹ для 14 ГПа и 947 см⁻¹ для 16 ГПа).

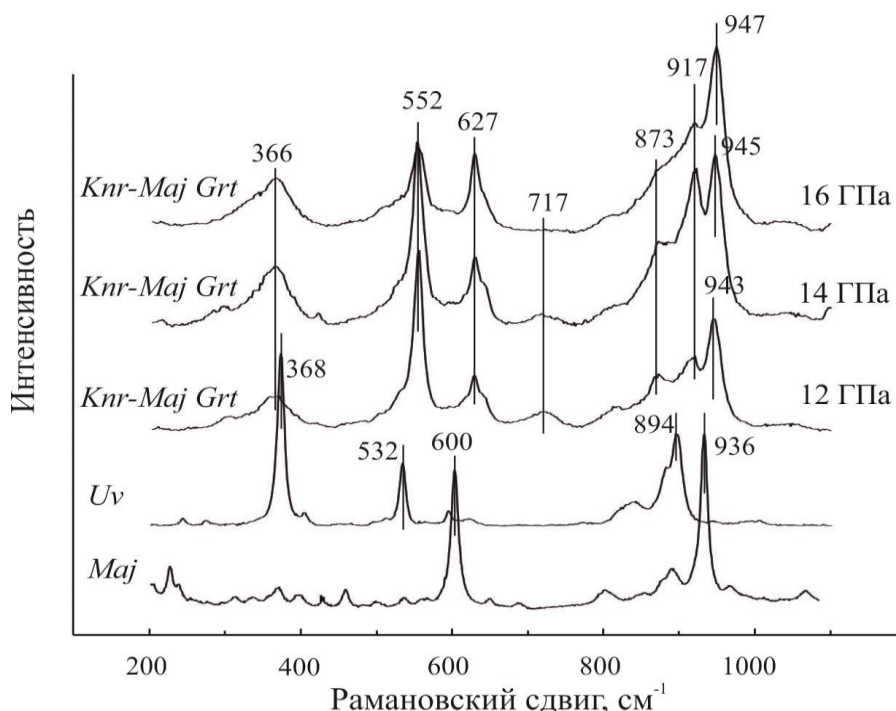


Рис. 31. Рамановские спектры гранатов кноррингит–мэйджоритового ряда, синтезированных при 12–16 ГПа и 1600°C в сопоставлении со спектрами уваровита [Bykova, Bobrov, Sirotkina et al., 2014] и мэйджорита (<http://www.ens-lyon.fr/IST/raman/spectres/majorite.pdf>).

Как было показано выше (см. раздел 3.1.1), в диапазоне давлений 17–19 ГПа в области, богатой мэйджоритом, в системе $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ – $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ стабилен *акимотоит*. Вследствие отрицательной корреляции Cr с Mg и Si (рис. 16), замещение в октаэдрических позициях магния и кремния происходит по механизму $\text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+} = 2\text{Cr}^{3+}$.

Структурную формулу Cr-акимотоита можно представить в виде $(\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x)(\text{Si}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$, где $x = 0,015, 0,023$ и $0,038$. Установлена тригональная сингония с пространственной группой $R\bar{3}$. Структура акимотоита (упорядоченного корунда) основана на чередовании слоев октаэдров Mg и Si (рис. 32). Сведения об особенностях одного из

кристаллов хромсодержащего акимотоита и результаты расшифровки его структуры представлены в табл. 8. Вхождение хрома в структуру акимотоита лишь незначительно влияет на изменение параметров решетки. Было обнаружено, что общее расширение элементарной ячейки главным образом связано с увеличением параметра a (4,5%), изменение параметра c незначительно (2%) [Bindi, Sirotkina et al., 2014b]. Изученные кристаллы Cr-Ak имеют следующие параметры элементарной ячейки: $(\text{Mg}_{0,985}\text{Cr}_{0,015})(\text{Si}_{0,985}\text{Cr}_{0,015})\text{O}_3$, $a = 4,7336(1) \text{ \AA}$, $c = 13,5596(2)$ (обр. 2530-5); $(\text{Mg}_{0,977}\text{Cr}_{0,023})(\text{Si}_{0,977}\text{Cr}_{0,023})\text{O}_3$, $a = 4,7348(1) \text{ \AA}$, $c = 13,5603(2)$ (обр. 2415-10); $(\text{Mg}_{0,962}\text{Cr}_{0,038})(\text{Si}_{0,962}\text{Cr}_{0,038})\text{O}_3$, $a = 4,7380(1) \text{ \AA}$, $c = 13,5611(2)$ (обр. 2410-30).

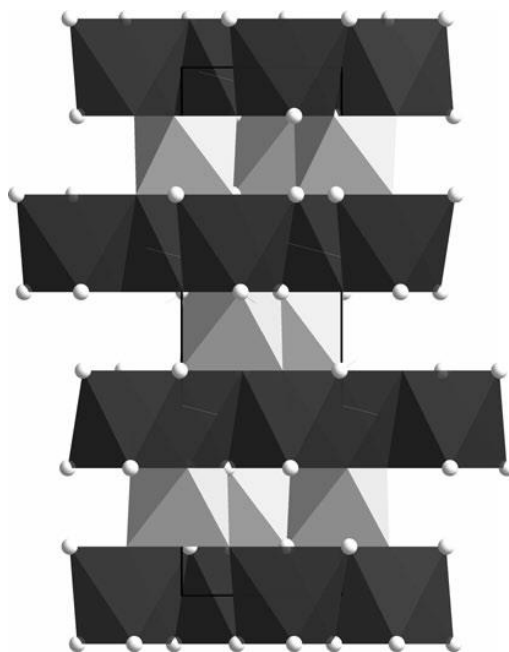


Рис. 32. Кристаллическая структура MgSiO_3 акимотоита в проекции с $[010]$ (по [Horiuchi et al., 1982] с изменениями). Вертикальное направление соответствует оси c . Октаэдры магния и кремния показаны темно-серым и светло-серым цветом, соответственно. Обведена элементарная ячейка.

Дальнейшее увеличение давления (>20 ГПа) способствует образованию высокobarической фазы MgSiO_3 *бриджманита*, богатого хромом. Структурную формулу полученных бриджманитов можно записать в следующем виде: $(\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x)(\text{Si}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$. Согласно этой формуле, замещение магния в восьмикоординатной позиции и кремния в октаэдрической координации иллюстрируется схемой $\text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+} = 2\text{Cr}^{3+}$. Для хромсодержащего бриджманита, изученного методом монокристаллической рентгеновской дифракции (табл. 8), установлена ромбическая сингония с пространственной группой $Pbnm$ и параметрами ячейки $a = 4,8213(5)$, $b = 4,9368(6)$, $c = 6,9132(8) \text{ \AA}$, $V = 164,55(3) \text{ \AA}^3$.

[Bindi, Sirotkina et al., 2014c]. Характерна структура перовскита, однако, отклонения от нее очень заметные благодаря разворотам почти идеальных октаэдров кремния (позиция *B*) и сильным искажением полиэдров магния (позиция *A*) [Horiuchi et al., 1987]. Искажение позиции *A* выражается в удлинении восьми из двенадцати связей и укорочении остальных четырех. Это приводит к тому, что координация атомов Mg варьирует от 8 до 12. Атомы Mg и Si расположены упорядоченно. Cr^{3+} занимает обе позиции в структуре MgSiO_3 бриджманита.

Таблица 8. Сведения об особенностях кристаллов хромсодержащих MgSiO_3 акимотоита и бриджманита и результаты расшифровки их структур

	Акимотоит	Бриджманит
Формула	$(\text{Mg}_{0,962}\text{Cr}_{0,038})(\text{Si}_{0,962}\text{Cr}_{0,038})\text{O}_3$	$(\text{Mg}_{0,928}\text{Cr}_{0,072})(\text{Si}_{0,928}\text{Cr}_{0,072})\text{O}_3$
Размер кристалла	0,040 x 0,048 x 0,055 мм ³	0,030 x 0,032 x 0,040 мм ³
Сингония	Тригональная	Ромбическая
Пространственная группа	$R\bar{3}$	$Pbnm$
Параметры элементарной ячейки (Å)	$a = 4,7380$ $c = 13,5611$	$a = 4,8213$ $b = 4,9368$ $c = 6,9132$
$V (\text{Å}^3)$	263,64	164,55
Z	6	4
Прибор	Oxford Diffraction Xcalibur	Oxford Diffraction Xcalibur
Температура	298(3) К	298(3) К
Излучение	MoK α	MoK α
Длина волны	0,71073 Å	0,71073 Å
Мак угол сканирования	34,89	75,80
Диапазон h,k,l	$-7 \leq h \leq 7, -7 \leq k \leq 7, -21 \leq l \leq 21$	$-8 \leq h \leq 8, -8 \leq k \leq 8, -11 \leq l \leq 11$
Общее число отражений	4662	3496
Метод уточнения	(МНК по F^2)	(МНК по F^2)
R фактор (по всему набору данных)	0,0292	0,0455

При давлении >18 ГПа, в богатых хромом областях систем *Maj-Knr* и *Fo-MChr* образуется фаза MgCr_2O_4 со структурой *титаната кальция*. Для MgCr_2O_4 (Ct) установлена ромбическая сингония с пространственной группой *Bbmm* и параметрами ячейки $a = 9,468(1)$, $b = 9,670(1)$, $c = 2,845(1)$ Å, $V = 260,5(1)$ Å³ [Bindi, Sirotkina et al., 2014a]. Атомы магния занимают восьмикоординационные полиэдры, в то время как атомы хрома располагаются в октаэдрах, соединенных между собой вершинами и ребрами.

Как было показано выше (см. раздел 3.2.1), в диапазоне давлений 12–18 ГПа в области, богатой форстеритовым компонентом, в системе Mg_2SiO_4 – MgCr_2O_4 стабильна фаза $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Mg})(\text{Si},\text{Mg})\text{O}_4$ с искаженной структурой титаната кальция. Для *mCt* установлена ромбическая сингония с пространственной группой *Cmc2₁* и параметрами ячейки $a = 2.8482(1)$, $b = 9.4592(5)$, $c = 9.6353(5)$ Å, $V = 259.59(2)$ Å³ [Bindi, Sirotkina et al.,

2015]. Отклонение от структуры классического *Bbmm* титаната кальция [Bindi, Sirotkina et al., 2014a; Yamanaka et al., 2008] связано с потерей центра инверсии в результате упорядоченного распределения в октаэдрических позициях кремния (M_2) и хрома (M_1) (рис. 33). Упорядочение вызывает искажение структуры, таким образом, провоцируя изменение координации магния. В данном случае, магний полностью занимает семивершинники, вместо восьмикоординатных полиэдров, характерных для пост-шпинелевых фаз [Yamanaka et al., 2008].

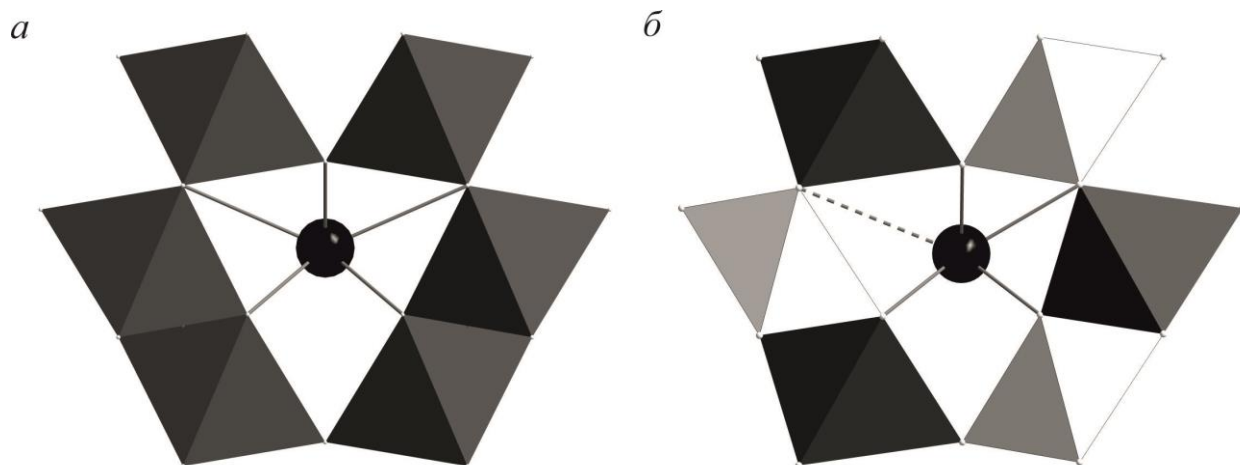


Рис. 33. Координационное окружение магния в фазах $MgCr_2O_4$ (а) и $Mg(Mg,Cr)(Si,Mg)O_4$ (б) со структурой титаната кальция.

Ранее было отмечено, что все фазы состава Mg_2SiO_4 , синтезированные в системе *Fo* – *MChr*, содержат хром.

Для хромсодержащего оливина (2632-30), изученного методом монокристаллической рентгеновской дифракции, установлена ромбическая сингония с пространственной группой *Pbnm* и параметрами ячейки $a = 4,752(1)$, $b = 10,195(4)$, $c = 5,979(2)$ Å, $V = 289,98(9)$ Å³.

При увеличении давления образуется вадслеит, с большим содержанием хрома (табл. 6). Как следует из сопоставления с данными по чистому Mg_2SiO_4 вадслеиту [Finger et al., 1993], вхождение хрома в его структуру лишь незначительно влияет на изменение параметров решетки. Изученные кристаллы *Cr-Wad* имеют следующие параметры элементарной ячейки: $a = 5,690(1)$ Å, $b = 11,456(4)$, $c = 8,250(2)$ (обр. 2639-10); $a = 5,686(2)$ Å, $b = 11,452(6)$, $c = 8,246(4)$ (обр. 2645-10).

Для хромсодержащего рингвудита (2649-10), изученного методом монокристаллической рентгеновской дифракции, установлена кубическая сингония с пространственной группой *Fd3m* и параметрами ячейки $a = 8,063(2)$. Это значение чуть ниже, чем параметр a для чистого Mg_2SiO_4 рингвудита [Hazen et al., 1993].

Рассмотрим механизм вхождения хрома в вадслеит и рингвудит.

Для вадслеита наблюдается отрицательная корреляция хрома с кремнием (рис. 34а), при этом установленный угловой коэффициент линии тренда соответствует -0,5.

Данный факт уже отмечался в экспериментальной работе [Gudfinnsson, Wood, 1998], на основе которого ее авторы сделали вывод о следующем механизме вхождения хрома в вадслеит: $2^{VI}Cr^{3+} + ^{IV}Mg^{2+} = 2^{VI}Mg^{2+} + ^{IV}Si^{4+}$.

Однако, судя по составам вадслеита, полученного в наших экспериментах (табл. 6), точно такая корреляция (с угловым коэффициентом -0,5) устанавливается между магнием и хромом (рис. 34б). В связи с этим мы можем предположить иной механизм вхождения хрома в вадслеит: $^{VI}Cr^{3+} + ^{IV}Cr^{3+} = ^{VI}Mg^{2+} + ^{IV}Si^{4+}$, согласно которому хром замещает магний в октаэдрических позициях и кремний в тетраэдрах.

Для рингвудита наблюдается отрицательная корреляция хрома и кремния, с угловым коэффициентом равным -0,5 (рис. 35а). Для рингвудита характерна шпинелеподобная структура, в связи с чем, предлагается другой механизм вхождения хрома, согласно которому магний замещает кремний в тетраэдрической позиции, в то время как весь хром входит в октаэдры магния по следующей схеме $2^{VI}Cr^{3+} + ^{IV}Mg^{2+} = 2^{VI}Mg^{2+} + ^{IV}Si^{4+}$. Данный механизм замещения подтверждается отрицательной корреляцией хрома и магния, расположенного в октаэдрических позициях, с угловым коэффициентом равным -1 (рис. 34б).

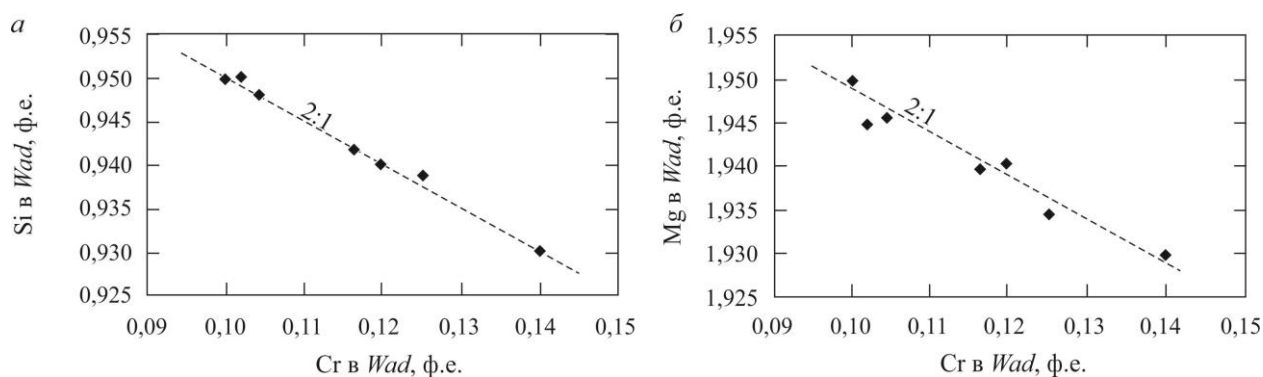


Рис. 34. Отрицательная корреляция Cr и Si (а) и Cr и Mg (б) в вадслеитах, синтезированных в системе Mg_2SiO_4 – $MgCr_2O_4$ при давлениях 12–19 ГПа и температуре 1600°C.

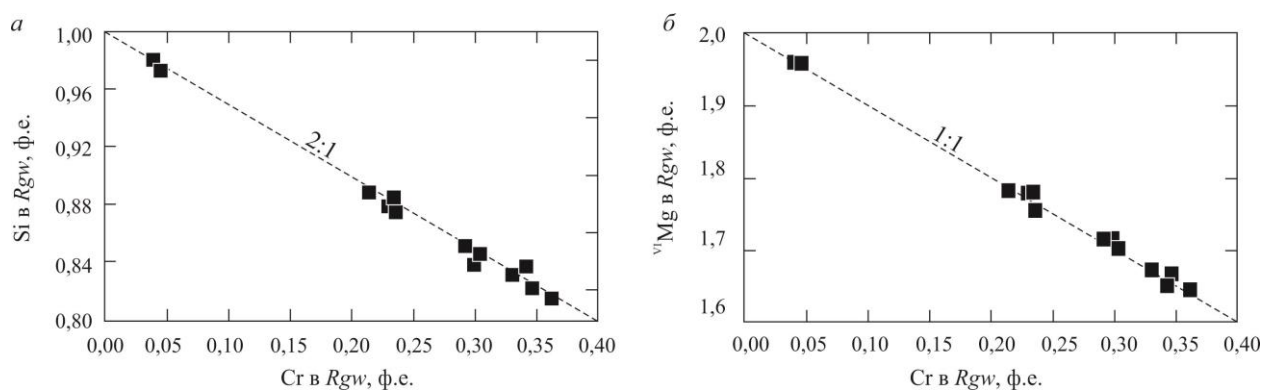


Рис. 35. Отрицательная корреляция Cr и Si (а) и Cr и ^{VI}Mg (б) в рингвудитах, синтезированных в системе $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--MgCr}_2\text{O}_4$ при давлениях 20–23 ГПа и температуре 1600°C.

3.4. Влияние малых концентраций алюминия на кристаллизацию граната в системе мэйджорит–кноррингит

Как было показано в работах [Zou, Irifune, 2012; Сироткина и др., 2013], в модельной безглиноземистой системе $\text{SiO}_2\text{--MgO--Cr}_2\text{O}_3$ при давлениях менее 8 ГПа гранат не образуется. Вместе с тем, анализ литературных данных [Klemme, 2004; Туркин, Соболев, 2009] показывает, что добавление в стартовые составы алюминия, при этих условиях будет приводить к кристаллизации в такой системе граната мэйджорит–кноррингит–пиропового состава. К сожалению, в большинстве экспериментальных работ богатая кноррингитом часть системы пироп–кноррингит изучена очень неполно. Для установления возможности кристаллизации граната с малыми содержаниями алюминия и выявления связи его состава с температурой и валовым составом системы мы провели серию дополнительных опытов в системе $\text{SiO}_2\text{--MgO--Cr}_2\text{O}_3$ с добавлением к стартовому составу $\text{Knr}_{50}\text{Maj}_{50}$ 5, 10 и 20 мол.% пиропового компонента $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$.

Эксперименты были проведены в ГЕОХИ РАН на установке высокого давления типа «наковальня с лункой» (тороид) при давлении 7 ГПа и температурах 1500, 1600, 1700°C. В качестве стартовых составов были подготовлены следующие смеси (мол.%): Knr_{100} , $\text{Prp}_5\text{Maj}_{47,5}\text{Knr}_{47,5}$, $\text{Prp}_{10}\text{Maj}_{45}\text{Knr}_{45}$ и $\text{Prp}_{20}\text{Maj}_{40}\text{Knr}_{40}$ (табл. 9).

Фазовые ассоциации для стартового состава, отвечающего чистому кноррингиту, включали хромсодержащий энстатит и эсколаит. На рис. 36а показана типичная структура полученных образцов: относительно крупные кристаллы энстатита (до 100 мкм) и мелкие гипидиоморфные выделения эсколаита (до 10 мкм).

Таблица 9. Условия и результаты экспериментов в системе $\text{SiO}_2\text{--MgO--Cr}_2\text{O}_3$ (+ Al_2O_3) при 7 ГПа и 1500–1700°C

Образец	Стартовый состав, мол. %	T , °C	Выдержка, мин	Фазовая ассоциация
04-01	Knr_{100}	1500	30	$\text{En} + \text{Esk}$
05-02	Knr_{100}	1600	20	$\text{En} + \text{Esk}$
08-01	Knr_{100}	1700	15	$\text{En} + \text{Esk}$
01	$\text{Prp}_5\text{Knr}_{47,5}\text{Maj}_{47,5}$	1700	10	$\text{Grt} (12) + \text{En} + \text{Esk}$
02	$\text{Prp}_5\text{Knr}_{47,5}\text{Maj}_{47,5}$	1600	20	$\text{Grt} (8) + \text{En} + \text{Esk}$
03	$\text{Prp}_5\text{Knr}_{47,5}\text{Maj}_{47,5}$	1500	30	$\text{Grt} (6) + \text{En} + \text{Esk}$
04	$\text{Prp}_{10}\text{Knr}_{45}\text{Maj}_{45}$	1700	15	$\text{Grt} (23) + \text{En} + \text{Esk}$
05	$\text{Prp}_{10}\text{Knr}_{45}\text{Maj}_{45}$	1600	20	$\text{Grt} (18) + \text{En} + \text{Esk}$
06	$\text{Prp}_{10}\text{Knr}_{45}\text{Maj}_{45}$	1500	30	$\text{Grt} (14) + \text{En} + \text{Esk}$
07	$\text{Prp}_{20}\text{Knr}_{40}\text{Maj}_{40}$	1700	15	$\text{Grt} (37) + \text{En} + \text{Esk}$
08	$\text{Prp}_{20}\text{Knr}_{40}\text{Maj}_{40}$	1600	20	$\text{Grt} (26) + \text{En} + \text{Esk}$
09	$\text{Prp}_{20}\text{Knr}_{40}\text{Maj}_{40}$	1500	30	$\text{Grt} (22) + \text{En} + \text{Esk}$

Примечание. В скобках указаны содержания граната (об. %) в экспериментальных образцах, рассчитанные в программе СТ-Ап.

Фазовые ассоциации для глиноземсодержащих стартовых составов во всех опытах включали в себя гранат, энстатит и эсколаит. На рис. 36 б–г показана типичная структура полученных образцов: мелкие призматические кристаллы энстатита (до 20 мкм), относительно крупные кристаллы граната (до 50 мкм) и самые мелкие, часто интерстициальные, выделения эсколаита (до 10 мкм).

Главной особенностью *пироксенов*, синтезированных при изучении стартового состава $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, является присутствие в них примеси хрома (табл. 10), которая возрастает до 3,2 мас.% Cr_2O_3 с увеличением температуры. Кроме того, для всех пироксенов характерен некоторый недостаток магния (относительно 1 ф. е.), увеличивающийся с концентрацией хрома, в то время как содержание кремния в формуле, рассчитанной на три атома кислорода, практически не зависит от содержания хрома и близко к 1 ф.е.. Во всех пироксенах $\text{Si} > \text{Mg}$, и именно с этим фактом следует связать вхождение хрома в структуру минерала. Вряд ли в данном случае можно рассматривать схему гетеровалентного изоморфизма типа $\text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$, при которой хром входит как в октаэдрическую позицию, замещая магний, так и в тетраэдрическую позицию, замещая кремний, по аналогии с ортокорундовым (AlAlO_3) компонентом пироксена [Berman, Aranovich, 1996]. Нами предлагается следующий механизм замещения для хромсодержащего пироксена: $\frac{1}{2}\text{Mg}^{\text{M}2} + \text{Mg}^{\text{M}1} = \frac{1}{2}\text{vac}^{\text{M}2} + \text{Cr}^{\text{M}1}$ (эсколаитовое замещение), указывающий на минерал $\text{Mg}_{0,5}\text{CrSi}_2\text{O}_6$ (подобный молекуле Эскола). В соответствии с данным механизмом структурная формула минерала выглядит следующим образом: $\text{Mg}_x\text{Cr}_{(1-x)}\text{vac}_{(1-x)/4}\text{Mg}_{(3+x)/4}\text{SiO}_3$. Согласно этой формуле, хром в структуре минерала

замещает магний в октаэдрах, а на месте магния в 6-8 координационной позиции появляется вакансия.

Пироксены, синтезированные в системе с добавлением алюминия, также характеризуются повышенными содержаниями хрома (до 2,9 мас.% Cr_2O_3), при этом концентрация алюминия в них не превышает 1 мас. % Al_2O_3 . Установлено увеличение содержания хрома в пироксене с температурой, что согласуется с экспериментами в безглиноземистой системе.

Состав *гранатов*, полученных в системе $\text{SiO}_2\text{--MgO--Cr}_2\text{O}_3$ с малыми содержаниями алюминия при 7 ГПа (табл. 10), зависит как от температуры, так и от стартового состава. При увеличении температуры значительно возрастает содержание хрома (кноррингитового компонента) в гранате для всех стартовых составов (рис. 37 *а–в*). Максимальное содержание *Knr* (70 мол. %) было зафиксировано в гранате, полученном при 1700°C с добавлением минимальной (5 мол.%) порции пиропового компонента (обр. 1). Увеличение содержания пиропового компонента в стартовом составе, наоборот, приводит к снижению концентрации хрома в гранате (рис. 37 *г–е*) и к увеличению количества граната в образце. Все гранаты характеризуются избыточным содержанием кремния (относительно 3 ф.е.), т. е. относятся к мейджоритовому типу. Максимальное содержание мейджорита в гранате достигает 13 мол. % (3,131 ф. е. Si).

Характерно, что при таких малых содержаниях алюминия в системе, при заданных параметрах, кристаллизуется высокохромистый мейджоритовый гранат (табл. 10).

Таблица 10. Составы фаз, синтезированных в системе $\text{SiO}_2\text{--MgO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ при 7 ГПа и 1500–1700°C.

<i>T</i> , °C	1700			1600		
Обр.	01			02		
Фаза	<i>Grt</i>	<i>Px</i>	<i>Esk</i>	<i>Grt</i>	<i>Px</i>	<i>Esk</i>
SiO_2	42,25 (0,17)	58,49 (0,04)	0,14 (0,01)	42,56 (0,11)	59,29 (0,57)	0,11 (0,01)
Al_2O_3	5,48 (0,06)	0,6 (0,02)		10,07 (0,49)	0,65(0,03)	
Cr_2O_3	24,40 (0,09)	3,95 (0,03)	98,97 (0,63)	18,74 (0,28)	2,47 (0,12)	98,95 (0,03)
MgO	28,20 (0,04)	37,63 (0,03)		28,32 (0,14)	38,56 (0,43)	
Сумма	100,33	100,67	99,11	98,08	100,61	100,74
Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов O						
O	12	3	3	12	3	3
Si	3,071	0,982	0,004	3,052	0,988	0,003
Al	0,469	0,012		0,851	0,013	
Cr	1,401	0,052	1,995	1,062	0,033	1,996
Mg	3,053	0,941		3,025	0,957	
Сумма	7,994	1,986	1,999	7,991	1,990	1,999

<i>T</i> , °C	1500			1700		
Обр.	03			04		
Фаза	<i>Grt</i>	<i>Px</i>	<i>Esk</i>	<i>Grt</i>	<i>Px</i>	<i>Esk</i>
SiO ₂	43,46 (0,08)	59,06 (0,06)	0,09 (0,03)	41,95 (0,15)	58,71 (0,43)	0,07 (0,02)
Al ₂ O ₃	12,07 (0,13)	0,51 (0,02)		6,27 (0,13)	0,79 (0,18)	
Cr ₂ O ₃	15,94 (0,31)	2,8 (0,03)	99,68 (0,18)	23,74 (0,44)	2,47 (0,15)	98,98 (0,32)
MgO	29,15 (0,23)	38,77 (0,31)		28,11 (0,10)	38,76 (0,14)	
Сумма	100,62	100,52	99,77	100,07	100,73	99,05
Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов О						
О	12	3	3	12	3	3
Si	3,057	0,988	0,002	3,051	0,981	0,002
Al	1,001	0,010		0,537	0,016	
Cr	0,890	0,029	1,997	1,365	0,033	1,998
Mg	3,055	0,966		3,045	0,965	
Сумма	8,003	1,993	2,000	7,998	1,995	1,999

<i>T</i> , °C	1600			1500		
Обр.	05			06		
Фаза	<i>Grt</i>	<i>Px</i>	<i>Esk</i>	<i>Grt</i>	<i>Px</i>	<i>Esk</i>
SiO ₂	43,20 (0,21)	58,81 (0,11)		44,05 (0,17)	58,57 (0,28)	0,11 (0,04)
Al ₂ O ₃	10,68 (0,59)	0,79 (0,20)		13,89 (0,62)	0,97 (0,15)	
Cr ₂ O ₃	17,39 (0,73)	2,27 (0,35)	99,94 (0,35)	12,17 (0,24)	2,12 (0,19)	99,45 (0,71)
MgO	28,77 (0,04)	38,65 (0,24)		29,57 (0,18)	38,79 (0,30)	
Сумма	100,04	100,73	99,94	99,68	100,45	99,56
Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов О						
О	12	3	3	12	3	3
Si	3,071	0,984		3,089	0,981	0,003
Al	0,895	0,016		1,148	0,019	
Cr	0,978	0,030	2,000	0,664	0,028	1,996
Mg	3,049	0,963		3,089	0,968	
Сумма	7,993	1,993	2,000	7,997	1,996	1,999

<i>T</i> , °C	1700			1600		
Обр.	07			08		
Фаза	<i>Grt</i>	<i>Px</i>		<i>Grt</i>	<i>Px</i>	<i>Esk</i>
SiO ₂	43,17 (0,80)	58,04 (0,30)		44,39 (0,38)	59,09 (0,21)	0,15 (0,01)
Al ₂ O ₃	8,72 (0,74)	0,70 (0,03)		14,61 (0,62)	0,88 (0,04)	
Cr ₂ O ₃	19,45 (0,99)	2,53 (0,18)		10,68 (0,19)	2,43 (0,09)	98,42 (0,20)
MgO	29,03 (0,53)	37,95 (0,46)		29,77 (0,22)	38,59 (0,24)	
Сумма	100,37	99,22		99,45	100,99	98,57
Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов О						
О	12	3		12	3 3	
Si	3,083	0,985		3,104	0,984	0,004
Al	0,734	0,014		1,203	0,017	
Cr	1,098	0,034		0,59	0,032	1,995
Mg	3,088	0,959		3,101	0,958	
Сумма	8,002	1,991		7,998	1,991	1,999

<i>T</i> , °C	1500			1700	1600	1500
Обр.	09			08-01	05-02	04-01
Фаза	<i>Grt</i>	<i>Px</i>	<i>Esk</i>	<i>Px</i>	<i>Px</i>	<i>Px</i>
SiO ₂	44,15 (0,27)	58,31 (0,61)	0,09 (0,04)	59,67 (0,21)	59,92 (0,42)	59,18 (0,31)
Al ₂ O ₃	16,51(0,42)	0,82 (0,03)		0,00	0,00	0,00
Cr ₂ O ₃	9,59 (0,40)	2,45 (0,16)	98,72 (0,24)	3,19 (0,13)	1,57 (0,12)	1,38 (0,19)
MgO	29,63 (0,14)	38,34 (0,21)		37,93 (0,21)	39,27 (0,16)	38,81 (0,51)
Сумма	99,88	99,92	98,81	100,79	100,76	99,37
Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов О						
O	12	3	3	3	3	3
Si	3,064	0,982	0,002	0,999	1,000	0,999
Al	1,351	0,016				
Cr	0,526	0,033	1,997	0,042	0,021	0,018
Mg	3,062	0,962		0,947	0,974	0,975
Сумма	8,003	1,993	1,999	1,987	1,994	1,992

Особого внимания заслуживает тот факт, что содержание граната в экспериментальных образцах всегда превышает содержание пироба в стартовой смеси из-за образования сложной мэйджорит-кноррингит-пиробовой серии твердых растворов. Так, при добавлении 5 мол.% пироба доля граната составляет 6–12 об.%, при добавлении 10% пироба – 14–23 об.%, а в системе с 20 мол. % пиробового компонента количество граната варьирует от 22 до 37 об. %. При этом следует отметить, что увеличение температуры способствует увеличению процентного содержания граната в образце (рис. 38). В связи с этим, можно сделать предположение, что увеличение концентрации хрома в гранате с температурой может стабилизировать структуру минерала.

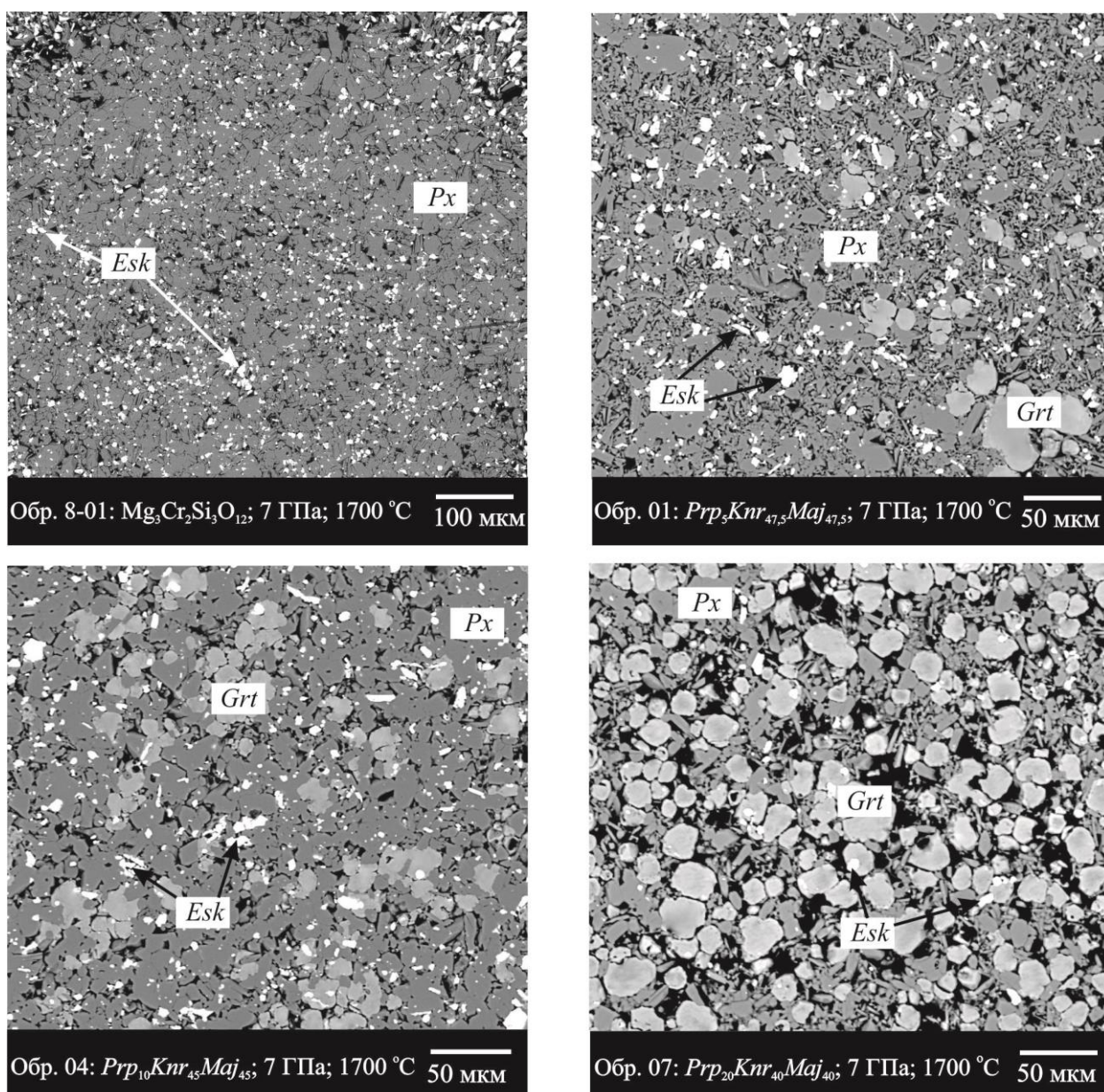


Рис. 36. Структурные особенности образцов, полученных в системе $\text{SiO}_2\text{--MgO--Cr}_2\text{O}_3$ ($+\text{Al}_2\text{O}_3$) при 7 ГПа и 1700 °С. *а* – агрегат зерен хромсодержащего пироксена с мелкими интерстициальными выделениями эсколаита; *б* – редкие изометричные кристаллы граната в эсколаит-пироксеновой массе; *в* – гранат-пироксеновый агрегат с мелкими зернами эсколаита; *г* – многочисленные изометричные зерна граната в эсколаит-пироксеновой массе. Изображения в отраженных электронах.

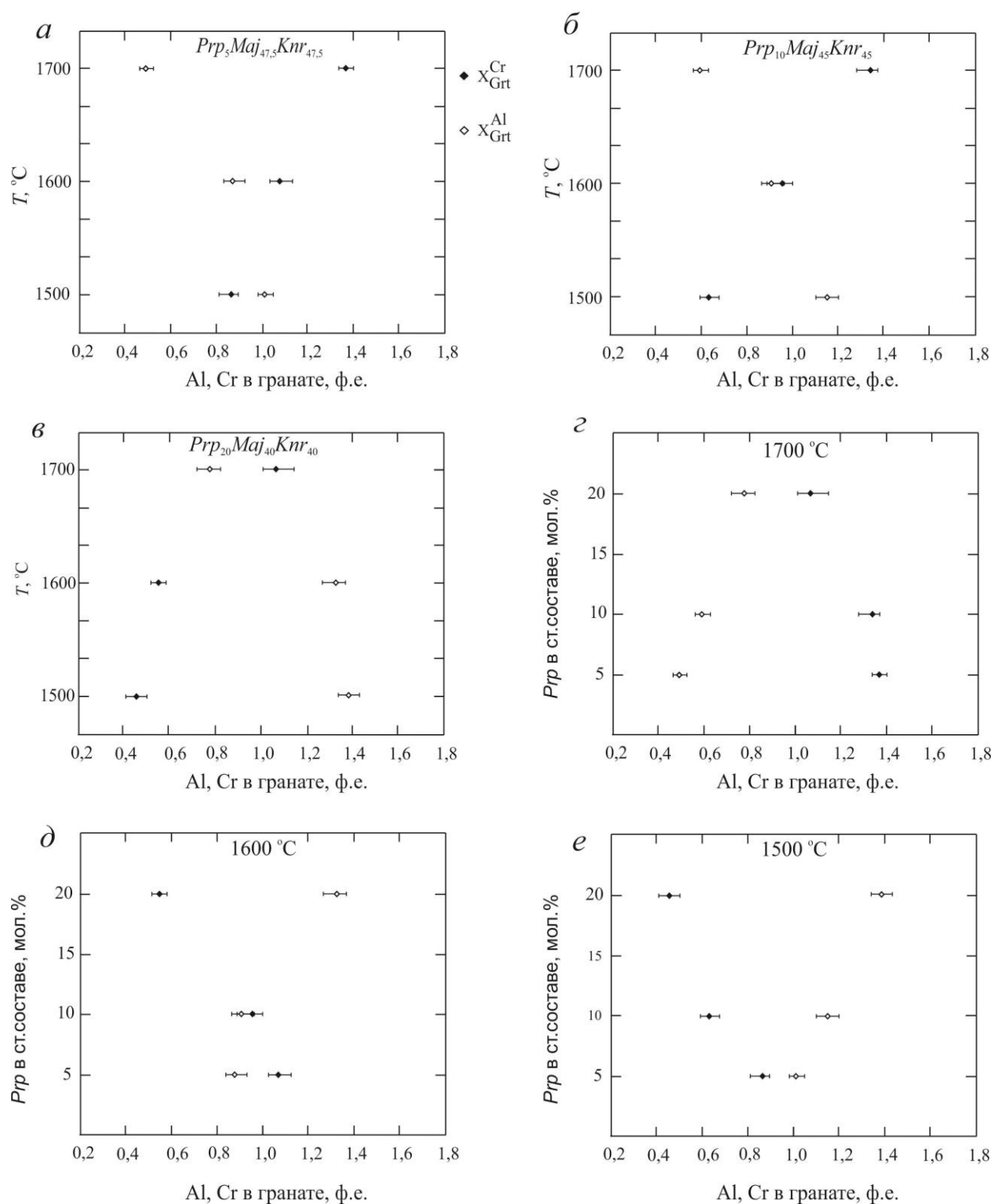


Рис. 37. Зависимость содержания хрома и алюминия в гранатах от температуры (а–в) и стартового состава (г–е).

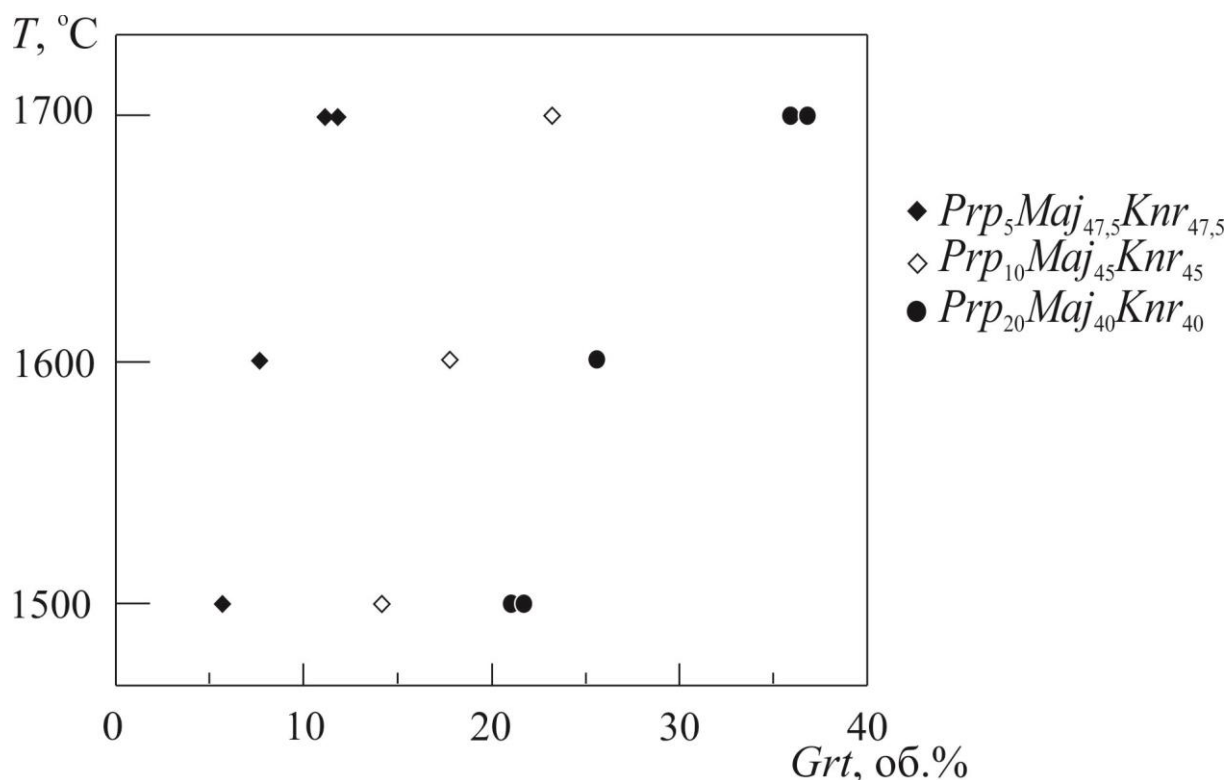


Рис. 38. Зависимость содержания граната в экспериментальных образцах (об. %) от температуры.

Характерно, что состав полученных нами гранатов неплохо соответствует включениям гранатов в алмазах дунит-гарцбургитового парагенезиса (рис. 39 а). Для гранатов, синтезированных в системе $SiO_2-MgO-Cr_2O_3-Al_2O_3$, характерны достаточно высокие содержания пиропового (от 23 мол. % до 80 мол.%) и кноррингитового (от 22 мол.% до 70 мол.%) компонентов, что определяет их принадлежность на диаграмме зависимости Cr-Si к пироп–кноррингитовому твердому раствору (рис. 39 б), к которому относятся гранаты из включений в алмазах умеренной глубинности [Pokhilenko et al., 2004; Шацкий и др., 2010 и др.]. Постоянный избыток кремния относительно 3 ф.е., который нарастает с уменьшением содержания хрома, свидетельствует о том, что определенный вклад в вариации состава гранатов вносит рассмотренный выше кноррингит-мэйджоритовый тренд.

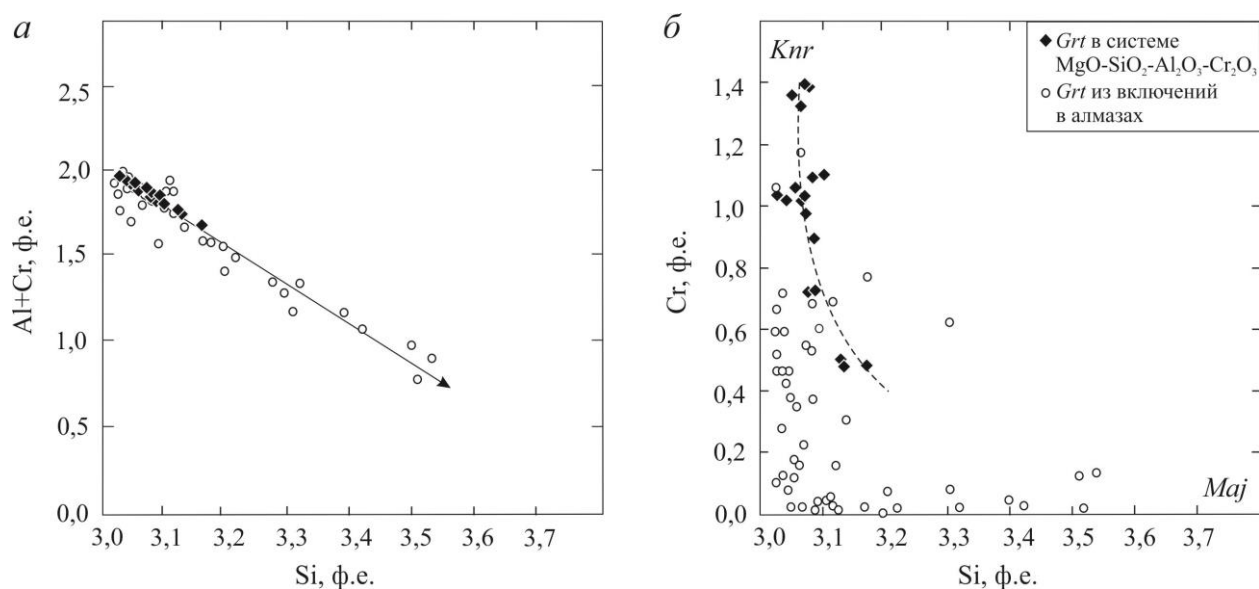


Рис. 39. Особенности состава хромсодержащих мэйджоритовых гранатов, синтезированных в системе $SiO_2-MgO-Cr_2O_3-Al_2O_3$ в сопоставлении с данными по гранатам из включений в природных алмазах.

Таким образом, по результатам экспериментального изучения системы $SiO_2-MgO-Cr_2O_3$ с добавлением малых концентраций Al_2O_3 можно сделать следующий вывод: *гранат мэйджорит-кноррингитового ряда устойчив при давлении выше 8 ГПа. Добавление в систему даже незначительного количества алюминия (1,2 мас. % Al_2O_3) расширяет поле стабильности граната в более низкobarическую область и увеличивает его долю в мантийных фазовых ассоциациях за счет формирования пироп-мэйджорит-кноррингитовых серий твердых растворов.*

Глава 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Полученные нами экспериментальные данные свидетельствуют о важности изучения примесных компонентов в мантийных минеральных ассоциациях и могут быть приложены к двум важнейшим проблемам, связанным с составом и строением мантии Земли. Первая (геохимическая) проблема связана с выявлением способности тех или иных высокобарических фаз мантии Земли концентрировать в себе примесные элементы и, в частности, хром. Вторая (минералогическая) проблема связана с установлением влияния таких элементов на структурные особенности минералов и, как следствие на *PT*-параметры фазовых превращений.

4.1. Фазы-концентраторы хрома в мантии Земли

Проанализируем с точки зрения возможности накопления хрома главные высокобарические фазы, полученные в наших опытах и установленные в природе.

Фазовые ассоциации различных глубин мантии Земли широко представлены в виде включений в природных алмазах ([Stachel, 2001; Moore, Gurney 1985; Scott Smith et al., 1984; Harte et al., 1999] и др.). Комплексный анализ *PT* режима мантии Земли позволяет установить целую серию фазовых переходов и химических реакций вдоль адиабатического *PT* градиента в условиях астеносферы (>200 км) и переходной зоны (410–660 км).

На рис. 40 показана диаграмма, иллюстрирующая минеральный состав и фазовые отношения в мантии Земли [Harte, 2010; Stixrude, Lithgow-Bertelloni, 2007; Perrillat et al., 2006]. На рисунке видно, что *PT* условия наших экспериментов (10–24 ГПа, 1600°C), находятся в хорошем соответствии с конкретными температурами и давлениями в мантии Земли. Предполагается, что верхняя мантия имеет преимущественно пиролитовый состав [Ringwood, 1962a, b]. Гипотетическая порода (пиролит) состоит главным образом из оливина, пироксена и граната в отношении 4:2:1. При увеличении давления состав меняется в сторону все большего содержания граната, так что доля граната в диапазоне глубин, соответствующей переходной зоне мантии Земли, может достигать 50 об.% [Ringwood, 1991]. Модель Рингвуда предполагает содержание оксида хрома в пиролите ~0,42 мас.% [Ringwood, 1966].

Согласно результатам опытов в системах *Maj–Knr* и *Fo–MChr*, экспериментальным данным по изучению систем более сложного (многокомпонентного) состава [Irifune Ringwood, 1987; Hirose et al., 2002; Irifune, 1987], а также многочисленным сведениям о включениях в природных алмазах, целый ряд мантийных фаз может содержать в себе хром.

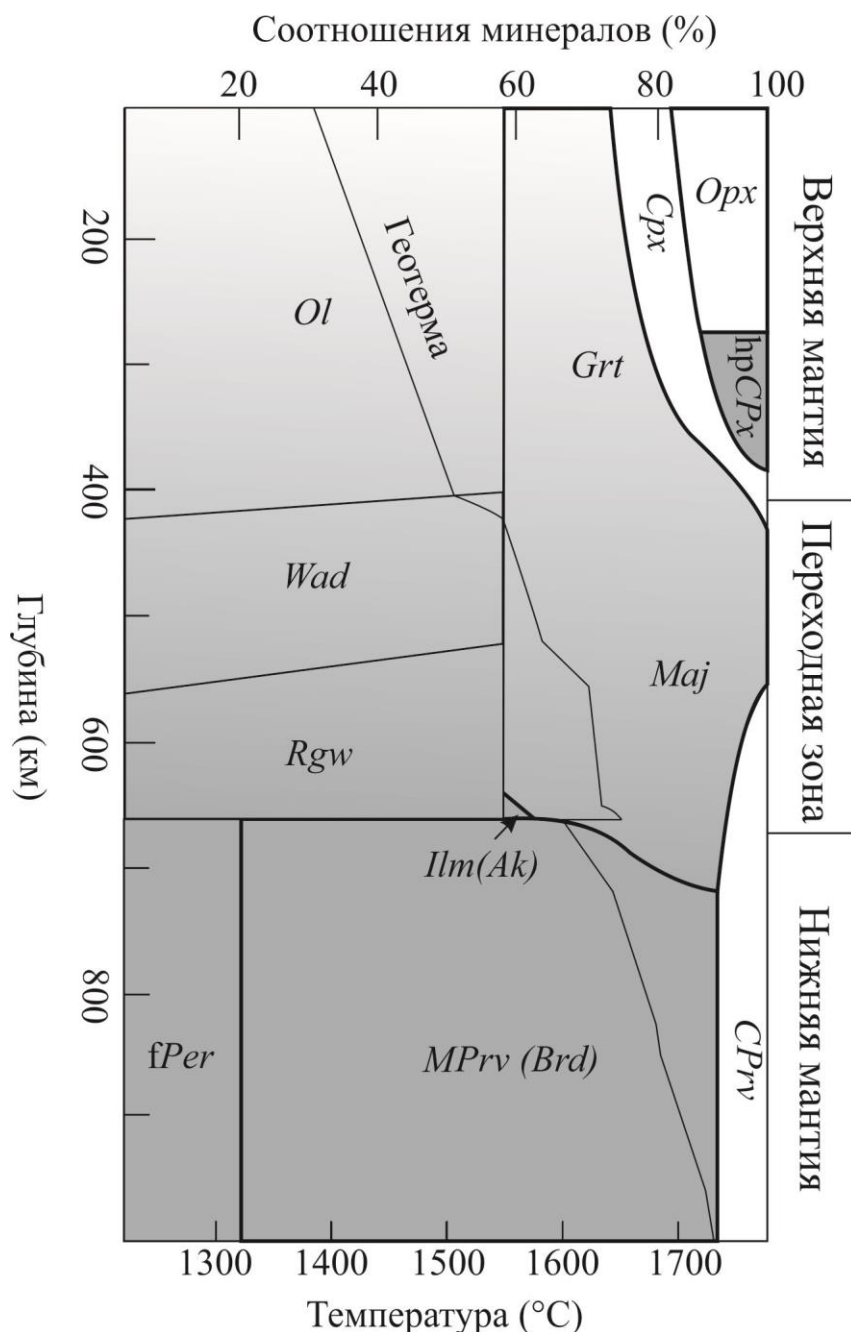


Рис. 40. Схема, иллюстрирующая изменение фазовых ассоциаций на различных глубинах мантии Земли, по данным [Harte, 2010; Stixrude, Lithgow-Bertelloni, 2007; Perrillat et al., 2006]; мантийная геотерма показана с учетом данных [Stixrude, Lithgow-Bertelloni, 2007]. Серой заливкой показаны области стабильности фаз, изученных в настоящей работе.

К числу фаз-концентраторов хрома в **верхней мантии** относятся хромшпинель, хромсодержащий пироксен и кноррингитовый гранат.

В качестве главного концентратора этого элемента, безусловно, следует рассматривать гранат, который во всем диапазоне своей стабильности, включая область термодинамической устойчивости мейджорита, характеризуется значительными содержаниями хрома.

Как было показано в разделе 1.1.2, в *мантийных гранатах* устанавливается присутствие двух компонентов высокого давления: *мэйджорита* и *кноррингита*. Анализ природного материала в совокупности с результатами экспериментов при высоких *PT*-параметрах однозначно устанавливают механизм вхождения мэйджоритового компонента в гранат ($\text{Cr}^{3+} + \text{Al}^{3+} = \text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+}$) [Ringwood, Major, 1971]. При повышении давления уменьшается содержание хрома и алюминия в гранатах [Akaogi, Akimoto, 1977; Irifune, 1987], а концентрация кремния в октаэдрической координации, а также двухвалентных катионов (Ca, Mg, Fe) и натрия закономерно возрастают [Ono, Yasuda, 1996], в результате чего образуется гранат с содержанием кремния более 3 ф.е. Это связано с началом растворения пироксеновых (преимущественно $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$) миналов в гранате, которое происходит уже при давлении 7,5 ГПа [Wang et al., 1998]; с ростом давления растворимость пироксена в гранате увеличивается, достигая существенных значений при давлениях 10–15 ГПа, отвечающих нижним частям верхней мантии и переходной зоне.

Присутствие в некоторых мэйджоритовых гранатах хрома (в ультраосновном парагенезисе) свидетельствует о более сложной картине связи их состава с давлением и о конкурирующем поведении при вхождении в гранат. Кноррингит может фиксироваться в составе граната уже при 3 ГПа (за пределами алмазной фации глубинности), а в диапазоне стабильности подавляющей массы природных алмазов (4–7 ГПа) содержание хрома достигает существенных значений (5–10 мас.% Cr_2O_3 и более) [Малиновский и др. 1975], что является индикаторной особенностью алмазоносного дунит-гарцбургитового парагенезиса литосферной мантии.

Различные минимальные значения давления, при которых кноррингит (3 ГПа) и мэйджорит (7,5 ГПа) начинают входить в состав природных гранатов определяют тот факт, что, если относительное насыщение граната кноррингитом возможно еще в литосферной зоне, то значительные содержания мэйджоритового компонента (более 5–10 мол. %) достигаются лишь в сублитосферной мантии.

Тем самым, гранаты разного состава являются индикаторами различных глубин образования. В проведенных нами экспериментах это выразилось в том, что с увеличением давления с 10 до 18 ГПа возрастает роль именно мэйджоритового минала, который все больше начинает вытеснять кноррингитовый компонент (рис. 18), даже в случае стартового состава, отвечающего чистому кноррингиту ($\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$). В этом случае появление граната, содержащего ~10 мол.% мэйджорита ($\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$), сопровождалось кристаллизацией эсколаита (Cr_2O_3).

Характерные особенности состава сингенетических с алмазом граната, хромшпинели и пироксена позволили выделить в области устойчивости алмаза гранат-гарцбургитовый парагенезис, для минералов которого отчетливо проявляется снижение содержания железа и кальция и повышение содержания хрома, по сравнению с известными типами гипербазитов и алмазсодержащих эклогитов [Sobolev et al., 1973]. Так, концентрации Cr_2O_3 в высокохромистых и низкокальциевых гранатах варьируют в пределах 3,00–20,60 мас. % [Schulze, 2003; Grütter et al., 2004; Stachel, Harris, 1997] при содержании CaO 0,27–3,80 мас. %.

В работах Н.В.Соболева [1974; 1983] было показано, что содержание хрома в гранатах отражает их высокобарическую природу и может рассматриваться в качестве индикатора алмазного парагенезиса. Впоследствии Grütter et al. [2006] предложили использовать концентрацию Cr_2O_3 в гранатах из включений в алмазах для количественной оценки давления их образования. Результаты экспериментальных исследований [Bulatov et al., 1991; Stachel et al., 1998; Grütter, 2001] показали, что высокое содержание хрома в гранате контролируется высоким отношением Cr/Al в протолите в большей степени, чем содержанием хрома в валовом составе породы.

По мнению ряда авторов [Kesson, Ringwood, 1989; Canil, Wei, 1992; Stachel et al., 1998] гранаты с высокими содержаниями кноррингитового компонента, могут быть образованы только в субстрате (протолите) с высоким отношением Cr/Al . Такой протолит может формироваться как остаток от частичного плавления при низких давлениях в области стабильности шпинелевых перидотитов, где рестит будет представлен оливином и хромшпинелью, при этом $D_{\text{Cr}/\text{Al}}^{\text{Sp/L}} > 40$ (где $D_{\text{Cr}/\text{Al}}^{\text{A/B}} = (\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3)^{\text{A}} / (\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3)^{\text{B}}$), так что рестит будет характеризоваться высокими отношениями Cr/Al (для давления ~1–1,5 ГПа) [Bulatov et al., 1991, Stachel et al., 1998]. Высокохромистые гранаты формируются из такого субстрата в ходе его погружения в гранатовую фацию глубинности [Bulatov et al., 1991, Stachel et al., 1998]. В частности, по этому механизму происходило образование алмазосных гранатовых гарцбургитов с высокохромистым низкокальциевым гранатом. При давлении более 5 ГПа (в гранатовой фации глубинности) получить рестит с высокими содержаниями хрома невозможно, так как хром будет перераспределяться в расплав, при этом $D_{\text{Cr}/\text{Al}}^{\text{Grt/L}} < 1$ (для давлений 5–8 ГПа).

Рассмотрим с этой точки зрения составы гранатов из экспериментов с различными соотношениями Cr/Al в стартовом составе. Изученная нами система (см. раздел 3.4) $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ пересыщена хромом по отношению к алюминию. Эксперименты в данной системе с некоторой долей приближения моделируют процесс образования граната из высокохромистого рестита, образованного в условиях частичного плавления.

Как следует из результатов вышеописанных опытов, увеличение отношения Cr/Al в стартовом составе породы приводит к увеличению этого отношения в составе граната. Характерно, что данная зависимость не является линейной (рис. 41), что объясняется различным влиянием хрома и алюминия на изменение объемов элементарных ячеек граната. Рост отношения Cr/Al в валовом составе породы приводит к увеличению содержания хрома в составе граната, что существенно расширяет объем его элементарной ячейки, в то время как алюминий приводит к обратному эффекту (рис. 42). За счет этого в условиях повышенного давления размещение алюминия в структуре граната является более предпочтительным, чем вхождение в его состав хрома (рис. 42).

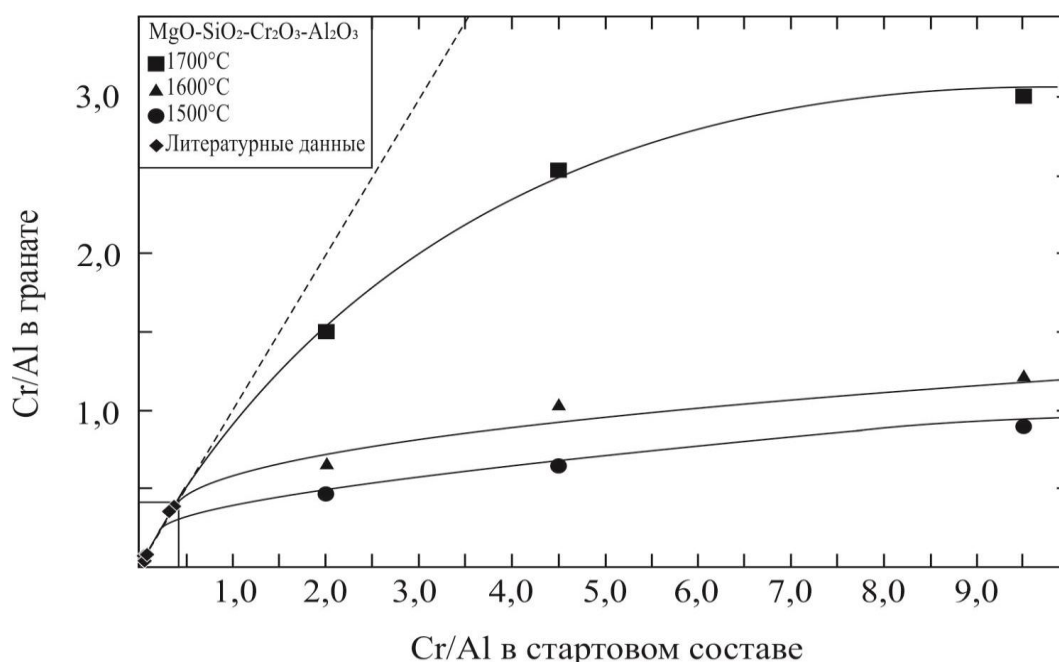


Рис. 41. Зависимость состава граната от отношения Cr/Al в валовом/стартовом составе породы с учетом экспериментов в системе $\text{MgO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и литературных данных [Irifune Ringwood, 1987; Kato et al., 1988; Hirose, 2002]

Данный важный вывод может быть использован при рассмотрении более сложных систем с природным химизмом. Эксперименты в многокомпонентных системах с существенным преобладанием алюминия над хромом в валовом составе породы ($\text{Cr}/\text{Al} < \sim 0,5$) приводят к образованию граната с отношением Cr/Al , соответствующим таковому в стартовом составе, то есть образуются гранаты с существенной долей пиропового компонента и низкими содержаниями хрома. Эксперименты в многокомпонентных системах с природным химизмом описывают состав граната в породах с низкими отношениями Cr/Al в валовом составе, то есть в породах, не участвовавших в процессах частичного плавления.

Исходя из природных данных, большинство гранатов являются малохромистыми, то есть протолит, из которого они образовались, не участвовал в процессах частичного плавления. Гранаты высокохромистого рестита существенно богаче хромом.

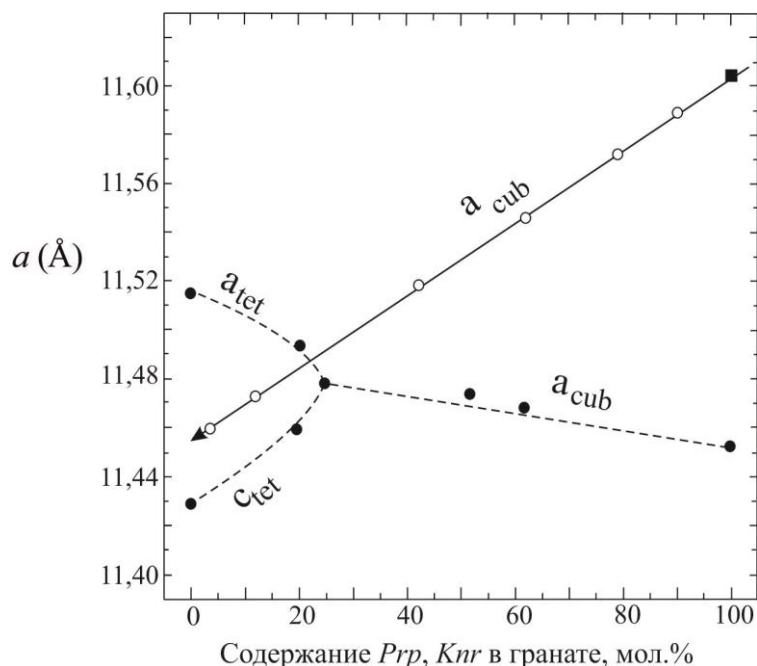


Рис. 42. Сопоставление изменения параметров элементарной ячейки в ряду мейджорит–кноррингит с результатами изучения системы мейджорит–пироп [Parise et al., 1996].

В правой части диаграммы зависимости Cr/Al в составе граната от Cr/Al в валовом составе (рис. 41) показано, что гранат преимущественно концентрирует алюминий из валового состава породы. В связи с этим, частичное плавление в гранатовой фации глубинности не будет приводить к образованию высокохромистого рестита, так как в гранате будет накапливаться не только хром, но и, в большей степени, алюминий. Таким образом, можно сделать вывод, что отношение Cr/Al в валовом составе породы – важный фактор, влияющий на состав граната, помимо температуры и давления.

Имеющийся фактический материал по минералогии и геохимии переходной зоны и нижней мантии не может сравниться по своей полноте с данными по верхней мантии. Тем не менее, из имеющихся литературных данных уже сейчас можно сделать некоторые выводы о составе переходной зоны и нижней мантии [Harte, Harris, 1994; Harte et al., 1999 и др]. В дискуссии о высокобарических фазах, которые могут служить потенциальными концентраторами хрома в **переходной зоне мантии**, ключевую роль следует снова отводить кноррингит-мейджоритовому гранату, который при увеличении давления обогащается мейджоритовым компонентом, а впоследствии сменяется хромсодержащим акимотоитом (Cr-Ak) при давлении ~17 ГПа. В литературе не встречается упоминаний о мантийном акимотоите. Возможно, связано это с тем, что поле стабильности акимотоита

относительно узкое и образуется он только в относительно «холодных» зонах мантии. Но следует отметить, что акимотоит был обнаружен в метеоритах с содержаниями Cr_2O_3 до 0,5 мас. % [Sharp et al. 1997; Tomioka, Fujino 1999]. Данные содержания хрома соответствуют средней концентрации Cr_2O_3 в мантии Земли (~0,42 мас. %) и показывают, что MgSiO_3 акимотоит способен вместить достаточное количество хрома мантии.

Фазы состава Mg_2SiO_4 (*Wad*, *Rgw*) широко распространены и в переходной зоне мантии Земли. На рис. 43 сопоставлены диапазоны содержаний хрома в оливине, вадслеите и рингвудите, полученных в системе *Fo–MChr*. Согласно экспериментальным данным, содержание хрома в каждой из этих фаз имеет прямую связь с давлением, при этом предельные концентрации Cr_2O_3 увеличиваются в ряду $\text{Ol} \rightarrow \text{Wad} \rightarrow \text{Rgw}$ (табл. 6).

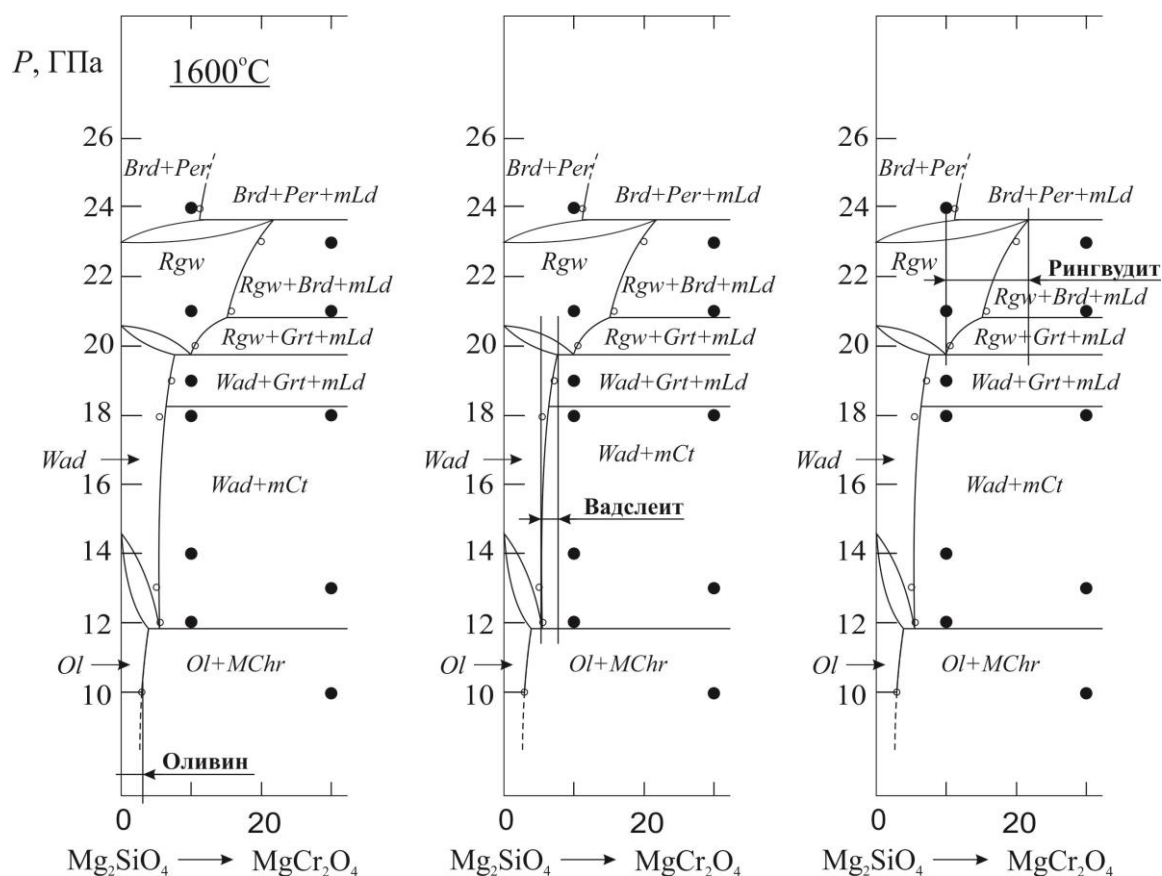


Рис. 43. Сопоставление диапазонов содержания хрома (показано стрелками) в фазах состава Mg_2SiO_4 , по результатам экспериментов в системе *Fo–MChr* при давлениях 10-24 ГПа и температуре 1600°C .

Результаты наших опытов имеют прямое приложение к происхождению хромититов офиолитового комплекса района Luobusa (Ю.Тибет, Китай). Для пород этого комплекса в целом ряде публикаций устанавливаются признаки ультравысокобарической природы, не характерные для большинства подиформных хромититов. К их числу относятся: присутствие алмаза [Robinson et al., 2004; Yang et al., 2007], коэсита

[Yang et al., 2007; Yamamoto et al., 2009], стишовита [Yang et al., 2007], рингвудита [Robinson et al., 2004]. В последнее время для иллюстрации высокобарической природы хромититов Luobusa привлекаются данные по особенностям состава и взаимоотношений хромсодержащих фаз.

Как было отмечено в литературном обзоре, для хромшпинели из подиформных хромититов в офиолитах Тибета характерны структуры распада силикатных фаз (коэсита, моноклинного и ромбического пироксенов) [Yamamoto et al., 2009]. Максимальные концентрации кремния, характерные для природных хромитов, не превышают 0,6 мас. % SiO_2 (~2 мол. % Mg_2SiO_4).

Для хромититов Luobusa характерны оливины с исключительно высокими содержаниями хрома. Так, в изученных нами зернах оливина (рис. 44), образующих мелкие включения в хромите (< 100 мкм), содержания Cr_2O_3 достигают 0,64 мас. % Cr_2O_3 (табл. 11), что соответствует ~0,6 мол. % MgCr_2O_4 .

Таблица 11. Составы оливина и хромита из хромититов Luobusa, мас. %

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	NiO	Cr_2O_3	Сумма
<i>Ol</i>	41,89	0,00	2,36	0,00	54,45	0,00	0,89	0,64	100,23
<i>Chr</i>	0,07	10,16	13,89	0,35	14,44	0,04	0,11	59,75	98,81

Максимальные концентрации хрома, установленные в оливинах из хромититов Luobusa, достигают 1,5 мас. % Cr_2O_3 (~1,6 мол.% MgCr_2O_4) [Liang et al., 2014]. Такие содержания хрома не типичны для мантийных оливинов, но исходя из наших экспериментальных данных (рис. 43) оливин способен вместить гораздо большие концентрации (до 3,2 мас. % Cr_2O_3). В оливинах из высокобарных комплексов наблюдаются структуры распада богатых хромом фаз, в том числе хромита и хромсодержащего ильменита [Dobrzhinetskaya et al., 1996; Yufeng et al., 2008].

Для хромшпинели из подиформных хромититов в офиолитах Тибета характерно наличие структур распада коэсита, моноклинного и ромбического пироксенов [Yamamoto et al., 2009]. Наличие этих пластинок наряду с микровключениями моноклинного пироксена требуют высокой растворимости SiO_2 и CaO в протофазе хромита в виде CaCr_2O_4 [Kaminskiy et al., 2014], CaAl_2O_4 и Mg_2SiO_4 . По мнению авторов работ [Yamamoto et al., 2009; Yang et al., 2007], структуры распада силикатных фаз в хромитах являются результатом декомпрессионного разложения более высокобарической фазы со структурой кальциоферрита (CaFe_2O_4) стабильной при давлении более 12,5 ГПа, обогащенной кремнием и кальцием. Авторы отмечают, что содержание SiO_2 в природных MgCr_2O_4 (со

структурой шпинели) не превышает 0,6 мас. %, в то время как содержание CaO составляет десятки ppm [Arai, Yurimoto, 1994].

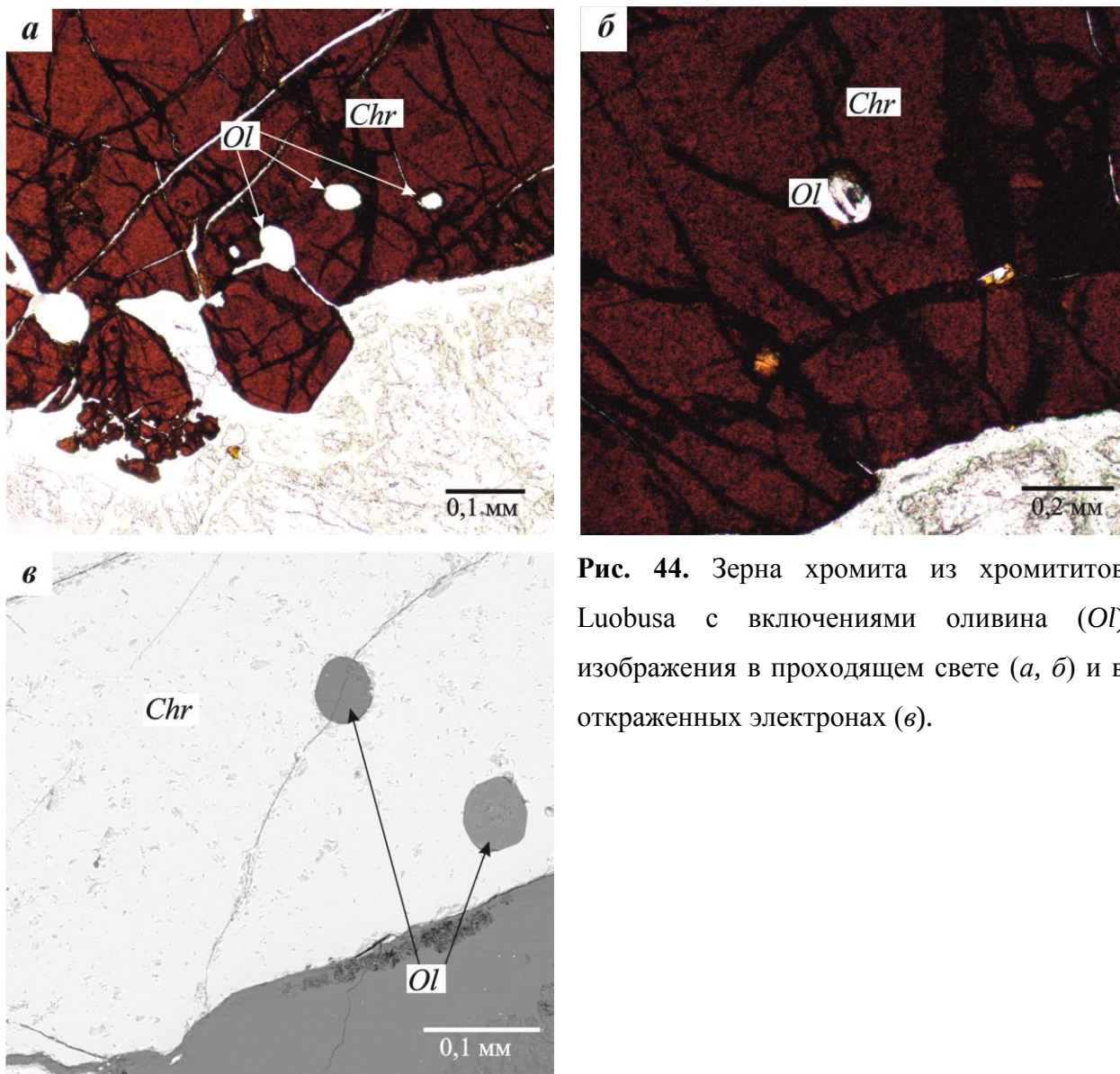


Рис. 44. Зерна хромита из хромититов Luobusa с включениями оливина (Ol) изображения в проходящем свете (а, б) и в отраженных электронах (в).

В результате изучения простых систем MgCr_2O_4 и FeCr_2O_4 , Ishii et al. [2015] сделали вывод о максимальном давлении образования хромититов Luobusa. Авторы цитируемой работы считают, что отсутствие в хромититах Лобозы фазовой ассоциации $(\text{Mg,Fe})_2\text{Cr}_2\text{O}_5 + \text{Cr}_2\text{O}_3$, устойчивой при 12–18 ГПа, указывает на более низкие давления их образования (< 12 ГПа).

В этой дискуссии важное значение имеет успешно проведенный нами синтез новой фазы $\text{Mg}(\text{Mg,Cr,Si})_2\text{O}_4$ с искаженной структурой титаната кальция в простой модельной системе *Fo–MChr*. Как было показано в разделе 3.2, эта фаза присутствует в широком интервале давлений (12–18 ГПа) и охватывает широкий диапазон стартовых составов.

Данная фаза занимает промежуточное положение между Mg_2SiO_4 и MgCr_2O_4 , и имеет узкий диапазон изменения составов (58–63 мол. % *Fo*). Обнаружение нами данной фазы ставит под сомнение вывод японских исследователей ([Yamamoto et al., 2009]) и, в свою очередь, ограничивает максимальные давления образования хромитов Luobusa уровнем ~12 ГПа, выше которого располагается поле стабильности *mCt*.

Образование структур распада хромсодержащих фаз в оливине [Dobrzhinetskaya et al., 1996; Yufeng et al., 2008] и силикатов в хромите [Yamamoto et al., 2009] возможно объяснить с помощью фазовой *P–X* диаграммы псевдобинарной системы *Fo–MChr* (рис. 27). При давлении менее 12 ГПа стабильна ассоциация низкохромистого оливина и магнезиохромита с незначительными концентрациями хрома. Характерно, что увеличение давления приводит к возрастанию концентрации форстеритового компонента в хромите и магнезиохромитового – в оливине (рис. 27). Декомпрессия будет приводить к разложению богатого силикатной составляющей хромита или богатого хромом оливина, в результате чего могут быть образованы структуры распада.

Предполагается, что вещество **нижней мантии** состоит преимущественно из магнезиовюститита (ферропериклаза) $(\text{Mg,Fe})\text{O}$, CaSiO_3 перовскита и MgSiO_3 бриджманита, в который при увеличении давления (~21 ГПа) переходит MgSiO_3 *Ak* (рис. 33). В нижней мантии содержание других фаз очень незначительно, так как элементы пиролита могут быть включены в состав трех главных фаз [Ringwood, Irifune, 1988]. Главной особенностью MgSiO_3 бриджманита является вхождение в состав трехвалентных катионов по механизму $\text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+} = \text{Me}^{3+} + \text{Me}^{3+}$ [Andrault, 2003; Irifune, 1994].

Для нижнемантийных бриджманитов характерно повышенное содержание глинозема. MgSiO_3 *Brd* обычно содержит 1–2,7 мас.% Al_2O_3 [Wilding, 1990; Kaminsky et al., 2001; Davies et al., 2004], а в группе алмазов из россыпи Сан-Луис в Бразилии содержание Al_2O_3 во включениях бриджманита составляет 8,3–12,6 мас.%. Это соответствует экспериментальным данным, согласно которым в системе пироп–мэйджорит переход гранат/бриджманит происходит при более высоком давлении с увеличением глиноземистости [Irifune et al., 1996; Wood, 2000]. В этом случае содержание глинозема в MgSiO_3 перовските может служить качественным барометром для нижнемантийных минеральных ассоциаций. В связи с этим, ассоциации из россыпи Сан-Луис являются наиболее глубинными.

С высоким содержанием Al^{3+} в природных бриджманитах могут быть связаны также высокие концентрации Cr^{3+} и Fe^{3+} [McCammon, 1997; Frost, Langenhorst, 2002]. При этом увеличение глинозема приводит к увеличению концентрации хрома в составе бриджманита (рис. 45). Хром является наиболее значимой примесью в составе MgSiO_3

Brd, помимо алюминия. Концентрации хрома в нижнемантийных бриджманитах варьируют от 0,1 до 0,36 мас.% [Kaminsky et al., 2001; Davies et al., 2004], а самые богатые хромом бриджманиты были описаны во включениях из алмазов в районе реки Сан-Луис, Бразилия [Harte et al., 1999; Wilding, 1990; Зедгенизов и др., 2015]. Концентрации хрома в них варьируют от 0,1 до 1,33 мас.%, что почти в 3 раза выше, чем предполагаемые средние содержания хрома в мантии Земли.

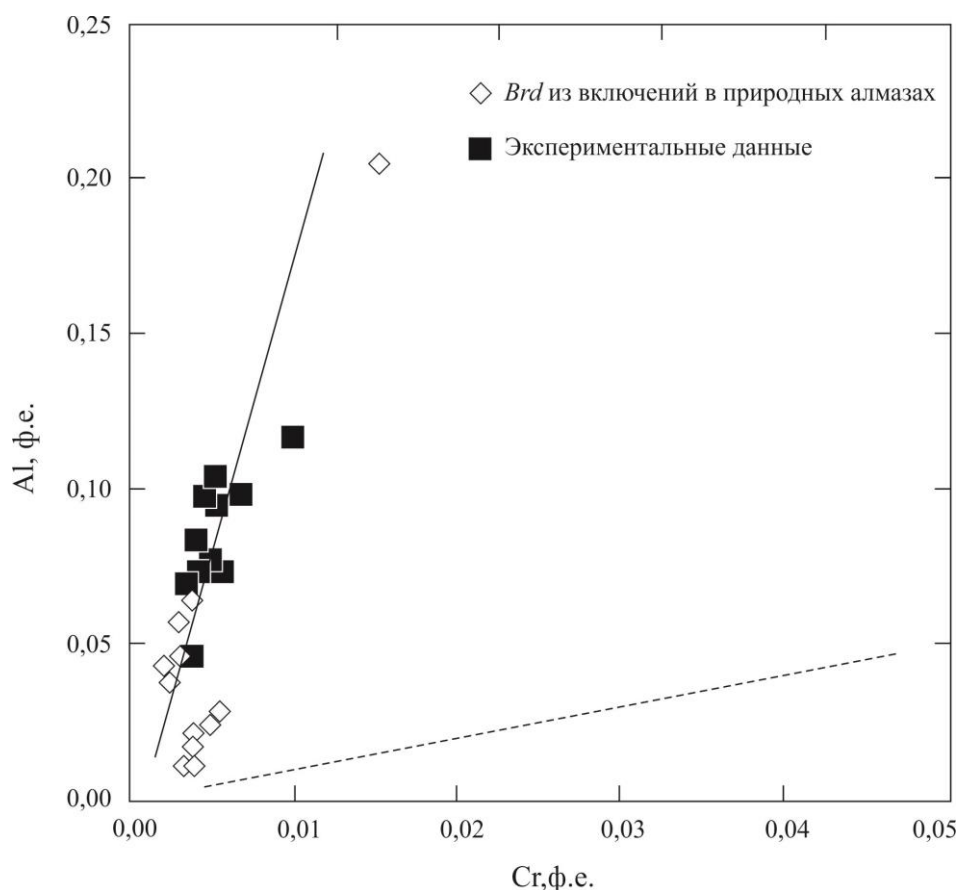


Рис. 45. Зависимость содержания хрома и алюминия в предполагаемых бриджманитах из включений в алмазах [Stachel et al., 2000; Hayman et al., 2005; Davies et al., 2004; Harte et al., 1999; Stachel et al., 2000b; Kaminsky et al., 2001], в бриджманитах из экспериментов [Irifune, Ringwood, 1987; Kato et al., 1988; Hirose, 2002]. Пунктиром показана линия равного распределения.

4.2. Влияние примеси хрома на структурные особенности мантийных фаз

Остановимся на влиянии примеси хрома на структурные особенности мантийных минералов и возможных петрологических и геофизических следствиях.

Как уже было отмечено выше, растворимость микроэлементов в фазах высокого давления изучена довольно слабо, хотя даже небольшие количества этих элементов могут существенно повлиять на физические свойства мантийных фаз. Также известно, что примесные компоненты в ряде случаев сильно влияют на физико-химические параметры

важнейших мантийных равновесий, а также на кристаллохимические особенности (параметры элементарной ячейки). Анализ обширного материала по минеральному и химическому составу мантийных перидотитов показал важную роль хрома – одного из таких примесных элементов, в минералообразовании мантии Земли.

Ранее было установлено, что даже небольшие концентрации примесных элементов (например, Al, Cr) значительно влияют на параметры элементарной ячейки, плотность и термоупругие свойства мантийных минералов [Panero et al., 2006; Andraut, 2007]. В связи с этим, использование для моделирования состава и свойств нижней мантии чистых MgSiO_3 -акимотоита и MgSiO_3 -бриджманита может сильно упрощать и искажать реально существующую картину [Panero et al., 2006; Zhang, Weidner 1999; Andraut, 2007].

Так как в экспериментальных работах последних лет содержится некоторая количественная информация о влиянии примеси алюминия на структурные особенности акимотоита и бриджманита (см., например, обзор [Andraut, 2007]), а для двух главных глубинных компонентов природных гранатов – мэйджорита и кноррингита – наиболее детально изучены твердые растворы именно с пироповым (глиноземистым) миналом, целесообразно сравнить влияние двух примесных элементов (алюминия и хрома) на параметры элементарных ячеек глубинных минералов (граната, акимотоита и бриджманита).

Анализ структур гранатов промежуточного состава между мэйджоритом и пиропом показал, что увеличение в составе Maj приводит к постепенному увеличению параметра ячейки и затем к смене сингонии с кубической на тетрагональную при содержании >80 мол. % Maj (рис. 42). Для хромсодержащих мэйджоритовых гранатов характерно уменьшение параметров элементарной ячейки при увеличении в составе граната мэйджоритового компонента из-за замещения $2\text{Cr}^{3+}=\text{Mg}^{2+}+\text{Si}^{4+}$ ($r(\text{Cr}^{3+}) = 0,615$; $r(\text{Mg}^{2+}) = 0,72$; $r(\text{Si}^{4+}) = 0,40$). Также следует отметить, что даже самых незначительных содержаний хрома (~ 3 мол% Knr) достаточно для того, чтобы стабилизировать кубическую структуру граната.

Итак, по результатам структурных исследований граната, можно сделать следующий важный вывод: *в ряду твердых растворов мэйджорит–кноррингит при 10–20 ГПа установлен эффект высокой взаимной растворимости компонентов вплоть до состава 90 мол.% $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ с четкой тенденцией снижения концентрации хрома с давлением. По данным рентгеноструктурного монокристалльного исследования, наиболее богатый хромом гранат принадлежит к кубической сингонии (пространственная группа $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$, $a = 11,5879(2)$ Å), и при увеличении содержания мэйджорита параметр ячейки линейно снижается. В*

отличие от системы мэйджорит–пироп, не наблюдается смены кубической сингонии на тетрагональную даже при очень высоких содержаниях (97 мол.%) мэйджорита.

При вхождении хрома в структуру акимотоита наблюдается общее расширение элементарной ячейки, что, в основном, связано с увеличением параметра a , в то время как изменение параметра c незначительно [Bindi, Sirotkina et al., 2014b]. Противоположная тенденция отмечается для глиноземистого акимотоита (рис. 46). Увеличение концентрации алюминия в акимотоите приводит к резкому уменьшению параметра c и незначительному изменению параметра a , что сопровождается общим сокращением элементарной ячейки акимотоита [Akaogi et al., 2002].

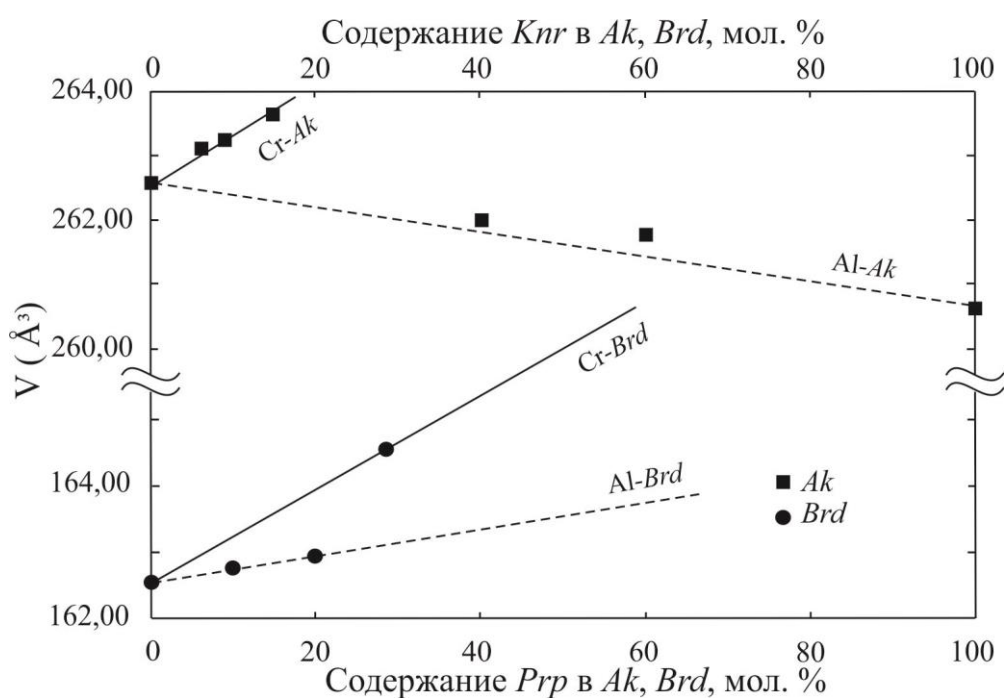


Рис. 46. Влияние примесей хрома и алюминия на объемы элементарных ячеек акимотоита [Hiroyuki et al., 1982; Akaogi et al., 2002] и бриджманита [Dobson, Jacobsen 2004; Kojitani et al., 2007].

Параметры элементарной ячейки бриджманита существенно меняются при вхождении хрома в структуру минерала, в то время как влияние алюминия менее значительно [Bindi, Sirotkina et al., 2014c]. Вхождение, как хрома, так и алюминия в структуру бриджманита приводит к расширению объема элементарной ячейки бриджманита (рис. 46), по сравнению с чистым MgSiO_3 -бриджманитом [Dobson, Jacobsen 2004]. При этом увеличение концентрации хрома приводит к существенному увеличению параметра a на фоне незначительного увеличения параметров b и c , в то время как для

глиноземистого бриджманита наблюдается противоположная ситуация: увеличение параметров b и c при незначительном уменьшении параметра a [Kojitani et al., 2007]. Из этих данных можно сделать вывод, что влияние хрома на структуру бриджманита более существенное, чем влияние алюминия.

Структурные особенности фаз высокого давления ($MgSiO_3$ акимотоита и бриджманита) свидетельствуют о существенном увеличении параметров элементарных ячеек в результате вхождения в их состав хрома, в то время как влияние хрома на структуры вадслеита и рингвудита незначительно. Вхождение хрома в акимотоит, бриджманит и вадслеит иллюстрируется схемой $Mg^{2+} + Si^{4+} = 2Cr^{3+}$. Для рингвудита характерен механизм замещения: $2^{VI}Cr^{3+} + ^{IV}Mg^{2+} = 2^{VI}Mg^{2+} + ^{IV}Si^{4+}$.

Экспериментальные и природные данные показали, что содержание Al_2O_3 в составе бриджманита всегда превышает концентрацию хрома в нем (рис. 45). Возможно, это связано с различной степенью увеличения объема элементарной ячейки бриджманита при увеличении содержания хрома и алюминия в его составе (рис. 46). Повышенное давление препятствует вхождению хрома в бриджманит в большей мере, чем вхождению алюминия, в результате более существенного расширения элементарной ячейки при увеличении содержания хрома в составе бриджманита.

Сопоставим воздействие хрома и алюминия на параметры элементарных ячеек граната и бриджманита (рис. 47). В отличие от граната с существенным влиянием, как алюминия, так и хрома ($\sim 37^\circ$ между трендами $Maj-Prp$ и $Maj-Knr$), для бриджманита характерны незначительные изменения объемов элементарных ячеек ($\sim 3^\circ$). При этом воздействие хрома и алюминия на гранат приводит к противоположному эффекту, чего нельзя сказать о бриджманите, для которого характерно увеличение объемов при вхождении и хрома, и алюминия (рис. 47). Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что состав бриджманита в меньшей степени контролируется отношением Cr/Al в валовом составе породы и больше зависит от содержания хрома в нем. Данный вывод подтверждается колоссальной «емкостью» бриджманита по содержанию трехвалентных металлов (Cr^{3+} , Al^{3+}).

Для понимания влияния хрома на структуру глубинных минералов можно использовать величину угловой дисперсии (σ^2), предложенной для описания степени искажения координационных полиэдров [Robinson et al., 1971]. Интересно, что при вхождении хрома в октаэдры акимотоита $[SiO_6]$ и $[MgO_6]$, происходит идеализация

полиэдров (уменьшение степени искажения), что связано с уменьшением значения угловой дисперсии при увеличении содержания хрома в минерале (табл. 12).

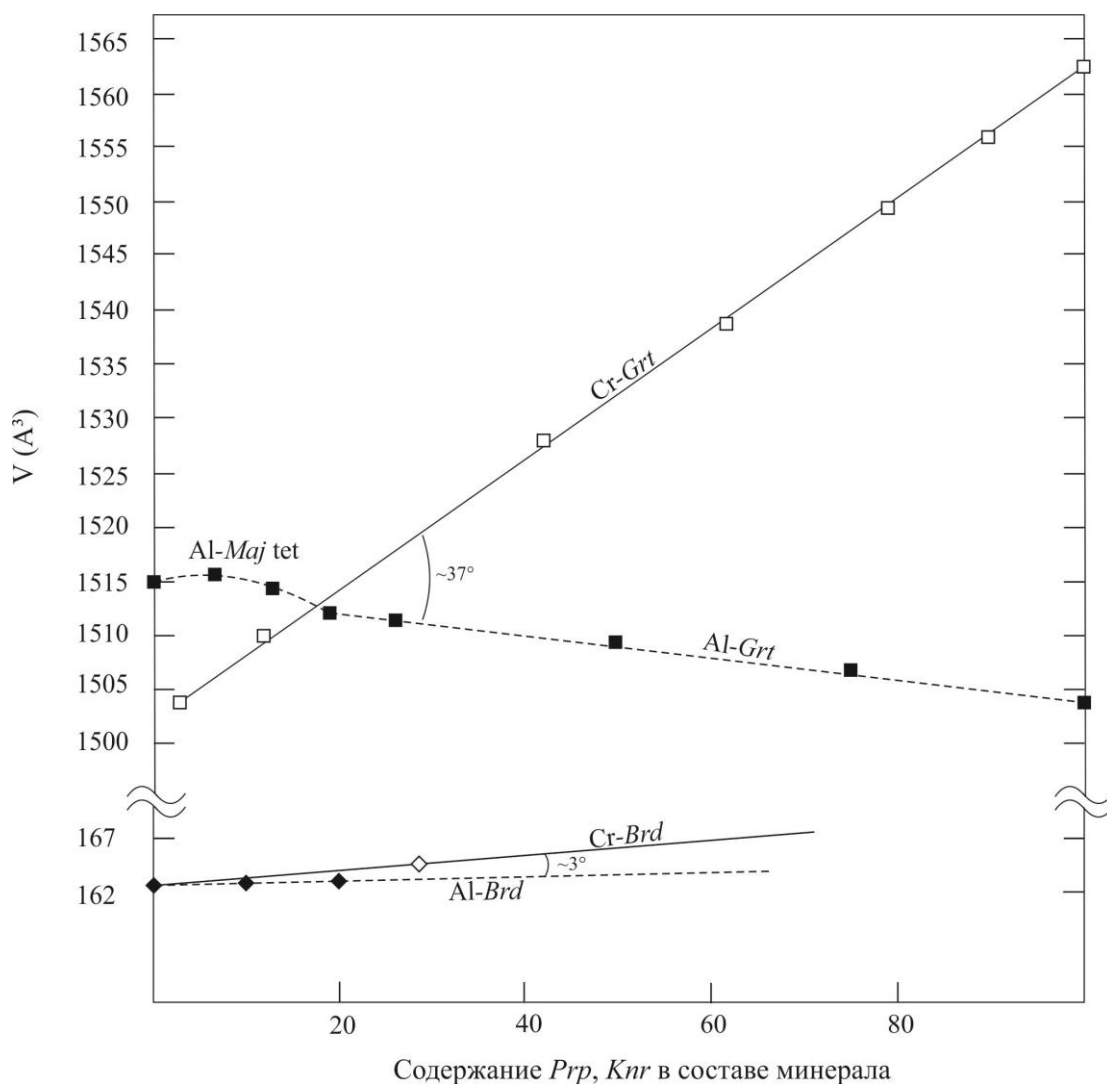


Рис. 47. Влияние хрома и алюминия на объемы элементарных ячеек граната и бриджманита. Данные для чистого MgSiO_3 бриджманита [Dobson, Jacobsen 2004]; Al-Brd [Kojitani et al., 2007]; Al-Maj и Al-Grt [Parise et al., 1996].

Для полиэдров бриджманита характерна обратная ситуация. При вхождении хрома в бриджманит происходит искажение почти идеальных октаэдров SiO_6 в связи с увеличением величины угловой дисперсии, т.е. в результате возрастания степени искажения координационных полиэдров. В связи с этим, можно сделать предположение о том, что растворимость хрома в бриджманите может быть более существенной, чем в акимотоите, за счет искажения структуры минерала.

Вхождение хрома в вадслеит приводит к общему, довольно незначительному, уменьшению объема элементарных ячеек (рис. 48). В данном случае (см. раздел 3.3) хром

располагается как в тетраэдрах кремния, приводя к увеличению объема полиэдров, так и в октаэдрах магния, что вызывает уменьшение полиэдров. Вероятно, для данной структуры характерно удлинение связей Т–О, что хорошо уравнивается уменьшением связей М–О и приводит к очень незначительному уменьшению объема элементарной ячейки вадслеита.

Вхождение хрома в рингвудит приводит к более существенному уменьшению объема его элементарной ячейки (рис. 48). Данный факт указывает на то, что хром оказывает большее влияние на структуру рингвудита, чем на вадслеит.

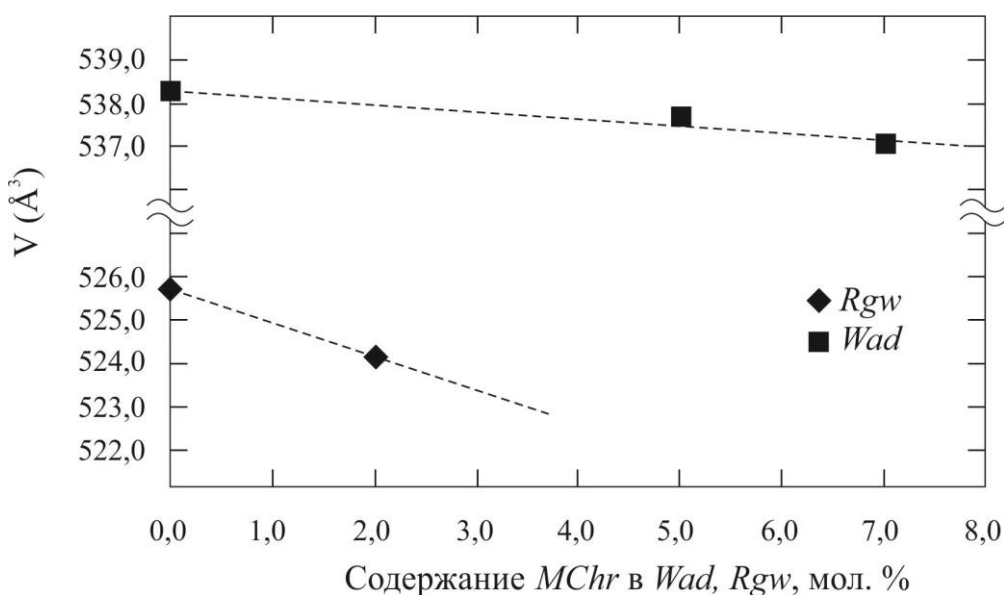


Рис. 48. Влияние примеси хрома на объемы элементарных ячеек вадслеита и рингвудита. Данные для чистых Mg_2SiO_4 Wad/Rgw взяты из работ [Finger et al., 1993; Hazen et al., 1993].

Таблица 12. Степени искажения октаэдров ильменита и перовскита при различных концентрациях хрома в структуре минералов

<i>Ak</i> (Mg _{1-x} Cr _x)(Si _{1-x} Cr _x)O ₃				
x=0	x=0,015	x=0,023	x=0,038	x=1
σ ² для октаэдров [MgO ₆]				
143,43*	141,57	136,09	126,94	45,47**
σ ² для октаэдров [SiO ₆]				
52,77*	52,33	49,53	46,27	45,47**
<i>Brd</i> (Mg _{1-x} Cr _x)(Si _{1-x} Cr _x)O ₃				
x=0	x=0,072			
σ ² для октаэдров [SiO ₆]				
1.56***	7,48			

Примечание. * [Horiuchi et al., 1982]; ** [Ovsyannikov, Dubrovinsky, 2011]; *** [Dobson, Jacobsen, 2004]

Из всего вышесказанного следует, что для моделирования состава и свойств мантии Земли следует учитывать влияние хрома на мантийные фазы, так как даже самые малые концентрации хрома могут существенно изменять объемы элементарных ячеек и целый ряд физических свойств (плотность, термоупругие свойства и др.) глубинных минералов. Например, согласно экспериментально-расчетным данным [Dymshits et al., 2014], добавление к пироповому гранату 20 мол. % кноррингитового компонента (реально установленные концентрации хрома в гранатах из включений в алмазах) приводит к уменьшению скоростей распространения сейсмических волн (P и S) на 1,6 %, и к увеличению плотности граната на 1,7 %.

Удачный синтез и уточнение структур минералов, содержащих большое количество Cr, важны для изучения воздействия этого элемента на фазовые отношения в мантии Земли. Исходя из результатов экспериментов, мы можем предположить, что примесь хрома в глубинных минералах вносит определенный вклад в смещение положения глобальных границ мантии Земли.

Интерпретация глубинных сейсмических границ основана на различных моделях состава мантии. В пиролитовой модели Рингвуда [Ringwood, 1975] главная роль в возникновении глобальных разделов отводится фазовым переходам в оливине (Ol в пиролите не более 57 об.%): $Ol = Wad$ (~15 ГПа «410» км), $Wad = Rgw$ (~20,5 ГПа), $Rgw = Prv + fPer$ (~23 ГПа). Установлено, что вхождение 1 мас. % Cr_2O_3 смещает границу фазовых превращений оливин-вадслеит на ~ 50 км, а границу вадслеит-рингвудит на ~ 10 км. Увеличение концентрации также хрома приводит к расширению области фазовых переходов оливин – вадслеит и вадслеит – рингвудит за счет возникновения дивариантных полей ($Ol+Wad$, $Wad+Rgw$), что может объяснить «размытость» границ «410» и «520» км в некоторых участках мантии [Van der Maijde et al., 2003]. Данные сейсмические границы могут быть объяснены и другими фазовыми переходами. Например, образование границ «410», «520» и «660» км связывают с переходами «ортопироксеновой» составляющей пиролитовой мантии: мэйджорит (Maj , гранатовая структура) – акимотоит (ильменитовая структура) – бриджманит (перовскитовая структура) [Vacher et al., 1998]. В ряде геофизических исследований отмечается «раздвоение» сейсмических границ «520 км» и «660 км» [напр. Deuss, Woodhouse, 2001]. Кроме того, следует учитывать, что все три раздела неоднородны как по глубине, так и по мощности.

Исходя из результатов экспериментов, нами был сделан вывод, что определенный вклад в глобальный раздел «520» км может быть связан с переходом хромсодержащего граната (мэйджорита) в хромсодержащий $MgSiO_3$ -акимотоит (рис. 40). Согласно данным

[Gasparik, 1990], переход *Maj–Ak* (MgSiO_3) происходит при давлении ~ 17 – 18 ГПа. В нашем случае вхождение хрома в структуру граната и акимотоита существенно увеличивает их плотность и объем элементарных ячеек. В ходе экспериментального изучения системы $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ – $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ установлено, что максимальная растворимость хрома в гранате существенно превышает максимальную растворимость хрома в структуре ильменита и так как даже незначительные содержания хрома в составе граната способны стабилизировать его кубическую структуру, то следует сделать вывод, что увеличение содержания хрома приводит к увеличению давления перехода гранат-ильменит. Иными словами, примесь хрома несколько расширяет поле стабильности граната и стабилизирует его в область более высоких давлений.

При увеличении давления Cr-содержащий MgSiO_3 со структурой ильменита (акимотоит) становится нестабильным и переходит в фазу со структурой перовскита (бриджманит) при давлении ~ 19 – 21 ГПа. Вхождение хрома существенно изменяет объем элементарной ячейки бриджманита и увеличивает плотность минерала. Эффект вхождения Cr сказывается, прежде всего, на уменьшении давления образования бриджманита от ~ 22 ГПа для чистого MgSiO_3 до $\sim 19,5$ ГПа для хромсодержащего бриджманита (рис. 18). Так, добавление 1 мас. % Cr_2O_3 в систему приводит к смещению границы акимотоит–бриджманит на ~ 35 км в область более низких давлений по сравнению с системой, не содержащей хром. Еще одним эффектом увеличения концентрации хрома может являться существенное «размытие» резких границ за счет возникновения дивариантных полей (*Grt+Ak*, *Grt+Brd*, *Ak+Brd*).

Таким образом, *результаты экспериментального изучения фазовых отношений в псевдобинарных системах мэйджорит–кноррингит ($\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ – $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) и форстерит–магнезиохромит (Mg_2SiO_4 – MgCr_2O_4) при 10–24 ГПа и 1600°C моделируют фазовый состав реститовой части верхней мантии, переходной зоны и верхних частей нижней мантии Земли в условиях частичного плавления. Добавление 1 мас. % Cr_2O_3 в систему смещает границы фазовых превращений акимотоит/бриджманит на 35 км, оливин/вадслеит на 50 км, вадслеит/рингвудит на 10 км в область более низких давлений по сравнению с системами, не содержащими хром.*

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обширный набор минералогической, геофизической и экспериментальной информации позволяет установить физико-химические параметры фазовых переходов, механизмы и условия изоморфизма в плане главных компонентов для мантийных фаз. Вместе с тем, полученные нами экспериментальные данные свидетельствуют о важности изучения поведения примесных элементов в мантийных минеральных ассоциациях и, в частности, установления для них фаз-концентраторов на различных глубинах и оценки их влияния на физико-химические параметры главных минеральных реакций в мантии Земли.

Анализ модельной системы $\text{SiO}_2\text{--MgO--Cr}_2\text{O}_3$ позволил выявить петрологически значимые сечения для экспериментального изучения в широком диапазоне давлений (10–24 ГПа) при постоянной температуре (1600°C). В результате экспериментального изучения простых модельных систем *Maj–Knr* и *Fo–MChr* получены принципиально новые данные о растворимости хрома в глубинных минералах – оливине, вадслеите, рингвудите, акимотоите и бриджманите. При этом для всех минералов определена схема, согласно которой хром входит в структуры глубинных минералов.

В дискуссии о высокобарических фазах, которые могут служить потенциальными концентраторами хрома в верхней мантии и переходной зоне, ключевую роль следует отводить кноррингит–мэйджоритовому гранату, который во всем диапазоне своей стабильности, включая область термодинамической устойчивости мэйджорита, характеризуется значительными содержаниями хрома. Главной особенностью состава граната при *PT*-параметрах нижних частей верхней мантии и переходной зоны является избыток кремния (>3 ф.е. Si), что определяет его принадлежность к мэйджоритовому типу. Максимальные содержания Cr_2O_3 в гранате, установленные экспериментально, превышают 30 мас. % (90 мол.% *Knr*) и достигаются при давлении 10 ГПа и 1600°C. С увеличением давления содержание хрома в гранате уменьшается, что отражает более значимое влияние давления на образования мэйджорита по сравнению с кноррингитом. Установлена отрицательная корреляция между содержаниями хрома, магния и кремния в синтезированных гранатах, что позволяет рассматривать в качестве механизма их образования схему гетеровалентного изоморфизма типа $2\text{Cr}^{3+} = \text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+}$.

В переходной зоне мантии Земли также широко распространены фазы состава Mg_2SiO_4 (*Wad*, *Rgw*), для которых установлены принципиально различные механизмы вхождения хрома в их состав. Вхождение хрома в вадслеит иллюстрируется схемой

$^{VI}\text{Mg}^{2+} + ^{IV}\text{Si}^{4+} = ^{VI}\text{Cr}^{3+} + ^{IV}\text{Cr}^{3+}$. Для рингвудита характерен следующий механизм замещения: $2^{VI}\text{Cr}^{3+} + ^{IV}\text{Mg}^{2+} = 2^{VI}\text{Mg}^{2+} + ^{IV}\text{Si}^{4+}$.

Фазами-концентраторами хрома в нижней мантии Земли можно считать ферропериклаз и $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ бриджманит. Главной особенностью MgSiO_3 бриджманита, синтезированного в наших опытах, является вхождение хрома в его состав по механизму $\text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+} = \text{Cr}^{3+}$. Предельные концентрации Cr_2O_3 , установленные для бриджманита, превышают 11 мас. %. Для периклаза установлены более существенные содержания хрома (>22 мас. % Cr_2O_3).

Экспериментальное изучение простых модельных систем *Maj-Knr* и *Fo-MChr* позволило рассмотреть влияние хрома на кристаллохимические особенности глубинных фаз. В частности, нами установлено существенное изменение параметров элементарных ячеек при увеличении содержания хрома и принципиально различная реакция полиэдров акимотоита и бриджманита на вхождение Cr в их структуру. В связи с этим, для моделирования состава и свойств мантии Земли следует учитывать влияние хрома на мантийные фазы, так как даже самые малые концентрации этого элемента могут в существенной степени изменять объемы элементарных ячеек и целый ряд физических свойств, таких как плотность и термоупругие свойства глубинных минералов.

Экспериментальное изучение системы $\text{SiO}_2\text{--MgO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ показало, что добавление даже незначительного количества алюминия (1 мас. % Al_2O_3) расширяет поле стабильности граната в более низкobarическую область. При этом происходит формирование граната пироп-мэйджорит-кноррингитового состава, за счет чего увеличивается его содержание в мантийных фазовых ассоциациях.

К числу новых первоочередных задач в области петрологии Cr-содержащих ассоциаций мантии Земли относится экспериментальное изучение модельных и многокомпонентных систем с участием кноррингитового граната в условиях частичного плавления. Постепенное усложнение состава систем с участием высокобарических Cr-содержащих фаз позволит получить более полную картину о влиянии других примесных компонентов на фазовые отношения в условиях мантии Земли.

ЛИТЕРАТУРА

Список публикаций автора:

Бобров А.В., **Сироткина Е.А.**, Гаранин В.К., Бовкун А.В., Корост Д.В., Шкурский Б.Б.

Мэйджоритовые гранаты со структурами распада из кимберлитовой трубки Мир (Якутия) // Докл. РАН. 2012. Т. 444. № 1. С. 56–60.

Сироткина Е.А., Бобров А.В., Бинди Л., Ирифуне Т. Экспериментальное изучение системы $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ – $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ при 12–25 ГПа и 1600°C // Экспериментальная геохимия. 2013. Т. 1. URL: http://exp-geochem.ru/html/02_rus/21_02_2013_rus.pdf.

Bykova E.A., Bobrov A.V., **Sirotkina E.A.**, Bindi L., Ovsyannikov S.V., Dubrovinsky L.S., Litvin Yu.A. X-ray single-crystal and Raman study of knorringite, $\text{Mg}_3(\text{Cr}_{1.58}\text{Mg}_{0.21}\text{Si}_{0.21})\text{Si}_3\text{O}_{12}$, synthesized at 16 GPa and 1600°C // Phys. Chem. Minerals. 2014. V. 41. No. 4. P. 267–272. DOI: 10.1007/s00269-013-0644-y.

Bindi L., **Sirotkina E.A.**, Bobrov A.V., Irifune T. Structural and chemical characterization of $\text{Mg}[(\text{Cr},\text{Mg})(\text{Si},\text{Mg})]\text{O}_4$, a new post-spinel phase with six-fold coordinated silicon // Am. Mineral. 2015. DOI: 10.2138/am-2015-5322.

Bindi L., **Sirotkina E.A.**, Bobrov A.V., Irifune T. X-ray single-crystal structural characterization of MgCr_2O_4 , a post-spinel phase synthesized at 23 GPa and 1600°C // J. Phys. Chem. Solids. 2014a. V. 75. P. 638–641. DOI: 10.1016/j.jpcs.2014.01.008.

Bindi L., **Sirotkina E.A.**, Bobrov A.V., Irifune T. Chromium solubility in MgSiO_3 ilmenite at high pressure // Phys. Chem. Minerals. 2014b. V. 41. P. 519–526. DOI: 10.1007/s00269-014-0662-4.

Bindi L., **Sirotkina E.A.**, Bobrov A.V., Irifune T. Chromium solubility in perovskite at high pressure: the structure of $(\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x)(\text{Si}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$ (with $x = 0.07$) synthesized at 23 GPa and 1600°C // Am. Mineral. 2014c. V. 99. P. 866–869. DOI: 10.2138/am.2014.4784.

Sirotkina E.A., Bobrov A.V., Bindi L., Irifune T. Phase relations and formation of chromium-rich phases in the system $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ – $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ at 10–24 GPa and 1,600 °C // Contrib Mineral Petrol. 2015. V. 169:2. DOI: 10.1007/s00410-014-1097-0.

Список литературы:

Бобров А.В., Литвин Ю.А., Дымищ А.М. Экспериментальные исследования карбонатно-силикатных систем мантии в связи с проблемой алмазообразования М.: ГЕОС, 2011. 208 с.

Буланова Г.П., Барашиков Ю.П., Тальникова С.Б., Смелова Г.Б. Природный алмаз – генетические аспекты. // Новосибирск: ВО «Наука». Сибирская издательская фирма, 1993. -168с.

- Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П., Марфунин А.С., Михайличенко О.А. Включения в алмазе и алмазоносные породы. М.: Изд-во МГУ. 1991. 240 с.
- Глазовская Л.И., Трубкин Н.В. Рингвудит из пемз района Эль-Гаско (Эстремадура, Испания). // Докл. РАН. 2005. Т. 405. № 3. С. 385–388.
- Дорошев А.М., Брай Г.П., Гирнис А.В., Туркин А.И., Когарко Л.Н. Гранаты пироп-кноррингитового ряда в условиях мантии Земли: экспериментальное изучение в системе $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3-SiO_2$ // Геология и геофизика. 1997. Т. 38. С. 523-545.
- Зедгенизов Д.А., Шацкий В.С., Панин А.В., Евтушенко О.В., Рагозин А.Л., Каги Х. Свидетельства фазовых переходов минеральных включений в сверхглубинных алмазах из месторождения Сао-Луис (Бразилия) // Геология и геофизика. 2015. № 1-2. С. 384-396.
- Литвин Ю.А. Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли М.: Наука. 1991. 310 с.
- Малиновский И.Ю., Дорошев А.М., Ран Э.Н. Устойчивость хромсодержащих гранатов ряда пироп-кноррингит // Экспериментальные исследования по минералогии (1974-1975) / Сб. научн. ст. под ред. В.С. Соболева, А.А. Годовикова и др. / Ин-т геологии и геофизики СО АН СССР. Новосибирск. 1975. С. 110–115.
- Мацюк С.С., Платонов А.Н., Хоменко В.М. оптические спектры и окраска мантийных минералов в кимберлитах. – Киев: Наук. думка. 1985. – 248 с.
- Никитина Л.П. Согласованная система термометров и барометров для основных и ультраосновных пород и реконструкция термальных режимов в мантии по ксенолитам в кимберлитах // Зап. ВМО. 1993. № 5. с. 7–16.
- Орлов Р.Ю., Успенская М.Е., Гусева Е.В. Применение метода комбинационного рассеяния света в минералогии. Изд-во МГУ. М. 1985. 112 с.
- Похиленко Н.П. Минералогия и петрология ксенолитов глубинных ультраосновных пород в кимберлитах Далдыно-Алакитского района (Якутия): Автореф. диссертации канд.геол.-мин. наук. – Новосибирск. 1974. -20 с.
- Пуцаровский Ю.М., Пуцаровский Д.Ю. Геология мантии Земли. М.: ГЕОС, 2010. 140 с.
- Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии Новосибирск: Наука. 1974. 264 с.
- Соболев Н.В., Ефимова Э.С., Реймерс Л.Ф., Захарченко О.Д., Махин А.И., Усова Л.В. Минеральные включения в алмазах Архангельской кимберлитовой провинции // Геология и геофизика. 1997. Т. 38. № 2. с. 358-370.
- Соболев Н.В., Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н., Соболев Е.В. Хромовые пиропы из алмазов Якутии // Докл. АН СССР. 1969. Т. 189. № 1. С. 162-165.

- Соболев В.С., Соболев Н. В.* О хроме и хромсодержащих минералах в глубинных ксенолитах кимберлитовых трубок // Геология рудн. м-ний. 1967. Т. IX. № 2. С. 10 – 16.
- Туркин А.И., Соболев Н. В.* Пироп-кноррингитовые гранаты: обзор экспериментальных данных и природных парагенезисов // Геология и геофизика, 2009, т. 50, № 12, с. 1506-1523.
- Шацкий В.С., Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л.* Мэйджоритовые гранаты в алмазах из россыпей северо-востока Сибирской платформы // Докл. РАН. 2010. Т. 432, № 6. С. 811–814.
- Agee C.B.* Phase transformations and seismic structure in the upper mantle and transition zone. // In: Hemley, R.J. (Ed.), Reviews in Mineralogy. Ultrahigh-pressure mineralogy: physics and chemistry of the Earth's interior, Mineralogical Society of America. Washington. 1998. DC 37, 165–203.
- Akaogi M.* Phase transitions of minerals in the transition zone and upper part of the lower mantle // Geological Society of America. Special Papers. 2007. V. 421. P. 1-13.
- Akaogi M., Akimoto A.* High pressure phase equilibria in a garnet lherzolite, with special reference to Mg^{2+} - Fe^{2+} partitioning among constituent minerals // Phys. Earth. Planet. Inter. 1979. V. 19. P. 31–51.
- Akaogi M., Akimoto A.* Pyroxene-garnet solid-solution equilibria in the system $Mg_4Si_4O_{12}$ - $Mg_3Al_2Si_2O_{12}$ and $Fe_4Si_4O_{12}$ - $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$ at high pressures and temperatures // Phys. Earth. Planet. Inter. 1977. V. 111. P. 90–106.
- Akaogi M., Ito E., Navrotsky A.* The Olivine-modified spinel-spinel transitions in the system Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 : Calorimetric measurements, thermochemical calculation, and geophysical application. // J. Geophys. Res. 1989. V. 94. P. 15671–15685.
- Akaogi M., Tanaka A., Ito E.* Garnet-ilmenite-perovskite transitions in the system $Mg_4Si_4O_{12}$ - $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ at high pressures and high temperatures: phase equilibria, calorimetry and implications for mantle structure. // Phys. Earth. Planet. Inter. 2002. V. 132. P. 303–324.
- Andrault D.* Properties of lower-mantle Al-(Mg,Fe)SiO₃ perovskite. // Geological Society of America. Special Papers. 2007. V. 421. P.15–36.
- Andrault D.* Cationic substitution in MgSiO₃ perovskite. // Phys. Chem. Minerals. 2003. V. 4200. P. 1–12.
- Angel R.J., Finger L.W., Hazen R.M., Kanzaki M., Weidner D.J., Liebermann R.C., Veblen D.R.* Structure and twinning of single-crystal MgSiO₃ garnet synthesized at 17 GPa and 1800°C. // Am. Mineral. 1989. V. 74. P. 509–512.

- Arai S., Yurimoto H. Podiform chromitites of the Tari-Misaka ultramafic complex, southwestern Japan, as mantle–melt interaction products. // *Economic Geology*. 1994. V. 89. P. 1279–1288.
- Aulbach S., Griffin W.L., Pearson N.J., O'Reilly S.Y., Kivi K., Doyle B. J. Mantle formation and evolution, Slave Craton: constraints from HSE abundances and Re–Os isotope systematics of sulfide inclusions in mantle xenocrysts. // *Chem. Geol.* V. 208(1). P. 61–88.
- Badyukov D.D. High- pressure phases in impactites of the Zhamanshin crater (USSR)/XVI. // Lunar and Planetary Science Conference, Houston. Abstracts. 1985. P. 21–22.
- Berman R.G., Aranovich L.Y. Optimized standard state and solution properties of minerals: I. Model calibration for olivine, orthopyroxene, cordierite, garnet, and ilmenite in the system FeO–MgO–CaO–Al₂O₃–TiO₂–SiO₂. // *Contrib Mineral Petrol.* 1996. V. 126. P. 1–24.
- Binns R.A. (Mg,Fe)₂SiO₄ spinel in a meteorite. // *Phys. Earth Planet. Inter.* 1970. V. 3. P. 156–160.
- Bobrov A.V., Litvin Yu.A., Kuzyura A.V., Dymshits A.M., Jeffries T., Bindi L. Partitioning of trace elements between Na-bearing majoritic garnet and melt at 8.5 GPa and 1500–1900°C // *Lithos*. 2014. V. 189. P. 159–166.
- Brey G.P., Doroshev A.M., Girnis A.V., Turkin A.I., Garnet–spinel–olivine–orthopyroxene equilibria in the FeO–MgO–Al₂O₃–SiO₂–Cr₂O₃ system: I. Composition and molar volumes of minerals. // *Eur. J. Mineral.* 1999. V. 11(4). P. 599–617.
- Bulanova, G.P., Walter M.J., Smith C.B., Kohn S.C., Armstrong L.S., Blundy J., Gobbo L. Mineral inclusions in sublithospheric diamonds from Collier 4 kimberlite pipe, Juina, Brazil: subducted protoliths, carbonated melts and primary kimberlite magmatism. // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2010. V. 159. P. 489–510.
- Bulatov V., Brey G.P., Foley S.F. Origin of low-Ca, high-Cr garnets by recrystallization of low-pressure harzburgites. // 5th International kimberlite conference, extended abstracts, CPRM, special publication. 1991. V. 91. P. 29–31.
- Canil D., Wei K.J. Constraints on the origin of mantle-derived low Ca garnets. // *Contrib Mineral Petrol.* 1992. V. 109. P. 421–430.
- Chen M., Shu. J., Xie X., Mao H. Natural CaTi₂O₄-structured FeCr₂O₄ polymorph in the Suizhou meteorite and its significance in mantle mineralogy. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2003. V. 67. P. 3937–3942.
- Coes L. High-Pressure Minerals. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1955. V. 38. 298.

- Coes L.* Synthesis of minerals at high pressures. // *Modern Very High Pressure Techniques*. London. Butterworths. 1962. P. 137-150.
- Corgne A., Armstrong L.S., Keshav S., Fei Y., McDonough W.F., Minarik W.G., Moreno K.* Trace element partitioning between majoritic garnet and silicate melt at 10–17 GPa: Implications for deep mantle processes // *Lithos*. 2012. V. 148. P. 128–141.
- Davies R.M., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., McCandless T.E.* Inclusions in diamond from the K14 and K10 kimberlites, Buffalo Hills, Alberta, Canada: diamond growth in a plume // *Lithos*. 2004. V. 77. P. 99–111.
- Deines P., Harris J.W.* New insights into the occurrence of ^{13}C -depleted carbon in the mantle from two closely associated kimberlites: Letlhakane and Orapa, Botswana. // *Lithos*. 2004. V. 77. P. 1-4.
- Deines P., Harris J.W., Gerney J.J.* The carbon isotopic composition and nitrogen content of lithospheric and asthenospheric diamond from the Jagersfontein and Koffiefontein kimberlite, South Africa // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1991. V. 55. P. 2615–2625.
- Deuss A., Woodhouse J.* Seismic observations of splitting of the mid-transition zone discontinuity in the Earth's mantle // *Science*. 2001. V. 294. P. 354–357.
- Diaz-Martinez E., Sanz-Rubio E., Fernandez C., Martinez-Frias J.* Evidence for a Small Meteorite Impact in Extremadura (W. Spain) // in *Proceedings of the 6th European Science Foundation, Impact Workshop on Impact Markers in the Stratigraphic Record*, Granada, Spain. 2001. P. 21–22.
- Dick H. J. B. and Bullen T. B.* Chromian spinel as a petrogenetic indicator in abyssal and alpine-type peridotites. // In *Kimberlites II: The mantle and crust-mantle relationships* (ed. J. Komprobst). 1984. P. 295 - 308.
- Dobrzhinetskaya L., Green H.W., Wang, S.* Alpe Arami: A peridotite massif from depths of more than 300 kilometers. // *Science*. 1996. V. 271. P. 1841–1845.
- Dobrzhinetskaya L.F., Green H.W., Renfro A.P., Bozhilov K.N., Spengler D., Van Roermund H.L.M.* Precipitation of pyroxenes and Mg_2SiO_4 from majoritic garnet: simulation of peridotite exhumation from great depth // *Terra Nova*. 2004. V. 16. P. 325–330.
- Dobson D.P., Jacobsen S.D.* The flux growth of magnesium silicate perovskite single crystals. // *Am. Mineral*. 2004. V. 89. P. 807–811.
- Dymshits A.M., Litasov K.D., Sharygin I.S., Shatskiy A., Ohtani E., Suzuki A., Funakoshi K.* Thermal equation of state of majoritic khorringite and its significance for continental upper mantle. // *J. Geophys. Res. Solid Earth* 2014. V. 119. doi:10.1002/2014JB011194.

- Fei Y., Van Orman J., Li J., van Westrenen W., Sanloup C., Minarik W., Hirose K., Komabayashi T., Walter M., Funakoshi K. Experimentally determined postspinel transformation boundary in Mg_2SiO_4 using MgO as an internal pressure standard and its geophysical implications // J. Geophys. Res. 2004. V. 109. B02305.
- Finger L.W., Hazen R.M., Zhang J., Ko J., Navrotsky A. The effect of Fe on the crystal structure of wadsleyite $\beta\text{-(Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{SiO}_4$, $0.00 < x < 0.40$. // Phys Chem Min. 1993. V. 19. P. 361–368.
- Frost D.J., Langenhorst F. The effect of Al_2O_3 on Fe-Mg partitioning between magnesiowüstite and magnesium silicate perovskite. // Earth Planet. Sci. Lett. 2002. V. 199. P. 227–241.
- Gasparik T. Experimental investigations of the origin majoritic garnet inclusions in diamonds. // Phys. Chem. Minerals. 2002. V.29. P. 170–180.
- Gasparik T. Phase relations in the transition zone. // J. Geophys. Res. 1990 V. 95. P. 15751–15769.
- Girnis A.V., Brey G.P., Doroshev A.M., Turkin A.I., Simon N. The system $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ revisited: reanalysis of Doroshev et al.'s (1997) experiments and new experiments // Eur. J. Mineral. 2003. V. 15. P. 953-964.
- Gregoire M., Bell D.R., Le Roex A.P. Garnet lherzolites from the Kaapraal Craton (South Africa): Trace element evidence for a metasomatic history // J Petrol. 2006. V. 44. P. 629–657.
- Griffin W.L., Sobolev N.V., Ryan C.G., Pokhilenko N.P., Win T.T., Yefimova E.S. Trace elements in garnets and chromites: diamond formation in the Siberian lithosphere // Lithosphere. 1993. V. 29. P. 235–256.
- Grütter H.S. The genesis of high Cr/Al garnet peridotite, with implications for cratonic crust: mantle architecture. // The Slave-Kaapvaal workshop, Merrickville.
- Grütter H.S., Gurney J.J., Menzies A.H. Winter F. An updated classification scheme for mantle-derived garnet, for use by diamond explorers. // Lithos. 2004. V. 77. P. 841–857.
- Grütter H., Latti D., Menzies A. Cr-saturation arrays in concentrate garnet compositions from kimberlite and their use in mantle barometry. // J Petrol. 2006. V. 47. P.801–820.
- Gudfinnsson G.H., Wood B.J. The effect of trace elements on the olivine–wadsleyite transformation. // Am. Mineral. V. 83. P. 1037–1044.
- Haggerty S.E., Sautter V. Ultradeep (greater than 300 kilometers), ultramafic upper mantle xenoliths // Science. 1990. V. 248. P. 993–996.

- Harte B.* Diamond formation in the deep mantle: the record of mineral inclusions and their distribution in relation to mantle dehydration zones // *Mineralogical Magazine*. 2010. V. 74 (2). P. 189–215.
- Harte B., Cayzer N.* Decompression and unmixing of crystals include in diamonds. // *Phys.Chem. Minerals*. 2007. V.34. P. 647–656.
- Harte B., Harris J.W.* Lower mantle mineral association preserved in diamonds. // *Mineralogical Magazine*. 1994. V. 58A. P. 384–385.
- Harte B., Harris J.W., Hutchison M.T., Watt G.R., Wilding M.C.* Lower mantle mineral associations in diamonds from Sao Luiz, Brazil. // *Mantle Petrology: Field Observations and High Pressure Experimentation: A tribute to Francis R. (Joe) Boyd (The Geochemical Society, Houston)*. 1999. No. 6. P. 125–153.
- Hayman P.C., Kopylova M.G., Kaminsky F.V.* Lower mantle diamonds from Rio Soriso (Juina area, Mato Grosso, Brazil) // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2005. V. 149. P. 430–445.
- Hazen R.M., Downs R.T., Finger L.W.* Crystal chemistry of ferromagnesian silicate spinels: Evidence for Mg-Si disorder. // *Am. Mineral.* 1993. V. 78. P. 1320-1323.
- Heinemann S., Sharp T.G., Seifert F., Rubie D.C.* The cubictetragonal phase transition in the system majorite ($\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$)– pyrope ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$), and garnet symmetry in the Earth's transition zone. // *Phys Chem Miner.* 1997. V. 24. P. 206–221.
- Hirose K.* Phase transitions in pyrolitic mantle around 670-km depth: Implications for upwelling of plumes from the lower mantle // *J. Geophys. Res.* 2002 V. 107. 10.1029/2001JB000597.
- Homan C.G.* Phase diagram of Bi up to 140 kbars // *J. Phys. Chem. Solids*. 1975. V. 36. P. 1249–1254.
- Horiuchi H., Ito E., Weidner D.J.* MgSiO_3 (perovskite-type): single crystal X-ray diffraction study. // *Am. Mineral.* 1987. V. 72. P. 357-360.
- Horiuchi, H., Hirano, M., Ito, E., Matsui, Y.* MgSiO_3 (ilmenite-type): single crystal X-ray diffraction study // *Am. Mineral.*, 1982. V. 67. P. 788–793.
- Hutchison M.T., Hurtschouse M.B., Light M.E.* Mineral inclusions in diamonds: associations and chemical distinctions around the 670-km discontinuity. // *Contrib Mineral Petrol.* V. 142 (2). P. 119–126.
- Ionov D.A., Doucet L. S., Ashchepkov I.V.* Composition of the Lithospheric Mantle in the Siberian Craton: New Constraints from Fresh Peridotites in the Udachnaya-East Kimberlite. // *J. Petrol.* 2010. V.51. P. 2177–2210.
- Irifune T.* Absence of an aluminous phase in the upper part of the Earth's lower mantle. // *Nature*. 1994. V. 370. P. 131–133.

- Irifune T.* An experimental investigation of the pyroxene–garnet transformation in a pyrolite composition and its bearing on the constitution of the mantle // *Phys. Earth. Planet. Inter.* 1987. V. 45. P. 324–336.
- Irifune T., Fujino K., Ohtani E.* A new high- pressure form of MgAl_2O_4 . // *Nature*. 1991. V. 349. P. 409–411.
- Irifune T., Koizumi T., Ando J.I.* An experimental study of the garnet-perovskite transformation in the system $\text{MgSiO}_3\text{--Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$. // *Phys. Earth Planet. Inter.* 1996. V. 96. P. 147–157.
- Irifune T., Kurio A., Sakamoto S., Inoue T., Sumiya H., Funakoshi K.* Formation of pure polycrystalline diamond by direct conversion of graphite at high pressure and high temperature. // *Phys. Earth Planet. Inter.* 2004. V. 143. P. 593–600.
- Irifune T., Ohtani E., Kumazawa M.* Stability field of knorringite $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ at high pressure and its implication to the occurrence of Cr-rich pyrope in the upper mantle. // *Phys. Earth. Planet. Inter.* 1982. V. 27. P. 263–272.
- Irifune T., Ringwood A.E.* Phase transformations in a harzburgite composition to 26 GPa: implications for dynamical behaviour of the subducting slab. // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1987. V. 86. P. 365–376.
- Irifune T., Tsuchiya T.* Mineralogy of the Earth – phase transitions and mineralogy of the lower mantle // In: *Treatise on Geophysics*. Elsevier. 2007. V. 2. P. 33–62.
- Ishii T., Kojitani H., Fujino K., Yusa H., Mori D., Inaguma Y., Matsushita Y., Yamaura K., Akaogi M.* High-pressure high-temperature transitions in MgCr_2O_4 and crystal structures of new $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ and post-spinel MgCr_2O_4 phases with implications for ultra-high pressure chromitites in ophiolites. // *Am. Mineral.* 2015. V. 100. P. 59–65.
- Ito E.* The absence of oxide mixture in high pressure phases of Mg-silicates. // *Geophys. Res. Lett.* 1977a. V. 4. P. 72–74.
- Ito E., Navrotsky A.* MgSiO_3 ilmenite: calorimetry, phase equilibria, and decomposition at atmospheric pressure. // *Am. Mineral.* 1985. V. 70. P. 1020–1026.
- Ito E., Takahashi E.* Postspinel transformations in the system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--Fe}_2\text{SiO}_4$ and some geophysical implications // *J. Geophys. Res.* 1989. V. 94(B8). P. 10637–10646.
- Joswig W., Stachel T., Harris J.W., Baur W.H., Brey G.* New Ca-silicate inclusions in diamonds – tracers from the lower mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1999. V. 173. P. 1–6.
- Juhin A., Morin G., Elkaim E., Frost D. J., Fialin M., Juillot F., Calas G.* Structure refinement of a synthetic knorringite, $\text{Mg}_3(\text{Cr}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}\text{Si}_{0.1})_2(\text{SiO}_4)_3$. // *Am. Mineral.* 2010. V. 95. P. 59–63.

- Kaminsky F.V., Wirth R., Schreiber A.* A microinclusion of lower-mantle rock and other minerals and nitrogen lower-mantle inclusions in a diamond // *Canadian Mineralogist*. 2015. DOI: 10.3749/canmin.1400070.
- Kaminsky F., Wirth R.* Microinclusion of lower-mantle rock in diamond // *Geophysical Research Abstracts*. 2014. V. 16. EGU2014-preview.
- Kaminsky F.*, Mineralogy of the lower mantle: a review of super-deep mineral inclusions in diamond. // *Earth Sci. Rev.* 2012. V. 110. P. 127–147.
- Kaminsky F.V., Khachatryan G.K., Andreazza P., Araujo D., Griffin, W.L.* Superdeep diamonds from kimberlites in the Juina area, Mato Grosso State, Brazil. // *Lithos*. 2009. V. 112S (2). P. 833–842.
- Kaminsky F.V., Zakharchenko O.D., Davies R., Griffin W.L., Khachatryan-Blinova G.K., Shiryayev A.A.* Superdeep diamonds from the Juina area, Mato Grosso State, Brazil // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2001. V. 140. P. 734–753.
- Katsura T., Ito E.* The system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--Fe}_2\text{SiO}_4$ at high pressure and temperatures: precise determination of stabilities of olivine, modified spinel and spinel. // *J. Geophys. Res.* 1989. V. 94. P. 15663–15670.
- Kawai N., Tachimori M., Ito E.* A high pressure hexagonal form of MgSiO_3 // *Proceedings of the Japan Academy*. 1974. V. 50. P. 378–380.
- Kesson S.E., Gerald J.D.F.* Partitioning of MgO, FeO, NiO, MnO and Cr_2O_3 between magnesian silicate perovskite and magnesiowustite implications for the origin of inclusions in diamond and the composition of the lower mantle. // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1992. V. 111. P. 229–240.
- Kimura M., Chen M., Yoshida Y., El Goresy A., Ohtani E.* Backtransformation of high-pressure phases in a shock melt vein of an Hchondrite during atmospheric passage: implications for the survival of high-pressure phases after decompression // *Earth. Planet. Sci. Lett.* 2004. V. 217.P. 141–150.
- Klemme S.* The influence of Cr on the garnet–spinel transition in the Earth’s mantle: experiments in the system $\text{MgO--Cr}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ and thermodynamic modeling // *Lithos*. 2004. V. 77. P. 639–646.
- Kojitani H., Hisatomi R., Akaogi M.* High-pressure phase relations and crystal chemistry of calcium ferrite-type solid solutions in the system $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{--Mg}_2\text{SiO}_4$. // *Am. Mineral.* 2007. V. 92. P. 1112–1118.
- Kouvo O., Vuorelainen Y.* Eskolaite, a new chromium mineral // *Am. Mineral.* 1958. V. 43.P. 1098–1106.

- Liang F., Yang J., Xu Z., Zhao J.* Moissanite and chromium-rich olivine in the Luobusa mantle peridotite and chromitite, Tibet: Deep mantle origin implication. // *Journal of Himalayan Earth Sciences (Special Volume)*. 2014. P. 103.
- Liu L.* Orthorhombic perovskite phases observed in olivine, pyroxene and garnet at high pressures and temperatures. // *Phys. Earth Planet. Inter.* 1976a. V. 11. P. 289–298.
- Liu L.* Post-oxide phases of forsterite and enstatite. // *Geophys. Res. Lett.* 1975. V. 2. P. 417–419.
- Liu L.* Silicate perovskite from phase transformations of pyrope-garnet at high pressure and temperature. // *Geophys. Res. Lett.* 1974. V. 1. P. 277–280.
- Liu L.* The high-pressure phases of MgSiO_3 // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1976. V. 31. P. 200–208.
- Logvinova A., Wirth R., Sobolev N.V., Seryotkin Y.V., Yefimova E.S., Floss C., Taylor L.A.* Eskolaite associated with diamond from the Udachnaya kimberlite pipe, Yakutia, Russia. // *Am. Mineral.* 2008. V. 93. P. 685–690.
- McCammon C.A.* Perovskite as a possible sink for ferric iron in the lower mantle. // *Nature*. 1997. V. 387. P. 694–696.
- McKenna N.M., Gurney J.J., Klump J., Davidson J.M.* Aspects of diamond mineralisation and distribution at the Helam Mine, South Africa. // *Lithos*. 2004. V. 77. P. 193–208.
- Meyer H.O.A.* Inclusions in diamond. // *Mantle xenoliths* (ed. P.H. Nixon). Chichester: John Wiley Sons, 1987. P. 501–522.
- Meyer H.O.A., Boyd F.R.* Composition and origin of crystalline inclusions in natural diamonds. // *Geoch. Cosmochim. Acta*. 1972. V. 59. P. 110–119.
- Moore R.O., Gurney J.J.* Pyroxene solid solution in garnets included in diamond // *Nature*. 1985. V. 318. P. 553–555.
- Moore R.O., Otter M.L., Rickard R.S., Harris J.W., Gurney J.J.* The occurrence of moissanite and ferro-periclase as inclusions in diamond. // 4th International Kimberlite Conference Extended Abstracts. Perth. Geological Society of Australia Abstract. 1986. V. 16. P. 409–411.
- Nakatsuka A., Yoshiasa A., Yamanaka T., Ohtaka O., Katsura T., Ito E.* Symmetry change of majorite solid-solution in the system $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - MgSiO_3 // *Am. Mineral.* 1999. V. 84. P. 1135–1143
- Nixon P.H., Hornung G.* A new chromium garnet end member, knorringite from kimberlite // *Am. Mineral.* 1968. V. 53. P. 1833–1840.

- Ohtani E., Kimura Y., Kimura M., Takata T., Kondo T., Kubo T.* Formation of high-pressure minerals in shocked L6 chondrite Yamato 791384: constraints on shock conditions and parent body size // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2004. V. 227, P. 505–515.
- Ottone G., Bokret M., Sciuto P.F.* Parameterization of energy an interactions in garnets: End-member properties. // *Am. Mineral.* 1996. V. 81. P. 429-447.
- Oxford Diffraction CrysAlis RED* (Version 1.171.31.2) and *ABSPACK* in *CrysAlis RED*. Oxford diffraction Ltd. Abingdon. Oxfordshire. England. 2006.
- Ovsyannikov S., Dubrovinsky L.* High-pressure high-temperature synthesis of Cr_2O_3 and Ga_2O_3 . // *High Pres Res.* 2011. V. 31. P. 23–29.
- Panero W.R., Akber-Knutson S., Stixrude L.* Al_2O_3 incorporation in MgSiO_3 perovskite and ilmenite. // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2006. V. 252. P. 152–161.
- Parise J., Wang Y., Dwanmesia G.D., Zhang J., Sinelnikov Y., Chmielowski J., Weidner D.J., Liebermann R.C.* The symmetry of garnets on the pyrope ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) – majoritic (MgSiO_3) join // *Geophys. Res. Lett.* 1996. V. 23. No. 25. P. 3799–3802.
- Perillat J-P., Ricolleau A., Daniel I., Fiquet G., Mezouar M., Guignot N., Cardon H.* Phase transformations of subducted basaltic crust in the upmost lower mantle. // *Phys Earth Planet Inter.* 2006. V. 157. P. 139-149.
- Phillips D., Harris J.W., Viljoen K.S.* Mineral chemistry and thermobarometry of inclusions from De Beers Pool diamonds, Kimberley, South Africa. // *Lithos.* 2004. V. 77. P. 155–179.
- Pokhilenko N.P., Sobolev N.V., Reutsky V.N., Hall A.E., Taylor L.A.* Crystalline inclusions and C isotope rations in diamonds from the Snap Lake/King Lake kimberlite dyke system:evidence of ultradeep and enriched lithospheric mantle. // *Lithos.* 2004. V. 77. P. 57–67.
- Price G.D., Putnis A., Agrell S.O., Smith D.G.W.* Wadsleyite, natural β -(Mg,Fe) $_2\text{SiO}_4$ from the Peace River meteorite. // *Canad. Mineral.* 1983. V. 21. P. 29-35.
- Promprated P., Taylor L.A., Anand M., Floss C., Sobolev N. V., Pokhilenko, N. P.* Multiple-mineral inclusions in diamonds from the Snap Lake/King Lake kimberlite dike, Slave craton, Canada: a trace-element perspective. // *Lithos.* V. 77(1). P. 69-81.
- Pushcharovsky D.Yu., Pushcharovsky Yu.M.* The mineralogy and the origin of deep geospheres: A review // *Earth Sci. Rev.* 2012. V. 113. P. 94–109.
- Ringwood A.E., Irifune T.* Nature of the 650-km seismic discontinuity: implications for mantle dynamics and differentiation. // *Nature.* 1988. V. 331. P. 131–136.
- Ringwood A.E., Major A.* Some high-pressure transformations in olivines and pyroxenes // *J. Geophys. Res.* 1966b V. 71. P. 4448–4449.

- Ringwood A.E., Major A.* Synthesis of majorite and other high pressure garnets and perovskites // *Earth. Planet. Sci. Lett.* 1971. V. 12. P. 411–418.
- Ringwood A.E., Major A.* Synthesis of $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ solid solutions. // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1966a. V. 1. P. 241–245.
- Ringwood A.E., Major A.* The system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ at high pressures and temperatures. // *Phys. Earth Planet. Int.* 1970. V. 89:3.
- Ringwood, A.E.* The chemical composition and origin of the Earth. // In: *Advances in Earth science*. Hurley, P.M. (Editors), M.I.T. Press, Cambridge. 1966. P. 287–356.
- Robinson P.T., Bai W.-J., Malpas J., Yang J.-S., Zhou M.-F., Fang Q.-S., Hu X.-F., Cameron S., Standigel H.* Ultra-high pressure minerals in the Luobusa Ophiolite, Tibet, and their tectonic implications. // In: *Malpas, J., Fletcher, C.J.N., Ali, J.R., Aitchison, J.C. (Eds.), Aspects of the Tectonic Evolution of China*. Geological Society of London. 2004. P. 247–271.
- Sautter V., Haggerty S.E., Field S.* Ultradeep (>300 kilometers) ultramafic xenoliths: petrological evidence from the transition zone // *Science*. 1991. V. 252. P. 827–830.
- Sawamoto H.* (1987) Phase diagram of MgSiO_3 at pressures up to 24 GPa and temperatures up to 2200 °C: phase stability and properties of tetragonal garnet. // In *M.H. Manghnani and Y. Syono, Eds.. 1987. High-Pressure Research in Mineral Physics*. 209–219. American Geophysical Union. Washington D.C.
- Scambelluri M., Pettke T., van Roermund H.L.M.* Majoritic garnets monitor deep subduction fluid flow and mantle dynamics. // *The geological Society of America, Geology*. 2008. V. 36. P. 59-62.
- Schulze D.J.* A classification scheme for mantle-derived garnets in kimberlite: a tool for investigating the mantle and exploring for diamonds. // *Lithos*. 2003. V. 71 (Slave-Kaapvaal Special Volume). P. 195–213.
- Schulze D.J.* Low-Ca garnet harzburgites from Kimberley, South Africa: Abundance and bearing on the structure and evolution of the lithosphere. // *J. Geophys. Res.:Solid Earth*. 1995. V. 617. P. 12513–12526.
- Scott Smith B.H., Danchin R.V., Harris J.W., Stracke K.J.* Kimberlites near Orroroo, South Australia. // *Kimberlites I: Kimberlites and Related Rocks*. Elsevier. 1984. V. 1. P. 121–142.
- Sharp T.G., Lingemann C.M., Dupas C., Stöffler D.* Natural occurrence of MgSiO_3 -ilmenite and evidence for MgSiO_3 -perovskite in a shocked L chondrite // *Science*. 1997. V. 277. P. 352–355.

- Sobolev N.V., Kaminsky F.V., Griffin W.L., Efimova E.S., Win T.T., Ryan C.G., Botkunov A.I.* Mineral inclusions in diamonds from the Sputnik kimberlite pipe, Yakutia // *Lithos.* 1997. V. 39. P. 135–157.
- Sobolev N.V., Logvinova A.M., Zedgenizov D.A., Seryotkin Y.V., Yefimova E.S., Floss C., Taylor L.A.* Mineral inclusions in microdiamonds and macrodiamonds from kimberlites of Yakutia: a comparative study // *Lithos.* 2004. V. 77. P. 225–242.
- Song S., Zhang L., Niu Y.* Ultra-deep origin of garnet peridotite from the North Qaidam ultrahigh-pressure belt, northern Tibetan Plateau, NW China // *American Mineralogist.* 2004. V. 89. P. 1330-1336.
- Stachel T.* Diamonds from the asthenosphere and the transition zone. // *Eur. J.Mineral.* 2001. V. 13. P. 883–892.
- Stachel T., Brey G.P., Harris J.W.* Inclusions in sublithospheric diamonds: glimpses of deep Earth // *Elements.* 2005. V. 1. P. 73–78.
- Stachel T., Brey G.P., Harris J.W.* Kankan diamonds (Guinea) I: from the lithosphere down to the transition zone // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2000a. V. 140. P. 1–15.
- Stachel T., Harris J.W.* Diamond precipitation and mantle metasomatism-evidence from the trace element chemistry of silicate inclusions in diamonds from Akwatia, Ghana // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1997. V. 129 (2-3). P. 143–154.
- Stachel T., Harris J.W., Aulbach S., Deines P.* Kankan diamonds (Guinea) III: $\delta^{13}\text{C}$ and nitrogen characteristics of deep diamonds. // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2002. V. 142(4). P. 465–475.
- Stachel T., Harris J.W., Brey G.P.* REE patterns of peridotitic and eclogitic inclusions in diamonds from Mwadui (Tanzania) // In: *Proc. Of the Intern.Kimb. Conf.* (Eds.J.J.Gurney, J.L. Gurney, M.D. Pascoe, S.H.Richardson). Cape Town, Red Roof Deign. 1999. V. 2. P. 829–835.
- Stachel T., Harris J.W., Brey G.P.* Rare and unusual mineral inclusions in diamonds from Mwadui, Tanzania. // *Contrib Mineral Petrol.* 1998. V.132. P. 34-47.
- Stachel T., Harris J.W., Brey G.P., Joswig W.* Kankan diamonds (Guinea) II: lower mantle inclusion parageneses // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2000b. V. 140. P. 16–27.
- Stixrude L., Lithgow-Bertelloni C.* Influence of phase transformations on lateral heterogeneity and dynamics in the Earth's mantle. // *Earth. Planet. Sci. Lett.* 2007. V. 263. P. 45–55.
- Tappert R., Stachel T., Harris J.W., Muehlenbachs K., Ludwig T., Brey G.* Mineral inclusions in diamonds from the Slave Province, Canada. // *European Journal of Mineralogy.* 2005a. V. 17 (3). P. 423–440.

- Tappert R., Stachel T., Harris J.W., Muehlenbachs K., Ludwig T., Brey G.* Diamonds from Jagersfontein (South Africa): messengers from the sublithospheric mantle. // *Contrib Mineral Petrol.* 2005b. V. 150 (5). P. 505–522.
- Taylor L.A., Anand M.* Diamonds: time capsules from the Siberian Mantle. // *Chemie der Erde.* 2004. V. 64. P. 1–74.
- Tomioka N., Fujino K.* Akimotoite, $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$, a new silicate mineral of the ilmenite group in the Tenham chondrite // *Am. Mineral.* 1999. V. 84. P. 267–271.
- Tomioka N., Fujino K.* Natural $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ -ilmenite and -perovskite in the Tenham meteorite // *Science.* 1997. V. 277. P. 1084–1086.
- Vacher P., Mocquet A., Sotin C.* Computations of seismic profiles from mineral physics: The importance of the non-olivine components for explaining the 660 km depth discontinuity // *Phys. Earth Planet. Inter.* 1998. V. 106. P. 275–298.
- Van der Maijde M., Marone F., Giardini D., van der Lee S.* Seismic evidence for water deep in Earth's upper mantle // *Science.* 2003. V. 300. P. 1556–1558.
- Van Roermund H.L.M., Drury M.R., Barnhoorn A., De Ronde A.A.* Relict Majoritic Garnet Microstructures from Ultra-Deep Orogenic Peridotites in Western Norway // *Journal of petrology.* 2001. V. 42. P. 117–130.
- Wang Y., Weidner D.J., Zhang J., Gwanrnesia G.D., Liebermann R.C.* Thermal equation of state of garnets along the pyrope-majorite join. // *Phys. Earth Planet. Inter.* 1998. V. 105. P. 59–71.
- Wang Z., O'Neill H.S.C., Lazor P., Saxena S.K.* High pressure Raman spectroscopic study of spinel MgCr_2O_4 . // *J. Phys. Chem. Solids.* 2002. V. 63. P. 2057–2061.
- Wilding M.C.* A study of diamonds with syngenetic inclusions. Unpublished PhD Thesis, University of Edinburgh, UK. 1990. 281 p.
- Wilding M.C., Harte B., Harris J.W.* Evidence for a deep origin for the Sao Luiz diamonds. // *Fifth International Kimberlite Conference Extended Abstracts.* Araxa. 1991. P. 456–458.
- Wood B.J.* Phase transformations and partitioning relations in peridotite under lower mantle conditions. // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2000. V. 174. P. 341–354.
- Xie Z., Sharp T.G.* High-pressure phases in shock-induced melt veins of the Umbarger L6 chondrite: constraints of shock pressure // *Meteorit. Planet. Sci.* 2004. V. 39. P. 2043–2054.
- Yamamoto S., Komiya T., Hirose K., Maruyama S.* Coesite and clinopyroxene exsolution lamellae in chromites: In-situ ultrahigh-pressure evidence from podiform chromitites in the Luobusa ophiolite, southern Tibet. // *Lithos.* 2009. V. 109. P. 314–322.

- Yamanaka T., Uchida A., Nakamoto Y.* Structural transition of post-spinel phases CaMn_2O_4 , CaFe_2O_4 , and CaTi_2O_4 under high pressures up to 80 GPa. // *Am. Mineral.* 2008. V. 93. P. 1874-1881.
- Yang, J.-S., Dobrzhinetskaya L., Bai W.-J., Fang Q.-S., Robinson P.T., Zhang J., Green H.W.* Diamond- and coesite-bearing chromitites from the Luobusa ophiolite, Tibet. // *Geology.* 2007. V. 35. P. 875–878.
- Yu Y.G., Wu Z., Wentzcovitch R.M.* α – β – γ transformations in Mg_2SiO_4 in Earth's transition zone. // *Earth Planet Sci Lett.* 2008. V. 273. P. 115-122.
- Yufeng R., Fangyuan C., Jingsui Y., Yuanhong G.* Exsolutions of diopside and magnetite in olivine from mantle dunite, Luobusa ophiolite, Tibet, China // *Acta Geologica Sinica (English Edition).* 2008. V. 82. P. 377-384.
- Yusa H., Akaogi M., Ito E.* Calorimetric study of MgSiO_3 garnet and pyroxene: heat capacities, transition enthalpies, and equilibrium phase relations in MgSiO_3 at high pressures and temperatures. // *Journal of Geophysical Research.* 1993. V. 98. P. 6453–6460.
- Zhang J., Weidner D. J.* Thermal equation of state of aluminum-enriched silicate perovskite. // *Science.* 1999. V. 284. P. 782–784.
- Zhang R.Y., Liou J.G.* Clinopyroxenite from the Sulu ultrahigh-pressure terrane, eastern China: Origin and evolution of garnet exsolution in clinopyroxene // *Am. Mineral.* 2003. V. 88. P. 1591-1600.
- Zhou M.F., Robinson P.T., Malpas J., Li Z.* Podiform chromitites from the Luobusa ophiolite (Southern Tibet): implications for melt/rock interaction and chromite segregation in the upper mantle. // *J. Petrol.* 1996. V. 37. P. 3-21.
- Zou Y., Irifune T.* Phase relations in $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ and formation of majoritic khorringite garnet at high pressure and high temperature // *J. Mineral. Petrol. Sci.* 2012. V. 107, P. 197–205.