

Е.А. Сироткина, А.В. Бобров

МИНЕРАЛЫ ХРОМА

В МАНТИИ
ЗЕМЛИ



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В. ЛОМОНОСОВА
ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. В.И. ВЕРНАДСКОГО
РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ



Е.А. Сироткина
А.В. Бобров

МИНЕРАЛЫ ХРОМА В МАНТИИ ЗЕМЛИ

Москва
ГЕОС
2017

УДК 549.02.057
ББК 26.323

Рецензенты:

Доктор геолого-минералогических наук *В.К. Гаранин*
(Минералогический музей имени А.Е. Ферсмана РАН);

Доктор химических наук *Ю.А. Литвин*
(Институт экспериментальной минералогии РАН)

Сироткина Е.А., Бобров А.В.

Минералы хрома в мантии Земли. — М.: ГЕОС, 2017. — 160 с.
ISBN 978-5-89118-749-8

Монография посвящена анализу актуальной проблемы эволюции глубинного вещества в условиях мантии и переходной зоны, которая имеет фундаментальное значение в геохимии, петрологии, минералогии и кристаллохимии различных глубинных зон мантии Земли. Основное внимание уделено обсуждению новой экспериментальной информации о составе и условиях образования хромсодержащих минералов и их фазовых ассоциаций в мантии Земли, согласованию этой информации с природными данными, что позволяет уточнить модели строения и состава глубинных геосфер Земли. Ключевое значение авторы отводят результатам физико-химического эксперимента по изучению модельных ($\text{MgO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$) и многокомпонентных систем. Рассмотрены фазовые отношения в этих системах, структурные особенности хромсодержащих фаз и влияние хрома на параметры важнейших фазовых превращений в условиях мантии Земли.

Для специалистов в области геохимии мантии Земли и экспериментальной минералогии.

Издание осуществлено при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований
(грант № 17-15-00044)



Издание РФФИ не подлежит продаже.

ISBN 978-5-89118-749-8

© Сироткина Е.А., Бобров А.В., 2017
© ГЕОС, 2017

Оглавление

Введение	5
ЧАСТЬ 1. ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ ХРОМА	7
Глава 1.1. Высокобарические хромсодержащие фазы в мантии Земли	16
1.1.1. Полиморфные модификации (Mg,Fe)Cr ₂ O ₄	17
1.1.2. Мэйджоритовые и кноррингитовые гранаты	20
1.1.3. Клинопироксены	27
1.1.4. Оливин и его полиморфные модификации.....	29
1.1.5. Высокобарические фазы состава (Mg,Fe)SiO ₃	32
1.1.6. Другие хромсодержащие фазы мантии Земли	33
Глава 1.2. Особенности концентрирования хрома в условиях мантии Земли	35
ЧАСТЬ 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ФАЗ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ	39
Глава 2.1. Методика экспериментов и изучения образцов	40
2.1.1. Эксперименты на многопуансонном аппарате высокого давления	40
2.1.2. Эксперименты на аппарате типа «наковальня с лункой» (тороид).....	43
2.1.3. Методика изучения экспериментальных образцов.....	46
Глава 2.2. Обзор опубликованных результатов	48
2.2.1. Экспериментальное изучение систем с участием высокобарических компонентов гранатов.....	49

2.2.2. Экспериментальное изучение влияния хрома и других примесных элементов на полиморфные модификации оливина.....	53
Глава 2.3. Экспериментальное изучение модельной системы $\text{SiO}_2\text{—MgO—Cr}_2\text{O}_3$ при высоких РТ-параметрах.....	54
2.3.1. 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 °С.....	55
2.3.1.1. Фазовые отношения	56
2.3.1.2. Составы фаз.....	61
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.....	69
2.3.2. Система $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—MgCr}_2\text{O}_4$ при 10–24 ГПа и 1600 °С.....	72
2.3.2.1. Фазовые отношения	72
2.3.2.2. Составы фаз.....	77
2.3.2.3. Топология и фазовая диаграмма псевдобинарной системы $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—MgCr}_2\text{O}_4$ при 10–24 ГПа и 1600 °С.....	86
Глава 2.4. Экспериментальное изучение многокомпонентных систем с участием хромосодержащих фаз при высоких РТ-параметрах	92
2.4.1. Влияние малых концентраций алюминия на кристаллизацию граната в системе мэйджорит–кноррингит	92
2.4.2. Образование кноррингитового граната в пиролитовой системе	101
Глава 2.5. Структурные особенности хромосодержащих фаз.....	104
ЧАСТЬ 3. РОЛЬ ХРОМА В МИНЕРАЛОГИИ МАНТИИ ЗЕМЛИ	115
Глава 3.1. Фазы-концентраторы хрома в мантии Земли.....	116
Глава 3.2. Влияние примеси хрома на структурные особенности мантийных фаз.....	129
Заключение	138
Литература.....	141

Введение

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, 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; Пушчаровский, Пушчаровский, 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 вызывают 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.% Cr_2O_3) [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 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. Большая часть экспериментальных результатов, описанных в настоящей монографии, была получена при выполнении работ по гранту РФФИ № 16-05-00419.

Часть 1

ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ

ХРОМА

Хром (Cr) — химический элемент шестой (VIb) группы Периодической системы элементов. Он был открыт в 1797 г. Л.Н. Вокленом в минерале крокоите — природном хромате свинца PbCrO_4 [Donath, 1962]. Название этот химический элемент получил от греческого слова *chroma* — цвет, краска (из-за разнообразия окраски своих соединений). Независимо от Воклена хром был открыт в крокоите в 1798 г. немецким ученым М.Г. Клапротом.



Луи Никола Воклен
(1763 – 1829)



Мартин Генрих Клапрот
(1743 – 1817)

Атомный номер хрома 24, его атомная масса 51,996. Известно 24 изотопа хрома с ^{42}Cr по ^{66}Cr . Изотопы ^{52}Cr , ^{53}Cr , ^{54}Cr являются стабильными. Из искусственных радиоактивных изотопов наиболее важен ^{51}Cr (период полураспада 27,8 сут), который применяется как изотопный индикатор.

Хром — довольно распространенный элемент на Земле. Его кларк (среднее содержание в земной коре) составляет $8,3 \cdot 10^{-3}\%$. Этот элемент более характерен для мантии Земли, где он является седьмым по распространенности элементом после кислорода, магния, крем-

ния, железа, кальция и алюминия [Jagoutz et al., 1979; Hartmann, Wedepohl, 1993].

Крупнейшие месторождения хрома связаны с массивными и вкрапленными рудами в ультраосновных породах. По этой причине ультраосновные породы в наибольшей степени обогащены хромом ($2 \cdot 10^{-1}\%$). В основных породах содержание хрома достигает лишь $2 \cdot 10^{-2}\%$, в кислых — $2,5 \cdot 10^{-4}\%$.

Известно более 25 минералов хрома. Промышленное значение имеют только хромшпинелиды (до 54 мас.% Cr_2O_3); кроме того, хром в значительных количествах содержится в ряде других минералов, которые нередко сопровождают хромовые руды, но сами не представляют практической ценности (уваровит, волконскоит, кеммерерит, фуксит и др.). Основной сферой, где находят применение полезные свойства хрома, является производство нержавеющей стали.

Хром — элемент переменной валентности. Хотя этот металл образует множество химических соединений, в которых он может находиться во всех степенях окисления от 0 до +6, преобладающими являются соединения трехвалентного и шестивалентного хрома. В гумидных ландшафтах преобладают малоподвижные соединения Cr^{3+} , водная его миграция здесь слабая. В элювиальных почвах степей и пустынь Cr^{3+} также малоподвижен, но здесь в резкоокислительной щелочной среде возможно окисление Cr^{3+} до Cr^{6+} , который местами накапливается при засолении. В пустынях известны легкорастворимые хроматы калия и другие редкие минералы [Перельман, 1989].

Хром отличается также способностью образовывать комплексные анионные и катионные ионы, например $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, CrO_4^{2-} , CrO_3 и др.

Далее кратко рассмотрим различные соединения хрома.

Трехвалентный хром чаще занимает октаэдрические позиции в структуре минералов (гранат, акимотоит, бриджманит, хромит и высокобарические фазы со структурой титаната кальция, вадслеит, рингвудит и др.) [Bindi, Sirotkina et al., 2014a,b,c и др.], реже находится в додекаэдрической (бриджманит) [Bindi, Sirotkina et al., 2014a] и тетраэдрической (вадслеит) позициях. Октаэдрический радиус $\text{Cr}^{3+} = 0,615 \text{ \AA}$ [Shannon, Prewitt, 1969] находится между $r(\text{VIAl}^{3+}) = 0,53 \text{ \AA}$ и $r(\text{VIFe}^{3+}) = 0,645 \text{ \AA}$, $r(\text{VITi}^{4+}) = 0,68 \text{ \AA}$, $r(\text{VIMg}^{2+}) = 0,72 \text{ \AA}$. В связи с этим Cr^{3+} способен замещать Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} и Mg^{2+} в октаэдрических позициях в различных пороодообразующих минералах. Преобладающим является $\text{Al}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$ замещение, которое характерно для ряда шпинель (MgAl_2O_4) — хромит (FeCr_2O_4). Не-

редким является замещение $\text{Fe}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$, характерное для твердых растворов магнетит (Fe_3O_4) – хромит (FeCr_2O_4). Замещение типа $\text{Ti}^{4+} - \text{Cr}^{3+}$ характерно для ульвошпинели ($\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_4$). Ограниченное $\text{Mg}^{2+} - \text{Cr}^{3+}$ замещение происходит, например, в высокобарических фазах со структурами вадслеита или рингвудита и требует компенсации заряда в структурах.

Хром в слабокислой и слабощелочной средах способен образовывать соли хромовой кислоты, в этом случае шестивалентный хром входит в состав аниона [Алексеев, 1987]. В условиях слабокислой реакции среды подвижность хрома в почвах увеличивается. Cr^{3+} в кислой среде инертен, при pH 5,5 наблюдается почти полное его выпадение в осадок. Cr^{6+} крайне нестабилен и легко мобилизуется в кислых и щелочных почвах [Лозановская и др., 1998]. Высокоокисленные формы Cr^{6+} менее устойчивы, чем Cr^{3+} [Лозановская и др., 1998; Перельман, 1989].

Хром в шестивалентном состоянии содержится в составе природных хроматов, таких как крокоит $\text{PbCr}^{6+}\text{O}_4$ [Donath, 1962], вокаленит $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{Cr}^{6+}\text{O}_4)(\text{PO}_4)(\text{OH})$ [Fanfani, Zanazzi, 1968] и форнасит $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{Cr}^{6+}\text{O}_4)(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ [Fanfani, Zanazzi, 1967], которые в большинстве своем весьма редки. Такие минералы присутствуют в зоне окисления свинцовых руд вблизи массивов ультраосновных магматических пород. При выветривании, сопровождаемом разрушением хромшпинелидов и хромсодержащих силикатов, Cr может образовывать хромовую кислоту (H_2CrO_4). В хроматах Cr^{6+} находится в тетраэдрической координации, где средние расстояния $\langle \text{Cr}-\text{O} \rangle \approx 1,65 \text{ \AA}$. Такие расстояния близки к средним расстояниям $\langle \text{P}-\text{O} \rangle \approx 1,52 \text{ \AA}$ и $\langle \text{As}-\text{O} \rangle \approx 1,68 \text{ \AA}$ в тетраэдрических позициях.

Также известен минерал беллит $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3(\text{OH})$ со структурой апатита, где хром находится в пятивалентном состоянии [Strunz, 1958; Wilhelmi, Jonsson, 1965].

Возможное появление хрома в двухвалентном состоянии, напротив, должно быть связано с крайне восстановительными обстановками. В частности, двухвалентный хром вероятнее всего входит в состав оливинов из лунных базальтов. Содержание хрома в таких оливинах достигает 0,6 мас.% [Haggerty et al., 1970]. Вхождение хрома в виде $\text{Cr}_2^{2+}\text{SiO}_4$ в оливин из лунных базальтов также подтверждается Саттоном с соавторами [Sutton et al., 1993]. Увеличение содержания хрома в лунных оливинах связано с образованием их в условиях низкой фугитивности кислорода [Haggerty, 1978; O'Neill, 1991; Sato, 1976; Sato et al., 1973] и с тем, что ионный радиус ${}^{\text{VI}}\text{Cr}^{2+}$, равный $0,82 \text{ \AA}$ [Shannon, 1976], близок к $r({}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ \AA}$ и $r({}^{\text{VI}}\text{Mg}^{2+}) =$

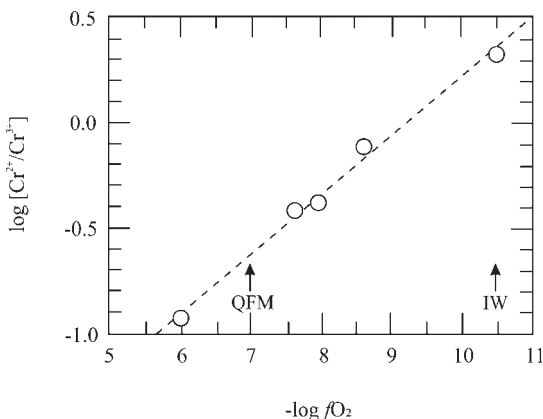


Рис. 1. Зависимость $\log [Cr^{2+}/Cr^{3+}]$ от $-\log fO_2$ для экспериментов в безжелезистой системе. Расчет Cr^{2+}/Cr^{3+} приведен в статье [Hanson, Jones, 1998]

0,72 Å. Несмотря на это, кристаллические структуры минералов с Cr^{2+} сильно искажены [Burns, 1970].

Hanson и Jones [1998] изучали распределение Cr^{2+} и Cr^{3+} между оливином и базальтовым расплавом в присутствии шпинели. Авторы установили, что степень окисления хрома зависит от наличия железа в системе: в частности, в Fe-содержащих системах весь хром присутствует в трехвалентном состоянии при активности кислорода, соответствующей буферу QFM+1, в то время как в безжелезистых системах Cr^{3+} при $\log fO_2 = -3$ (QFM+3 – QFM+4). Cr^{2+} входит в оливин при окислительных условиях <(IW-1) и в Fe-содержащих и безжелезистых системах (рис. 1) [Hanson, Jones, 1998; Papike et al., 2004].

Такие восстановительные условия (на уровне буфера (IW-1) [Papike et al., 2004]) очень редки и могут быть характерны только для центральных включений в глубинных алмазах [Буланова и др., 1993], лунных базальтов (табл. 1) и метеоритов. Содержание хрома в оливинах из метеоритов достигает 0,7 мас.% Cr_2O_3 (рис. 2).

Для алмазов ультраосновной ассоциации в качестве центральных включений в кристаллах алмаза доминируют наиболее высокомагнезиальные оливины, совместно с графитом и пирротинном [Буланова и др., 1993].

Есть мнение [Ryabchikov et al., 1981; Буланова и др., 1993], что по аналогии с лунными породами хром в таких земных мантийных фазах, как оливин (или фазы состава Mg_2SiO_4 из включений в алмазах), присутствует в двухвалентном состоянии в составе минала $Cr^{2+}_2SiO_4$

из-за низкого потенциала кислорода в исходной алмазообразующей среде. Тем не менее содержание хрома в мантийных оливинах невысоко (в частности, в оливинах из центральных зон алмаза) и достигает 0,2 мас. %.

Таблица 1

Окислительно-восстановительные условия и их влияние на степень окисления хрома в лунных и земных минералах

Луна: (IW-2) – IW	Земля: (IW+2) – (IW+6)
<i>Базальтовый расплав</i>	
Высокие содержания Cr^{2+} ; незначительные – Cr^{3+}	В основном Cr^{3+}
<i>Механизмы вхождения хрома в оливин</i>	
Практически не осуществляется	$\text{M}^2_{\text{vac}} - \text{M}^1_2\text{Cr}^{3+}$; $\text{M}^2_{\text{Na}} - \text{M}^1\text{Cr}^{3+}$
Cr^{2+} замещает Mg или Fe^{2+}	Не осуществляется
<i>Механизмы вхождения хрома в пироксен</i>	
$\text{M}^1\text{Cr}^{3+} - \text{IVAl}^{3+}$	$\text{M}^1\text{Cr}^{3+} - \text{IVAl}^{3+}$
Cr^{2+} замещает Mg или Fe^{2+}	Не осуществляется

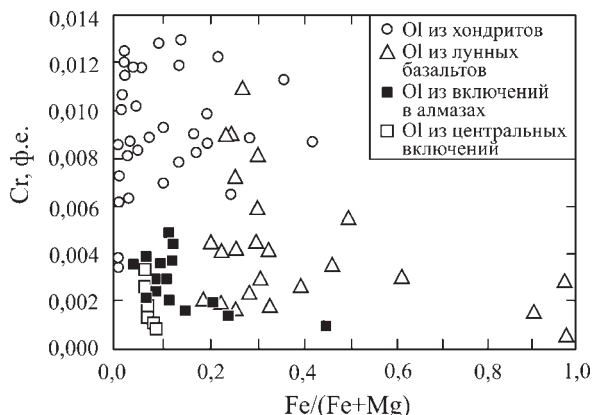


Рис. 2. Зависимость содержания хрома в оливинах из хондритов [Jones, Scott, 1989; Jones, 1990; McCoy et al., 1991; Weinbruch et al., 1994; Leshin et al., 1997], лунных базальтов [Haggerty et al., 1970; Papike et al., 1998], включений в алмазах [Hutchison et al., 2001; Kaminsky et al., 2001; Stachel et al., 2003; Sobolev et al., 2004; Phillips et al., 2004] и центральных включений в алмазах [Буланова и др., 1993]

Степени окисления хрома 0 и +5 очень редки. Однако исследование минералов в метеоритах позволяет предположить, что Cr^0 может присутствовать в составе металлической фазы метеоритов [Olsen et al., 1973]. Хром в пятивалентном состоянии присутствует в минерале беллите $\text{Pb}_{10}(\text{CrO}_4)_3(\text{SiO}_4)_3\text{Cl}_2$ из Magnet mine, Russell County, Tasmania [Petterd, 1905]. Известны находки самородного хрома, а также самородных титана, никеля, железа и др. в подиформных хромититах из офиолитов комплекса Loubusa (Ю. Тибет) [Robinson et al., 2004] и метеоритах.

Хром в метеоритах является преимущественно литофильным и входит в состав хромитов, пироксенов и оливинов, но в меньшей степени проявляет халькофильные и сидерофильные свойства. В некоторых случаях хром в метеоритах находится в составе таких необычных фаз, как криновит ($\text{NaMg}_2\text{CrSi}_3\text{O}_{10}$) [Olsen, Fuchs, 1968] и юриит ($\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$) [Fron del, Klein, 1965]. При относительно низкой фугитивности кислорода, характерной для энстатитовых хондритов и ахондритов, хром приобретает халькофильные свойства и присутствует в виде минералов добреелита (FeCr_2S_4) [Keil, 1968] и брезинаита (Cr_3S_4) [Busch, Fuchs, 1969], а также в значительной степени входит в состав троилита. Добреелит является наиболее распространенным акцессорным минералом во многих железных метеоритах, энстатитовых хондритах и ахондритах. Брезинаит был обнаружен только в одном железном метеорите Tucson [Busch, Fuchs, 1969], в котором активность кислорода оказалась достаточно низкой для того, чтобы хром приобрел халькофильные свойства.

Довольно низкие содержания хрома ($<0,01$ мас.% Cr_2O_3) характерны для металлических фаз всех классов каменных метеоритов. Содержание хрома в камасите C2 метеоритов достигает 1 мас.% Cr_2O_3 , в то время как концентрация хрома в тэните метеоритов C3 изменяется в пределах 0,01–0,7 мас.% Cr_2O_3 .

В работах [Dreibus, Wanke, 1979] и [Wanke et al., 1978] отмечается, что метеориты обогащены хромом по сравнению с мантией Земли. Авторы делают вывод, что это связано с преимущественным перераспределением хрома в состав ядра Земли. Последующие эксперименты показали, что хром действительно становится сидерофильным элементом при температуре выше 1500°C и окислительно-восстановительных условиях мантии Земли [Brey, Wanke, 1983].

Хром занимает особое место в петрологии и геохимии мантии Земли. По валовому содержанию в мантийных перидотитах этот металл — типичный второстепенный элемент, но его влияние на па-

раметры фазовых превращений и, следовательно, физические и химические свойства мантийных пород пока практически не изучено. Тем не менее даже незначительных содержаний хрома достаточно для того, чтобы стабилизировать хромшпинель в процессе частичного плавления мантийного вещества, что имеет важное значение для образования высокохромистых ассоциаций в мантии Земли. Не в полной мере раскрыто и потенциальное значение хрома для целей термобарометрии.

Wijbrans с соавторами [Wijbrans et al., 2016] показали, что содержание мэйджоритового компонента в гранате зависит не только от давления, но и от состава граната, в частности от отношения $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al})$. При этом температура влияет незначительно. Данный факт очень важен для установления фазовых отношений в верхней мантии Земли. Показано, что при одном и том же давлении гранаты с высокими содержаниями хрома будут иметь более низкие содержания мэйджоритового компонента по сравнению с менее хромистыми гранатами. В связи с этим можно сделать вывод, что высокохромистые мэйджоритовые гранаты (см., например, обзор [Stachel, 2001]) были образованы на очень больших глубинах в мантии Земли. На основе содержания мэйджоритового компонента в гранате, а также отношения $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al})$ были предложены барометры для гранатов перидотитовых и эклогитовых парагенезисов [Wijbrans et al., 2016].

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, магнезиевюстит (ферропериклаз) и др.), изохимически преобразованных в более низкоплотные минералы.

Среди перечисленных минералов мейджоритовый 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 мейджоритовые 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; Пушаровский, Пушаровский, 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 — мейджорит 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.

Глава 1.1.

Высокобарические хромсодержащие фазы в мантии Земли

Главными породообразующими минералами пиролитовой верхней мантии [Ringwood, 1966] 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, 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 повышении 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 присутствует также акимотоит — (Mg,Fe)SiO $_3$ со структурой ильменита.

При давлениях, соответствующих нижней мантии Земли, рингвудит распадается с образованием ферропериклаза и фазы (Mg,Fe)SiO $_3$ (бриджманит) со структурой перовскита [Ito, Takahashi, 1989; Fei et al., 2004; Liu, 1976a]. В связи с этим фазами-концентраторами хро-

ма 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. Полиморфные модификации $(\text{Mg,Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$

В наибольшей степени обогащенными хромом фазами мантии Земли являются хромит (хромшпинель) и его высокобарные полиморфные модификации.

Для хромшпинели устанавливается обратная зависимость между содержаниями алюминия и хрома (рис. 3). Для шпинелей из включений в алмазах характерно содержание магнезиохромита $(\text{MgCr}_2\text{O}_4)$ более 80 мол.% [Meyer, Boyd, 1972; Соболев, 1974; и др.]. Содержания Cr_2O_3 и Al_2O_3 изменяются в довольно 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. 3) [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., 2006; Ionov et al., 2010]. Шпинели из дунитов и гарцбургитов офиолитов занимают промежуточное положение между гранатовыми и шпинелевыми перидотитами из ксенолитов. Для хромитов из гарцбургитов офиолитовых комплексов 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].

Хромит встречается практически во всех типах метеоритов и является важнейшей фазой-концентратором хрома. Содержание хрома, железа и магния в хондритах зависит от железистости сосуществующих силикатов (оливина и/или ортопироксена) и активности

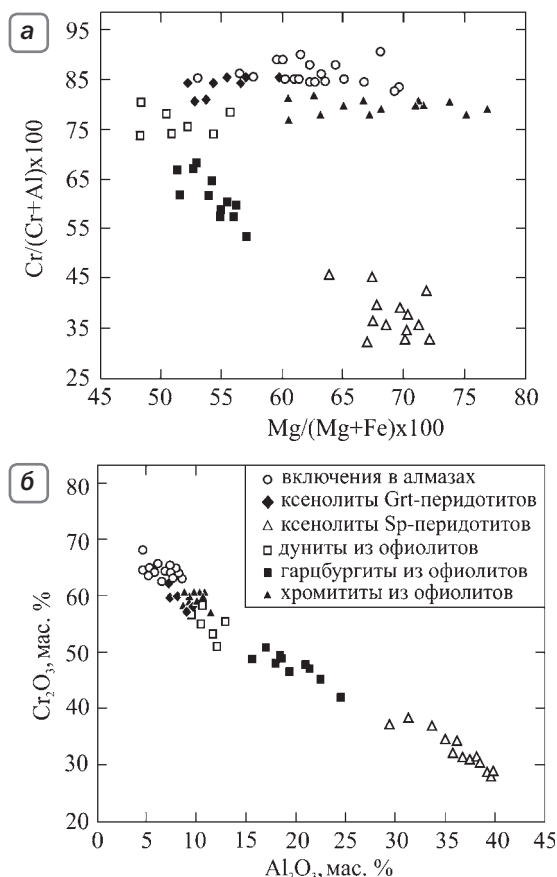
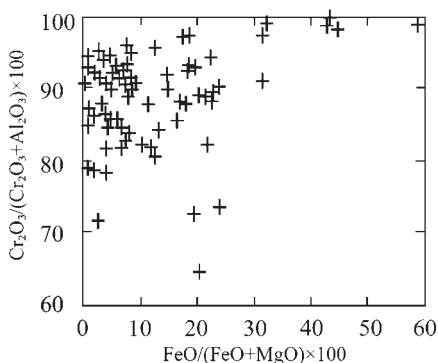


Рис. 3. Особенности состава хромшпинелей из включений в алмазах [Davies et al., 2004; Pokhilenko et al., 2004; Deines, Harris, 2004], ксенолитов в кимберлитах и офиолитах [Menzies et al., 2004; Aulbach et al., 2004; Gregoire et al., 2005; Zhou et al., 1996; и др.]

кислорода. Хромиты в наиболее восстановленных метеоритах (за исключением энстатитовых хондритов и ахондритов, в которых хромит не наблюдается) имеют низкую железистость ($FeO/(FeO+MgO)$) и высокие содержания Cr_2O_3 , в то время как хромиты из наиболее окисленных типов метеоритов обычно характеризуются низкими содержаниями хрома и высокой железистостью [Bunch, Olsen, 1975].

Большая часть метеоритных хромитов характеризуется достаточно высокой хромистостью ($>83\%$) (рис. 4), в то время как хромшпинели из лунных пород менее хромисты ($<80\%$).

Рис. 4. Особенности состава хромшпинелей из метеоритов [Snetsinger et al., 1967; Bunch et al., 1967; Bunch, Keil, 1971; 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.% TiO_2), по отношению к хромшпинелям, включенным в верхнемантийные алмазы.

Mg-Cr-Fe и Ca-Cr оксиды с постшпинелевыми структурами обнаружены в составе полиминерального включения в ассоциации с богатым железом периклазом в алмазе из Рио Сорисо, Бразилия [Kaminsky et al., 2015]. Такая ассоциация, по мнению авторов, была сформирована в условиях нижней мантии.

Для изученного Mg-Cr-Fe оксида характерна ромбическая сингония. Фаза состава $(\text{Mg}_{0.90}\text{Mn}_{0.18})_{\Sigma 1.08}(\text{Cr}_{1.37}\text{Fe}^{3+}_{0.39}\text{V}_{0.11}\text{Al}_{0.05})_{\Sigma 1.92}\text{O}_4$ ($\text{Mg\#} = 70$) является химическим аналогом хромшпинели. Авторы сравнили дифракционную картину данной фазы с кубическим хромитом [Chen et al., 2003], а также ромбическими фазами со структурой титаната кальция (CaTi_2O_4 , Ct) [Chen et al., 2003] и со структурой CaCr_2O_4 [Hörkner, Müller-Buschbaum, 1976]. Наблюдаемая дифракционная картина не соответствует кубическому хромиту, но точно установить, к какой ромбической структуре (Ct или CaCr_2O_4) относится данная фаза, не удалось. Аналогичный минерал с формулой $(\text{Fe}_{0.87}\text{Mg}_{0.13}\text{Mn}_{0.01})_{\Sigma 1.01}(\text{Cr}_{1.62}\text{Al}_{0.25}\text{Ti}_{0.08}\text{V}_{0.02})_{\Sigma 1.97}\text{O}_4$ (ксиеит) был обнаружен в метеорите Suizhou, Китай [Chen et al., 2008] с параметрами элементарной ячейки ($a = 9.462$, $b = 9.562$, $c = 2.916$), близкими к параметрам элементарной ячейки фазы со структурой титаната кальция ($a = 9.467$, $b = 9.550$, $c = 2.905$).

В составе полиминерального включения в нижнемантийном алмазе из Рио Сорисо, Бразилия обнаружена фаза (Ca-Cr оксид) состава $(\text{Ca}_{1.07}\text{Mg}_{0.02}\text{Mn}_{0.02})_{\Sigma 1.11}(\text{Cr}_{1.71}\text{Fe}^{3+}_{0.06}\text{V}_{0.06}\text{Ti}_{0.03}\text{Al}_{0.03})_{\Sigma 1.89}\text{O}_4$. Установлена ромбическая сингония. Дифракционная картина данной фазы аналогична дифракционной картине синтетической чистой CaCr_2O_4 постшпинелевой фазы [Hörkner, Müller-Buschbaum, 1976].

1.1.2. Мэйджоритовые и кноррингитовые гранаты

Еще одной существенно хромистой фазой мантии Земли является гранат существенно кноррингитового и кноррингит-мэйджоритового состава.

Гранаты широко распространены в виде включений в природных алмазах и содержатся 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 высокobarическими компонентами — мэйджоритом (преимущественно эклогитовый тип) и кноррингитом (ультрасосновной тип).

Состав гранатов эклогитового и перидотитового типа, 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 {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.

Такого рода гранаты, представляющие собой сложные твердые растворы между кубическим гранатом и миналами $\{\text{Mg}\}_3[\text{Mg},\text{Si}]_2(\text{Si})_3\text{O}_{12}$ и $\{\text{Ca},\text{Mg}\}_3[\text{Mg},\text{Si}]_2(\text{Si})_3\text{O}_{12}$ (при низких давлениях энстатит MgSiO_3 и диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 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 $2\text{Al}^{3+} = \text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+}$ с давлением [Akaogi, Akimoto, 1977; Irifune, 1987] и позволяют проводить 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. Первые находки пироповых гранатов с существенным содержанием хрома были сделаны при изучении включений в алмазах из кимберлитовых трубок Лесото и Якутии [Соболев, Соболев, 1967; Nixon, Hornung, 1968]. Для описания высокохромистых гранатов, сингенетических с перидотитовыми алмазами, предложен магнезиально-хромистый минерал $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ [Nixon, Hornung, 1968], который был назван «кноррингитом» в честь известного русского геолога Олега фон Кнорринга (1915–1994).



Олег фон Кнорринг
(1915–1994)

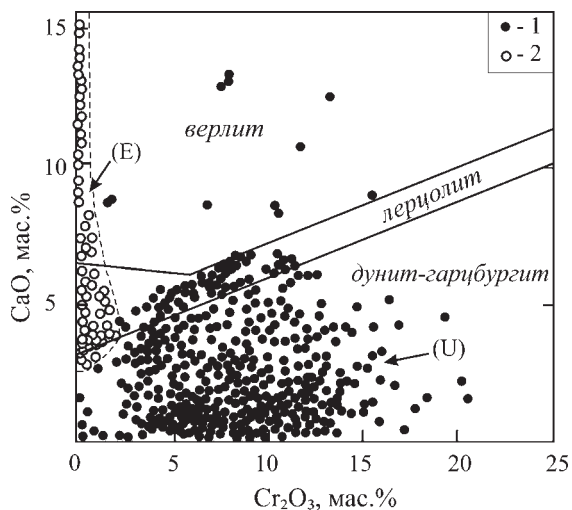


Рис. 5. Подразделение гранатов ультраосновной ассоциации (1) на дунит-гарцбургитовый, лерцолитовый и верлитовый типы в сопоставлении с составами гранатов эклогитовой (2) ассоциации, с использованием данных [Соболев, 1974; Meyer, 1987; Гаранин и др., 1991; Taylor, Anand, 2004]. Оконтурированы поля составов гранатов в алмазах ультраосновного (U) и эклогитового (E) типов в различных месторождениях мира, по [Griffin et al., 1993]

Хромосодержащие гранаты, обогащенные кноррингитовым ($\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) компонентом, как и гранаты мейджоритового 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. 5), 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 типа [Sobolev et al., 1973]. Такие гранаты используются при поисках продуктивных кимберлитовых тел в качестве надежного минералогического критерия их алмазоносности [Grütter et al., 2006].

Значительный интерес представляют собой гранаты, в составе которых устанавливается одновременное присутствие двух главных высокobarических компонентов — мейджорита и кноррингита. Анализ состава хромосодержащих мейджоритовых гранатов, образующих включения в природных алмазах (табл. 2), позволяет установить

Таблица 2

**Представительные составы
хромсодержащих мэйджоритовых гранатов
из включений в природных алмазах**

№ образца	G303-305	SI3-30	Yum-27	HM009a	HM009b	K47
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
<i>Формульные единицы, рассчитанные на 12 атомов кислорода</i>						
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]; SI3-30 – 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].

ряд закономерностей, четко отраженных на графике зависимости содержания кремния, хрома и алюминия от давления (рис. 6, а). С увеличением давления мантийные гранаты становятся недосы-

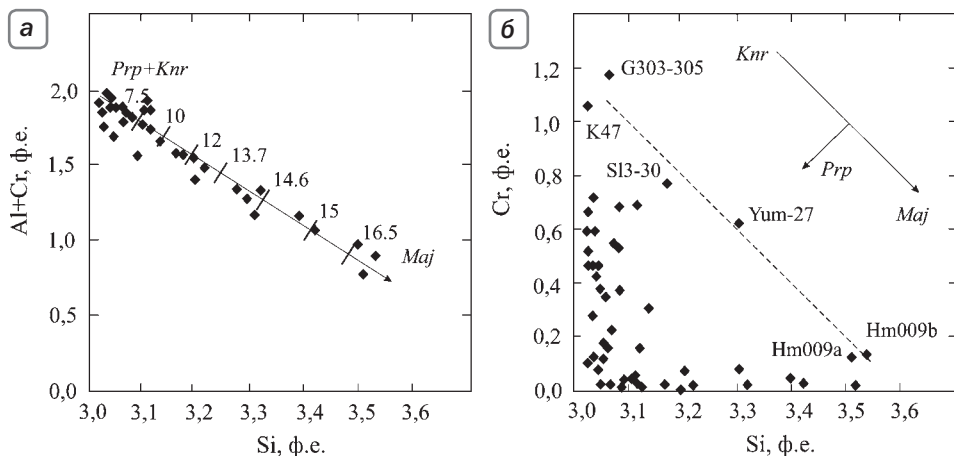


Рис. 6. Особенности состава хромсодержащих мэйджоритовых гранатов из включений в природных алмазах (табл. 2, с использованием данных из обзоров [Stachel, 2001; Taylor, Anand, 2004]). Сплошными линиями со стрелками показаны тренды изменения состава граната в рядах пироп – мэйджорит (а) и кноррингит – мэйджорит (б)

щенными 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 гранатов на диаграмме $Cr-Si$ (рис. 6, б), то обращает на себя внимание их соответствие двум главным трендам изменения состава – пироп-мэйджоритовому и пироп-кноррингитовому. 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 одной из систем $Mg_4Si_4O_{12} - Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ для экспериментального изучения.

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 высокobarическое 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. 7, *a*), 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].

В статье [Harte, Cayzer, 2007] 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 ($\text{Si} = 3.06\text{--}3.24$ 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.

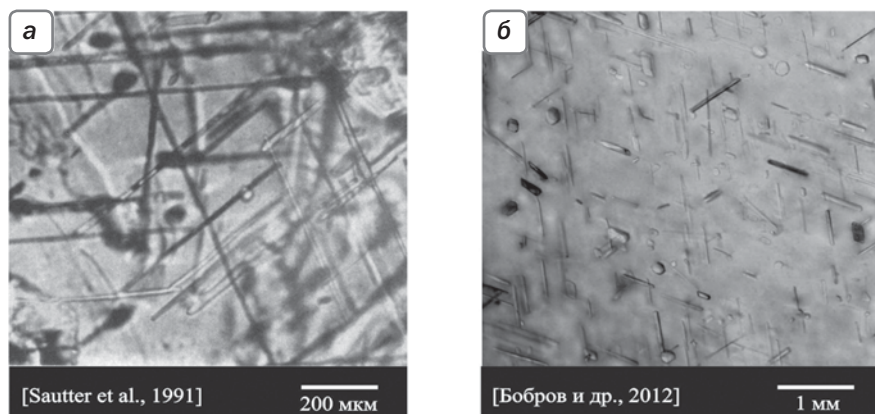


Рис. 7. Примеры гранатов со структурами распада пироксена. Изображения в проходящем свете

В статье [Spengler et al., 2006] приведены примеры гранатов со структурами распада, в которых зерна пироксена (иногда оливина) находятся в двух структурных позициях: в первом случае зерна ромбического пироксена, редко оливина, располагаются между зернами граната, во втором — иглы ромбического пироксена, иногда CrPx , находятся внутри зерен граната. Одинаковая ориентировка игл пироксена указывает на распад твердого раствора при снижении давления и/или температуры. По расчетам авторов цитируемой работы, первичный мэйджоритовый гранат содержал ~19 мол.% мэйджорита (т.е. 3,19 ф.е. атомов Si на 12 атомов O), что свидетельствует об образовании его при давлении ~11 ГПа (~350 км).

Определенный интерес в связи с задачами настоящей работы представляют случаи обнаружения в гранатах ориентированных включений хромита, а также ильменита и рутила с высокими содержаниями хрома, образование которых можно интерпретировать как результат декомпрессионного разложения высокохромистых гранатов. Впервые проявления ориентированных ильменита, хромшпинели и рутила были описаны Е.Е. Лазько (1979) в гранатах из кимберлитовых трубок Мир и Удачная (Якутия). Характерно, что включения хромшпинели такого типа в гранате из концентрата трубки Удачная содержат 50–55 мас.% Cr_2O_3 .

В работе [Alifirova et al., 2011] исследованы гранаты из ксенолитов трубок Мир, Удачная и Обнаженная, содержащие вросстки шпинели, ильменита, рутила (все минералы содержат примесь хрома) и хромита (рис. 8). Включения параллельны (110) граням минерала-хозяина, пересекаясь в плоскостях ромбододекаэдра граната. Тем самым, можно констатировать, что и в данном случае мы имеем

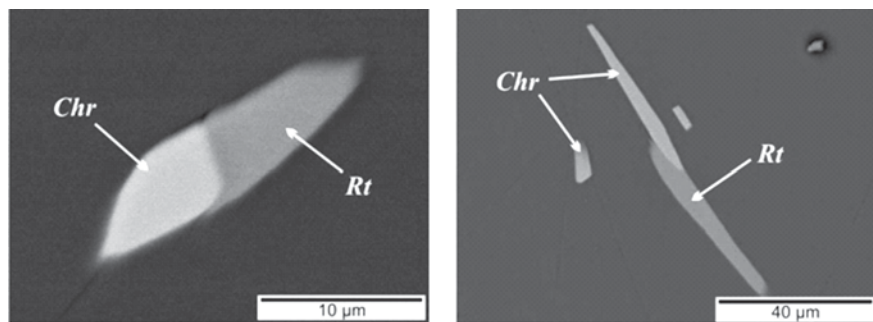


Рис. 8. Ассоциация хромита и рутила в ксенолитах перидотитов из трубки Мир (Якутия) [Alifirova et al., 2011]

дело со структурами распада изначально высокобарических хром-содержащих гранатов.

В работе [Бобров и др., 2012] 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. 7, б).

Гранаты характеризуются умеренным содержанием CaO (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]. Рассчитанный первичный состав гранатов показывает, что содержание кремния превышает 3 ф.е. Si. В нем устанавливается примесь натрия, а значит, до распада минералы соответствовали Na-содержащим мейджоритовым гранатам. Было установлено, что образование таких гранатов происходило при давлениях более 7,5 ГПа, что соответствует глубинам, превышающим 250 км. Благодаря вхождению никеля в состав пироксеновых ламелей и экстремально высокому содержанию никеля в оливине можно сделать вывод о высоком содержании никеля в реконструированном составе граната, что, в свою очередь, указывает на высокие температуры кристаллизации первичного мейджоритового граната (~1500 °C).

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.

Аналогичные мейджоритовые гранаты (в том числе хромсодержащие), испытавшие декомпрессионное разложение с образованием структур 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].

1.1.3. Клинопироксены

Для клинопироксенов из включений в алмазах и мантийных ксенолитов перидотитового парагенезиса характерно высокое содержание хрома (до 3,2 мас.% Cr_2O_3), умеренное содержание алюминия (0,63–3,52 мас.% Al_2O_3) и низкое – титана (до 0,4 мас.%) [Соболев, 1974]. Высокое содержание хрома в моноклинном пироксене

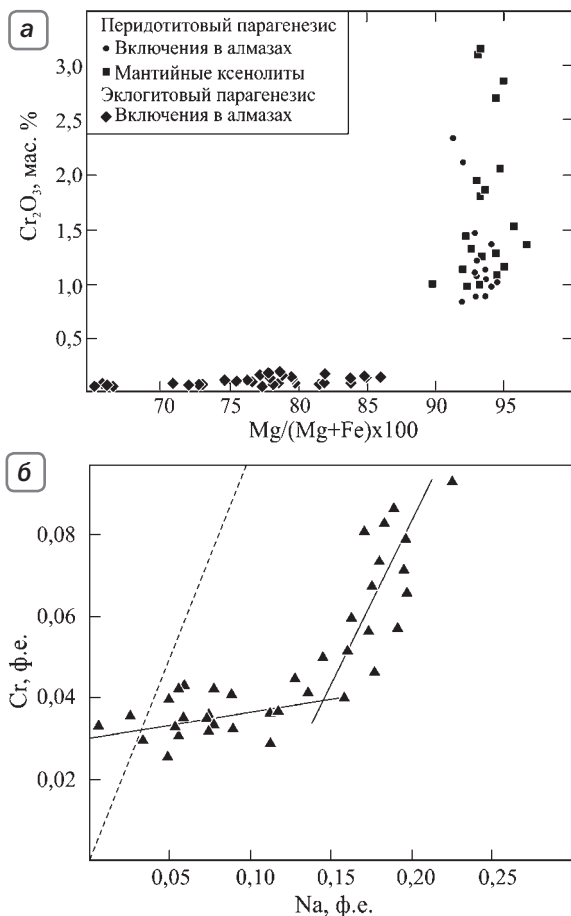


Рис. 9. Особенности состава пироксенов из включений в алмазах и мантийных ксенолитов [Соболев, 1974; Aulbach et al., 2004; Davies et al., 2004; Phillips et al., 2004; Буланова и др., 1993; Promprated et al., 2004]. Сплошными линиями показаны тренды изменения составов пироксена; пунктирная линия отражает юриитовый характер изоморфизма

определяет его название — *хромдиопсид*. На рис. 9, б 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 ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$), в результате чего его содержание резко возрастает на фоне незначительного увеличения хрома в составе клинопироксена в виде хромистых аналогов

молекулы Чермака (CaCrAlSiO_6 и MgCrAlSiO_6). Для пироксенов с более высокими концентрациями Cr_2O_3 и Na_2O и незначительными содержаниями Al_2O_3 характерен другой механизм замещения: $2^{VI}\text{Mg}^{2+} = ^{VI}\text{Na}^+ + ^{VI}\text{Cr}^{3+}$ с образованием юриитового компонента ($\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$).

Максимальные концентрации хрома (до 7,3 мас.% Cr_2O_3) обнаружены в хромдиопсидах из алмазоносных ксенолитов и сростков с алмазами [Буланова и др., 1993]. Для них характерны также более высокие концентрации алюминия (до 6,5 мас.% Al_2O_3) и натрия (8,4 мас.% Na_2O).

Моноклинные пироксены эклогитового парагенезиса характеризуются повышенными содержаниями алюминия (до 14 мас.% Al_2O_3) и натрия (до 7 мас.% Na_2O), а также низкой магнезиальностью (65–86%). Содержания Cr_2O_3 не превышают 0,2 мас.% (рис. 9).

1.1.4. Оливин и его полиморфные модификации

Как известно, в мантии Земли широко распространены фазы состава $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ (форстерит–вадслеит–рингвудит).

Центры $^{VI}\text{Cr}^{3+}$ были впервые установлены в мегакристаллах оливина с включениями высокохромистого низкокальциевого граната из трубки Удачная [Мацюк и др., 1985]. Установление примеси трехвалентного хрома (см. часть 1), входящей в состав оливина, а не двухвалентного, как считали ранее [Burns, 1975], является принципиально новым фактом в исследовании их кристаллохимии. 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 (Бра-

зилия), 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. 3). Для данной фазы также характерны низкие содержания Ni, что может быть связано с ее ассоциацией с ферропериклазом [Kaminsky et al., 2001; Hayman et al., 2005; и др.]. 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. 3) была обнаружена в сростании с ферропериклазом в алмазе из россыпи Канкан (Гвинея) [Stachel et al., 2000]. 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]) описаны в ультравысокобарных подформных хромититах из офиолитов Тибета. Концентрации хрома в них достигают 1,49 мас.% [Liang et al., 2014]. Из образований внеземного происхождения $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ рингвудит был выявлен в метеорите Тенхам [Binns, 1970]. Помимо метеоритов, рингвудит пока обнаружен только в импактных пемзах Эль Гаско (Эстремадура, Испания) [Diaz-Martinez et al., 2001; Глазовская, Трубкин, 2005].

Данные о глубинной минералогии Земли можно получить не только путем исследования 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 $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$.

Zhang с соавторами (1999) в ультраосновных породах ультравысокобарного комплекса Даби-Сулу (Центральный Китай) обнару-

Таблица 3

**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»	Brd	Brd	Per	Per
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
<i>Формульные единицы, рассчитанные на n атомов кислорода</i>						
<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].

жили оливины, содержащие структуры распада богатого хромом магнетита. Авторы предполагают, что эти включения были образованы в результате распада твердого раствора $\text{Cr-Fe}_3\text{O}_4\text{-(Fe,Mg)}_2\text{SiO}_4$ при уменьшении давления. Первичный Cr–Fe-вадслеит, как сообщают авторы, был образован при давлении >13 ГПа [Zhang et al., 1999].

Вадслеит был также выявлен в метеоритном кратете Пис-Ривер [Price et al., 1983].

1.1.5. Высокобарические фазы состава $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$

Ортопироксены верхней мантии из включений в алмазах и мантийных ксенолитах имеют низкие суммарные примеси трехвалентных катионов — алюминия и хрома. Содержание хрома в них, как правило, не превышает 1 мас. % Cr_2O_3 , концентрация алюминия достигает 3,5 мас. % Al_2O_3 [Похиленко, 1974]. Было обнаружено, что хром может входить в структуру магнезиального пироксена по «жадеитовой» схеме замещения $2^{\text{VI}}\text{Mg}^{2+} = {}^{\text{VI}}\text{Na}^+ + {}^{\text{VI}}(\text{Al,Cr})^{3+}$ [Буланова и др., 1993].

Реализация этой схемы замещения подтверждается весьма низкими содержаниями алюминия и хрома, а также положительной корреляцией Na и Cr+Al, на основании которой Н.В. Соболев [1974] впервые высказал предположение о возможности вхождения Cr^{3+} в решетку высокобарических ортопироксенов именно по «жадеитовой» схеме.

Cr^{3+} в хромсодержащие пироксены может входить также в виде аналога молекулы Чермака (MgCrAlSiO_6) по следующей схеме замещения: ${}^{\text{VI}}\text{Mg}^{2+} + {}^{\text{IV}}\text{Si}^{4+} = {}^{\text{VI}}\text{Cr}^{3+} + {}^{\text{IV}}\text{Al}^{3+}$. Может быть также рассмотрена схема гетеровалентного изоморфизма типа ${}^{\text{VI}}\text{Mg}^{2+} + {}^{\text{IV}}\text{Si}^{4+} = {}^{\text{VI}}\text{Cr}^{3+} + {}^{\text{IV}}\text{Cr}^{3+}$, 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].

В условиях переходной зоны и нижней мантии Земли образуются фазы MgSiO_3 со структурами *ильменита* и *перовскита*. В литературе не встречается упоминаний о мантийном MgSiO_3 ильмените (акимотоите). Возможно, это связано с тем, что его поле стабильности относительно узкое и эта фаза образуется в относительно холодных зонах мантии. Однако MgSiO_3 -акимотоит с содержаниями

Cr_2O_3 до 0,5 мас.% был обнаружен в нескольких метеоритах [Tomiooka, Fujino, 1997, 1999; Sharp et al., 1997; Kimura et al., 2004; Xie, Sharp, 2004; Ohtani et al., 2004; и др.].

MgSiO_3 со структурой перовскита (бриджманит) также был обнаружен в метеоритах [Tomiooka, Fujino, 1997; Sharp et al., 1997].

В земных образованиях фаза $(\text{Mg},\text{Fe})\text{SiO}_3$, названная высокоглиноземистым 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 $(\text{MgSiO}_3 + (\text{Mg},\text{Fe})\text{O})$ является «запрещенным». Совместное образование этих фаз возможно только в условиях нижней мантии Земли, где они изначально будут представлены бриджманитом и ферропериклазом.

С конца прошлого века количество таких находок существенно увеличилось. Нижнемантийные $(\text{Mg},\text{Fe})\text{SiO}_3$ 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 высокоглиноземистом бриджманите из бразильского алмаза SL-13 (табл. 3).

Установлено, что в условиях нижней мантии Земли богатый железом $(\text{Mg},\text{Fe})\text{SiO}_3$ бриджманит распадается с образованием ассоциации $\text{MgSiO}_3 (\text{Brd}) + \text{FeO} + \text{SiO}_2$. Такое преобразование экспериментально доказано только для железистых систем [Stachel et al., 2000]. Данная реакция способна объяснить наличие в нижней мантии высокомагнезиальных $(\text{Mg},\text{Fe})\text{SiO}_3$ перовскитов ($\text{Mg}\# = 88-96$) и богатых железом *fPer*.

1.1.6. Другие хромсодержащие фазы мантии Земли

Одним из наиболее распространенных минералов ультраосновной ассоциации мантии Земли является ферропериклаз $(\text{Mg},\text{Fe})\text{O}$ (*fPer*) [Liu, 1975], который встречается в сростаниях с $(\text{Mg},\text{Fe})\text{SiO}_3$ бриджманитом и полиморфными модификациями оливина. Ферропериклаз в ассоциации с фазой состава оливина встречается во включениях в алмазах из россыпи Канкан (Гвинея), района Джуина (Бразилия) (табл. 3). Ферропериклаз вне этих ассоциаций обнару-

жен также в качестве включений в алмазах целого ряда районов, однако эти одиночные находки не могут считаться достоверными признаками вещества нижней мантии. Как 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 MgSiO_3 бриджманита), обнаруженные в алмазах из трубки Кофффонтейн, 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 Cr_2O_3 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. 3).

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 скарных 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 включением в нем магнезиохромита, 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.

Глава 1.2.

Особенности концентрирования хрома в условиях мантии Земли

Хром является литофильным элементом и в процессах частичного плавления перераспределяется в шпинель или моноклинный пироксен, относительно расплава в мантии Земли. Данные фазы сохраняются в процессах частичного плавления в мантии Земли, но не в коровых условиях. В связи с этим концентрация хрома в коре не превышает 100 ppm.

Основным рудным минералом хрома является хромит (FeCr_2O_4), который содержит ~55 мас.% Cr_2O_3 и является акцессорным во многих ультрамафитах. Хромит здесь представляет собой твердый раствор, где Cr^{3+} замещается на Al^{3+} и Fe^{3+} , а Fe^{2+} замещается на Mg^{2+} . Рудные тела представляют собой хромититы — породы, в которых содержание хромита превышает 30 об.%, что приводит к резкому локальному увеличению содержания хрома в веществе мантии Земли.

Большая часть мировых ресурсов хромитов содержится в коренных месторождениях, остальные приурочены к россыпям и латеритным корам выветривания. Вопросы, связанные с происхождением и размещением хромитов, имеют важное значение для установления глубинного строения Земли и эволюции ее мантийно-коровых оболочек, поскольку хромиты несут информацию о процессах частичного плавления, происходящих в мантии. В связи с этим кратко рассмотрим крупнейшие месторождения хромититов и модели их образования.

Установлено, что около 95% запасов и 90% ресурсов приходится всего на три страны, в которых и расположены уникальные месторождения — Бушвельд в ЮАР, Кемпирсай в Казахстане, Великая Дайка в Зимбабве. Месторождения хромититов подразделяются по условиям образования и форме рудных тел на *стратиформные* хромитовые месторождения в больших расслоенных ультрабазит-базитовых интрузиях и *подиформные* в офиолитах.

Стратиформные месторождения хромититов расположены на древних континентальных кратонах: на Балтийском щите,

в Северной Америке (Стиллоутер в США), в Южной Африке (Бушвельд в ЮАР, Великая Дайка в Зимбабве) [например, Prendergast, Wilson, 1989]. Здесь хромититы связаны с расслоенными интрузиями ультрабазит-габбрового состава — от дунитов и гарцбургитов до габбро-норитов и анортозитов. Рудные пласты протягиваются на огромные расстояния и залегают в нижней части интрузивных тел. Типичная минеральная ассоциация включает в себя хромшпинелид+оливин/авгит/бронзит. Содержание оксида хрома изменяется от 30% в Бразильских месторождениях до 45–50% в Бушвельде. При помощи ряда различных химических и физических моделей становится возможным объяснить процесс формирования стратиформных хромититов. Стратиформные хромититы и вмещающие их плутоны имеют магматическое происхождение, а их образование может быть объяснено следующим образом: (1) периодическое окисление магмы в результате, к примеру, добавления воды способно привести к началу кристаллизации хромита. Однако систематические изменения состава хромитов в диапазоне нескольких слоев (например, в месторождении Великая Дайка) становится сложно объяснить, если каждый хромититовый слой формировался после привноса воды в магматическую камеру; (2) стратиформные хромититы образуются в результате кристаллизационной дифференциации магмы в интрузиях на древних платформах [Stowe, 1994]. Неравномерное осаждение хромита в результате большей плотности данного минерала приводит к образованию слоев в магматической камере. Однако многие хромититовые тела залегают в ортопироксенитах, но в данном случае не наблюдается увеличения или уменьшения количества хромита, как и размера зерен, от слоя к слою. Именно эти две закономерности в равных пропорциях должны присутствовать в случае оседания кристаллов в магматической камере.

Возможная история формирования стратиформных хромититов Бушвельда (ЮАР) или Великой Дайки (Зимбабве) может выглядеть следующим образом: в первую очередь происходит поступление примитивной основной магмы в большую, в связи с этим медленно охлаждающуюся, магматическую камеру. Далее происходит образование кумулятивного дунита и гарцбургита, а также фракционирование расплава вдоль линии котектики оливина и хромита к более кремниевым составам, до точки кристаллизации ортопироксена. Последующее поступление новой порции примитивной основной магмы в магматическую камеру может приводить к боковому расширению камеры так, что последующие кумулятивные дуниты

будут залегать на контакте с вмещающими породами. Смещение новой магмы и остаточного расплава приведет к образованию состава, лежащего внутри поля хромита на ликвидусной Ol—Chr—Qtz диаграмме. Накопление тонких слоев хромититов может быть связано с осаждением или, более вероятно, с накоплением в результате конвекции в магматической камере. Кристаллизация хромита способствует смещению жидкости, в результате чего состав возвращается на оливин-хромитовую или ортопироксен-хромитовую котектику, а оливин или ортопироксен кристаллизуются, к примеру, как интеркумулусные фазы в хромитовых слоях.

Несмотря на сложность расслоенных интрузий, в общем и целом последовательность появления каждого минерала соответствует кристаллизационной последовательности Боуэна и экспериментально охарактеризована ликвидусными фазовыми отношениями, происходящими в процессе кристаллизации основной магмы. Типичная последовательность кристаллизации минералов такова: оливин, хромит, ортопироксен, плагиоклаз и клинопироксен. Таким образом, доля хромита составляет около 1% в нижних частях последовательности.

Следует отметить, что кристаллизация происходит на сравнительно малой глубине, на что указывает присутствие равновесной ассоциации оливин+плагиоклаз. Рудообразующие хромиты характеризуются низкой хромистостью.

Подиформные месторождения хромититов пространственно связаны с офиолитами и встречаются на Урале, в Китае, Монголии, Иране и др. Также важными примерами хромитовых руд являются руды Кемпирсая (Казахстан) [Melcher et al., 1999; Distler et al., 2008], Новой Каледонии [LeBlanc, Nicolas, 1992].

Хромитовые тела в офиолитах характеризуются разнообразной формой рудных тел: неправильная линзовидная с резко-угловатыми границами, дайкообразная. Практически всегда хромиты отделены от гарцбургитов дунитовой оболочкой.

Хромиты отличаются существенными вариациями состава: от высокохромистых до глиноземистых. Подиформные хромиты были интерпретированы как продукты реакционного взаимодействия примитивных мантийных расплавов с реститовыми мантийными перидотитами (гарцбургитами), с последующим смещением различных по составу магм в условиях верхней мантии Земли [Noller, Carter, 1986; Arai and, Yurimoto, 1994; Zhou et al., 1994; Arai, 1997]. Этот процесс характеризуется инконгруэнтным растворением ортопироксена, что сопровождается выносом этого минерала из перидотитов с образова-

нием вторичных дунитов и обогащенного кремнием и хромом расплава. При дальнейшем смешении такого расплава с примитивным мантийным расплавом будет происходить осаждение и концентрирование кристаллов хромита [Zhou et al., 1996]. Такие хромиты иногда содержат включения Na-паргасита, Na-флогопита и пироксенов [Augé, 1987; Lorand, Ceuleneer, 1989; Borisova et al., 2012], что указывает на низкобарную природу образования руд [Kushiro, 1969].

Однако в подиформных хромититах нередко встречаются минералы сверхвысоких давлений, такие как алмаз [Robinson et al., 2004; Yang et al., 2007], коэсит [Yang et al., 2007; Yamamoto et al., 2009], стишовит [Yang et al., 2007], рингвудит [Robinson et al., 2004]. Ультравысокобарные хромититы могут быть образованы в результате глубокой переработки низкобарных хромититов при участии мантийной конвекции. Такой вывод был сделан в результате обнаружения в образцах ультравысокобарных хромититов основных текстурно-структурных особенностей, установленных при низких давлениях [Arai et al., 2013].

Как было отмечено выше, в фации глубинности гранатовых перидотитов главным концентратором хрома является кноррингитовый гранат, поэтому в алмазоносных мантийных породах дунит-гарцбургитовой ассоциации [Соболев, 1974] содержание хрома может в несколько раз превышать его валовую концентрацию в мантии Земли. Установлено, что гранаты с высокими содержаниями кноррингитового компонента могут быть образованы только в субстрате (протолите) с высоким отношением Cr/Al [Kesson, Ringwood, 1989; Canil, Wei, 1992; Stachel et al., 1998]. Такой протолит может формироваться как остаток от частичного плавления в области стабильности шпинелевых перидотитов [Kesson, Ringwood, 1989; Canil, Wei, 1992; Stachel et al., 1998], при этом высокохромистые гранаты формируются из такого субстрата в ходе его погружения в гранатовую фацию глубинности [Bulatov et al., 1991; Stachel et al., 1998]. В частности, предполагается, что по этому механизму образовывались алмазоносные гранатовые гарцбургиты с высокохромистым низкокальциевым гранатом. Тем не менее описанная модель требует количественного экспериментального подтверждения.

Часть 2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ
ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ФАЗ
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Глава 2.1.

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 $T = 1600$ °С. Эксперименты по изучению влияния малых концентраций алюминия на условия кристаллизации и состав мейджорит-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 $T = 1500\text{—}1700$ °С 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, проведен с использованием электронно-зондовых исследований, спектроскопии комбинационного рассеяния света, а также методики монокристаллической рентгеновской дифракции.

2.1.1. 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

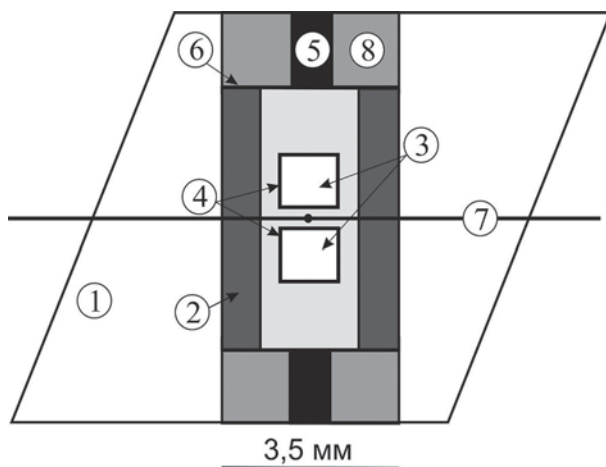


Рис. 10. Схема ячейки в сборке, использованной в экспериментах на многопуансонном аппарате. (1) – $\text{MgO} + 17 \text{ мас.}\% \text{ CoO}$ октаэдр; (2) – LaCrO_3 нагреватель; (3) – образцы; (4) – платиновые капсулы; (5) – Mo электрод; (6) – Mo диск; (7) – $\text{W}_{97}\text{Re}_3 - \text{W}_{75}\text{Re}_{25}$ термопара; (8) – ZrO_2

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. Тручатый LaCrO_3 нагреватель помещался в $\text{MgO} + 17 \text{ мас.}\% \text{ CoO}$ октаэдр с длиной ребра 8–10 мм (рис. 10). В качестве деформируемых уплотнений, запирающих сжимающий объем, использовали пиррофиллитовые 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 опыта в центр нагревателя и изолировалась трубкой BN. Холодные концы термопары подключались к автоматическому блоку контроля. Вариации температуры в ходе опыта находились в пределах $\pm 10^\circ \text{C}$.

Нагрузку пресса выбирали с учетом калибровки (рис. 11). Фазовые переходы в реперных веществах диагностировались с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния. Для оценки

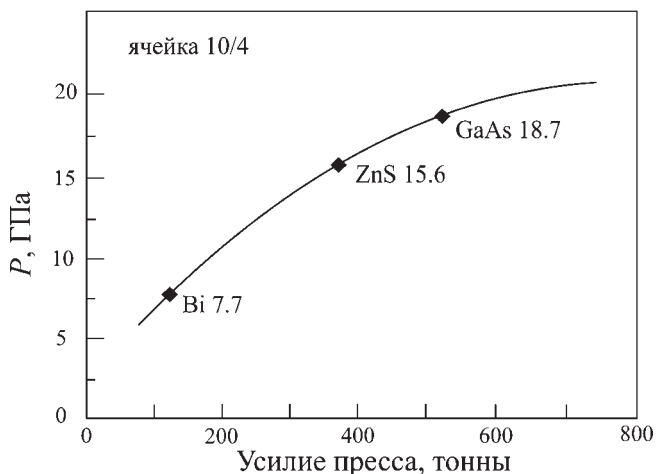


Рис. 11. Калибровка усилия пресса относительно давления в ячейке по реперным фазовым переходам

давления использовался метод калибровки при комнатной температуре, основанный на использовании реперных фазовых переходов Bi, ZnS и GaAs [Homan, 1975; Irifune et al., 2004; Zou et al., 2010]. Влияние температуры дополнительно корректировалось при использовании фазовых переходов α – β и β – γ оливина [Katsura, Ito, 1989; Akaogi et al., 1989]. Вариации давления составляют $\sim 0,5$ ГПа [Irifune et al., 1991].

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 ч и помещались в подготовленную ячейку с нагревателем. Далее производилась нагрузка образцов и нагрев. По окончании эксперимента образцы закаливались путем мгновенного снижения мощности. После заковки аппарат разгружался, а ячейка с образцами извлекалась из под наковален.

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

Экспериментальная работа проводилась при давлениях 7,0 ГПа и температурах 1500–1700 °С 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 является модификацией 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. 12).

Ячейка имеет общий диаметр 30 мм и изготавливается из пресованного карбоната (рис. 13). Внутри ячейки помещается графитовый нагреватель, общий диаметр которого 7 мм, а высота 7,5 мм.

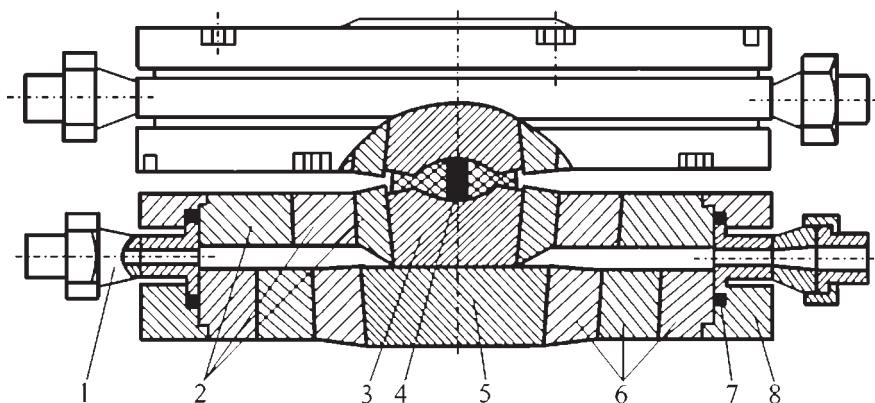


Рис. 12. Схема камеры высокого давления. 1 — штуцер системы охлаждения; 2 — кольца, поддерживающие наковальню; 3 — наковальня; 4 — реакционный объем; 5 — подставка; 6 — система поддержки подставки; 7 — уплотнение; 8 — корпус [Бобров и др., 2011; Литвин, 1991]

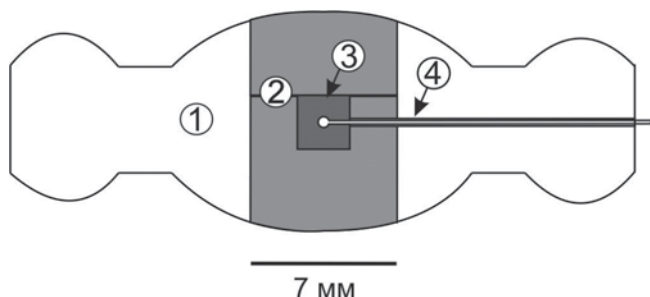


Рис. 13. Схема экспериментальной ячейки в сборке. 1 — ячейка (прессованный карбонат); 2 — нагреватель (С — графит); 3 — образец; 4 — Pt—Rh термопара в Al_2O_3 держателе

Нагреватель в центральной части имеет цилиндрическую полость размером $2,5 \times 2,5$ мм, куда помещается экспериментальный материал, в ходе нагрузки рабочий объем снижается до $\sim 1,5$ мм³.

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. 14. Калибровка давления проводилась для ячеек с нагревателями диаметром 7 мм.

Сборка ячейки для калибровки давления осуществлялась следующим образом: собирают ячейку с диаметром, необходимым для экспериментальных исследований, помещают 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.

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

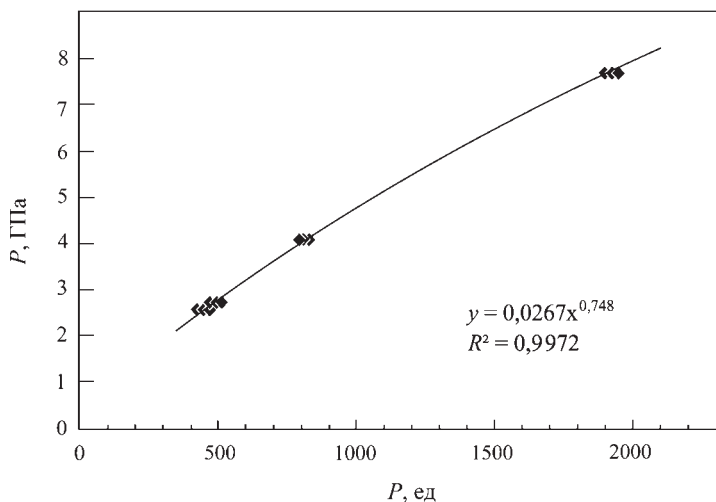


Рис. 14. Калибровочная кривая давления в ячейке (ГПа) относительно давления масла пресса (ед.)

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. 15. Оценочная ве-

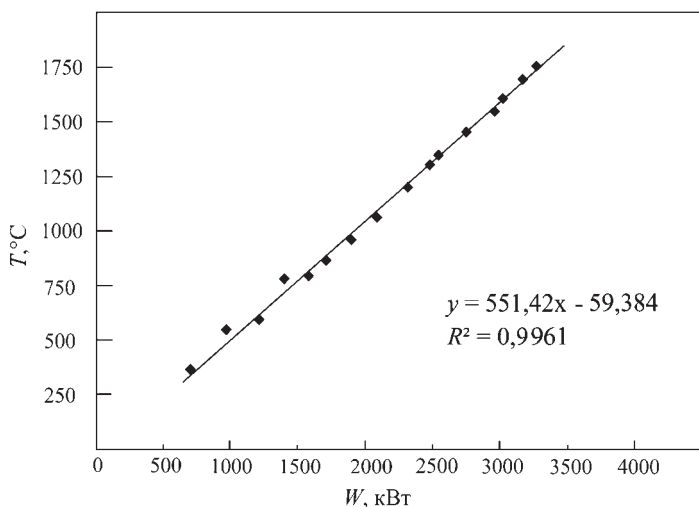


Рис. 15. Калибровка температуры в зависимости от электрической мощности при давлении 7 ГПа. Ячейка 7/0. ПР30/6. Диаметр термопары 0,5 мм

личина ошибки измерения в диапазоне температур 1500–1700 °С составляет ± 10 °С.

2.1.3. 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 образец разделяли на несколько частей и погружали их в эпоксидную смолу. Для проведения электронно-зондового анализа полученных в опытах фаз проводилась 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), оснащённом энергодисперсионным анализатором INCA Energy-350 и волновым дифракционным спек-

трометром INCA Wave-500 (Oxford Instrument Ltd., Великобритания). Возможности прибора позволяют исследовать вещество во вторичных и отраженных электронах с параллельным анализом вещества в конкретной структурной позиции, что делает реальным проведение детальных исследований твердого вещества с точки зрения как 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 нм. Растровые электронные изображения получены в отраженных электронах с ускоряющим напряжением 15 кВ. Количественный микроанализ выполнен по индивидуальным программам оптимизации и стандартизации профилей анализируемых элементов при ускоряющем напряжении 15 кВ 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-Ап по изображениям в отраженных электронах.

Рамановская спектроскопия. Гранаты, полученные в экспериментах при давлениях 12–16 ГПа, 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 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 MgCr $_2$ O $_4$ и Mg(Mg,Cr)(Mg,Si)O $_4$ 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 2.2.

Обзор опубликованных результатов

Наряду с анализом минералогических данных значительный объем информации о составе и строении глубинных оболочек Земли был получен из экспериментального изучения модельных (в основ-

ном 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.

2.2.1. Экспериментальное изучение систем с участием высокобарических компонентов гранатов

Природные гранаты характеризуются преимущественно пироп-гроссуляр-альмандиновым составом. Как 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 °С. По данным Т. Ирифуне с соавторами [Irifune et al., 1982], кноррингит стабилен при давлении $>11,5$ ГПа и температуре 1200 °С и $>11,8$ ГПа при 1400 °С. 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 °С) [Туркин, Соболев, 2009]. В ходе экспериментов по синтезу кноррингита при 16 ГПа и 1600 °С [Klemme, 2004] было показано, что для стартового состава $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ кноррингит сосуществует с небольшим количеством эсколаита. В работе [Zou, Irifune, 2012] факт присутствия эсколаита среди продуктов опытов 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 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. Туркин, Соболев (2009) исследовали систему пироп—кноррингит при давлениях 3–7 ГПа и температуре 1200–1600 °С. Установлено, что предельное содержание кноррингитового компонента в гранате возрастает с давлением и температурой, в связи с этим наблюдается отрицательный наклон изолиний содержания хрома в гранате в P – T -координатах вплоть до границы устойчивости кноррингита [Малиновский и др., 1975; Туркин, Соболев, 2009]. На рис. 16 приведена P – X диаграмма сечения пироп—кноррингит, на которой сведены данные различных исследований [Малиновский и др., 1975; Бабич, 1980; Туркин и др., 1983; и др.].

Усложнение системы, в частности добавление кальция, приводит к преобразованию линии реакции в поле сосуществования четырех фаз $\text{OPx} + \text{Sp} + \text{Grt} + \text{Fo}$ (рис. 17) в системе $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ [MacGregor, 1964]. В этой работе было также установлено, что поле шпинельсодержащей ассоциации в системе $\text{CaO} - \text{MgO} -$

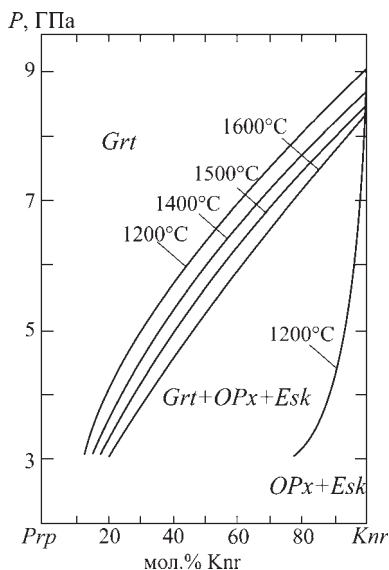


Рис. 16. Изотермическое P – X сечение системы пироп—кноррингит [Малиновский и др., 1975; Бабич, 1980; Туркин и др., 1983; Дорошев и др., 1997; Туркин, Соболев, 2009]

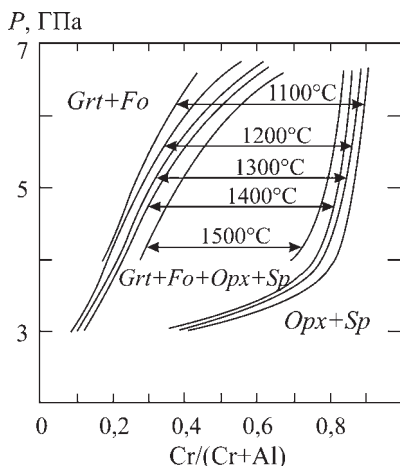


Рис. 17. Составы сосуществующих граната и шпинели в зависимости от температуры, по данным разных авторов [Малиновский и др., 1975; Бабич, 1980; Туркин и др., 1983; Дорошев и др., 1997; Туркин, Соболев, 2009]

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—Cr}_2\text{O}_3$ смещается в область более высоких давлений пропорционально валовому количеству оксида хрома (рис. 17).

Система мэйджорит—кноррингит ранее не изучалась.

Недавние экспериментальные исследования системы мэйджорит—эсколаит ($\text{MgSiO}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3$) [Zou, Irifune, 2012] при 8–16 ГПа и 1200–1800 °C показали, что в области умеренных давлений ста-

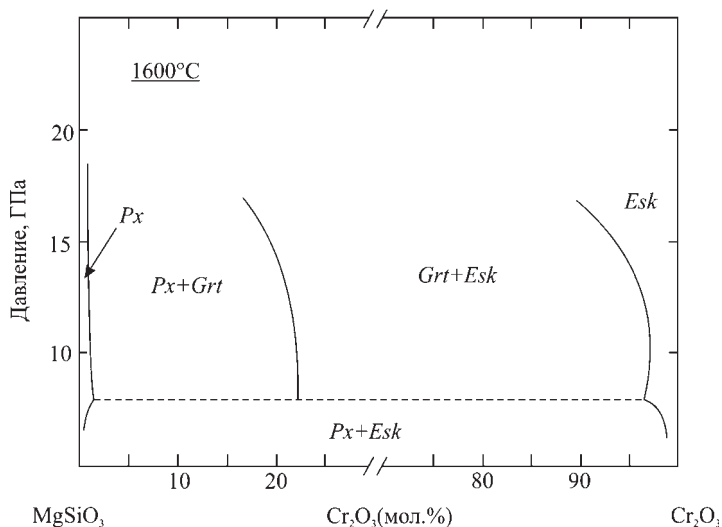


Рис. 18. Схема фазовых отношений в системе $\text{MgSiO}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3$ при 8–16 ГПа и 1600 °C [Zou, Irifune, 2012]

бильны пироксен и эсколаит (рис. 18), которые при росте 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. Следует отметить, что авторами был изучен стартовый состав, соответствующий чистому кноррингиту ($\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$), в связи с чем можно сделать вывод, что поля ($Px+Grt$) и Esk не подтверждены экспериментально.

2.2.2. Экспериментальное изучение влияния хрома и других примесных элементов на полиморфные модификации оливина

В последние десятилетия проведены единичные экспериментальные исследования по изучению влияния примесных элементов на параметры фазовых превращений и на структурные особенности глубинных фаз состава $(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4$ [Harte et al., 2010; и др.].

В работе [Gudfinnsson, Wood, 1998] 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 °С. 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 [Gudfinnsson, 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 Mg_2SiO_4 — MgAl_2O_4 [Kojitani et al., 2007] при давлении 21—27 ГПа и температуре 1600—2200 °С 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 повышении 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 — мейджорит—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 2.3.

Экспериментальное изучение модельной системы $\text{SiO}_2\text{—MgO—Cr}_2\text{O}_3$ при высоких *PT*-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 мейджорит-кноррингитовую серию твердых растворов мантийных гранатов и постргранатовые 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, пострингвудитовые ассоциации, а также фазовые превращения для постшпинелевых фаз. 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 °С, близкой к мантийной геотерме [Stixrude, Lithgow-Bertelloni, 2007]. Кроме того, для установления влияния малых концентраций алюминия на параметры кристаллизации и состав мейджорит-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 1500–1700 °С. Ниже рассмотрены главные экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе.

2.3.1. 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 °С

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-мейджоритовых гранатов. Оба компонента, мейджорит и кноррингит, очень важны для барометрии мантийных минеральных ассоциаций, тем не менее совместное вхождение мейджоритового и кноррингитового компонента в гранат до сих пор не изучено. В настоящей работе проведено экспериментальное изучение системы мейджорит—кноррингит с помощью многопуансонного аппарата высокого давления.

2.3.1.1. Фазовые отношения

При 10–24 ГПа и 1600 °С 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 табл. 4. Фазовые ассоциации экспериментальных образцов устанавливались с помощью сканирующего электронного микроскопа с энергодисперсионной микрозондовой приставкой, а контроль полученных результатов проводился методом монокристалльной рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Таблица 4

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 °С

<i>P</i> , ГПа	Обр.	Стартовый состав, мол.% <i>Knr</i>	Выдержка, ч	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>

Продолжение табл. 4

<i>P</i> , ГПа	Обр.	Стартовый состав, мол.% <i>Kln</i>	Выдержка, ч	Фазовая ассоциация
16	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>

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

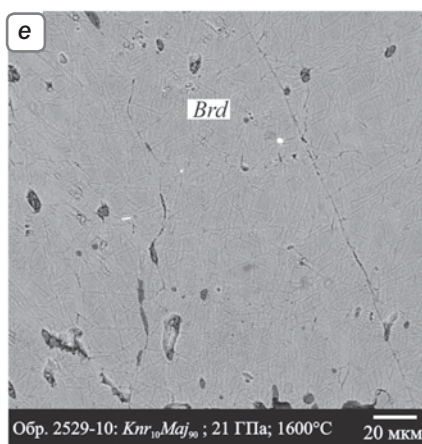
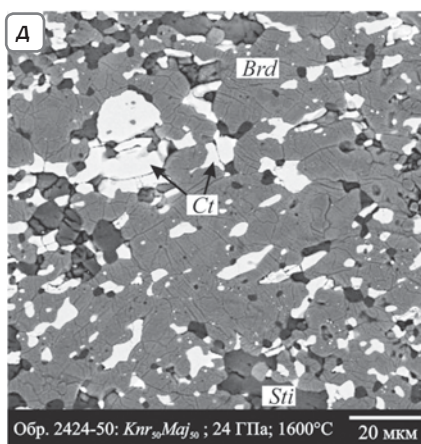
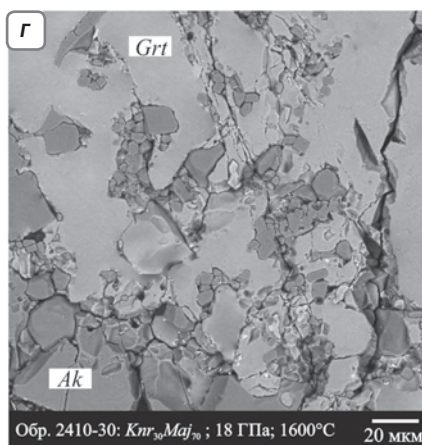
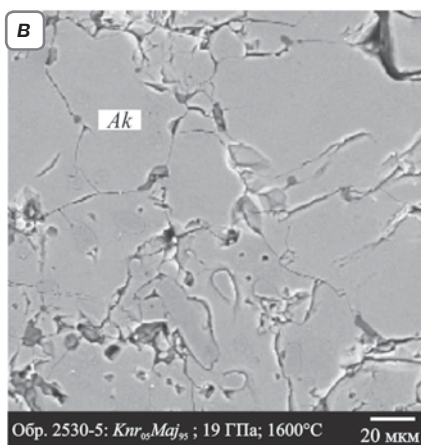
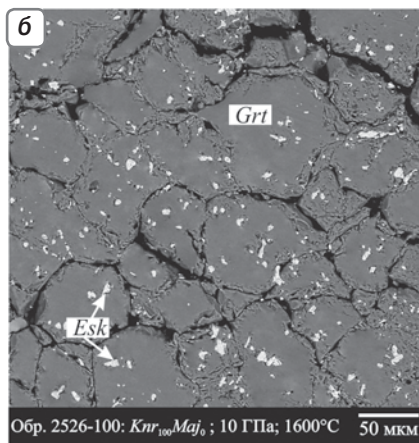
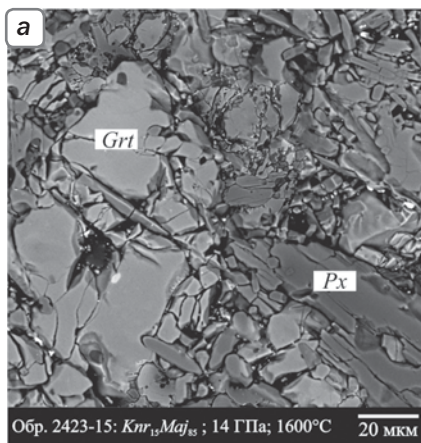
Как было установлено [Zou, Irifune, 2012; Сироткина и др., 2016], в области умеренных давлений ($P < 8$ ГПа) во всем диапазоне составов в равновесии с пироксеном присутствует эсколаит (Cr_2O_3).

При повышении давления наблюдается появление кноррингит-мэйджоритового граната в ассоциации с пироксеном ($Grt + Px$, 0–90 мол.% Knr в стартовом составе), в соответствии с реакцией $Px + Esk = Grt$, и эсколаитом ($Grt + Esk$, 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 удлинёнными, кристаллами пироксена с хорошо выраженной спайностью (рис. 19, 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 $Maj_{95}Knr_{05}$) содержания граната не превышают ~12 об.%, в то время как для образца 2423-15 (стартовый состав $Maj_{85}Knr_{15}$) оцененная концентрация минерала достигает 40 об.%.

Дальнейшее повышение давления и содержания $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ 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. 19, б: относительно крупные кристаллы граната размером более 150 мкм и мелкие, равномерно распределённые, часто интерстициальные выделения эсколаита. Нередко эсколаит встречается

Рис. 19. Результаты изучения фазовых отношений в системе $Mg_4Si_4O_{12} - Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ при 10–24 ГПа и 1600 °С. Изображения в отраженных электронах. а — агрегат мэйджорит-кноррингитового граната и удлинённых 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; г — скопления мелких зерен $MgSiO_3$ акимотоита в мэйджорит-кноррингитовом гранате; г — 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



в виде включений в зернах граната. Размер выделений эсколаита не превышает 10 мкм. Было установлено, что с давлением поле стабильности *Grt* + *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. 19, *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. 19, *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.

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 ассоциа-

ций ($Grt + Brd$ и $Grt + Ct + Sti$) к парагенезису $MgSiO_3$ перовскита ($Brd + Ct + Sti$) (рис. 19, *д*). Для малохромистых стартовых составов, начиная с давления выше 20 ГПа, устанавливается мономинеральное поле $MgSiO_3$ бриджманита (рис. 19, *е*). Минерал образует массивные трещиноватые агрегаты с размерами отдельных зерен до 50 мкм.

2.3.1.2. Составы фаз

Для большей части фаз, синтезированных в системе $Mg_2Si_4O_{12}$ – $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ при давлениях 10–24 ГПа и температуре 1600 °С, 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 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 $Knr_{70}Maj_{30}$.

Содержание хрома в гранате в ассоциации с эсколаитом при увеличении давления уменьшается, а концентрация кремния в октаэдрической позиции (мэйджоритового компонента) увеличивается (рис. 20, *а*). Между содержаниями магния и хрома в гранате также устанавливается обратная зависимость (рис. 20, *б*), контролируемая, как и в случае соотношений между Cr и Si, давлением и содержанием кноррингитового компонента в стартовом составе.

С появлением акимотоита при давлении выше 17 ГПа гранат становится более хромистым (17 мас.% Cr_2O_3). В данном случае состав

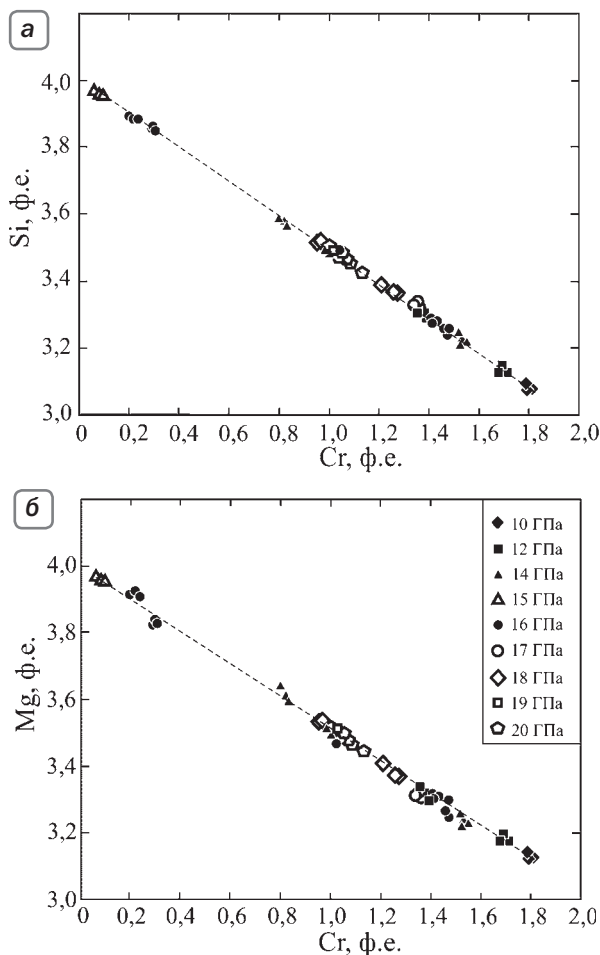


Рис. 20. Вариации содержаний кремния, магния и хрома в гранатах, синтезированных в системе $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12} - \text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ при давлениях 10–20 ГПа и температуре 1600 °С

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. 5), однако, как показано на рис. 21, существует определенный предел вхождения хрома в гранат, что, по нашему мнению, говорит о невозможности синтеза чистого кноррингита.

Таблица 5

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 °С

P, 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
<i>Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов O</i>						
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

P, ГПа	14					
Обр.	2533-100		2423-15		2520-5	

Продолжение табл. 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
<i>Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов O</i>						
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
<i>Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов O</i>						
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

Продолжение табл. 5

Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов O						
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

P, 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 O						
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

P, 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 O						
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

Продолжение табл. 5

<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
<i>Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов O</i>						
O	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
<i>Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов O</i>						
O	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
<i>Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов О</i>						
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

* Гранаты, для которых методом монокристаллической рентгеновской дифракции были определены параметры элементарной ячейки.

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

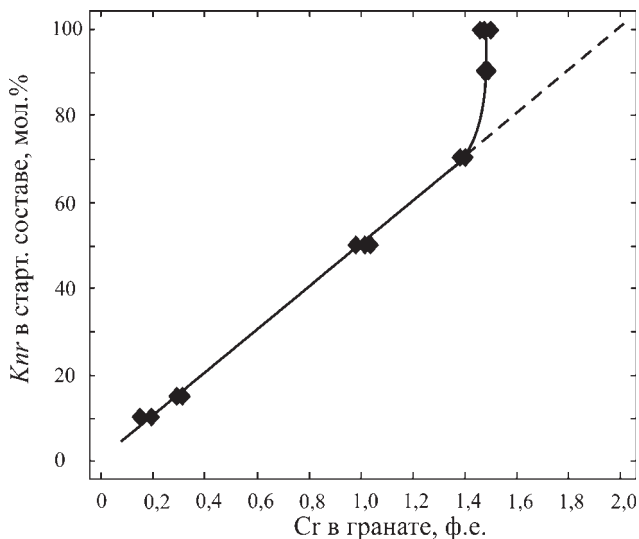


Рис. 21. Зависимость содержания хрома в гранате от концентрации кнорринг-тового компонента (мол.%) в стартовом составе при 16 ГПа

Состав MgSiO_3 *акимотоита* также зависит от стартового состава и давления (табл. 5). Увеличение содержания хрома в стартовом составе приводит к повышению концентрации хрома в аки-

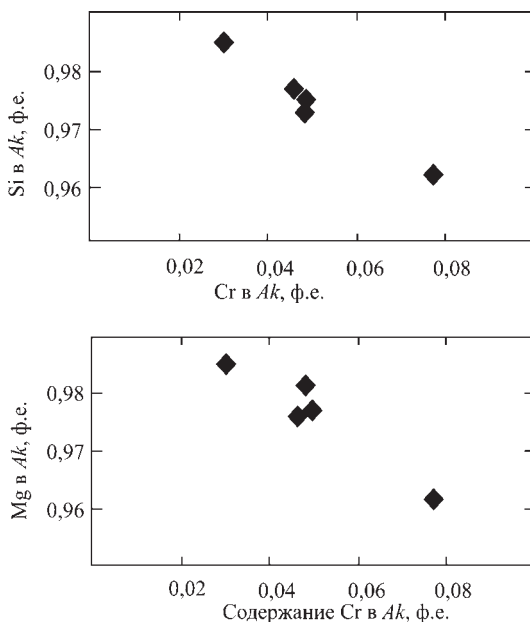


Рис. 22. Соотношения между содержаниями магния, кремния и хрома в MgSiO_3 акимотоитах, синтезированных в системе $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12} - \text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ при давлениях 18–19 ГПа и температуре 1600 °С

мотоите в отсутствие 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 (~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. 22).

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)*, синтезированной в диапазоне давлений от 18 до 20 ГПа

в ассоциации с гранатом и стишовитом, характерно присутствие кремния (до 4 мас.% SiO_2). При этом увеличение давления способствует увеличению растворимости кремния в структуре *St*. Интересно отметить, что при давлении более 20 ГПа *St* 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).

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 °C

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. 23). Гранат образует твердые растворы в ряду

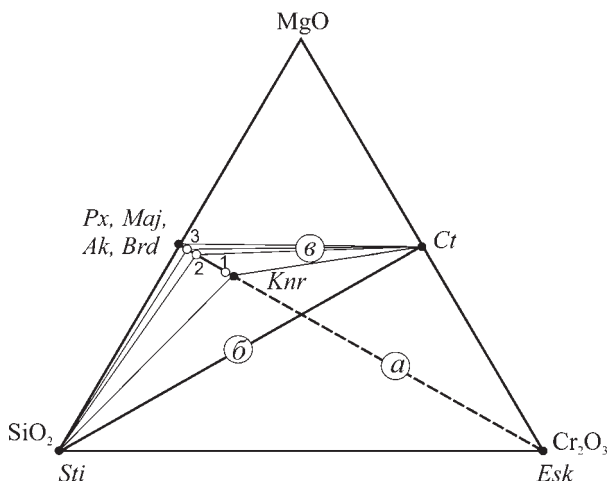
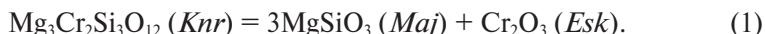


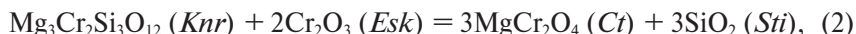
Рис. 23. Относительное расположение фаз и фазовых ассоциаций изученной системы $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ – $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ на треугольной диаграмме SiO_2 – MgO – Cr_2O_3 . Цифры 1–3 характеризуют установленную в наших опытах предельную концентрацию Cr_2O_3 в гранате (1), MgSiO_3 -бриджманите (2) и MgSiO_3 -акимотоите (3). Буквы в кружках (a–b) соответствуют последовательности химических реакций с ростом давления

мэйджорит—кноррингит, его стабильность при температуре 1600 °С ограничивается давлением ~8 ГПа, ниже которого устойчива ассоциация пироксена и эсколаита (*En* + *Esk*) [Zou, Irifune, 2012; Сироткина и др., 2016]. Максимальное содержание кноррингитового компонента в гранатах, полученных в наших опытах, не превышает 90 мол. % (рис. 15, точка *I* на линии *a*), что находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными [Juhin et al., 2010; Zou, Irifune, 2012]. За счет вхождения в состав граната мэйджоритового компонента в равновесии с ним появляется эсколаит согласно реакции



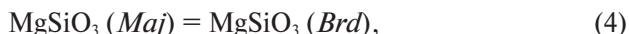
Так как положение эсколаита на диаграмме $\text{SiO}_2\text{—MgO—Cr}_2\text{O}_3$ (рис. 17) находится за пределами отрезка $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{—Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (линия *a*), соответствующего изучаемой нами системе, ее следует рассматривать как псевдобинарную.

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 *b* на рис. 23) впервые фиксируется в богатой хромом части системы при давлении 18 ГПа согласно реакциям:



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

Полное исчезновение граната при давлении более 20 ГПа происходит в результате перехода MgSiO_3 компонента граната (мэйджорита) в бриджманит и разложения кноррингитового компонента граната по реакции (треугольник составов *v* на рис. 23):



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, для поддержания стехиометрии системы.

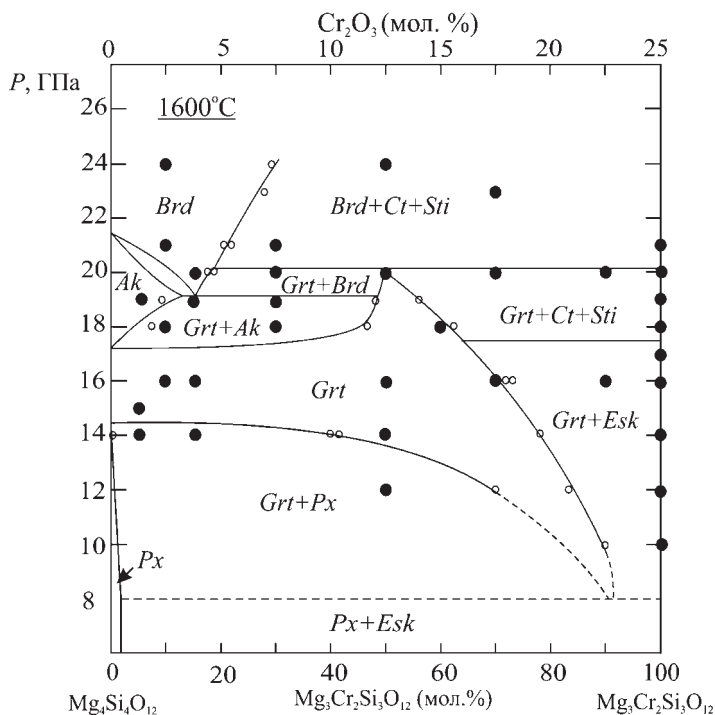


Рис. 24. Фрагмент изотермического P – X сечения фазовой диаграммы SiO_2 – MgO – Cr_2O_3 (рис. 23). Маленькие кружки отражают составы фаз, синтезированных в системе *Maj*–*Knr*

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. 24). 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 для стартового состава $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ при давлениях до 16 ГПа были получены в работе [Zou, Irifune, 2012].

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

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 $P\text{--}X$ фазовой диаграммы и установления параметров и пределов изоморфизма хромсодержащих фаз.

2.3.2.1. Фазовые отношения

Система форстерит–магнезиохромит ($Fo\text{--}MChr$) экспериментально изучена при температуре 1600 °С 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 $Fo\text{--}MChr$, 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; Bykova et al., 2014; Sirotkina et al., 2015], MgCr_2O_4 со структурами шпинели ($MChr$) и титаната кальция (Ct) [Bindi, Sirotkina et al., 2014a], эсколаит, периклаз (Per) и безводную фазу В ($anhB$) [Herzberg, Gasparik, 1989]. Условия экспериментов в системе $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--MgCr}_2\text{O}_4$ (форстерит–магнезиохро-

мит), а также полученные в них фазовые ассоциации приведены в табл. 6.

Таблица 6

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

Р, ГПа	Обр.	Стартовый состав, мол.% Кпг	Выдержка, ч	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>anhB+mLd+Grt</i>
	2627-10	10	3,5	<i>anhB+mLd+Grt</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>mCt+mLd+Grt</i>
	2646-10	10	4	<i>Wad+mCt</i>
16	2629-80	80	5	<i>Grt+mLd+Esk</i>
	2629-40	40	5	<i>mCt+mLd+Grt</i>
18	2639-30	30	5	<i>Wad+Ct</i>
	2639-10	10	5	<i>Wad+Ct</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+Ct+mLd</i>
	2631-10	10	5	<i>Brd+Per</i>

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

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

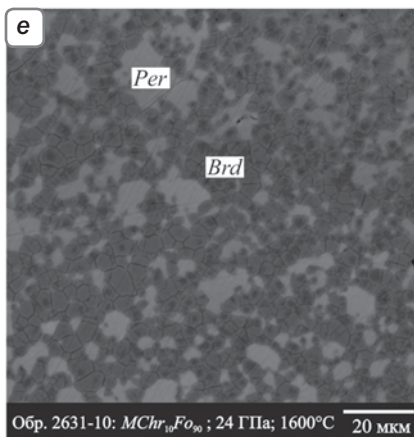
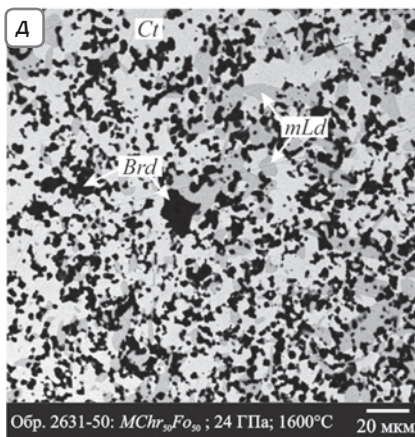
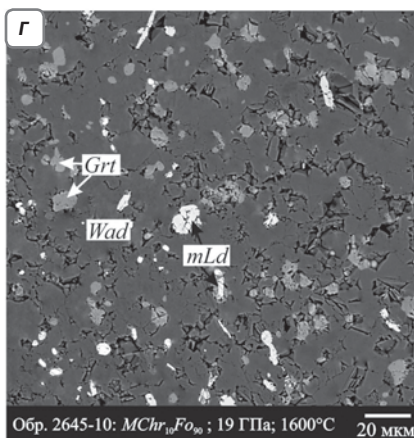
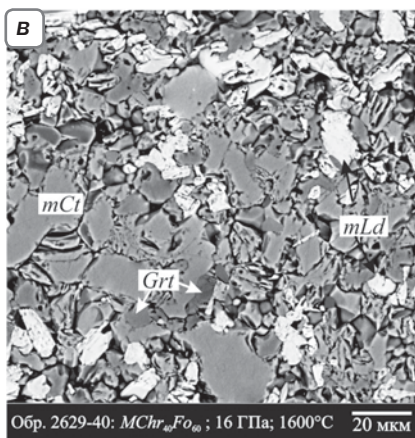
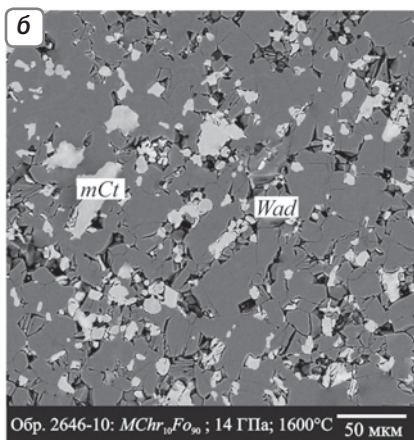
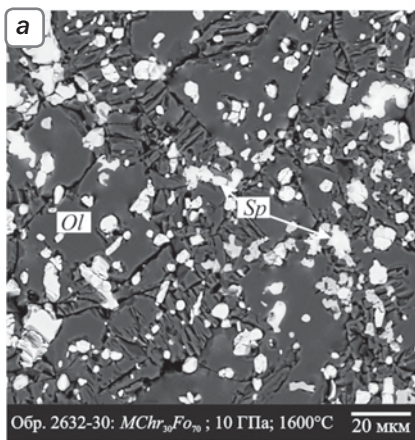
Типичная структура полученных образцов показана на рис. 25, а: видны крупные кристаллы оливина и относительно мелкие зерна *MChr*, либо присутствующие в виде включений в оливине, либо занимающие интерстициальное положение.

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 Cr-шпинели в образце (~27 об.% в обр. 2632-30, ~85 об.% в обр. 2632-80).

Повышение давления в области системы, богатой форстеритовым компонентом (0–8 мол.% *MChr*), приводит к образованию мономинерального поля вадслеита. При давлении >12 ГПа и в диапазоне стартовых составов с содержанием 8–60 мол.% *MChr* стабильна ассоциация кноррингит-мэйджоритового граната, фазы $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ с модифицированной структурой людвигита и безводная фаза В $(\text{Mg},\text{Cr})_{14}(\text{Si},\text{Cr})_5\text{O}_{24}$. Дальнейшее увеличение давления (>13 ГПа) приводит к образованию 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 зёрнами *mCt* (рис. 25, б).

Увеличение содержания хрома в стартовом составе (35–65 мол.% MgCr_2O_4) 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

Рис. 25. Результаты изучения фазовых отношений в системе $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{MgCr}_2\text{O}_4$ при 10–24 ГПа и 1600 °С. 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 зёрнами граната; г – ассоциация граната, вадслеита и *mLd*; г – 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



образования в ассоциации с гранатом фазы $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ с модифицированной структурой людвигита (*mLd*). В структуре полученных образцов доминируют относительно крупные кристаллы *mCt* размером до 60 мкм, пространство между которыми заполнено мелкими призматическими кристаллами людвигита ($\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$) размером до 20 мкм, а также относительно мелкими (<15 мкм) изометричными зернами граната (рис. 25, *в*). 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. Повышение 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. 25, *з*) 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 вытесняется в ней сменяется рингвудитом. 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. 25, *д*). 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. 25, *e*), 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.

2.3.2.2. Составы фаз

Фазы, синтезированные в системе $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--MgCr}_2\text{O}_4$ при давлениях 10–24 ГПа и температуре 1600 °С, характеризуются широким диапазоном изменения составов (табл. 7).

Таблица 7

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

Р, ГПа	10				12	
Обр.	2632-80		2632-30		2627-40	
Фаза	<i>Ol</i>	<i>MChr</i>	<i>Ol</i>	<i>MChr</i>	<i>anhB*</i>	<i>Grt</i>
MgO	58,19(0,85)	22,14(0,69)	55,14(0,95)	21,94(0,39)	62,6	29,65 (0,22)
SiO ₂	40,97(0,57)	1,64(0,40)	41,2(0,47)	1,85(0,19)	32,1	43,59 (0,34)
Cr ₂ O ₃	2,5 (0,46)	74,27(0,43)	3,21(0,57)	74,62(0,70)	5,37	26,38 (0,37)
Сумма	101,66	98,05	99,55	98,41	100,07	99,62
Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов O						
O	4	4	4	4	24	12
Mg	2,021	1,061	1,952	1,047	13,662	3,259
Si	0,955	0,053	0,979	0,059	4,703	3,217
Cr	0,046	1,889	0,060	1,890	0,622	1,538
Сумма	3,022	3,003	2,991	2,996	18,986	8,014

Р, ГПа	12		13		14	
Обр.	2627-10		2653-30		2646-10	
Фаза	<i>mLd</i>	<i>Grt</i>	<i>Wad</i>	<i>mCt</i>	<i>Wad</i>	<i>mCt</i>
MgO	33,87 (0,21)	29,77 (0,54)	54,28 (0,41)	39,62 (0,16)	53,75 (0,46)	40,57 (0,61)
SiO ₂	0,45 (0,09)	43,91 (0,61)	39,18 (0,96)	21,22 (0,17)	39,39 (0,12)	22,51 (0,20)
Cr ₂ O ₃	65,59 (0,58)	26,51 (0,33)	6,31 (0,08)	39,7 (0,18)	6,1 (0,08)	38,69 (0,51)
Сумма	99,91	100,19	99,77	100,54	99,24	101,77

<i>Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов O</i>						
O	5	12	4	4	4	4
Mg	1.954	3.253	1,940	1,589	1,928	1,597
Si	0.017	3.221	0,940	0,572	0,949	0,595
Cr	2.008	1.537	0,120	0,845	0,116	0,808
Сумма	3.979	8.011	3,000	3,006	2,993	3,001

P, 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 (0,25)	33,31 (0,73)	0,41 (0,08)	29,96 (0,35)	32,96(0,13)	40,16 (0,57)
SiO ₂	43,87 (0,57)	0,52 (0,03)		44,85 (0,59)	0,74(0,04)	21,81 (0,54)
Cr ₂ O ₃	25,98 (0,85)	65,17 (0,86)	98,63 (0,18)	24,91 (0,21)	63,68(0,4)	38,33 (0,60)
Сумма	99,74	99,00	99,04	99,72	97,38	100,30
<i>Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов O</i>						
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

P, 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 (0,71)	34,28	0,77 (0,58)	29,92 (0,92)	33,95 (0,25)	40,06 (0,39)
SiO ₂	44,74 (0,52)	0,92	0,43 (0,87)	44,69 (0,38)	0,81 (0,20)	22,43(0,18)
Cr ₂ O ₃	24,68 (0,83)	65,27	98,33 (0,93)	24,72 (0,52)	64,25 (0,21)	37,27(0,27)
Сумма	99,39	100,47	99,54	99,33	99,01	99,76
<i>Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов O</i>						
O	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

Продолжение табл. 7

Р, 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	54,86 (0,57)	41,25	54,7 (0,88)	40,76 (0,49)	30,78 (0,73)	22,52 (0,16)
SiO ₂	40,57 (0,64)	23,23	39,71 (0,56)	22,92 (0,47)	46,17 (0,56)	1,82 (0,05)
Cr ₂ O ₃	4,78 (0,11)	35,85	5,29 (0,05)	34,94 (0,57)	21,41 (0,61)	75,35 (0,53)
Сумма	100,21	100,33	99,70	98,62	98,36	99,69
<i>Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов О</i>						
О	4	4	4	4	12	4
Mg	1,940	1,634	1,950	1,641	3,364	1,061
Si	0,963	0,618	0,950	0,620	3,387	0,058
Cr	0,090	0,754	0,100	0,746	1,241	1,883
Сумма	2,992	3,005	3,000	3,007	7,992	3,001

Р, 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 (0,37)	32,81 (0,23)	34,87 (0,10)	33,36 (0,34)	23,87 (0,23)	34,55 (0,87)
SiO ₂	40,11 (0,54)	48,5 (0,30)	0,92 (0,05)	49,24 (0,23)	2,39 (0,11)	1,23 (0,09)
Cr ₂ O ₃	7,29 (0,84)	19,59 (0,12)	65,25 (0,45)	18,29 (0,19)	74,71 (0,30)	63,36 (0,56)
Сумма	100,69	100,90	101,04	100,89	100,98	98,59
<i>Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов О</i>						
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

Р, 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 (0,11)	32,11 (0,17)	52,12 (0,85)	32,28 (0,85)	34,85 (0,46)	51,04 (0,26)	39,99 (0,68)
SiO ₂	38,65 (0,72)	47,34(0,61)	35,88 (0,27)	47,92 (0,24)	1,21 (0,07)	33,86 (0,35)	59,15 (0,10)
Cr ₂ O ₃	7,36 (0,19)	20,65 (0,21)	11,87 (0,18)	18,41 (0,77)	64,12(0,18)	15,26 (0,12)	2,82 (0,13)
Сумма	99,82	100,10	99,87	98,61	100,18	100,16	101,96

Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов O							
O	4	12	4	12	5	4	3
Mg	1,929	3,437	1,900	3,481	1,991	1,857	0,986
Si	0,930	3,402	0,878	3,469	0,046	0,849	0,979
Cr	0,140	1,173	0,230	1,053	1,944	0,297	0,037
Сумма	3,000	8,012	3,007	8,004	3,982	3,003	2,002

P, 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 (0,58)	34,66 (0,64)	56,35	39,33 (0,41)	23,87 (0,47)	34,69 (0,14)
SiO ₂	32,98	58,33 (0,40)	2,04 (0,06)	41,58	58,92 (0,55)	3,22 (0,10)	2,13 (0,08)
Cr ₂ O ₃	17,07	3,42 (0,42)	62,36 (0,59)	2,15	3,71 (0,08)	72,08 (0,55)	62,08 (0,53)
Сумма	100,94	100,77	99,06	100,08	101,96	99,77	98,90

Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов O							
O	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

P, 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	49,85 (0,35)	38,31 (0,38)	37,48 (0,23)	29,98 (0,33)	37,86 (0,06)	39,49	71,99
SiO ₂	32,89 (0,28)	57,14 (0,91)	55,63 (0,43)	7,9 (0,17)	3,94 (0,01)	54,08	3,77
Cr ₂ O ₃	18,54 (0,5)	4,81 (0,12)	6,85 (0,83)	62,38 (0,16)	55,67 (0,04)	6,77	22,37
Сумма	101,28	100,26	99,96	100,26	97,47	100,34	98,13

Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов O							
O	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

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

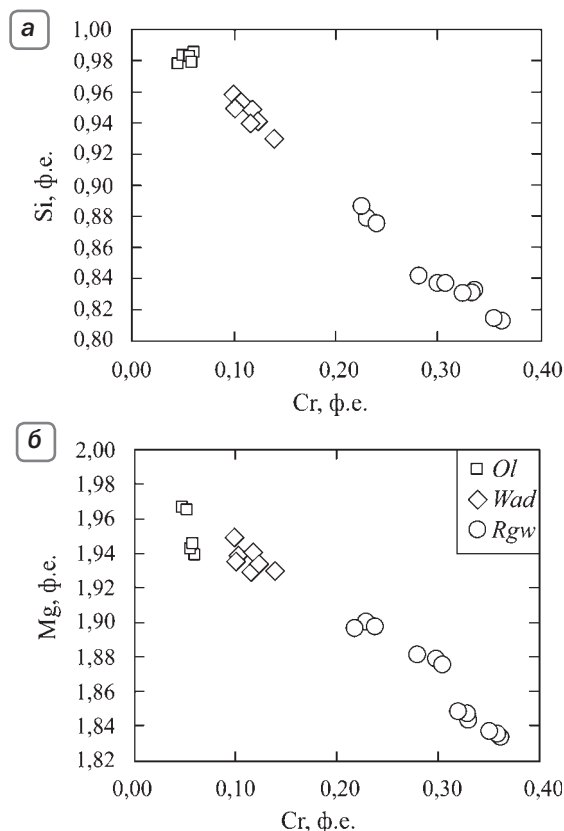


Рис. 26. Вариации содержаний кремния, магния и хрома в полиморфных модификациях оливина, синтезированных в системе $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{MgCr}_2\text{O}_4$ при давлениях 10 – 23 ГПа и температуре 1600 °С

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. 26). 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. 27). 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.

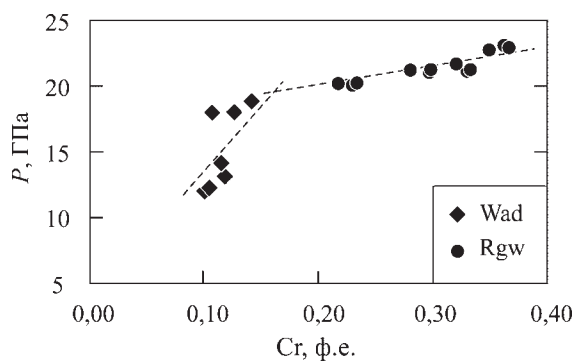


Рис. 27. Зависимость содержания хрома в вадслеите и рингвудите от давления

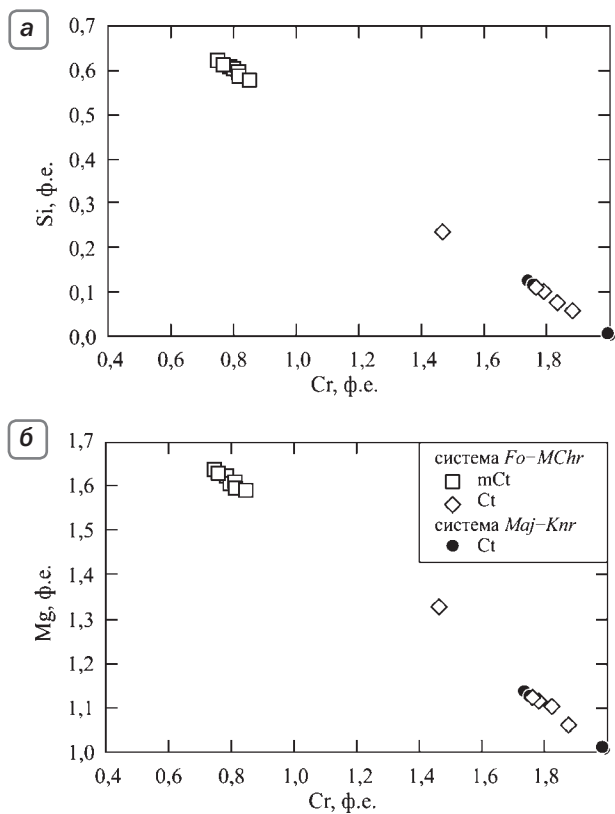


Рис. 28. Вариации содержаний кремния, магния и хрома в фазах со структурой титаната кальция (Ct , mCt), синтезированных в системе $Mg_2SiO_4 - MgCr_2O_4$, в сопоставлении с данными по системе $Mg_4Si_4O_{12} - Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$

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.

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 $Mg(Mg, Si, Cr)_2O_4$ с *искаженной структурой титаната кальция (mCt)*. Главными особенностями этой фазы во всех экспериментальных образцах являются 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. 28). Фаза $Mg(Mg, Si, Cr)_2O_4$ 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 $Mg_2Cr_2O_5$ с модифицированной структурой людвигита концентрация кремния не превышает 2,5 мас.%. При давлении ~21 ГПа 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 $MgCr_2O_4$.

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*.

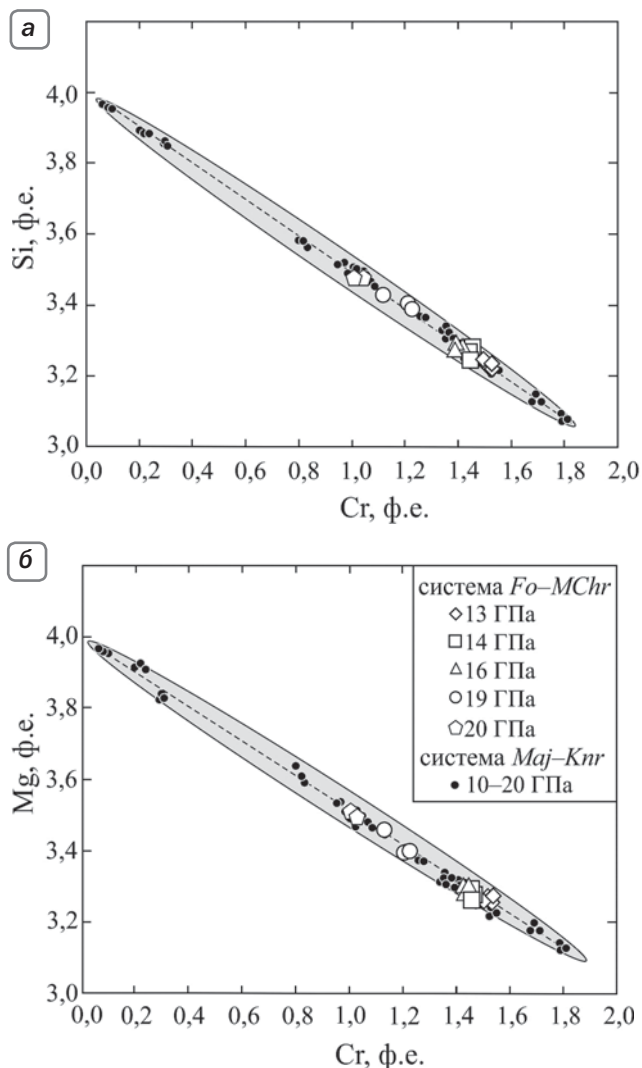


Рис. 29. Вариации содержаний кремния, магния и хрома в гранатах, синтезированных в системе $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--MgCr}_2\text{O}_4$ при давлениях 13–20 ГПа и температуре 1600 °С, в сопоставлении с данными по системе $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{--Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (черные точки). Пунктиром показан тренд изменения составов граната

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. 29). С ростом давления 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. 20). 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*.

Фаза *Mg₂Cr₂O₅* 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. Повышение давления способствует увеличению содержания кремния и магния на фоне уменьшения растворимости хрома (рис. 30, а, б). Максимальные концентрации кремния в составе *mLd*, полученные в системе *Fo–MChr*, достигают 2,8 мас.% ($\sim 0,12$ ф.е. Si).

Состав *MgSiO₃* *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* ($\sim 6,7$ 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 ($\sim 3,8$ 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.

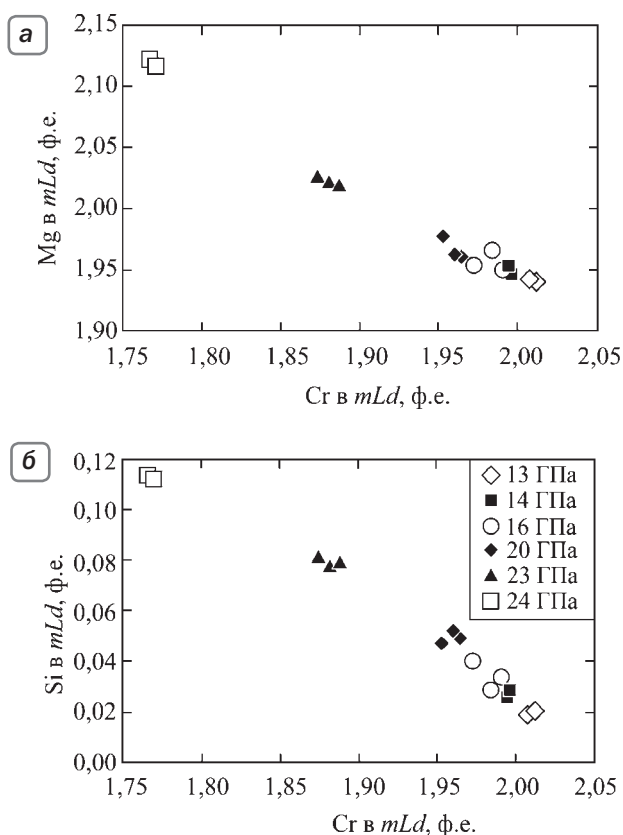


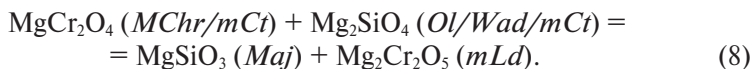
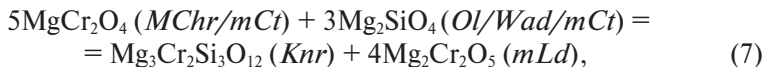
Рис. 30. Вариации содержаний кремния, магния и хрома в *mLd*, синтезированном в системе $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--MgCr}_2\text{O}_4$ при давлениях 13–24 ГПа и температуре 1600 °C

2.3.2.3. 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 в широком диапазоне стартовых составов (8–65 мол.% MgCr_2O_4) образуется ассоциация кноррингит-мэйджоритового граната, фазы $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ с модифицированной структурой людвигита и безводной фазы В $(\text{Mg}, \text{Cr})_{14}(\text{Si}, \text{Cr})_5\text{O}_{24}$ в результате следующих реакций (*a* и *б* на рис. 31):



Так как положение кноррингит-мэйджоритового граната, людвигита и безводной фазы В находится за пределами отрезка Mg_2SiO_4 – MgCr_2O_4 , соответствующего изучаемой нами системе на диаграмме SiO_2 – MgO – Cr_2O_3 , то ее следует рассматривать как псевдобинарную.

Образование ассоциации вадслеита и фазы $\text{Mg}(\text{Si}, \text{Mg})(\text{Cr}, \text{Mg})\text{O}_4$ с искаженной структурой титаната кальция происходит в результате этих же реакций при давлении более 13 ГПа.

В богатой хромом части системы (>93 мол.% MgCr_2O_4) MgCr_2O_4 со структурой шпинели распадается с образованием ассоциации $\text{mLd} + \text{Esk}$ по реакции (линия *c* на рис. 31):



Появление ассоциации эсколаита и людвигита является дополнительным индикатором псевдобинарного характера сечения Mg_2SiO_4 – MgCr_2O_4 .

Появление фазы MgCr_2O_4 со структурой титаната кальция (*Ct*) в ассоциации с кноррингит-мэйджоритовым гранатом (*Ct* + *Grt* + *mLd*) или хромсодержащим бриджманитом (*Ct* + *Brd* + *mLd*) при давлении более 18 ГПа также контролируется реакцией (4). Установлено, что поле стабильности фазы MgCr_2O_4 со структурой титаната кальция (*Ct*) расширяется при увеличении давления в область более низких содержаний хрома.

Псевдобинарный характер сечения *Fo*–*MChr* также обусловливается появлением кноррингит-мэйджоритового граната в составе

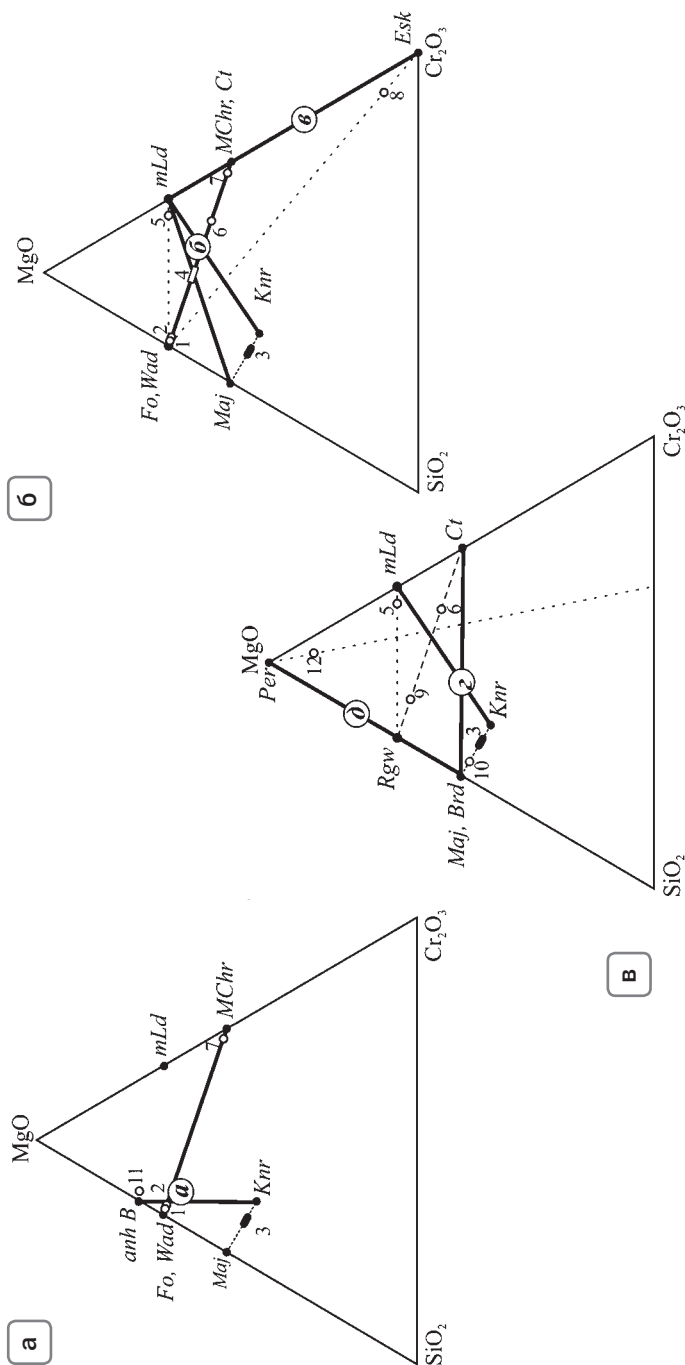
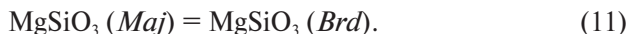
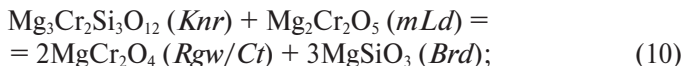


Рис. 31. Относительное расположение фаз и фазовых ассоциаций изученной системы $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{MgCr}_2\text{O}_4$ на треугольной диаграмме $\text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$. Цифры 1–4, 9–11 характеризуют установленные в наших опытах предельные концентрации $\text{MgCr}_2\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ в оливине (1), вадслайте (2), кноррингит-мэйджоритовом гранате (3), $m\text{Ct}$ (4), рингуудите (9) и безводной фазе В (11); цифры 5–8 характеризуют установленные в наших опытах предельные концентрации форстеритового компонента в $m\text{Ld}$ (5), Ct (6), магнезиохромите (7), эсколите (8). Буквы в кружках (a–g) соответствуют последовательности химических реакций с ростом давления и уменьшением содержания хрома в стартовом составе

фазовых ассоциаций ($Rgw/Wad + Grt + mLd$), ($Grt + mLd + Esk$) и ($Grt + mLd + mCt/Ct$). Как отмечено выше, гранат образует твердые растворы в ряду мейджорит–кноррингит (рис. 25, отрезок 3). Образование кноррингитового и мейджоритового компонентов граната происходит в результате реакций (2) и (3).

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 минала с фазой $Mg_2Cr_2O_5$ (mLd) с образованием $Mg(Mg, Si, Cr)_2O_4$ (mCt).

Полное исчезновение граната при давлении более 21 ГПа происходит в результате реакции взаимодействия кноррингитового компонента граната с фазой $Mg_2Cr_2O_5$ и реакции перехода $MgSiO_3$ компонента граната (мейджорита) в бриджманит (реакция d на рис. 31):



Образование периклаза в ассоциации с бриджманитом связано с разложением рингвудита при давлении более 23 ГПа в богатой кремнием части системы в результате реакции (линия e на рис. 31)



По результатам топологического анализа и с использованием экспериментов по изучению фазовых отношений была построена фазовая $P-X$ диаграмма псевдобинарной системы $Mg_2SiO_4-MgCr_2O_4$ (рис. 32), представляющая собой изотермическое сечение фазовой диаграммы $SiO_2-MgO-Cr_2O_3$ (рис. 31).

Используя результаты экспериментов в системах $Mg_4Si_4O_{12}-Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ и $Mg_2SiO_4-MgCr_2O_4$, мы построили треугольные диаграммы для системы $SiO_2-MgO-Cr_2O_3$ для давлений, соответствующих переходной зоне (16 и 22 ГПа) и нижней мантии (24 ГПа)

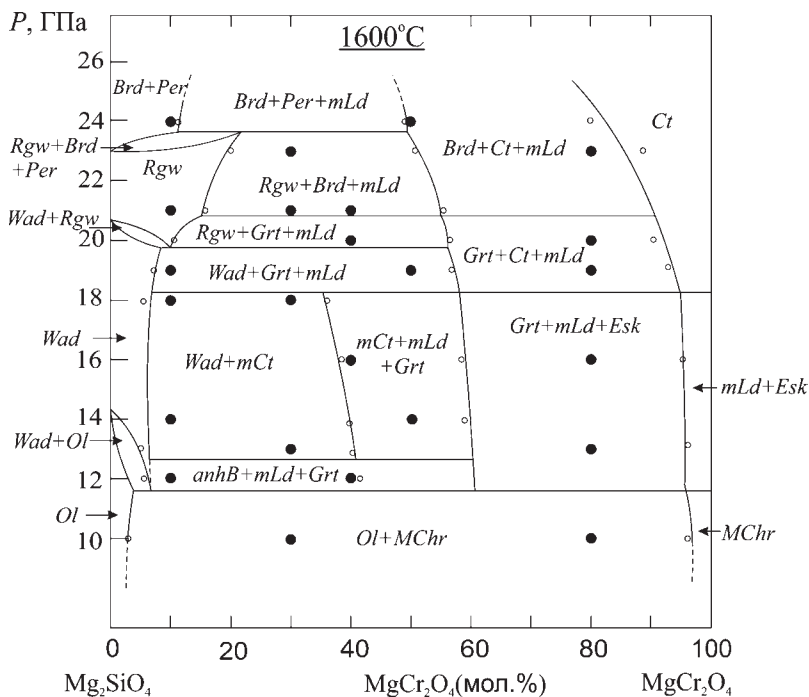


Рис. 32. Фазовая P – X диаграмма псевдобинарной системы Mg_2SiO_4 – MgCr_2O_4 при 1600°C . Давления фазовых превращений Mg_2SiO_4 форстерит/вадслеит (14,8 ГПа) и вадслеит/рингвудит (20,2 ГПа) приведены по данным [Akaogi et al., 1989]. Маленькие кружки отражают составы фаз, синтезированных в системе Fo – MChr

Земли. На диаграммах приводятся фазовые отношения, соответствующие различным мантийным глубинам. Для всех фаз установлены максимальные растворимости магния, кремния или хрома для определенных давлений.

При 16 ГПа видно, что большая часть диаграммы занята гранатом кноррингит-мэйджоритового состава в ассоциации с другими высокобарическими фазами (рис. 33, а). При увеличении давления до 22 ГПа образуется бриджманит, но так как давление соответствует нижней части переходной зоны, в ассоциации с ним присутствует рингвудит. Растворимость хрома в рингвудите при 22 ГПа существенно выше таковой для бриджманита (рис. 33, б). Незначительное увеличение давления (на 2 ГПа) приводит к существенному изменению фазовых ассоциаций.

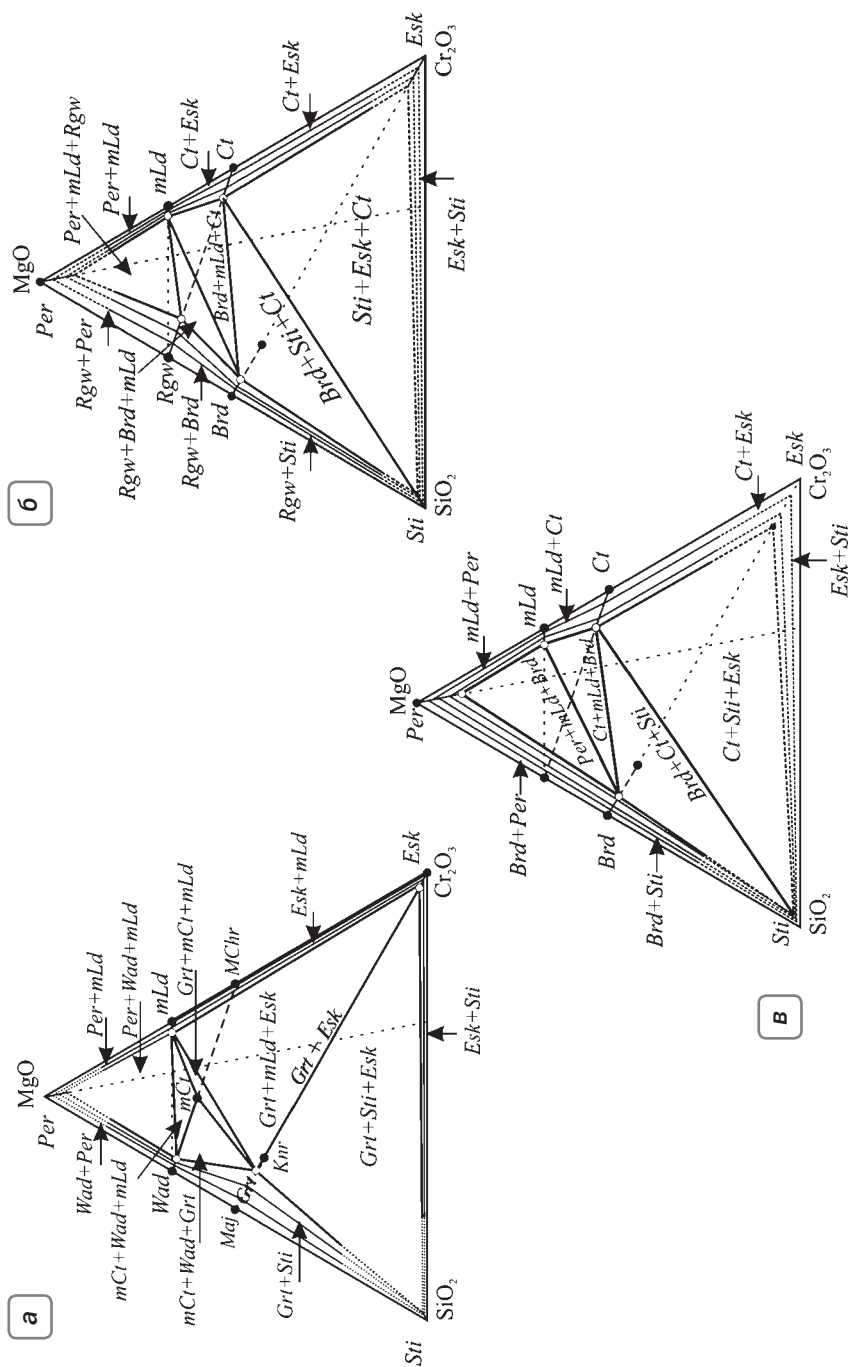


Рис. 33. Относительное расположение фаз на треугольной диаграмме SiO_2 — MgO — Cr_2O_3 при постоянных давлениях: **a** — 16 ГПа; **б** — 22 ГПа; **в** — 24 ГПа

Глава 2.4.

Экспериментальное изучение многокомпонентных систем с участием хромсодержащих фаз при высоких *PT*-параметрах

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

Как показано в работах [Zou, Irifune, 2012; Сироткина и др., 2016], 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 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 °С. 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. 8).

Фазовые ассоциации для стартового состава, отвечающего чистому кноррингиту, включали хромсодержащий энстатит и эсколаит. На рис. 34, *a* показана типичная структура полученных образцов: относительно крупные кристаллы энстатита (до 100 мкм) и мелкие гипидиоморфные выделения эсколаита (до 10 мкм).

Таблица 8

**Условия и результаты экспериментов в системе
SiO₂–MgO–Cr₂O₃ (+Al₂O₃) при 7 ГПа и 1500–1700 °С**

Образец	Стартовый состав, мол. %	T, °С	Выдержка, мин	Фазовая ассоциация
04-01	Knr_{100}	1500	30	$En + Esk$
05-02	Knr_{100}	1600	20	$En + Esk$
08-01	Knr_{100}	1700	15	$En + Esk$
01	$Prp_3Knr_{47,5}Maj_{47,5}$	1700	10	$Grt (12) + En + Esk$
02	$Prp_3Knr_{47,5}Maj_{47,5}$	1600	20	$Grt (8) + En + Esk$
03	$Prp_3Knr_{47,5}Maj_{47,5}$	1500	30	$Grt (6) + En + Esk$
04	$Prp_{10}Knr_{45}Maj_{45}$	1700	15	$Grt (23) + En + Esk$
05	$Prp_{10}Knr_{45}Maj_{45}$	1600	20	$Grt (18) + En + Esk$
06	$Prp_{10}Knr_{45}Maj_{45}$	1500	30	$Grt (14) + En + Esk$
07	$Prp_{20}Knr_{40}Maj_{40}$	1700	15	$Grt (37) + En + Esk$
08	$Prp_{20}Knr_{40}Maj_{40}$	1600	20	$Grt (26) + En + Esk$
09	$Prp_{20}Knr_{40}Maj_{40}$	1500	30	$Grt (22) + En + Esk$

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. 34, 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 $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$, является присутствие в них примеси хрома (табл. 9), которая возрастает до 3,2 мас. % Cr_2O_3 с повышением 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 $Si > Mg$, и именно с этим фактом следует связать вхождение хрома в структуру минерала. Вряд ли в данном случае можно рассматривать схему гетеровалентного изоморфизма типа

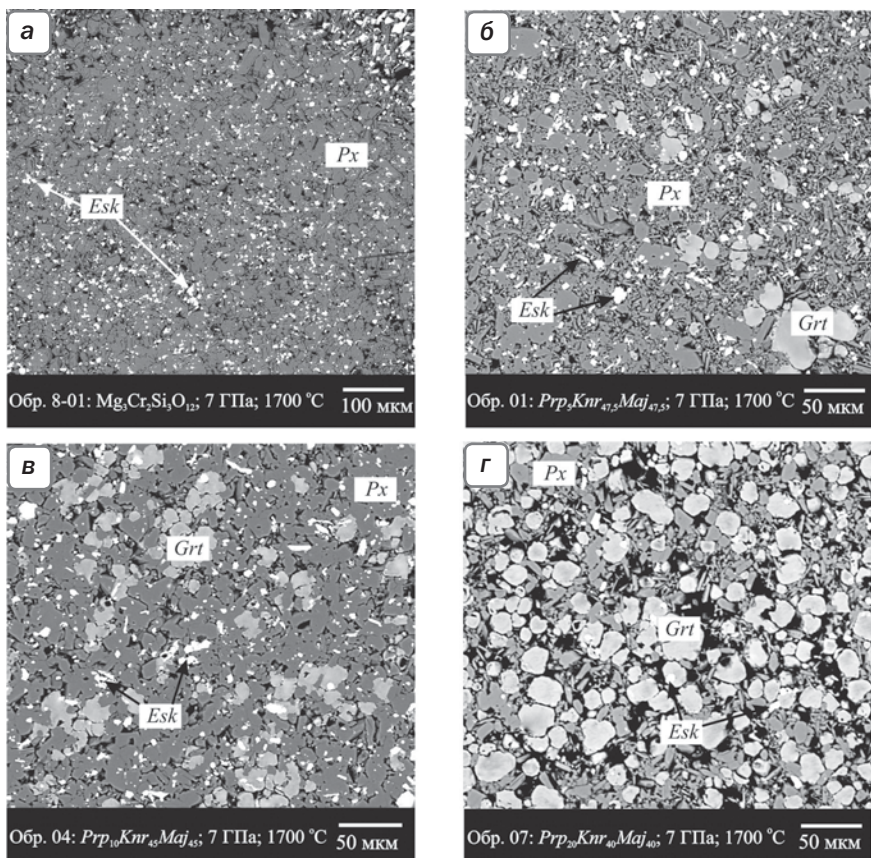


Рис. 34. Структурные особенности образцов, полученных в системе $\text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ (+ Al_2O_3) при 7 ГПа и 1700 °C. а – агрегат зерен хромсодержащего пироксена с мелкими интерстициальными выделениями эсколаита; б – редкие изометричные кристаллы граната в эсколаит-пироксеновой массе; в – гранат-пироксеновый агрегат с мелкими зернами эсколаита; г – многочисленные изометричные зерна граната в эсколаит-пироксеновой массе. Изображения в отраженных электронах

$\text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$, 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: $\frac{1}{2}\text{Mg}^{\text{M2}} + \text{Mg}^{\text{M1}} = \frac{1}{2}\text{vac}^{\text{M2}} + \text{Cr}^{\text{M1}}$ (эсколаитовое замещение), указы-

вающий на минал $\text{Mg}_{0,5}\text{CrSi}_2\text{O}_6$ (подобный молекуле Эскола). В соответствии с данным механизмом структурная формула минерала выглядит следующим образом: $\text{Mg}_x\text{Cr}_{(1-x)/4}\text{vac}_{(1-x)/4}\text{Mg}_{(3+x)/4}\text{SiO}_3$. Согласно этой формуле, хром в структуре минерала замещает магний в октаэдрах, а на месте магния в 6–8 координационной позиции появляется вакансия.

Таблица 9

**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 °С**

$T, ^\circ\text{C}$	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
<i>Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов O</i>						
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

$T, ^\circ\text{C}$	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_2O_3	12,07 (0,13)	0,51 (0,02)		6,27 (0,13)	0,79 (0,18)	
Cr_2O_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

Продолжение табл. 9

<i>Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов O</i>						
O	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

$T, ^\circ\text{C}$	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
<i>Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов O</i>						
O	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

$T, ^\circ\text{C}$	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

Продолжение табл. 9

Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов O					
O	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

$T, ^\circ\text{C}$	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 O						
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

Примечание. В скобках даны стандартные отклонения анализов.

Пироксены, синтезированные в системе с добавлением алюминия, также характеризуются повышенными содержаниями хрома (до 2,9 мас.% Cr₂O₃), при этом концентрация алюминия в них не превышает 1 мас.% Al₂O₃. Установлено увеличение содержания хрома в пироксене с температурой, что согласуется с экспериментами в безглиноземистой системе.

Состав *гранатов*, полученных в системе SiO₂—MgO—Cr₂O₃ с малыми содержаниями алюминия при 7 ГПа (табл. 9), зависит как от температуры, так и от стартового состава. При повышении темпера-

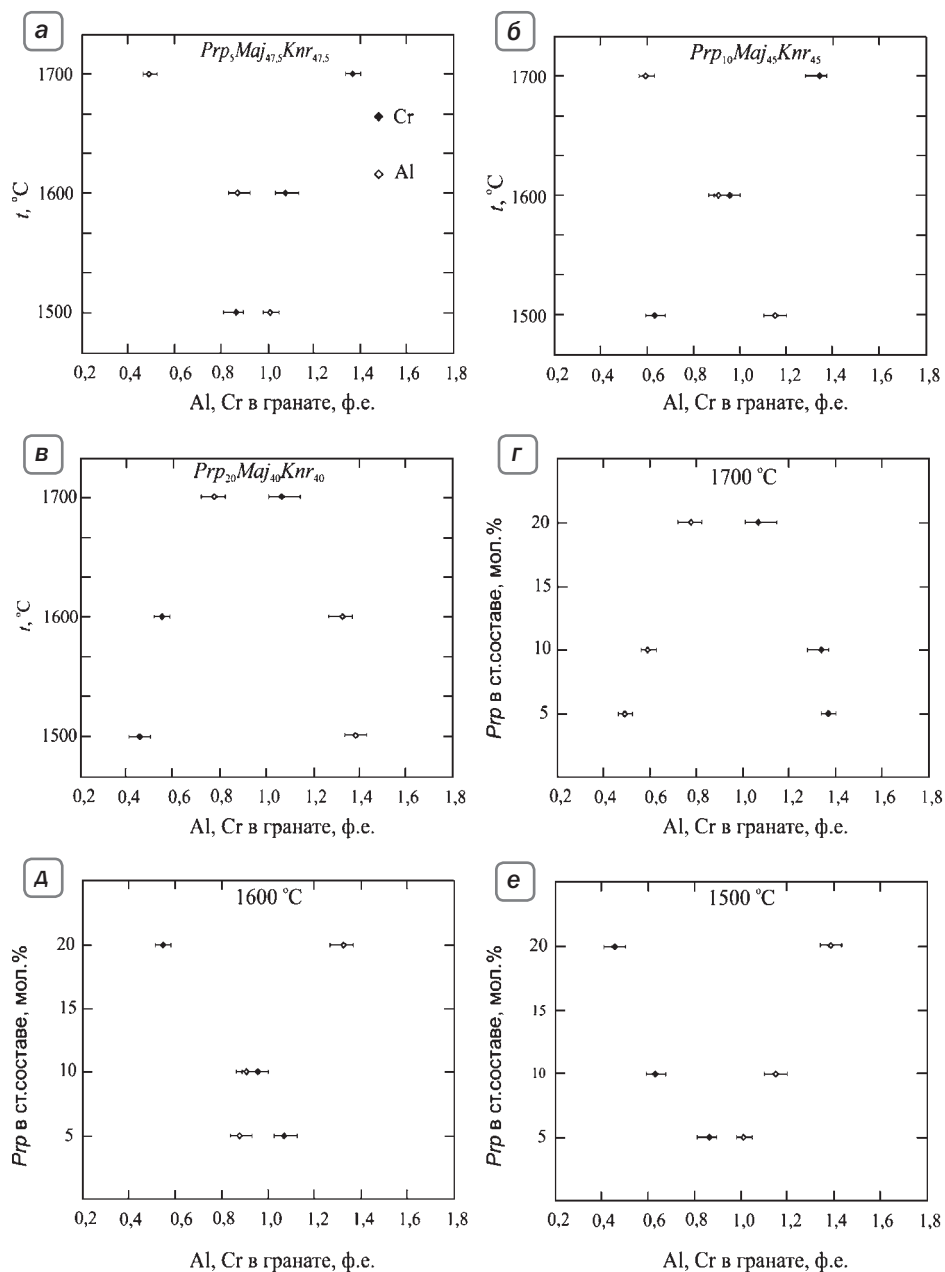


Рис. 35. Зависимость содержания хрома и алюминия в гранатах от температуры (а–в) и стартового состава (г–е)

туры значительно возрастает содержание хрома (кноррингитового компонента) в гранате для всех стартовых составов (рис. 35, *a–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. 35, *г–е*) и к увеличению количества граната в образце (рис. 36). 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. 9).

Особого внимания заслуживает тот факт, что содержание граната в экспериментальных образцах всегда превышает содержание пироба в стартовой смеси из-за образования сложной мейджорит-кноррингит-пироповой 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.% пиропового компонента количество граната варьирует от 22 до 37 об.%. При этом следует отметить, что повышение температуры способствует увеличению процентного содержания граната в образце (рис. 36). В связи с этим можно сделать предположение, что увеличение кон-

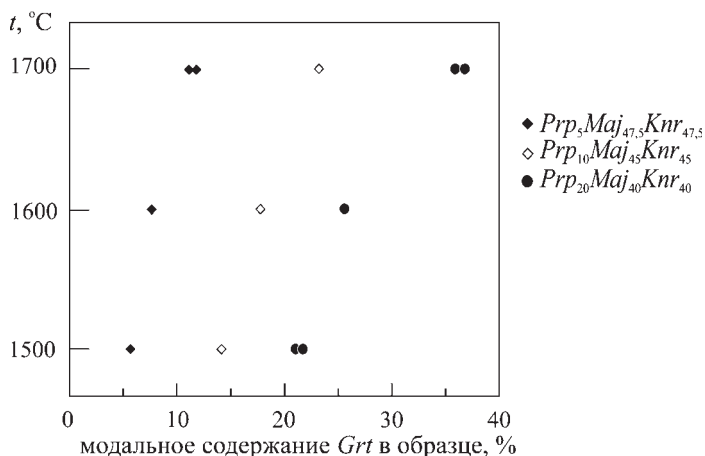


Рис. 36. Зависимость содержания граната в экспериментальных образцах (об.%) от температуры

центрации хрома в гранате с температурой может стабилизировать структуру минерала.

Характерно, что состав полученных нами гранатов неплохо соответствует включениям гранатов в алмазах дунит-гарцбургитового парагенезиса (рис. 37, а). Для гранатов, синтезированных в системе

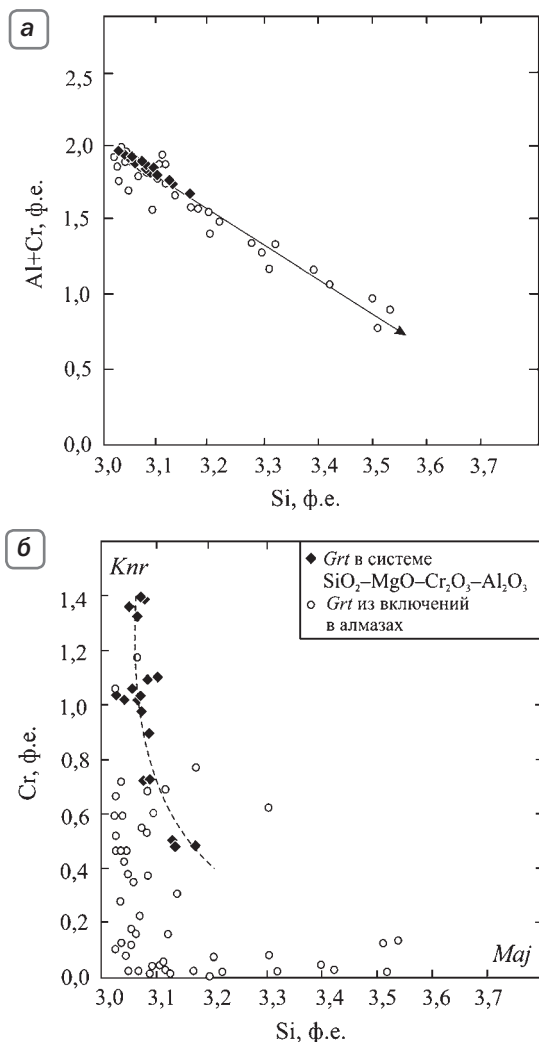


Рис. 37. Особенности состава хромсодержащих мэйджоритовых гранатов, синтезированных в системе $\text{SiO}_2\text{--MgO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ в сопоставлении с данными по гранатам из включений в природных алмазах

$\text{SiO}_2\text{—MgO—Cr}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$, характерны достаточно высокие содержания пиропового (от 23 до 80 мол.%) и кноррингитового (от 22 до 70 мол.%) компонентов, что определяет их принадлежность на диаграмме зависимости Cr-Si к пироп—кноррингитовому твердому раствору (рис. 37, 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.

2.4.2. Образование кноррингитового граната в пиrolитовой системе

В результате поисковых экспериментов по частичному плавлению модельного пиrolита в гранатовой (алмазной) и шпинелевой фациях глубинности нами были получены первые количественные данные по межфазовому распределению хрома на различных глубинах мантии Земли.

Эксперименты проведены в ГЕОХИ РАН на установке высокого давления типа «наковальня с лункой» (тороид) при давлении 2,5 и 7 ГПа и температурах 1600—1800 °С. Стартовый состав был представлен модельным пиrolитом (мас.%) [Ringwood, 1966]: 45,95 SiO_2 ; 3,56 Al_2O_3 ; 0,50 Cr_2O_3 ; 38,12 MgO ; 8,13 FeO ; 3,15 CaO ; 0,58 Na_2O .

Структуры и степень кристаллизации продуктов опытов зависели от температуры. Во всех экспериментальных образцах устанавливается зональное строение (рис. 38, а) с отчетливым выделением твердофазной зоны гранат-оливинового состава (рестита). Зона рестита характеризуется наличием идиоморфных кристаллов граната с правильными шестиугольными очертаниями, а также идиоморфными зернами оливина. Зона плавления представлена крупными удлинёнными кристаллами ортопироксена и микрозернистым агрегатом в интерстициях. Расплав в экспериментальных образцах фиксировался по наличию мелкозернистого закалочного агрегата, представленного кристаллами ортопироксена и граната. В закалочной массе гранат образует скопления изометричных кристаллов размером до 50 мкм. Пироксены из зоны плавления представлены удлинёнными кристаллами.

Главной особенностью *гранатов*, синтезированных при 7 ГПа для стартового состава, отвечающего пиrolиту, является присут-

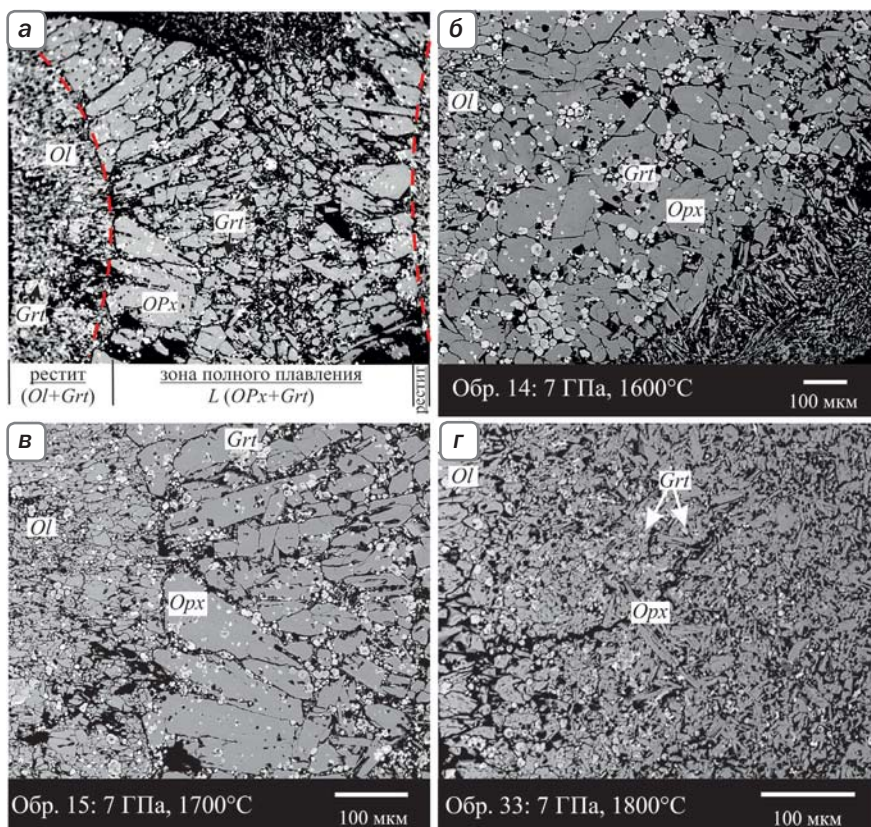


Рис. 38. Результаты экспериментов по частичному плавлению модельного пиролизита в гранатовой (алмазной) фации глубинности при 7 ГПа и 1600 – 1800 °С. Изображения в отраженных электронах. (а) Зональное строение с отчетливым выделением твердофазной зоны гранат-оливинового состава (рестита) и зоны плавления

ствие в них незначительного избытка кремния и примеси хрома, которая возрастает до 3,1 мас.% Cr_2O_3 с повышением температуры, что согласуется с экспериментами в модельной системе $\text{SiO}_2\text{—MgO—Cr}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ [Сироткина и др., 2016]. Тем не менее синтезированные гранаты оказываются существенно менее хромистыми по сравнению с высокохромистыми (до 15 мас.% Cr_2O_3 и более) низкокальциевыми гранатами алмазоносной дунит-гарцбургитовой ассоциации [Соболев, 1974]. Полученные результаты позволяют нам сделать вывод, что кристаллизация высокохромистых гранатов в процессе частичного плавления пиролизита в гранатовой фации глубинности

невозможна. Для того чтобы понять, как хром распределяется между кристаллическими фазами и расплавом при плавлении мантийного пиrolита, на основе экспериментальных данных нами были рассчитаны составы рестита и расплава. Расчеты показали, что повышение температуры приводит к перераспределению хрома в расплав, в то время как содержание этого элемента в рестите оказывается (при 1800 °С) ниже его валовой концентрации в породе (рис. 39).

Важно отметить, что процесс частичного плавления мантийного субстрата в гранатовой фации глубинности не будет приводить к образованию высокохромистого рестита, так как в гранате (рестите) будет накапливаться не только хром, но и в большей степени алюминий и $D_{Cr/Al}^{рестит/L} \approx 1$, что согласуется с предположениями, высказанными ранее в работах [Bulatov et al., 1991; Stachel et al., 1998].

Для получения высокохромистого рестита, в котором отношение Cr/Al более чем в 5 раз превышает отношение Cr/Al в стартовом пиrolите, мы поставили эксперименты по частичному плавлению пиrolита в шпинелевой фации глубинности при давлении 2,5 ГПа и температуре 1400–1600 °С. Эксперименты показали, что в этих условиях повышение температуры, напротив, приводит к перераспределению хрома в рестит. Установлено, что при максимальной температуре (1600 °С) содержание хрома в рестите в 10 раз превышает

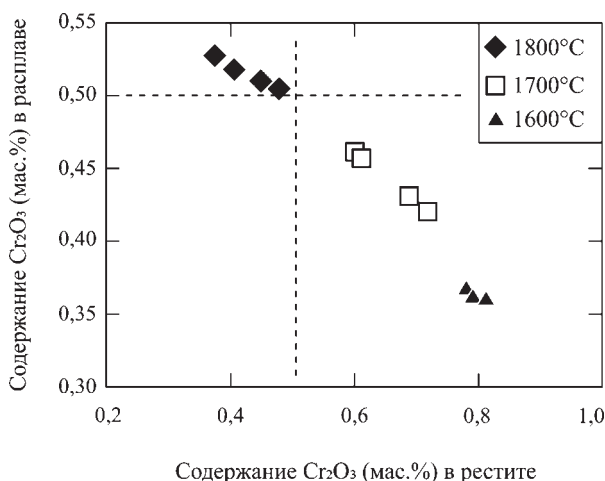


Рис. 39. Зависимость содержания оксида хрома (Cr₂O₃) в расплаве от содержания в рестите в экспериментах по частичному плавлению пиrolита при температуре 1600–1800 °С и давлении 7 ГПа. Пунктиром показано содержание хрома в стартовом составе

ет содержание хрома в стартовом составе, при этом концентрация Cr_2O_3 в расплаве не превышает 0,2 мас. %.

Полученные результаты позволяют нам впервые на количественной основе сделать вывод о том, что частичное плавление мантийного пиролита в шпинелевой фации глубинности способно привести к образованию высокохромистого рестита с содержанием хрома, более чем в 10 раз превышающим валовые концентрации в пиролите. Погружение такого богатого хромом протолита и приведет к образованию существенно кноррингитовых гранатов.

Глава 2.5.

Структурные особенности хромсодержащих фаз

Специально отобранные кристаллы хромсодержащих фаз, синтезированных в опытах по изучению фазовых отношений в системе $\text{SiO}_2\text{—MgO—Cr}_2\text{O}_3$, 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 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 позиции полностью заняты атомами Mg и Si соответственно, что подтверждается отрицательной корреляцией хрома с магнием и кремнием (рис. 20, 29). 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 разд. 2.2.1.2, 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 монокристаллической рентгеновской дифракции, были обнаружены только в образце Н3420. Гранат из данного образца имеет состав $\text{Knr}_{79}\text{Maj}_{21}$. Кристалл размером $0,10 \times 0,08 \times 0,08$ мм³ был извлечен из образца Н3420, синтезированного в Баварском Геоинституте (Байройт, Германия) при 16 ГПа и 1600 °С (рис. 40, а). Структурные особенности изученного граната представлены в табл. 10 и на рис. 40, б. Для граната установлены кубическая сингония с пространственной группой *Ia3d*, 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 $a = 11,5718(1)$ Å [Vykova et al., 2014].

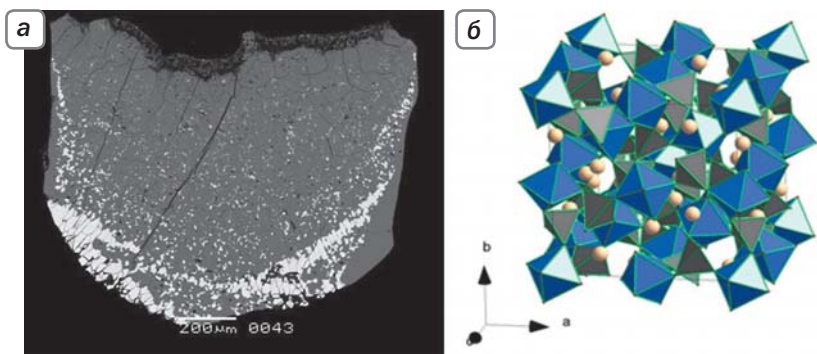


Рис. 40. Общий вид экспериментального образца Н3420 (а) и структура граната $\text{Mg}_{3,21}\text{Cr}_{1,58}\text{Si}_{3,21}\text{O}_{12}$ (б), синтезированного при 16 ГПа и 1600 °С [Vykova et al., 2014]

**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	$0,10 \times 0,08 \times 0,08 \text{ мм}^3$
Сингония	Кубическая
Пространственная группа	$Ia\bar{3}d$
Параметры элементарной ячейки	$a = 11,5718(1) \text{ \AA}; \alpha = 90^\circ$
V	$1549,54(2) \text{ \AA}^3$
Z	8
Прибор	Oxford Diffraction Xcalibur
Температура	296(2) К
Излучение	MoK α
Длина волны	$0,7107 \text{ \AA}$
Плотность (рассч.)	$3,792 \text{ г/см}^3$
Коэффициент поглощения	$3,089 \text{ мм}^{-1}$
Мах угол сканирования	$35,98^\circ$
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)	$R1 = 0,0236, wR2 = 0,0648$

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 $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ($a = 11,6040 \text{ \AA}$) [Otonello 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].

Для пяти кристаллов граната относительно крупного размера и высокого качества с различным содержанием хрома методом монокристалльной рентгеновской дифракции были определены структурные особенности. Для всех минералов установлены ку-

бическая сингония и постепенное уменьшение параметров элементарной ячейки при вхождении в состав граната мэйджоритового компонента. Параметры всех гранатов попадают на единый линейный тренд (рис. 41), 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 [Vykova et al., 2014], не только сильно отличается от полученного нами значения, но и значительно отстоит от линейного тренда (рис. 41).

Важно отметить, что в изученном ряду не наблюдался переход к типичной для чистого мэйджорита тетрагональной сингонии [Akaogi, Akimoto, 1977; Parise et al., 2006], что, по нашему мнению,

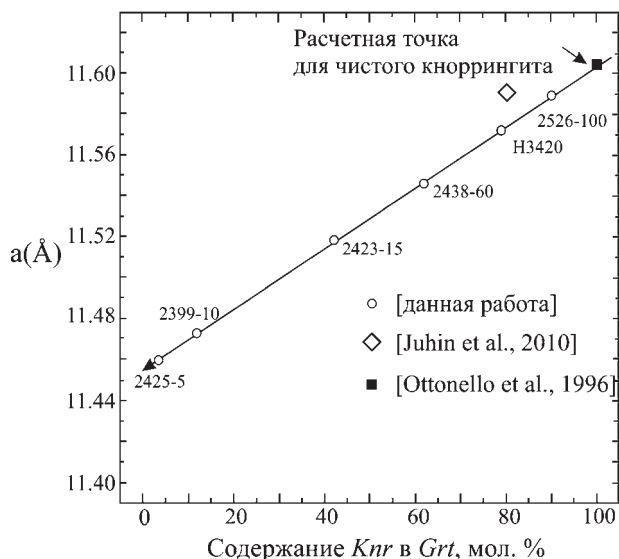


Рис. 41. Линейный тренд изменения параметра элементарной ячейки граната мэйджорит-кноррингитового ряда в зависимости от состава. Для сопоставления показаны расчетные данные для чистого кноррингита [Ottonello et al., 1996] и результат определения параметра ячейки граната, полученный методом порошковой рентгеновской дифракции [Juhin et al., 2010]

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 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. 42) 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 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.

Гранаты кноррингит-мэйджоритового состава, синтезированные при 12–16 ГПа и 1600 °C, были впервые изучены методом

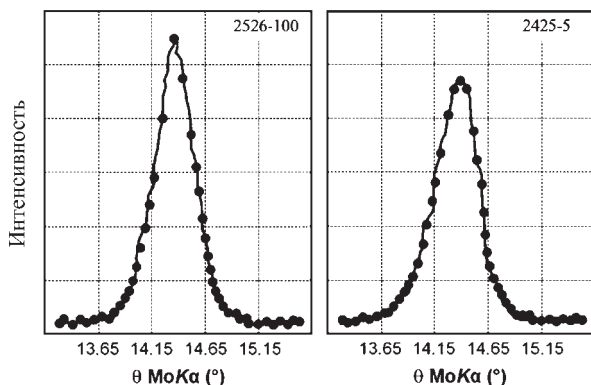


Рис. 42. Профиль отражений (800) для гранатов кубической сингонии, синтезированных в системе *Maj-Knr* при 10 ГПа (2526-100) и 15 ГПа (2425-5)

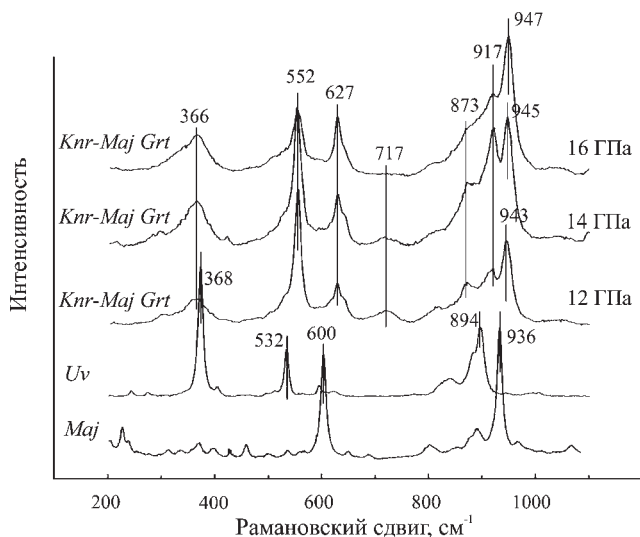


Рис. 43. Рамановские спектры гранатов кноррингит-мэйджоритового ряда, синтезированных при 12–16 ГПа и 1600 °С в сопоставлении со спектрами уваровита [Bykova et al., 2014] и мэйджорита (<http://www.ens-lyon.fr/IST/raman/spectres/majorite.pdf>)

спектроскопии комбинационного рассеяния света (рамановской спектроскопии) [Bykova, 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 $\text{Kn}_{100}\text{Maj}_0$), может быть проанализирована путем их взаимного сопоставления, а также сравнения со спектрами уваровита и мэйджорита (рис. 43).

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 и 717 см^{-1} уменьшается с увеличением содержания мэйджоритового компонента в гранате (т.е. 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 (снижением давления). В результате образуется ряд пиков в диапазоне $850\text{--}950\text{ см}^{-1}$. Характерно, что при увеличении содержания мэйджоритового компонента в гранате (повышении давления) пики кноррингит–мэйджоритовых гранатов в диапазоне $943\text{--}947\text{ см}^{-1}$ 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).

Как показано выше (см. разд. 2.3.1.1), в диапазоне давлений 17–19 ГПа в области, богатой мэйджоритом, в системе $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{--}\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ стабилен *акимотоит*. Вследствие отрицательной корреляции Cr с Mg и Si (рис. 22) замещение в октаэдрических позициях магния и кремния происходит по механизму $\text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+} = 2\text{Cr}^{3+}$.

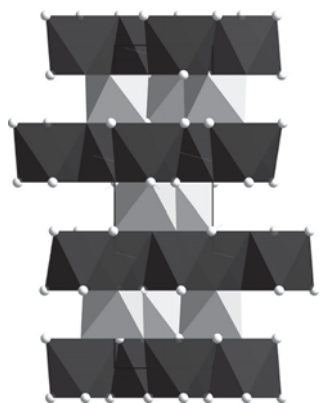


Рис. 44. Кристаллическая структура MgSiO_3 акимотоита в проекции с $[010]$ (по [Horiuchi et al., 1982] с изменениями). Вертикальное направление соответствует оси с. Октаэдры магния и кремния показаны темно-серым и светло-серым цветом соответственно. Обведена элементарная ячейка

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. 44). Сведения об особенностях одного из кристаллов хромсодержащего акимотоита и результаты расшифровки его структуры представлены в табл. 13. 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 et al., 2014b]. Изученные кристаллы Cr-*Ак* 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) Å, $c = 13,5596(2)$ (обр. 2530-5); $(\text{Mg}_{0,977}\text{Cr}_{0,023})(\text{Si}_{0,977}\text{Cr}_{0,023})\text{O}_3$, $a = 4,7348(1)$ Å, $c = 13,5603(2)$ (обр. 2415-10); $(\text{Mg}_{0,962}\text{Cr}_{0,038})(\text{Si}_{0,962}\text{Cr}_{0,038})\text{O}_3$, $a = 4,7380(1)$ Å, $c = 13,5611(2)$ (обр. 2410-30).

Таблица 11

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	0,040×0,048×0,055 мм ³	0,030×0,032×0,040 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 (Å ³)	263,64	164,55
Z	6	4
Прибор	Oxford Diffraction Xcalibur	Oxford Diffraction Xcalibur
Температура	298(3) K	298(3) K
Излучение	MoKα	MoKα
Длина волны	0,71073 Å	0,71073 Å
Мах 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

Дальнейшее увеличение давления (>20 ГПа) способствует образованию высокобарической 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 восьмикоординационной 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. 11), установлена ромбическая сингония с пространственной

группой *Pbnm* и параметрами ячейки $a = 4,8213(5)$, $b = 4,9368(6)$, $c = 6,9132(8)$ Å, $V = 164,55(3)$ Å³ [Bindi et al., 2014c]. Характерна структура перовскита, однако отклонения от нее очень заметные благодаря разворотам почти идеальных октаэдров кремния (позиция *B*) и сильным искажениям 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. Cr³⁺ занимает обе позиции в структуре MgSiO₃ бриджманита.

При давлении >18 ГПа в богатых хромом областях систем *Maj–Knr* и *Fo–MChr* образуется фаза MgCr₂O₄ со структурой *титаната кальция*. Для MgCr₂O₄ (*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 et al., 2014a]. Атомы магния занимают восьмикоординационные полиэдры, в то время как атомы хрома располагаются в октаэдрах, соединенных между собой вершинами и ребрами.

Как показано выше (см. разд. 3.2.1), в диапазоне давлений 12–18 ГПа в области, богатой форстеритовым компонентом, в системе Mg₂SiO₄–MgCr₂O₄ стабильна фаза Mg(Cr,Mg)(Si,Mg)O₄ 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 et al., 2015]. Отклонение от структуры классического *Bbmm* титаната кальция [Bindi et al., 2014a; Yamanaka et al., 2008] связано с потерей центра инверсии в результате упорядоченного распределения в октаэдрических позициях кремния (M₂) и хрома (M₁) (рис. 45). Упорядочение вызывает искажение структуры, таким образом провоцируя изменение координации магния. В данном случае магний полностью занимает семивершинники, вместо восьмикоординационных полиэдров, характерных для пост-шпинелевых фаз [Yamanaka et al., 2008].

Ранее было отмечено, что все фазы состава Mg₂SiO₄, синтезированные в системе *Fo–MChr*, содержат хром.

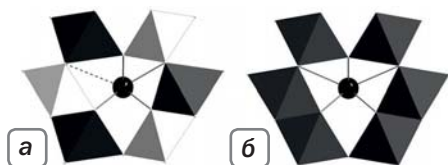


Рис. 45. Координационное окружение магния в фазах MgCr₂O₄ (а) и Mg(Mg,Cr)(Si,Mg)O₄ (б) со структурой титаната кальция

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 повышении давления образуется вадслеит с большим содержанием хрома. 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 параметром ячейки $a = 8,063(2)$ Å. Это значение чуть ниже, чем параметр a для чистого Mg_2SiO_4 рингвудита [Hazen et al., 1993].

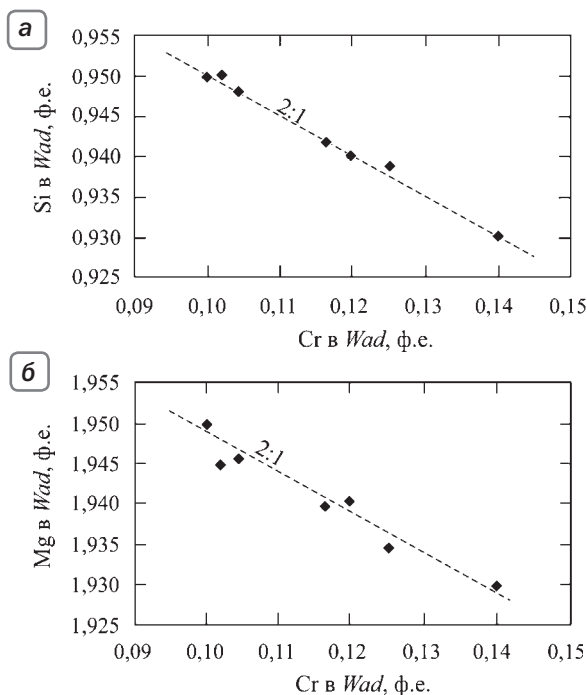
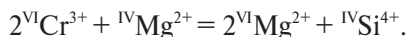


Рис. 46. Отрицательная корреляция Cr и Si (а) и Cr и Mg (б) в вадслеитах, синтезированных в системе $Mg_2SiO_4 - MgCr_2O_4$ при давлениях 12 – 19 ГПа и температуре 1600 °C

Рассмотрим механизм вхождения хрома в вадслеит и рингвудит.

Для вадслеита наблюдается отрицательная корреляция хрома с кремнием (рис. 46, *а*), при этом установленный угловой коэффициент линии тренда соответствует -0,5. Данный факт уже отмечался в экспериментальной работе [Gudfinnsson, Wood, 1998], на его основе авторы сделали вывод о следующем механизме вхождения хрома в вадслеит:



Судя по составам вадслеита, полученного в наших экспериментах (табл. 7), точно такая корреляция (с угловым коэффициентом -0,5) устанавливается между магнием и хромом (рис. 46, *б*). В связи с этим мы можем предположить, что возможен и 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.

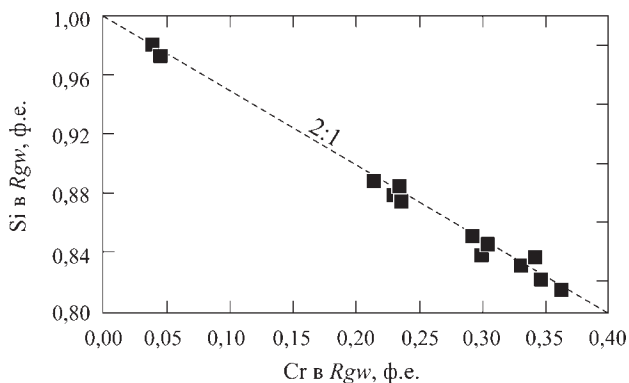
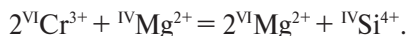


Рис. 47. Отрицательная корреляция Cr и Si в рингвудитах, синтезированных в системе $Mg_2SiO_4 - MgCr_2O_4$ при давлениях 20–23 ГПа и температуре 1600 °C

Для рингвудита наблюдается отрицательная корреляция хрома и кремния, с угловым коэффициентом, равным -0,5 (рис. 47). Для рингвудита характерна шпинелеподобная структура, в связи с чем предлагается следующий механизм вхождения хрома, согласно которому магний замещает кремний в тетраэдрической позиции, в то время как весь хром входит в октаэдры магния по следующей схеме:



Часть 3

РОЛЬ ХРОМА

В МИНЕРАЛОГИИ МАНТИИ ЗЕМЛИ

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, в частности хром. Вторая (минералогическая) проблема связана с установлением влияния таких элементов на структурные особенности минералов и как следствие на *PT*-параметры фазовых превращений.

Глава 3.1.

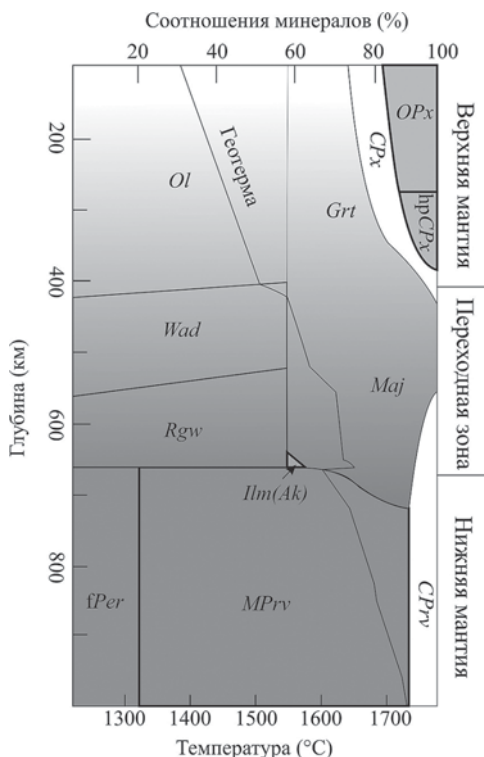
Фазы-концентраторы хрома в мантии Земли

Проанализируем с точки зрения возможности накопления хрома главные высокобарические фазы, полученные в экспериментах 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. 48 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

Рис. 48. 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



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 повышении давления состав меняется в сторону все большего содержания граната, так что доля граната в диапазоне глубин, соответствующих 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.

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 мэйджорита, характеризуется значительными содержаниями хрома.

Как показано в разд. 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 устанавливает 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], 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 от 10 до 18 ГПа возрастает роль именно мейджоритового минала, который все больше начинает вытеснять кноррингитовый компонент (рис. 18), даже в случае стартового состава, отвечающего чистому кноррингиту ($\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$). При этом появление граната, содержащего ~10 мол.% мейджорита ($\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$), сопровождалось кристаллизацией эсколаита (Cr_2O_3).

Характерные особенности состава сингенетических с алмазом граната, хромшпинели и пироксена позволили выделить в области устойчивости алмаза дунит-гарцбургитовый парагенезис, для минералов которого отчетливо проявляются 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] 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.

Значения хромистости, полученные в наших экспериментах, не соответствуют природным данным. Среди включений в кристаллах алмаза присутствуют гранаты, в которых устанавливается существенное содержание хрома (>15 мас.% Cr_2O_3) [Соболев, 1974; Taylor, Anand, 2004; и др.]. В связи с этим встает вопрос, как могут быть образованы такие высокохромистые гранаты. 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 ста-

бильности шпинелевых перидотитов, где рестит будет представлен оливином и хромшпинелью, при этом $D_{Cr/Al}^{Sp/L} > 40$ (где $D_{Cr/Al}^{A/B} = (Cr_2O_3/Al_2O_3)^A / (Cr_2O_3/Al_2O_3)^B$), 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 алмазонасных 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 $D_{Cr/Al}^{Grt/L} \approx 1$ (для давлений 5–8 ГПа).

Таблица 12

Сопоставление валового содержания хрома в мантийных ксенолитах, содержания хрома в гранате и количества граната в ксенолит

Ссылка	Cr ₂ O ₃ в мантийных ксенолитах, мас. %	Cr ₂ O ₃ в гранате, мас. %	Содержание Grt в ксенолитах, об. %
[Ivanic, 2007]	10,28	6,42	72
[Ivanic, 2007]	9,6		
[Ivanic, 2007]	5,9		
[Гаранин и др., 2004]	1,7	4,24	40
[van Achterbergh et al., 2001]	1,29	11	12
[van Achterbergh et al., 2001]	0,8	7,6	10
[Ionov et al., 2010]	0,77	9,8	7
[Schulze, 1995]	0,68	7,06	9
[Ionov et al., 2010]	0,643	9,3	6
[Schulze, 1995]	0,47	7,91	6

Информация о высоких концентрациях хрома в мантийных минералах и возможных высоких валовых концентрациях этого элемента в мантийных породах может быть получена из анализа данных не только по включениям в алмазах, но и по мантийным ксенолитам перидотитовой ассоциации. Так, определение валовых составов мантийных ксенолитов показало, что содержание оксида

хрома в них достигает 10,3 мас.% [Ivanic, 2007; van Achterbergh et al., 2001; Гаранин и др., 2004] (табл. 12), что в несколько раз превышает содержание хрома в мантии Земли [Ringwood, 1966], при этом содержание хрома в гранатах таких ксенолитов достигает 11 мас.% Cr_2O_3 . Такие высокие концентрации хрома характерны для гранатовых гарцбургитов, дунитов и лерцолитов.

Для того чтобы проверить на количественной основе влияние отношения Cr/Al в протолите на состав граната в экспериментах по частичному плавлению высокохромистого протолита, нами проведены эксперименты при 7 ГПа и добавлении к стартовым составам 3 мас.% Cr_2O_3 .

Высокохромистые низкокальциевые гранаты, полученные в данных опытах, по составу соответствуют гранатам из включений в природных алмазах дунит-гарцбургитового парагенезиса с содержанием хрома до 14 мас.% Cr_2O_3 .

Расчеты составов рестита и расплава показали, что повышение температуры приводит к перераспределению хрома в расплав (до 2,95 мас.% Cr_2O_3), однако для данного стартового состава содержание хрома в рестите оказывается выше его валовой концентрации в породе (не менее 3,13 мас.% Cr_2O_3) (рис. 49). При этом следует отметить, что $D_{\text{Cr}/\text{Al}}^{\text{рестит}/L} \approx 1$, что соответствует экспериментам по частичному плавлению пиролита при 7 ГПа.

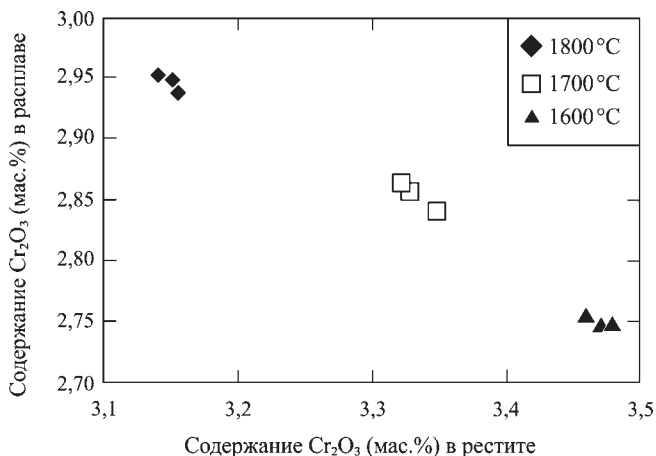


Рис. 49. Зависимость содержания оксида хрома (Cr_2O_3) в расплаве от содержания в рестите в экспериментах по частичному плавлению пиролита с добавлением 3 мас.% Cr_2O_3 при температуре 1600 – 1800 °C и давлении 7 ГПа

Отношение Cr/Al в валовом составе породы — важный фактор, влияющий на состав граната, помимо температуры и давления. Высокое содержание хрома в гранате контролируется высоким отношением Cr/Al в протолите в большей степени, чем содержанием Cr_2O_3 в валовом составе породы.

Рассмотрим с этой точки зрения составы гранатов из экспериментов с различными соотношениями Cr/Al в стартовом составе. Изученная нами система (см. разд. 2.3.1) $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 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. 50), 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. 51). За счет этого в условиях повышенного давления размещение алюминия в структуре граната является более предпочтительным, чем вхождение в его состав хрома (рис. 51).

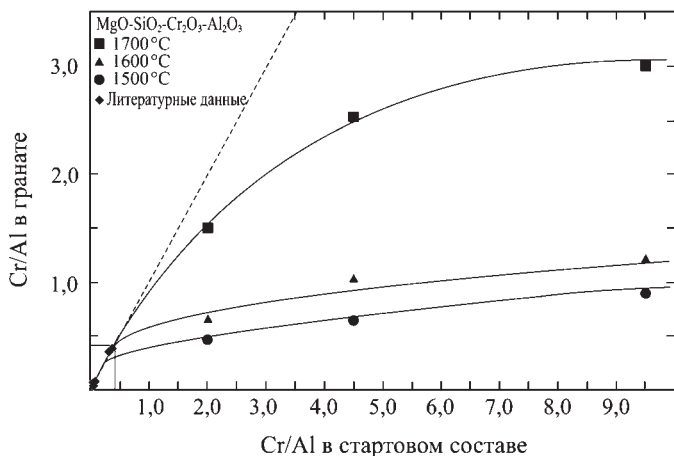


Рис. 50. Зависимость состава граната от отношения Cr/Al в валовом/стартовом составе породы с учетом экспериментов в системе $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ и литературных данных [Irifune, Ringwood, 1987; Kato et al., 1988; Hirose, 2002].

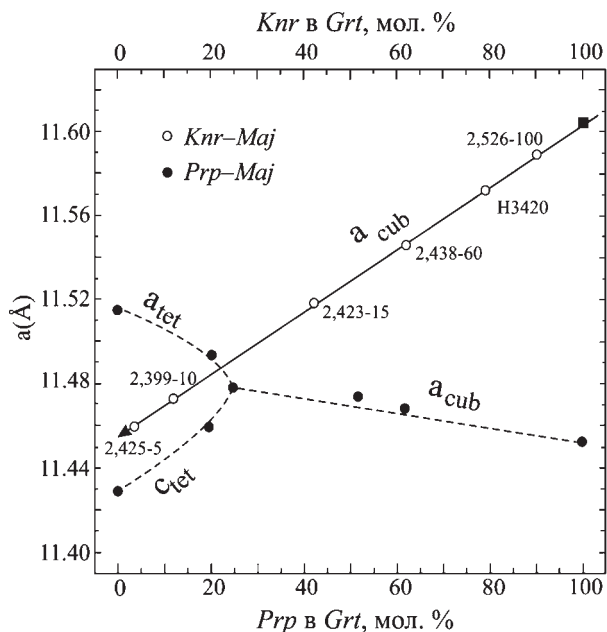


Рис. 51. Сопоставление изменения параметров элементарной ячейки в ряду мейджорит – кноррингит с результатами изучения системы мейджорит – пироп [Parise et al., 1996]

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, т.е. 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, т.е. в породах, не участвовавших в процессах частичного плавления.

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

В правой части диаграммы зависимости Cr/Al в составе граната от Cr/Al в валовом составе (рис. 50) показано, что гранат преимущ-

щественно 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-мэйджоритовому гранату, который при увеличении

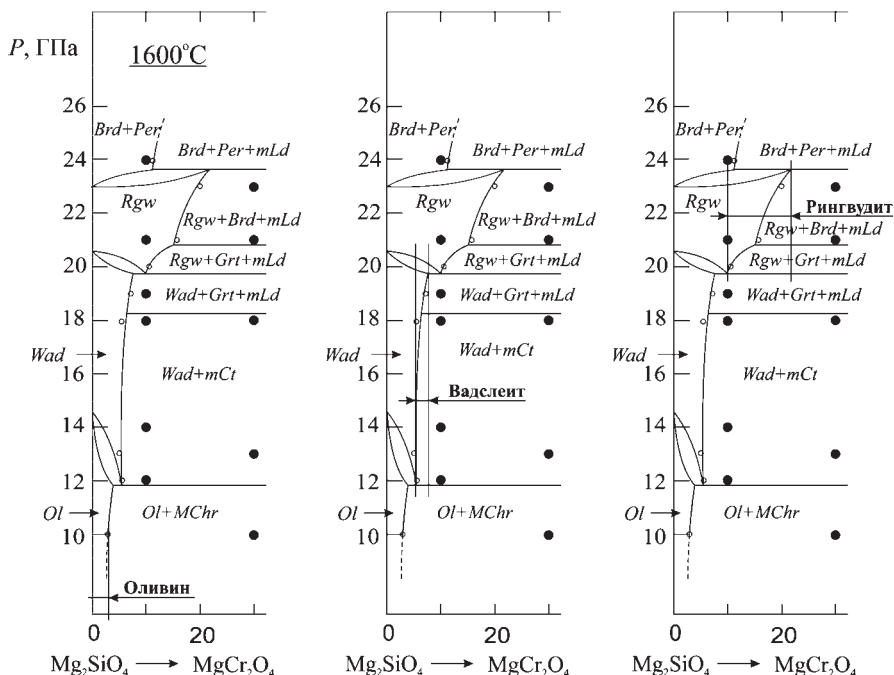


Рис. 52. Сопоставление диапазонов содержания хрома (показано стрелками) в фазах состава Mg_2SiO_4 , по результатам экспериментов в системе Fe – $MgCr$ при давлениях 10–24 ГПа и температуре $1600^\circ C$

давления обогащается мэйджоритовым компонентом, а впоследствии, при давлении ~17 ГПа, должен сменяться хромсодержащим акимотоитом (*Cr-Ak*), который тем не менее не обнаруживается в мантийных минеральных ассоциациях.

Фазы состава Mg_2SiO_4 (*Wad*, *Rgw*) широко распространены и в переходной зоне мантии Земли. На рис. 52 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 *Ol* → *Wad* → *Rgw* (табл. 7).

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 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. 53), образующих мелкие включения в хромите (<100 мкм), содержания Cr_2O_3 достигают 0,64 мас.% Cr_2O_3 (табл. 13), что соответствует ~0,6 мол.% $MgCr_2O_4$.

Таблица 13

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

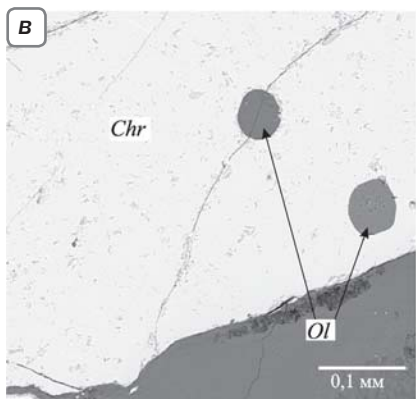
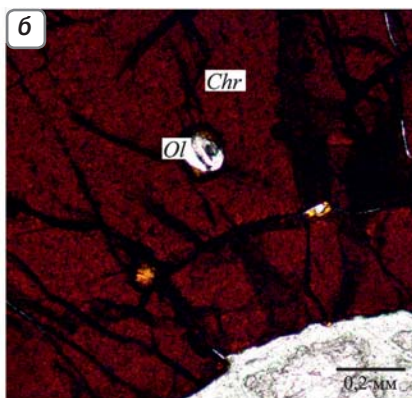
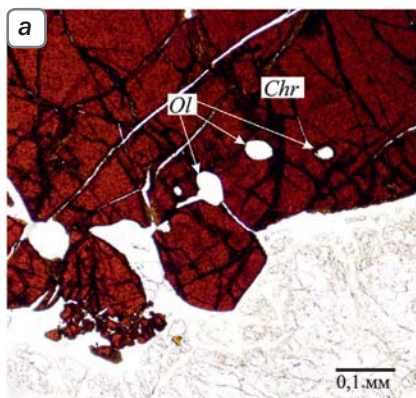


Рис. 53. Зерна хромита из хромититов Luobusa с включениями оливина (Ol), изображения в проходящем свете (а, б) и в отраженных электронах (в)

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 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 требует высокой растворимости SiO_2 и CaO в протофазе хромита в

виде CaCr_2O_4 [Kaminsky 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 кальциферрита (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].

В результате изучения простых систем MgCr_2O_4 и FeCr_2O_4 Ishii et al. [2015] сделали вывод о максимальном давлении образования хромитов Luobusa. Авторы цитируемой работы считают, что отсутствие в хромититах Luobusa 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 показано в разд. 2.3.2, 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 *mCr*.

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. 32). При давлении менее 12 ГПа стабильна ассоциация низкохромистого оливина и магнезиохромита с незначительными концентрациями хрома. Характерно, что повышение давления приводит к возрастанию концентрации форстеритового компонента в хромите и магнезиохромитового – в оливине (рис. 32, 52). 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 повышении 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 нижне-

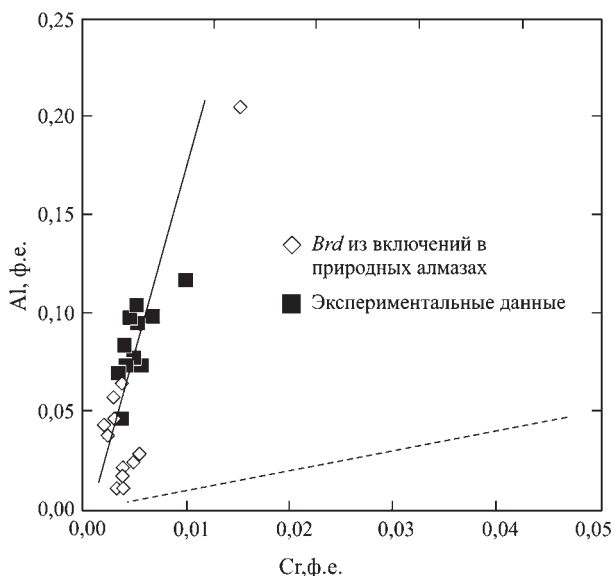


Рис. 54. Зависимость содержания хрома и алюминия в предполагаемых бриджманитах из включений в алмазах [Stachel et al., 2000; Hayman et al., 2005; Davies et al., 2004; Harte et al., 1999; Stachel et al., 2000b; Kaminsky et al., 2001], в бриджманитах из экспериментов [Irifune, Ringwood, 1987; Kato et al., 1988; Hirose, 2002]. Пунктиром показана линия равного распределения

мантийных 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 содержания глинозема приводит к увеличению концентрации хрома в составе бриджманита (рис. 54). 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 р. 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.

Глава 3.2.

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 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. 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 со-

ставу 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; Andrault, 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; Andrault, 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 [Andrault, 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. 51). Для хромсодержащих мэйджоритовых гранатов характерно уменьшение параметров элементарной ячейки при увеличении в составе граната мэйджоритового компонента из-за замещения $2\text{Cr}^{3+} = \text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+}$ ($r(\text{VI Cr}^{3+}) = 0,615$; $r(\text{VI Mg}^{2+}) = 0,72$; $r(\text{VI Si}^{4+}) = 0,40$). 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 $Ia\bar{3}d$, $a = 11,5879(2)$ Å), и при увеличении содержания мэйджорита пара-

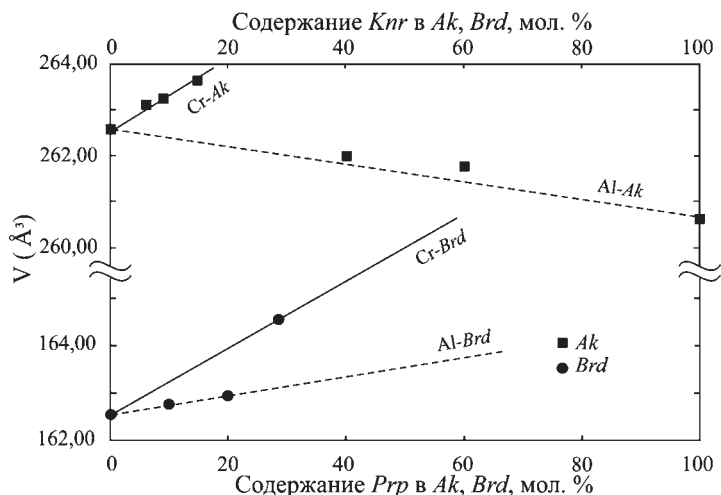


Рис. 55. Влияние примесей хрома и алюминия на объемы элементарных ячеек акимотоита [Hiroyuki et al., 1982; Akaogi et al., 2002] и бриджманита [Dobson, Jacobsen, 2004; Kojitani et al., 2007]

метр ячейки линейно снижается. В отличие от системы мейджорит–пироп, не наблюдается смены кубической сингонии на тетрагональную даже при очень высоких содержаниях (97 мол.%) мейджорита.

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 et al., 2014b]. Противоположная тенденция отмечается для глиноземистого акимотоита (рис. 55). Рост 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].

Параметры элементарной ячейки бриджманита существенно меняются при вхождении хрома в структуру минерала, в то время как влияние алюминия менее значительно [Bindi et al., 2014c]. Вхождение как хрома, так и алюминия в структуру бриджманита приводит к расширению объема элементарной ячейки бриджманита (рис. 55) 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 $\text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+} = 2\text{Cr}^{3+}$. Для рингвудита характерен механизм замещения: $2^{\text{VI}}\text{Cr}^{3+} + ^{\text{IV}}\text{Mg}^{2+} = 2^{\text{VI}}\text{Mg}^{2+} + ^{\text{IV}}\text{Si}^{4+}$.

Экспериментальные и природные данные показали, что содержание Al_2O_3 в составе бриджманита всегда превышает концентрацию хрома в нем (рис. 50). Возможно, это связано с различной степенью увеличения объема элементарной ячейки бриджманита при увеличении содержания хрома и алюминия в его составе (рис. 55). 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. 56). В отличие от граната с существенным влиянием как алюминия, так и хрома ($\sim 37^\circ$ между трендами $\text{Maj}-\text{Prp}$ и $\text{Maj}-\text{Knr}$), 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. 56). 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 $[\text{SiO}_6]$ и $[\text{MgO}_6]$ происходит идеализация полиэдров (уменьшение степени искажения), что связано с уменьшением значения угловой дисперсии при увеличении содержания хрома в минерале (табл. 14).

Для полиэдров бриджманита характерна обратная ситуация. При вхождении хрома в бриджманит происходит искажение почти идеальных октаэдров SiO_6 в связи с увеличением 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.

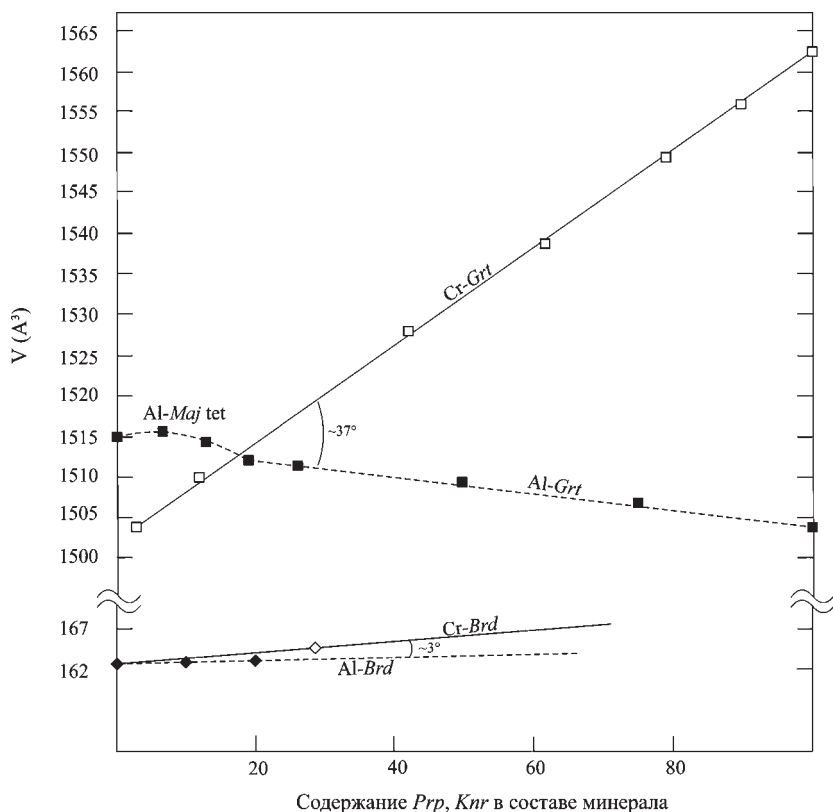


Рис. 56. Влияние хрома и алюминия на объемы элементарных ячеек граната и бриджманита. Данные для чистого MgSiO_3 бриджманита [Dobson, Jacobsen, 2004]; Al-Brd [Kojitani et al., 2007]; Al-Maj и Al-Grt [Parise et al., 1996]

**Степени искажения октаэдров ильменита и перовскита
при различных концентрациях хрома в структуре минералов**

$Ak\ (Mg_{1-x}Cr_x)(Si_{1-x}Cr_x)O_3$				
$x = 0$	$x = 0,015$	$x = 0,023$	$x = 0,038$	$x = 1$
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**
$Brd\ (Mg_{1-x}Cr_x)(Si_{1-x}Cr_x)O_3$				
$x = 0$		$x = 0,072$		
σ^2 для октаэдров $[SiO_6]$				
1.56***		7,48		

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

Вхождение хрома в вадслеит приводит к общему, довольно незначительному уменьшению объема элементарных ячеек (рис. 57). В данном случае (см. разд. 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 существенно уменьшению объема его элементарной ячейки (рис. 57). Данный факт указывает на то, что хром оказывает большее влияние на структуру рингвудита, чем на вадслеит.

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 уста-

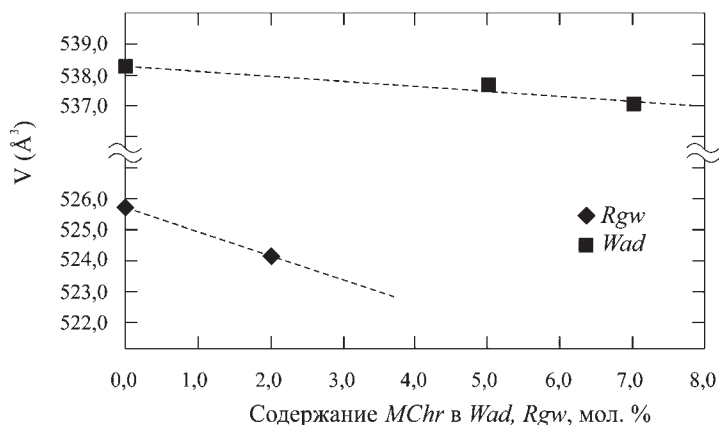


Рис. 57. Влияние примеси хрома на объемы элементарных ячеек вадслеита и рингвудита. Данные для чистых Mg_2SiO_4 Wad/Rgw взяты из работ [Finger et al., 1993; Hazen et al., 1993]

новленные 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 (рис. 58). Увеличение концентрации 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 Maaij et al., 2003].

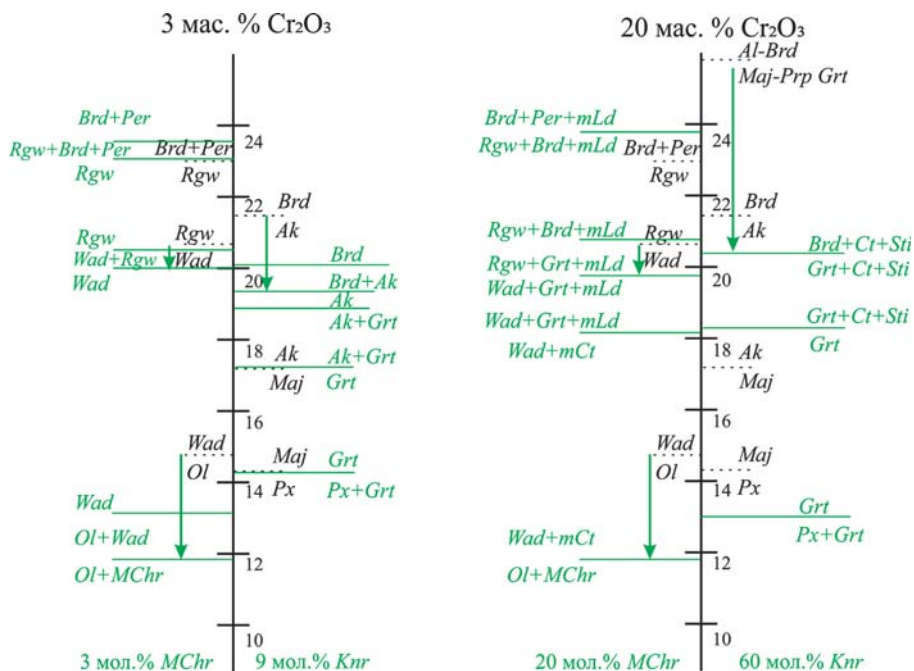


Рис. 58. Сводная диаграмма фазовых ассоциаций хромосодержащих минералов в мантии Земли по результатам экспериментов в системах $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{MgCr}_2\text{O}_4$ и $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12} - \text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ при 10–24 ГПа

Данные сейсмические границы могут быть объяснены и другими фазовыми переходами. Например, образование границ «410», «520» и «660» км связывают с переходами «ортопироксеновой» составляющей пиrolитовой мантии: мейджорит (*Maj*, гранатовая структура) – акимотоит (ильменитовая структура) – бриджманит (перовскитовая структура) [Vacher et al., 1998]. В ряде геофизических исследований отмечается «раздвоение» сейсмических границ «520» и «660» км (например, [Deuss, Woodhouse, 2001]). Кроме того, следует учитывать, что все три раздела неоднородны как по глубине, так и по мощности.

Исходя из результатов экспериментов, можно сделать предположение, что определенный вклад в глобальный раздел «520» км может быть связан с переходом хромосодержащего граната (мейджорита) в хромосодержащий MgSiO_3 акимотоит. Согласно данным [Gasparik, 1990], переход *Maj*–*Ak* (MgSiO_3) происходит при давлении ~17–18 ГПа. В нашем случае вхождение хрома в структу-

ру 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 повышении 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 ~19,5 ГПа для хромсодержащего бриджманита (рис. 24). 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 ($Grt + Ak$, $Grt + Brd$, $Ak + Brd$).

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 из-

быток 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 °С. С увеличением давления содержание хрома в гранате уменьшается, что отражает более значимое влияние давления на образование 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 ${}^{\text{VI}}\text{Mg}^{2+} + {}^{\text{IV}}\text{Si}^{4+} = {}^{\text{VI}}\text{Cr}^{3+} + {}^{\text{IV}}\text{Cr}^{3+}$. Для рингвудита характерен следующий механизм замещения: $2{}^{\text{VI}}\text{Cr}^{3+} + {}^{\text{IV}}\text{Mg}^{2+} = 2{}^{\text{VI}}\text{Mg}^{2+} + {}^{\text{IV}}\text{Si}^{4+}$.

Фазами-концентраторами хрома в нижней мантии Земли можно считать ферропериклаз и $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ 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 установлены 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

- Алексеев Ю.В.* Тяжелые металлы в почве и растениях. Л.: Агропромиздат, 1987. 142 с.
- Бабиц Ю.В.* Исследование устойчивости хромсодержащих гранатов ряда пироп–кноррингит при $P = 3$ ГПа // Материалы XVIII Всесоюзной научной студенческой конф. «Студент и научно-технический прогресс». Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1980. С. 57–65.
- 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.
- 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.
- Буланова Г.П., Барашков Ю.П., Тальникова С.Б., Смелова Г.Б.* Природный алмаз – генетические аспекты. Новосибирск: ВО «Наука». Сиб. изд. фирма, 1993. 168 с.
- Гаранин В.К., Гаранин К.В., Васильева Е.Р., Веричев Е.М., Костровицкий С.И., Кудрявцева Г.П., Писарев П.А.* Минералогия мантийных ксенолитов из алмазоносной кимберлитовой трубки им. В. Гриба (Архангельская алмазоносная провинция). Статья 1. Перидотиты, пироксениты, эклогиты // Изв. вузов. Геология и разведка. 2004. № 6. С. 26–30.
- 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 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ // 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 Сан-Луис (Бразилия) // Геология и геофизика. 2015. № 1–2. С. 384–396.
- Лазыко Е.Е.* Минералы-спутники алмаза и генезис кимберлитовых пород. М.: Недра, 1979. 192 с.
- Литвин Ю.А.* Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. М.: Наука, 1991. 310 с.
- Лозановская И.Н., Орлов Д.С., Садовникова Л.К.* Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. М.: Высшая школа, 1998. 287 с.
- Малиновский И.Ю., Дорошев А.М., Ран Э.Н.* Устойчивость хромсодержащих гранатов ряда пироп-кноррингит // Экспериментальные исследования по минералогии (1974–1975) / Сб. науч. 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. М.: Изд-во МГУ, 1985. 112 с.
- Перельман А.И.* Геохимия. М.: Высшая школа, 1989. 582 с.
- Похиленко Н.П.* Минералогия и петрология ксенолитов глубинных ультраосновных пород в кимберлитах Далдыно-Алаkitского района (Якутия): Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Новосибирск, 1974. 20 с.
- Пуцаровский Ю.М., Пуцаровский Д.Ю.* Геология мантии Земли. М.: ГЕОС, 2010. 140 с.
- Сироткина Е.А., Бобров А.В., Каргальцев А.А., Игнатьев Ю.А., Кадик А.А.* Влияние малых концентраций алюминия на состав и условия кристаллизации мэйджорит-кноррингитовых гранатов: эксперимент при 7.0 ГПа и 1500–1700 °С // Геохимия. 2016. № 7. С. 596–606.
- Соболев В.С., Соболев Н.В.* О хrome и хромсодержащих минералах в глубинных ксенолитах кимберлитовых трубок // Геология рудных месторождений. 1967. Т. IX. № 2. С. 10–16.

- 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.* Хромо-вые пиропы из алмазов Якутии // Докл. АН СССР. 1969. Т. 189. № 1. С. 162–165.
- 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 // 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. P. 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 spinelspinel 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.
- Alifirova T.A., Pokhilenko L.N., Ovchinnikov Y.I., Donnelly C.L., Riches A.J.V., Taylor L.A.* Petrologic origin of exsolution textures in mantle minerals: evidence in pyroxenitic xenoliths from Yakutia kimberlites // Int. Geol. Rev. 2012. V. 54(9). P. 1071–1092.

- Andrault D.* Cationic substitution in MgSiO_3 perovskite // *Phys. Chem. Minerals*. 2003. V. 4200. P. 1–12.
- Andrault D.* Properties of lower-mantle $\text{Al}(\text{Mg},\text{Fe})\text{SiO}_3$ perovskite // *Geological Society of America. Special Papers*. 2007. V. 421. P. 15–36.
- 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 MgSiO_3 garnet synthesized at 17 GPa and 1800 °C // *Am. Mineral*. 1989. V. 74. P. 509–512.
- Arai S.* Conversion of low-pressure chromitites to ultrahigh-pressure chromitites by deep recycling: a good inference // *Earth and Planetary Science Letters*. 2013. V. 379. P. 81–87.
- 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.
- Arai S.* Origin of podiform chromitites // *Journal of Asian Earth Sciences*. 1997. V. 15. P. 303–310.
- 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.
- Augé T.* Chromite deposits in the northern Oman ophiolite: mineralogical constraints // *Mineralium Deposita*. 1987. V. 22. P. 1–10.
- 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.* 2004. 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 $\text{FeO}–\text{MgO}–\text{CaO}–\text{Al}_2\text{O}_3–\text{TiO}_2–\text{SiO}_2$ // *Contrib. Mineral Petrol.* 1996. V. 126. P. 1–24.
- 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
- 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
- Binns R.A.* $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ spinel in a meteorite // *Phys. Earth Planet. Inter.* 1970. V. 3. P. 156–160.
- Bobrov A.V., Litvin Yu.A., Kuz'yura 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.
- Borisova A.Y., Ceuleneer G., Kamenetsky V.S., Arai S., Bějina F., Abily B., Bindeman I.N., Polvé M., De Parseval P., Aigouy T., Pokrovski G.S.* A new view on the petrogenesis of the Oman ophiolite chromitites from microanalyses of chromite-hosted inclusions // *Journal of Petrology*. 2012. V. 53. P. 2411–2440.
- Brey G., Wanke H.* Partitioning of Cr, Mn, V and Ni between Fe melt, magnesio-wuestite and olivine at high pressures and temperatures // *Lunar and Planetary Science Conference*. 1983. V. 14. P. 71–72.
- Brey G.P., Doroshev A.M., Giris A.V., Turkin A.I.* Garnet–spinel–olivine–orthopyroxene equilibria in the $\text{FeO–MgO–Al}_2\text{O}_3\text{–SiO}_2\text{–Cr}_2\text{O}_3$ 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.
- Bunch T.E., Keil K.* Chromite and ilmenite in non-chondritic meteorites // *Amer. Mineral.* 1971. V. 56. P. 146–157.
- Bunch T.E., Keil K., Snetsinger K.G.* Chromite composition in relation to chemistry and texture of ordinary chondrites // *Geochim. cosmochim. Acta*. 1967. V. 31. P. 1569–1582.
- Bunch T.E., Olsen E.* Distribution and significance of chromium in meteorites // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1975. V. 39. N. 6–7.
- Burns R.G.* Mineralogical applications on crystal Field Theory. Cambridge University Press, 1970.
- Burns R.G.* On the occurrence and stability of divalent chromium in olivines included in diamonds // *Contrib. Miner. Petrol.* 1975. V. 51. N 3. P. 213–221.

- Busch T.E., Fuchs L.H.* A new mineral: brezinaite, Cr_3S_4 , and the Tucson meteorite // *Amer. Mineral.* 1969. V. 54. P. 1509–1518.
- 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
- 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., Mao H.K.* Xieite, a new mineral of high-pressure FeCr_2O_4 polymorph // *Chinese Science Bulletin.* 2008. V. 53(21). P. 3341–3345.
- Chen M., Shu J., Xie X., Mao H.* Natural CaTi_2O_4 -structured FeCr_2O_4 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. P. 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) // *Proc. 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., Bullen T.B.* Chromian spinel as a petrogenetic indicator in abyssal and alpine-type peridotites // *Kimberlites. II: The mantle and crust-mantle relationships* (ed. J. Komprobst). 1984. P. 295–308.

- Distler V.V., Kryachko V.V., Yudovskaya M.A.* Ore petrology of chromite-PGE mineralization in the Kempirsai ophiolite complex // *Mineralogy and Petrology*. 2008. V. 92. P. 31–58.
- 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.
- Donath I.M.* Die Metallischen Rohstoffe. Band 14: Chrom. P. 2. Ferdinand Enke. 371 p.
- Dreibus G., Wanke H.* On the chemical composition of the Moon and the eucrite parent body and a comparison with the composition of the Earth; the case of Mn, Cr, and V // *Lunar and Planetary Science Conference*. 1979. V. 10. P. 315–317.
- Dymshits A.M., Litasov K.D., Sharygin I.S., Shatskiy A., Ohtani E., Suzuki A., Funakoshi K.* Thermal equation of state of majoritic knorringite and its significance for continental upper mantle // *J. Geophys. Res. Solid Earth*. 2014. V. 119. doi:10.1002/2014JB011194
- Fanfani L., Zanazzi P.F.* Structural similarities of some secondary lead minerals // *Miner. Mag.* 1967. V. 36. P. 522–529.
- Fanfani L., Zanazzi P.F.* The crystal structure of vauquelinite and the relationships to fornacite // *Zeits. Krist.* 1968. V. 126. P. 433–443.
- 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.
- Fronдел C., Klein C.* Ureyite, $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$: a new meteorite pyroxene // *Science*. 1965. V. 149. P. 742–744.
- 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 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 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 Kaapraival 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., 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.
- Grütter H.S.* The genesis of high Cr/Al garnet peridotite, with implications for cratonic crust: mantle architecture // *The Slave-Kaapvaal workshop*, Merri-ckville. 2001.
- 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.
- 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.* The redox state of planetary basalts // *Geophys. Res. Letters.* 1978. V. 5(6). P. 443–446.
- Haggerty S.E., Boyd F.R., Bell P.M., Finger L.W., Bryan W.B.* Opaque minerals and olivine in lavas and breccias from Mare Tranquillitatis // *Geochimica et Cosmoch. Acta.* 1970. Supplement, 1, 513.
- Haggerty S.E., Sautter V.* Ultradeep (greater than 300 kilometers), ultramafic upper mantle xenoliths // *Science.* 1990. V. 248. P. 993–996.
- Hanson B., Jones J.H.* The systematics of Cr^{3+} and Cr^{2+} partitioning between olivine and liquid in the presence of spinel // *Am. Mineral.* 1998. V. 83. P. 669–684.
- 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.
- Hartmann G., Wedepohl K.H.* The composition of peridotite tectonites from the Ivrea complex, northern Italy: residues from melt extraction // *Geochim et Cosmochim Acta*. 1993. V. 57. P. 1761–1782.
- 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.
- Hörkner W., Müller-Buschbaum Hk.* Einkristalluntersuchungen von $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$ // *Zeitschrift für Naturforschung. Teil B. Anorganische Chemie, Organische Chemie*. 1976. V. 31. P. 1710–1711.
- 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.* 2001. 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.

- Irfune 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.
- Irfune 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.
- Irfune 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.
- Irfune 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.
- Irfune T., Tsuchiya T.* Mineralogy of the Earth – phase transitions and mineralogy of the lower mantle // *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 $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{O}_5$ and post-spinel MgCr_7O_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.
- Ivanic T.J.* The chromite–garnet peridotite assemblages and their role in the evolution of the mantle lithosphere. PhD Thesis, University of Edinburgh. Edinburgh, 2007.
- Jagoutz E., Palme H., Baddenhausen H., Blum K., Cendales M., Dreibus G., Spettel B., Lorenz V., Wanke H.* The abundances of major, minor and trace elements in the earth's mantle as derived from primitive ultramafic nodules // *Proc. 10th Lunar Planet. Sci. Conf. Lunar and Planetary Science Institute, Houston*, 1979. P. 2031–2050.
- Jones R.H.* Petrology and mineralogy of type II, FeO-rich chondrules in Semarkona (LL3. 0): Origin by closed-system fractional crystallization, with evidence for supercooling // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1990. V. 54(6). P. 1785–1802.

- Jones R.H., Scott E.R.D.* Petrology and thermal history of type IA chondrules in the Semarkona (LL3. 0) chondrite // Lunar and Planetary Science Conference Proceedings. 1989. V. 19. P. 523–536.
- 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.* 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., Wirth R.* Microinclusion of lower-mantle rock in diamond // Geophysical Research Abstracts. 2014. V. 16. EGU2014-preview.
- 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., Wirth R., Schreiber A.* A microinclusion of lower-mantle rock and other minerals and nitrogen lower-mantle inclusions in a diamond // Canadian Mineralogist. 2015. V. 53. P. 83–104.
- 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.
- Keil K.* Mineralogical and chemical relationships among enstatite chondrites // J. Geophys. Res. 1968. V. 73(22). P. 6945–6976.
- 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 MgAl_2O_4 – Mg_2SiO_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.
- Kushiro I.* The system forsterite-diopside-silica with and without water at high pressures // *Am. J. Sci.* 1969. V. 267. P. 269–294.
- Leblanc M., Nicolas A.* Ophiolitic chromitites // *Intern. Geol. Rev.* 1992. V. 34. P. 653–686.
- Leshin L.A., Rubin A.E., McKeegan K.D.* The oxygen isotopic composition of olivine and pyroxene from CI chondrites // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1997. V. 61(4). P. 835–845.
- 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.* 1976b. 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.
- Lorand J.P., Ceuleneer G.* Silicate and base-metal sulfide inclusions in chromites from the Maqсад area (Oman ophiolite): a model for entrapment // *Lithos.* 1989. V. 22. P. 173–190.
- MacGregor I.D.* The reaction $4 \text{ Enstatite} + \text{Spinel} = \text{Forsterite} + \text{Pyrope}$ // *Carnegie Inst. Year Book* 63. Carnegie Inst. Washington, 1964. P. 157.
- McCammon C.A.* Perovskite as a possible sink for ferric iron in the lower mantle // *Nature.* 1997. V. 387. P. 694–696.
- McCoy T.J., Scott E.R.D., Jones R.H., Keil K., Taylor G.J.* Composition of chondrule silicates in LL3-5 chondrites and implications for their nebular history and parent body metamorphism // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1991. V. 55. P. 601–619.
- 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.

- Melcher F., Grum W., Thalhammer T.V., Thalhammer O.A.R.* The giant chromite deposits at Kempirsai, Urals: constraints from trace element (PGE, REE) and isotope data // *Mineralium Deposita*. 1999. V. 34. P. 250–272.
- Menzies A., Westerlund K., Grütter H., Gurney J., Carlson J., Fung A., Nowicki T.* Peridotitic mantle xenoliths from kimberlites on the Ekati Diamond Mine property, NWT, Canada: major element compositions and implications for the lithosphere beneath the central Slave craton // *Lithos*. 2004. V. 77(1). P. 395–412.
- 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 // *Geochim. 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-periclasite as inclusions in diamond // 4th Intern. Kimberlite Conf. 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.
- Noller J.S., Carter B.* The origin of various types of chromite schlieren in the Trinity Peridotite, Klamath Mountains, California // B. Carter, M.K.R. Chowdhury, S. Jankovic, A.A. Marakushev, L. Morten, V.V. Onikhimovsky, G. Raade, G. Rocci, and S.S. Augustithis (Eds.). *Metallogeny of basic and ultrabasic rocks (regional presentations)*. 1986. P. 151–178.
- 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.
- Olsen E., Fuchs L.H., Forbes W.C.* Chromium and phosphorus enrichment in the metal of Type II (C2) carbonaceous chondrites // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1973. V. 37. P. 2037–2042.
- Ono S., Yasuda A.* Compositional change of majoritic garnet in a MORB composition from 7 to 17 GPa and 1400 to 1600 °C // *Phys. Earth Planet. Inter.* 1996. V. 96. P. 171–179.
- Olsen E., Fuchs L.* Krinovite, $\text{NaMg}_2\text{CrSi}_3\text{O}_{10}$: a new meteorite mineral // *Science*. 1968. V. 161. P. 786–787.

- O'Neill H.S.C.* The origin of the Moon and the early history of the Earth—A chemical model. Part 1: The Moon // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1991. V. 55(4). P. 1135–1157.
- Ottonello G., Bokreta M., Sciuto P.F.* Parameterization of energy an interactions in garnets: End-member properties // *Am. Mineral.* 1996. V. 81. P. 429–447.
- 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.
- Oxford Diffraction CrysAlis RED (Version 1.171.31.2) and ABSPACK in *CrysAlis* RED. Oxford diffraction Ltd. Abingdon. Oxfordshire, England, 2006.
- 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.
- Papike J.J., Karner J.M., Shearer C.K.* Comparative planetary mineralogy: V/(Cr + Al) systematics in chromite as an indicator of relative oxygen fugacity // *Am. Mineral.* 2004. V. 89. P. 1557–1560.
- 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 ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) – majorite (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.
- Petterd W.F.* Report of the Secretary of Mines, Tasmania for 1904. 1905. P. 83.
- 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.
- Prendergast M.D., Wilson A.H.* The Great Dyke of Zimbabwe – II: mineralization and mineral deposits // *Magmatic Sulphides – The Zimbabwe Volume*. Prendergast M.D., Jones M.J. (eds.). London: Institution of Mining and Metallurgy, 1998. P. 21–42.
- Price G.D., Putnis A., Agrell S.O., Smith D.G.W.* Wadsleyite, natural $\beta\text{-(Mg,Fe)}_2\text{SiO}_4$ 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.* 2004. 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.* Synthesis of pyrope-knorringite solid solution series // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1977. V. 36(3). P. 443–448.
- 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 Mg_2SiO_4 – Fe_2SiO_4 solid solutions // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1966a. V. 1. P. 241–245.
- Ringwood A.E., Major A.* The system Mg_2SiO_4 – Fe_2SiO_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 // *Advances in Earth science*. Hurley P.M. (Eds.). Cambridge: M.I.T. Press, 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 // 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.
- Ryabchikov I.D., Green D.H., Wall V.J., Brey G.P.* The oxidation state of carbon in the reduced-velocity zone // *Geochemistry International*. 1981. V. 18. P. 148–158.
- Sato M.* Oxygen fugacity and other thermochemical parameters of Apollo 17 high-Ti basalts and their implications on the reduction mechanism // *Lunar and Planetary Sci. Conf. Proc.* 1976. V. 7. P. 1323–1344.
- Sato M., Hickling N.L., McLane J.E.* Oxygen fugacity values of Apollo 12, 14, and 15 lunar samples and reduced state of lunar magmas // *Lunar and Planetary Sci. Conf. Proc.* 1973. V. 4. P. 1061.
- 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.* Phase diagram of MgSiO_3 at pressures up to 24 GPa and temperatures up to 2200 °C: phase stability and properties of tetragonal garnet // M.H. Manghnani, Y. Syono (Eds.). *High-Pressure Research in Mineral Physics*. American Geophysical Union. Washington DC, 1987. P. 209–219.

- 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.
- Shannon R.T.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography. 1976. V. 32(5). P. 751–767.
- Shannon R.T., Prewitt C.T.* Effective ionic radii in oxides and fluorides // Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. 1969. V. 25(5). P. 925–946.
- Sharp T.G., Lingemann C.M., Dupas C., Stoffler 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.
- 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
- Snetsinger K.G., Keil K., Buncii T.E.* Chromite from ‘equilibrated’ chondrites // Amer. Mineral. 1967. V. 52. P. 1322–1331.
- 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 // Am. Mineralogist. 2004. V. 89. P. 1330–1336.
- Spengler D., Van Roermund H.L., Drury M.R., Ottolini L., Mason P.R., Davies G.R.* Deep origin and hot melting of an Archaean orogenic peridotite massif in Norway // Nature. 2006. V. 440. № 7086. P. 913–917.

- 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.* 2000. 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.* 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.* REE patterns of peridotitic and eclogitic inclusions in diamonds from Mwadui (Tanzania) // *Proc. 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., 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.
- Stowe C.W.* Compositions and tectonic settings of chromite deposits through time // *Economic Geology*. 1994. V. 89. P. 528–546.
- Strunz H.* Bellit, ein Chromat-Apatit // *Naturwissenschaften*. 1958. V. 45. P. 127–128.
- Sutton S.R., Jones K.W., Gordon B., Rivers M.L., Bajt S., Smith J.V.* Reduced chromium in olivine grains from lunar basalt 15555: X-ray absorption near edge structure (XANES) // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1993. V. 57. P. 461–468.
- 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, (Mg,Fe)SiO₃, 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 (Mg,Fe)SiO₃-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 Achtebergh E., Griffin W.L., Stiefenhofer J.* Metasomatism in mantle xenoliths from the Letlhakane kimberlites: estimation of element fluxes // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2001. V. 141. №. 4. P. 397–414.
- 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 MgCr₂O₄ // *J. Phys. Chem. Solids*. 2002. V. 63. P. 2057–2061.
- Wänke H., Dreibus G., Palme H.* Primary matter in the lunar highlands-The case of the siderophile elements // *Lunar and Planetary Sci. Conf. Proc.* 1978. V. 9. P. 83–110.
- Weinbruch S., Armstrong J., Palme H.* Constraints on the thermal history of the Allende parent body as derived from olivine-spinel thermometry and Fe/Mg interdiffusion in olivine // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1994. V. 58(2). P. 1019–1030.
- Wijbrans C.H., Rohrbach A., Klemme S.* An experimental investigation of the stability of majoritic garnet in the Earth's mantle and an improved majorite geobarometer // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2016. V. 171. doi 10.1007/s00410-016-1255-7
- 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 Intern. Kimb. Conf. Extended Abstracts*. Araxa, 1991. P. 456–458.
- Wilhelmi K.A., Jonsson O.* X-Ray studies on some alkali and alkaline-earth chromates (V) // *Acta Chem. Stand.* 1965. V. 19. P. 177–184.

- 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., Wentzcovitz 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. Exsolution 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 // *J. Geophys. Res.* 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., Shu J.F., Mao H.K., Liou J.G. Magnetite lamellae in olivine and clinohumite from Dabie UHP ultramafic rocks, central China // *Am. Mineral.* 1999. V. 84(4). P. 564–569.
- 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., Bai W.J. Formation of podiform chromitites by melt/rock interaction in the upper mantle // *Mineralium Deposita.* 1994. V. 29. P. 98–101.
- 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.

Научное издание

Екатерина Андреевна Сироткина
Андрей Викторович Бобров

МИНЕРАЛЫ ХРОМА В МАНТИИ ЗЕМЛИ

Редактор *Л.В. Филиппова*
Компьютерная верстка *М.В. Старшовой*

Подписано к печати 13.07.2017
Формат 60×90¹/₁₆. Бумага офсетная
Гарнитура Newton. Печать офсетная. Уч. изд. л. 19,0
Тираж 300 экз.

ООО «Издательство ГЕОС»
119017, Москва, Пыжевский пер., 7, к. 332
Тел./факс: (495) 959-35-16, 8-926-222-30-91
email: geos-books@yandex.ru
www.geos-books.ru

Отпечатано в полном соответствии с представленным электронным
оригинал-макетом в ОАО «Альянс “Югполиграфиздат”»,
ООО ИПК «Панорама»
400001, г. Волгоград, ул. КИМ, 6