

УДК 550.41

А.В. Бобров¹, А.М. Дымшиц², Ю.А. Литвин³, Л. Бинди⁴

СИСТЕМА $Mg_3Al_2Si_3O_{12}-NaAlSi_2O_6$ ПРИ ДАВЛЕНИИ 7,0 И 8,5 ГПА И ТЕМПЕРАТУРЕ 1300–1900 °С: ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ Na-СОДЕРЖАЩЕГО МЭЙДЖОРИТОВОГО ГРАНАТА⁵

Приводятся результаты экспериментального исследования системы пироп ($Mg_3Al_2Si_3O_{12}$)–жадеит ($NaAlSi_2O_6$) при $P = 7,0$ и $8,5$ ГПа и $T = 1300–1900$ °С. Основные фазы, полученные в эксперименте, — гранат, пироксен, кианит (в некоторых случаях корунд) и закаленный расплав. Гранаты характеризуются устойчивой примесью Na_2O (до 0,6 мас.% при 7,0 ГПа и до 0,8 мас.% при 8,5 ГПа) и повышенным содержанием Si (3,016–3,166 ф.е.). Максимальные концентрации натрия в гранате отмечены вблизи солидуса системы, что является следствием увеличения коэффициента распределения натрия между гранатом и расплавом при снижении температуры.

Ключевые слова: эклогит, высокобарный эксперимент, фазовые отношения, жадеит, Na-содержащий мейджоритовый гранат.

The results of experimental investigation of the system pyrope ($Mg_3Al_2Si_3O_{12}$) — jadeite ($NaAlSi_2O_6$) at $P = 7,0$ and $8,5$ GPa and $T = 1300–1900$ °C are discussed in the paper. Among the phases obtained in the experiment are garnet, pyroxene, kyanite (in some cases, corundum), and quenched melt. Garnets are characterized by a constant admixture of Na_2O (up to 0,6 wt % at 7,0 GPa and up to 0,8 wt % 8,5 GPa) and the high concentration of Si (3,016–3,166 f.u.). The maximal concentrations of sodium in garnet were registered at the solidus of the system, which results from increase of sodium partitioning coefficient between garnet and melt at temperature decrease.

Key words: eclogite, high-pressure experiment, phase relations, jadeite, Na-bearing majoritic garnet.

Введение. Пироп $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ (Prp) и жадеит $NaAlSi_2O_6$ (Jd) относятся к главным компонентам природных гранатов (Grt) и пироксенов (Cpx) из эклогитов, которые слагают до 10% ксенолитов глубинных пород и широко распространены в качестве включений в алмазах из кимберлитов и лампроитов [Taylor, Anand, 2004]. Образование алмазов с такими минеральными включениями происходит в диапазоне глубины 150–200 км, что соответствует давлению 5,5–7,0 ГПа [Meyer, 1987], что дает необходимую информацию о составе и строении литосферы под древними кратонами. В таких включениях граната часто установлено повышенное содержание Si (мейджоритовый компонент) и примесь натрия [Stachel, 2001]. Парагенезисы с участием мейджоритового граната представляют особый интерес, потому что их формирование происходило в условиях нижних частей верхней мантии и переходной зоны [Akaogi, Akimoto, 1977]. На основе состава мейджоритового

граната разработаны методы оценки давления (глубины) образования его ассоциаций [Collerson et al., 2010; Stachel, 2001], в том числе полуколичественный барометр, основанный на содержании натрия в гранате [Симаков, Бобров, 2008].

Эволюция составов граната, пироксена и расплава в эклогитовых системах изучена в ряде экспериментов, охватывающих широкий диапазон PT -параметров [Ono, Yasuda, 1996]. Тем не менее физико-химическое поведение Na-содержащих минералов в магматических процессах, протекающих при мантийных значениях давления и температуры, изучено недостаточно.

Четырехкомпонентная система $Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ (NMAС) аппроксимирует сложные природные составы глубинных ксенолитов и включений в алмазах эклогитового типа. Исследования, проведенные ранее при 4,0 ГПа [Литвин, 1991] и 15–22 ГПа [Gasparik, 1989], не затрагивают наиболее интересный

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, кафедра петрологии, профессор, докт. геол.-минер. н.; e-mail: archi3@yandex.ru

² Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН, лаборатория геохимии мантии Земли, аспирант; e-mail: a.dymshits@gmail.com

³ Институт экспериментальной минералогии РАН, лаборатория флюидно-магматических процессов, зав. лабораторией, докт. хим. н.; e-mail: litvin@iem.ac.ru

⁴ Университет Флоренции, департамент наук о Земле, профессор; e-mail: luca.bindi@unifi.it

⁵ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 12-05-00426 и 11-05-00401), а также грантов Президента Российской Федерации по государственной поддержке молодых российских ученых — докторов наук (МД-534.2011.5) и ведущих научных школ (НШ-5877.2012.5).

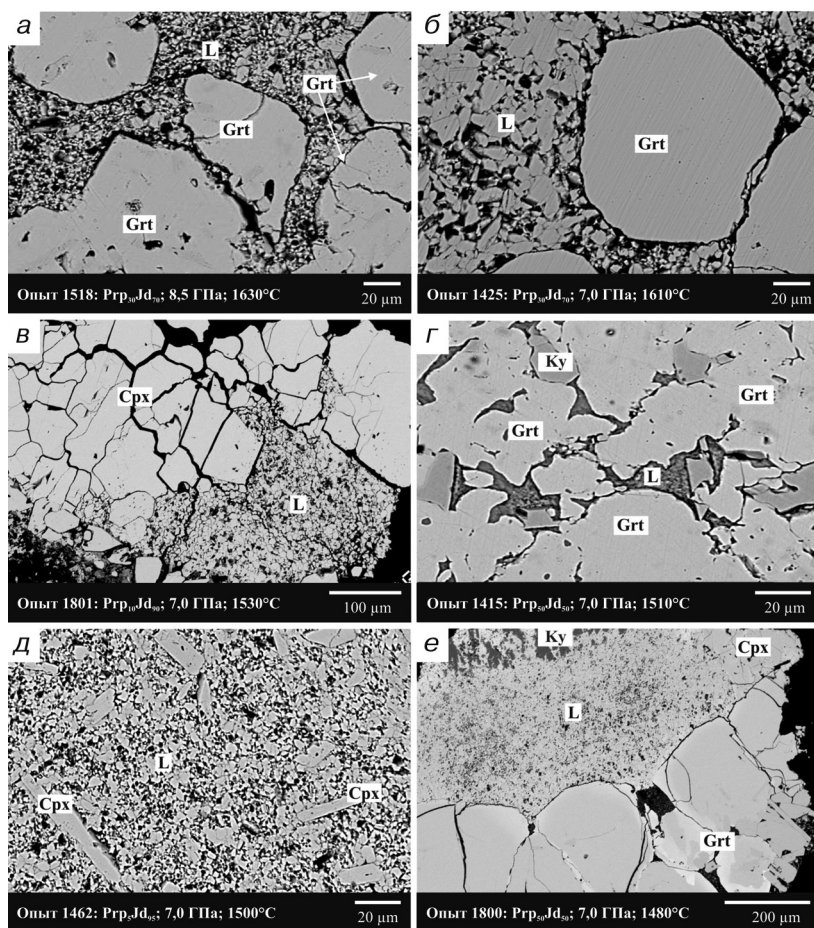


Рис. 1. Результаты экспериментов в системе пироп–жадеит при 7,0 и 8,5 ГПа (а–е). Изображение в отраженных электронах

с точки зрения природного алмазообразования интервал глубины (150–200 км), а составы минералов и фазовые отношения в системе пироп–жадеит при PT -параметрах верхней мантии остаются малоизученными. Первые результаты, полученные нами при изучении системы пироп–жадеит при 7,0 и 8,5 ГПа [Бобров и др., 2009а], имеют предварительный характер и нуждаются в уточнении. Наши исследования были направлены на выявление фазовых отношений в системе пироп–жадеит при давлении 7,0 и 8,5 ГПа, а также на установление характера изоморфных замещений в гранате и клинопироксене.

Методика эксперимента и образцы. Экспериментальное изучение модельной системы пироп–жадеит проведено при давлении 7,0 и 8,5 ГПа и температуре 1300–1900 °С на твердофазовой установке типа накопальни с лункой с использованием ячеек с тороидальным уплотнением, изготовленных из литографского камня и оснащенных графитовыми нагревателями с полостью для стартовых смесей [Литвин, 1991]. Использовались квазиизотермические ячейки с полезным объемом 2,5–3 мм [Bobrov et al., 2008]. Оценка давления проводилась с точностью $\pm 0,1$ ГПа, температуру определяли с точностью около ± 20 °С.

В качестве стартовых материалов использовали стехиометрические гели пиропового $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$

и жадеитового $NaAlSi_2O_6$ состава. После опытов образцы извлекали из ампулы, их структурные особенности и фазовый состав исследовали в отраженном свете и с использованием электронного микроскопа «Jeol JSM-6480LV» в лаборатории локальных методов исследования вещества геологического факультета МГУ.

Для уточнения структурных особенностей пироксенов различного состава, а также установления возможного структурного перехода синтезированные кристаллы изучены с помощью монокристалльного дифрактометра «Bruker-P4», при излучении MoK_{α} , монохроматизированном плоским графитовым кристаллом.

Фазовые и структурные особенности продуктов опытов. Основные фазы, полученные в эксперименте, — гранат, пироксен, кианит (в некоторых случаях корунд) и закаленный расплав (рис. 1). Увеличение давления от 7,0 до 8,5 ГПа не привело к образованию новых фазовых ассоциаций, а вызвало только повышение температуры плавления вещества системы (границы ликвидуса и солидуса при 8,5 ГПа сместились в более высокотемпературную область на 60–80 °С). Выше температуры плавления системы образовывались тонкозернистые закалочные агрегаты пироксена, граната, а также Al-содержащие фазы. Стекла в продуктах опытов не обнаружены. Продукты субсолидусной кристаллизации представлены пироксеном и гранатом (в отдельных случаях кианитом), относительное содержание которых варьировало в зависимости от валового состава системы.

При достижении температуры ликвидуса системы гранат кристаллизуется в широком диапазоне исходных составов (0–80 мол.% Jd) и представлен крупными, прозрачными кристаллами размером до 200 мкм. Для минерала характерны идиоморфные очертания, типичные для роста из магматического расплава. Зерна граната равномерно распределены в мелкокристаллическом агрегате закаленного расплава. В некоторых образцах в гранатах обнаружены мелкие включения пироксена и кианита. Количество граната в экспериментальных образцах варьирует от 5 до ~70% и увеличивается при снижении температуры и увеличении доли пиропового компонента в стартовых смесях.

В области, богатой Na-компонентом (>80 мол.% Jd), образуются твердые растворы пироксена, представленного призматическими кристаллами размером до 25 мкм (рис. 1, д), погруженными в микрокристаллическую основную массу пироксена с незначительным количеством кианита. Отметим, что в большинстве исходных составов пироксен представлен лишь закалочными кристаллами, что связано с узким полем

его кристаллизации. Четырехфазовая ассоциация (Grt + Crx + Ky + L) установлена при $T = 1480\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($P = 7,0\text{ ГПа}$; опыты 1430 и 1800) и $T = 1520\text{--}1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($P = 8,5\text{ ГПа}$; опыты 1448, 1480, 1504 и 1517).

Появление кианита среди продуктов опытов наблюдалось в близосolidусных условиях в количестве не более 5%. Для этого минерала характерны довольно крупные кристаллические агрегаты, нередко в ассоциации с гранатом (Grt + Ky + L; рис. 1, z, e). В solidусной области кианит представлен ксеноморфными зернами в основной массе, при этом его количество редко превышает 5%; в ряде опытов он также был обнаружен в виде мелких включений в гранатах. Единичные зерна корунда установлены только в области богатых пиропом составов при $T > 1650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

При субsolidусной кристаллизации гранат представлен мелкокристаллическим агрегатом с размерами отдельных зерен 10–30 мкм, а также он образует порфиробласты с четко выраженными шестиугольными очертаниями размером до 50 мкм. Пироксены образуют в основном мелкозернистые ксеноморфные агрегаты с размером отдельных зерен не более 15 мкм.

Составы фаз. Все полученные гранаты имеют однородное строение и характеризуются устойчивой примесью Na_2O (до 0,6 мас.% при 7,0 ГПа и до 0,8 мас.% при 8,5 ГПа) и повышенным содержанием Si (3,016–3,166 формульной единицы, ф.е.) (табл. 1, рис. 2). По мере приближения температуры к эвтектической (~1500 °C) гранат все более насыщается компонентом $\text{Na}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$ и мэйджоритом $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ (в нем увеличивается содержание Si и Na), а в остаточном расплаве происходит накопление Al_2O_3 (табл. 1). Наиболее богатыми натрием оказываются гранаты, кристаллизующиеся из близэвтектических составов ($\text{Prp}_{20}\text{Jd}_{80}$) системы, что указывает на влияние щелочности расплава на образование Na-содержащих мэйджоритовых гранатов.

Пироксен представляет собой сложный твердый раствор в системе жадеит $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ (40–80 мол.%)—клиноэнстатит MgSiO_3 (<25 мол.%)—минерал $\text{Mg}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ (<20 мол.%). Последний компонент имеет аналогию с молекулой Эскола $\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$, судя по наличию в минерале вакансий (сумма катионов меньше 4 ф.е.), а также их четкой корреляции с Al в позиции M2 (рис. 3, a). В некоторых пироксенах также обнаружено небольшое (до 1,5–2 мол.%) содержание чермакитового минерала $\text{MgAl}_2\text{SiO}_6$.

Как показано на рис. 3, б, для пироксенов характерен широкий диапазон состава

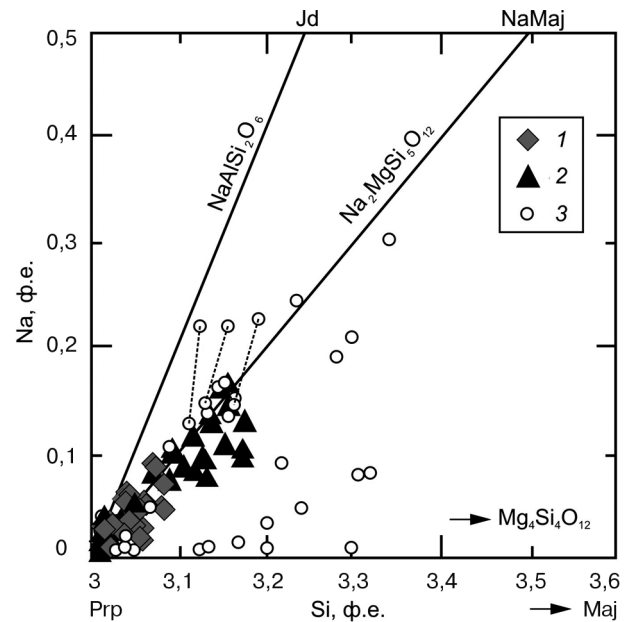


Рис. 2. Диаграмма состава Na-содержащих мэйджоритовых гранатов, синтезированных в системах Prp–Jd (1) и Prp–NaMaj (2) [Bobrov et al., 2008] в сопоставлении с данными о составе природных мэйджоритовых гранатов (3), см. обзор [Бобров и др., 2009б]. Пунктиром соединены точки состава титансодержащего граната и расчетного состава за вычетом компонента $\text{Na}_2(\text{Ca},\text{Mg},\text{Fe})\text{Ti}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$

ва — от практически чистого жадеита (опыты 1462 и 1473) до богатого магнием жадеита (опыт 1800), содержащего >30 мол.% энстатитового компонента. Содержание магния в пироксене увеличивается с ростом температуры и концентрации пироба в составе стартовых смесей. При этом состав даже самых богатых энстатитом пироксенов значительно удален от предельных значений растворимости En в Jd (~45 мол.%), установленных Т. Гаспариком [Gasparik, 1989] в ходе экспериментального изучения системы энстатит–жадеит при 6,0–16,5 ГПа.

Расчитанные для ликвидусных пироксенов значения коэффициента распределения элементов

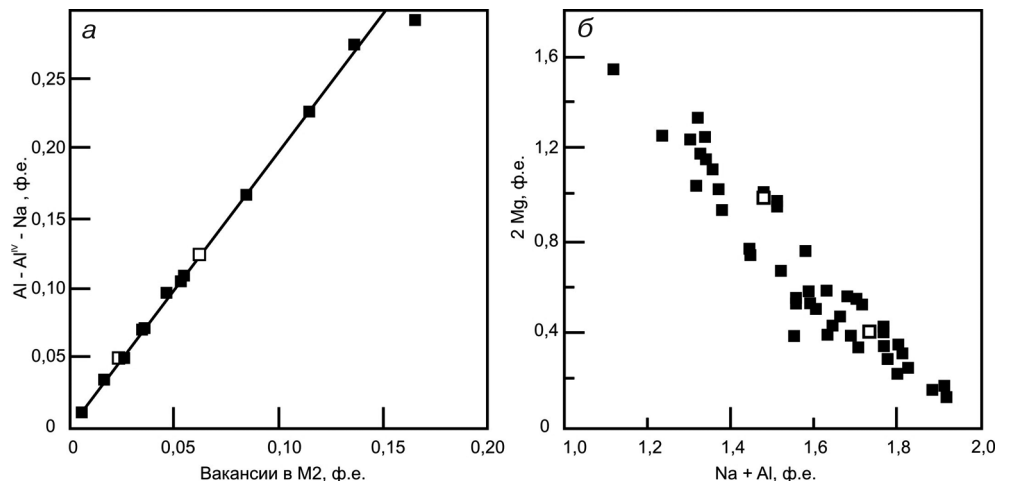


Рис. 3. Составы пироксенов, синтезированных в системе пироп–жадеит при 7,0 и 8,5 ГПа и 1300–1900 °C. Белые значки — составы пироксенов, изученные методом монокристаллической рентгеновской дифракции: а — Al–Al^{IV}–Na — вакансии в M2; б — 2Mg — Na+Al

между кристаллами и расплавом (K_p) демонстрируют закономерное изменение их значений при снижении температуры от 1600 (опыт 1516) до 1530 °С (опыт 1430 — цифры в скобках): Si 7,50 (6,68); Al 3,02 (9,17); Mg 1,88 (1,07); Na 1,10 (1,38). Наблюдается увеличение глиноземистости расплава, а также его насыщение Na с понижением температуры, в то время как Si и Mg концентрируются преимущественно

в кристаллической фазе, что приводит к появлению клиноэнстатитового минала в твердом растворе пироксена, а также к кристаллизации кианита и корунда вблизи солидуса изученной системы.

Для двух кристаллов наиболее совершенного качества, синтезированных в опытах 1801 (стартовый состав Prp₁₀Jd₉₀) и 1800 (стартовый состав Prp₅₀Jd₅₀), получены рентгеновские спектры в диапазоне углов

Таблица 1

Представительные составы фаз, полученных в системе пироп–жадеит

<i>P</i> , ГПа; <i>T</i> , °С	7; 1530		7; 1390		7; 1480		8,5; 1500			
Фаза	Px*	L	Px	Grt	Grt	Px	L	Px*	Grt	L
Состав, мас.%										
SiO ₂	59,78	53,89	61,42	45,26	44,95	60,31	57,94	59,68	45,64	56,84
Al ₂ O ₃	24,18	20,56	24,08	25,08	24,30	24,22	19,25	19,58	24,12	19,44
MgO	4,50	0,47	3,80	29,44	29,88	4,08	7,66	9,96	29,82	16,99
Na ₂ O	12,25	25,09	9,41	0,40	0,26	12,45	13,83	11,00	0,40	6,73
Сумма	100,71	100,00	98,71	100,19	99,39	101,06	98,68	100,22	99,98	100,00
Формульные единицы, рассчитанные на 6 атомов О для Px и на 12 атомов О для Grt и L										
Si	1,983	3,383	2,045	3,032	3,099	1,931	3,980	1,995	3,064	3,851
Al	0,945	1,521	0,945	1,981	1,853	1,100	1,558	0,772	1,909	1,552
Mg	0,223	0,044	0,189	2,938	2,990	0,288	0,784	0,496	2,982	1,714
Na	0,787	3,052	0,607	0,052	0,065	0,821	1,840	0,713	0,052	0,883
Сумма	3,938	8,000	3,786	8,003	8,007	4,140	8,162	3,976	8,007	8,000
<i>P</i> , ГПа; <i>T</i> , °С	7; 1500		8,5; 1480			7; 1400		8,5; 1550		
Фаза	Grt	L	Grt	Px	L	Px	Grt	Grt	Px	L
Состав, мас.%										
SiO ₂	45,05	56,84	45,48	60,38	59,04	61,33	45,73	46,44	60,78	51,26
Al ₂ O ₃	24,61	19,44	24,78	18,68	19,92	25,11	24,36	23,65	24,56	23,80
MgO	29,89	16,99	29,71	12,77	13,88	1,63	28,64	29,30	3,91	4,06
Na ₂ O	0,31	6,73	0,27	9,85	8,36	11,93	0,59	0,58	11,51	10,59
Сумма	99,86	100,00	100,23	101,69	99,20	100,00	99,32	99,96	100,76	89,71
Формульные единицы, рассчитанные на 6 атомов О для Px и на 12 атомов О для Grt и L										
Si	3,027	3,851	3,045	1,987	3,968	2,106	3,087	2,004	3,115	3,823
Al	1,949	1,552	1,954	0,724	1,420	1,016	1,938	0,954	1,869	2,092
Mg	2,989	1,714	2,962	0,626	1,390	0,083	2,880	0,192	2,928	0,451
Na	0,040	0,883	0,034	0,628	1,089	0,794	0,078	0,736	0,075	1,530
Сумма	8,005	8,000	7,995	3,965	7,866	4,000	7,982	3,886	7,987	7,896
<i>P</i> , ГПа; <i>T</i> , °С	8,5; 1590		8,5; 1560			7; 1500		8,5; 1500		8,5; 1630
Фаза	Grt	Px	L	Px	L	Grt	L	Px	Grt	Grt
Состав, мас.%										
SiO ₂	46,96	54,10	50,79	60,12	51,54	44,57	61,01	61,33	45,73	46,38
Al ₂ O ₃	22,77	25,29	26,62	24,90	24,23	25,14	21,01	25,11	24,36	23,48
MgO	28,94	6,05	13,80	4,19	9,29	29,87	1,75	1,63	28,64	29,48
Na ₂ O	0,72	11,26	7,90	10,48	7,89	0,14	16,23	11,93	0,59	0,55
Сумма	99,46	96,69	99,11	99,70	92,96	99,72	100,00	100,00	99,32	99,89
Формульные единицы, рассчитанные на 6 атомов О для Px и на 12 атомов О для Grt и L										
Si	3,166	1,878	3,446	1,996	3,695	3,001	4,073	2,106	3,087	3,114
Al	1,808	1,035	2,129	0,975	2,047	1,995	1,653	1,016	1,938	1,858
Mg	2,906	0,313	1,395	0,207	0,992	2,996	0,174	0,083	2,880	2,948
Na	0,109	0,757	1,039	0,675	1,096	0,018	2,099	0,794	0,078	0,072
Сумма	7,980	3,983	8,009	3,835	7,830	8,010	8,000	4,000	7,982	7,992

* Кристаллы пироксенов, изученные методом рентгеновской дифракции,

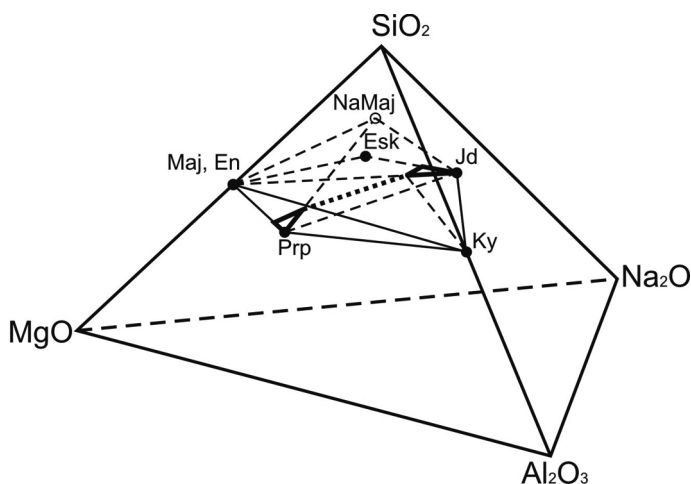


Рис. 4. Положение фаз системы пироп–жадеит на тетраэдре $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$

$20 < \theta_{\text{MoK}\alpha} < 32^\circ$. В результате установлено, что оба пироксена отвечают пространственной группе $C2/c$ и для них характерно закономерное снижение параметров элементарной ячейки при увеличении концентрации магния в позиции M2 пироксена (Å) от $a = 9,419(1)$, $b = 8,553(1)$, $c = 5,219(1)$ ($\text{Prp}_{10}\text{Jd}_{90}$, опыт 1801) до $a = 9,379(1)$, $b = 8,510(1)$, $c = 5,209(1)$ ($\text{Prp}_{50}\text{Jd}_{50}$, опыт 1800)⁶. Таким образом, данные о составе клинопироксенов (рис. 3), а также результаты рентгеновского изучения их структурных особенностей указывают на наличие только одной пироксеновой фазы с широким диапазоном состава в данной экспериментальной серии.

Состав *алюмосиликатного расплава* (табл. 1) значительно варьирует в зависимости от количества пироба в стартовом материале и температуры опыта. Расплав характеризуется повышенным содержанием Si (55–62 мас.% SiO_2) и Na (7–17 мас.% Na_2O) относительно кристаллических фаз во всех проведенных экспериментах. Более богатыми Na оказались расплавы, равновесные с пироксеном и кристаллизующиеся в жадеитовой части системы, в то время как для опытов с высоким содержанием граната в стартовом составе высокая концентрация этого компонента наблюдалась только в близэвтектических условиях.

Кианит по составу отличается от стехиометричного, качественная оценка состава указывает на его обогащение Al и обеднение Si относительно Al_2SiO_5 .

T–X диаграмма системы пироп–жадеит при давлении 7,0 ГПа. Фазовые отношения в системе пироп–жадеит можно изобразить, используя четырехкомпонентную диаграмму $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ (рис. 4). Изученная система относится к псевдобинарным, так как Na входит в гранат в виде минала $\text{Na}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$ [Bobrov et al., 2008], а пироксен образует Jd–En–Esk серию твердых растворов.

На основании серии экспериментов, проведенных при давлении 7,0 ГПа в широком диапазоне исходного состава, а также качественных экспериментальных

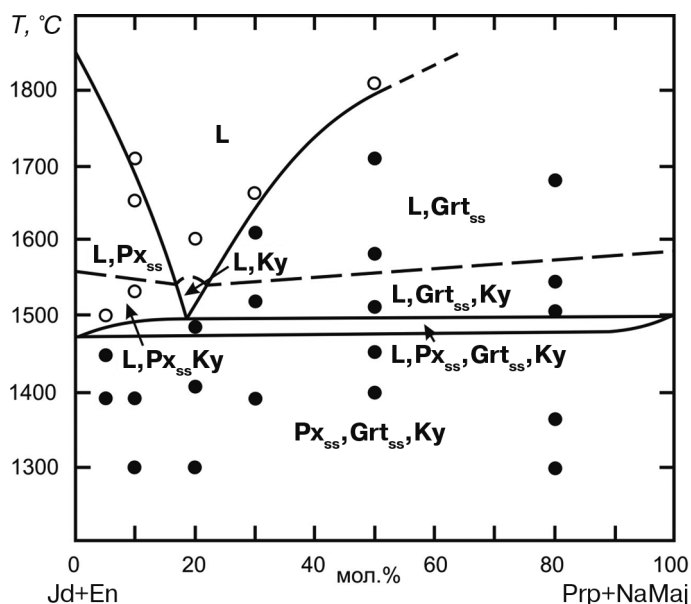


Рис. 5. Диаграмма фазовых отношений в системе пироп $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ –жадеит $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ при 7,0 ГПа. В соответствии с топологическим анализом системы, позволившим выявить ее псевдобинарность (см. рис. 4), в качестве крайних членов (граната и пироксена) выступают Jd + En и Prp + NaMaj; Grt_{ss} — твердые растворы граната, Px_{ss} — твердые растворы пироксена. Черные кружки — парагенезисы с участием граната, белые кружки — ассоциации без граната

данных для этой же системы при 4,0 ГПа [Литвин, 1991], построена диаграмма плавкости, отражающая фазовые отношения системы пироп–жадеит (рис. 5). Температура плавления для чистого жадеита рассчитана по формуле, предложенной Ю.А. Литвиным и Т. Гаспариком [Litvin, Gasparik, 1993], она составила 1860 °C.

Как видно на диаграмме (рис. 5), система пироп–жадеит при 7,0 ГПа характеризуется эвтектическим взаимоотношением компонентов. При достижении ликвидуса из расплава кристаллизуется гранат, образуя на диаграмме широкое поле стабильности (20–100 мол.% Prp). При существенно жадеитовом составе системы (80–100 мол.% Jd) в равновесии с расплавом находятся твердые растворы пироксена, что на диаграмме (рис. 5) показано в виде узкого поля. Кианит образуется в широком диапазоне составов в близсолидусной области, что на диаграмме плавкости (рис. 5) обозначено пунктирной линией. В субсолидусе системы при температуре ниже 1500 °C сосуществуют твердые растворы граната и пироксена с небольшим количеством кианита.

Обсуждение результатов. Мэйджоритовые гранаты наиболее характерны для эклогитовых ассоциаций, хотя наблюдаются также в перидотитовых парагенезисах. Сосуществующий пироксен (обычно омфациит) также преимущественно отвечает биминеральным эклогитам, что свидетельствует об эклогитовом источнике большинства алмазов, сформировавшихся в наиболее глубоких частях верхней мантии и пере-

⁶ Авторы готовы предоставить детальную информацию о координатах атомов и расстояниях между атомами, полученную в ходе монокристаллической рентгеновской съемки

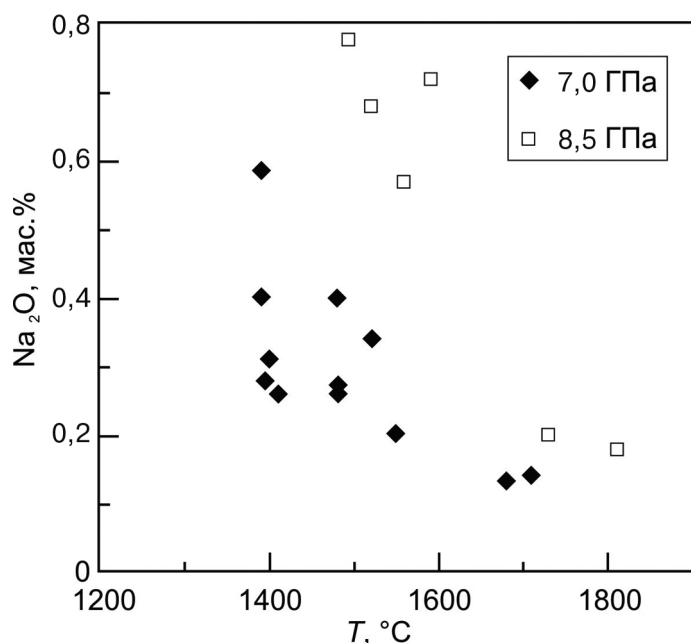


Рис. 6. Зависимость содержания Na_2O в гранатах, синтезированных в системе Prp–Jd при 7,0 и 8,5 ГПа, от температуры

ходной зоне [Stachel, 2001]. Результаты проведенных экспериментов, таким образом, моделируют образование главных фаз эклогитовых ассоциаций, в том числе ряда минеральных включений в алмазах (Na-содержащий мейджоритовый гранат, клинопироксен, кианит и корунд) в условиях низов верхней мантии (>200 км). Так как значения давления в наших экспериментах соответствуют началу распада мейджоритового граната с образованием пироксена [Gasparik, 1989; Igifune et al., 1986], результаты проведенных исследований дают информацию о механизмах и главных факторах, контролирующих образование Na-содержащих мейджоритовых гранатов.

Результаты определения состава гранатов, синтезированных в системе пироп–жадеит, как и в ранее изученной нами системе пироп– $\text{Na}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$ [Bobrov et al., 2008], позволяют выявить устойчивую прямую корреляцию между содержанием натрия и кремния (рис. 2), которая отчетливо следует единому тренду изменения состава $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ – $\text{Na}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$. Это подтверждает единую схему изоморфизма для Na-содержащих мейджоритовых гранатов, впервые предложенную в работе [Sobolev, Lavrent'ev, 1971], при которой вхождение кремния в октаэдрическую позицию (M1) компенсируется натрием в восьмерной координации (M2):



При такой схеме натрия входит в гранат в виде компонента $\text{Na}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$ (Mg в этом минерале, по видимому, может замещаться Ca и Fe^{2+}), с которым связывается также избыточное содержание кремния и в итоге гранат относится к мейджоритовому типу.

Результаты экспериментального изучения модельных систем Prp–NaMaj [Bobrov et al., 2008],

Prp–Jd при $P = 7,0 \div 8,5$ ГПа и $T = 1300 \div 1900$ °C в сопоставлении с данными о включениях в природных алмазах показывают, что возможность магматической кристаллизации Na-содержащего мейджоритового граната и его состав определяются рядом факторов, к числу которых относятся состав расплава, давление и температура.

Эксперименты доказали, что Na-содержащий мейджоритовый гранат совместим с богатыми натрием щелочными алюмосиликатными расплавами и способен содержать высокую концентрацию Na_2O , несмотря на существенное перераспределение Na в расплаве (табл. 2). О возможности существования расплавов с высокой щелочностью в мантии свидетельствует обнаружение Na-содержащего граната (1,37 мас.% Na_2O) в ассоциации с калиевым клинопироксеном (1,44 мас.% K_2O) в виде включений в гвинейском алмазе [Stachel et al., 2000], а также некоторыми находками щелочных карбонатно-силикатных расплавных включений в алмазах [Schrauder, Navon, 1994].

Таблица 2

Распределение элементов (K_p) между гранатом и равновесным расплавом в системе Prp–Jd при 8,5 ГПа

Состав системы, мол.% Jd	Температура опыта, °C	Значения коэффициента распределения			
		$K_p\text{Na}$	$K_p\text{Si}$	$K_p\text{Al}$	$K_p\text{Mg}$
50	1810	0,025	0,869	0,987	0,890
	1730	0,029	0,880	0,979	0,854
	1590	0,086	0,932	0,870	1,810
70	1700	0,027	0,806	0,975	4,219
	1630	0,048	0,837	0,902	4,132
80	1650	0,032	0,803	0,950	5,838
	1510	0,039	0,814	0,980	5,956

Значительные вариации состава природных Na-содержащих мейджоритовых гранатов (рис. 2), в частности существенное отклонение в сторону мейджоритового компонента, указывают на широкий диапазон щелочности мантийных алмазообразующих расплавов. В богатых натрием щелочных расплавах будет преимущественно реализовываться схема изоморфизма по уравнению (1), при которой в гранате будут фиксироваться высокие концентрации натрия в виде компонента $\text{Na}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$ (NaMaj). Кристаллизация расплавов низкой щелочности при тех же PT -параметрах приведет к образованию гранатов, обогащенных мейджоритовым $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ компонентом.

Давление — главный фактор изоморфизма в глубинных гранатах, так как и мейджоритовый компонент, и $\text{Na}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$ требуют перераспределения Si в октаэдрическую позицию. Проведенные нами экспериментальные исследования позволили выявить устойчивую примесь натрия в гранате (до 0,6 мас.% Na_2O) уже при $P = 7,0$ ГПа. Наиболее высокие значения концентрации натрия в наших опытах (до 0,8 мас.% Na_2O) получены в гранатах при давлении

8,5 ГПа. Недавно нами синтезирован гранат стехиометрического состава $\text{Na}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$ и установлена его тетрагональная ($I4_1/acd$) симметрия [Bindi et al., 2011]. Существование краевого члена NaMaj расширяет наши знания о высокобарных фазах натрия. Так как с повышением давления реализуется фазовый переход пироксен мейджоритовый гранат ($P > 15,4$ ГПа; $T = 1650$ °C [Gasparik, 1989]), Na-содержащий мейджоритовый гранат следует рассматривать как потенциальный концентратор натрия в условиях нижних частей верхней мантии и переходной зоны.

Роль температуры как фактора образования Na-содержащих мейджоритовых гранатов также очень важна. Анализ составов полученных гранатов показывает, что при снижении температуры относительно ликвидусных значений гранат последовательно обогащается натрием, так что самые высокие концентрации натрия в гранате наблюдаются вблизи солидуса систем (рис. 6). Этот факт — следствие увеличения коэффициента распределения натрия между гранатом и расплавом при снижении температуры (табл. 2).

Заключение. Экспериментальные исследования систем пироп–жадеит и пироп– $\text{Na}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$ [Bobrov et al., 2008] показали, что магматическая кристаллизация Na-содержащих мейджоритовых гранатов и их состав контролируются рядом факторов, в число которых входят состав расплава, давление и темпе-

ратура. Эксперименты показали, что Na-содержащий мейджоритовый гранат кристаллизуется из богатых натрием алюмосиликатных расплавов. В обеих системах увеличение давления и снижение температуры приводят к увеличению содержания натрия в гранате.

Отметим, что экспериментально установленную зависимость содержания натрия в гранате от давления необходимо учитывать при разработке геобарометров для минеральных ассоциаций с участием мейджоритового граната. К настоящему времени термодинамические данные для фазы состава $\text{Na}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$, как и параметры ее смешения с пиропом и другими компонентами граната, отсутствуют. В связи с этим в будущем необходимы термодинамические исследования Na-мейджорита, а также экспериментальное изучение системы пироп– $\text{Na}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$ при более высоких значениях давления с целью синтеза мейджоритовых гранатов со значительной (до 2–3 мас.% и выше) концентрацией Na_2O .

Выражаем благодарность О.Г. Сафонову, А.Л. Перчуку и А.А. Арискину за ценные замечания и рекомендации. Авторы признательны сотрудникам лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова Е.В. Гусевой, Н.Н. Коротяевой и В.О. Япаскурту за помощь в проведении электронно-зондовых исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бобров А.В., Дымшиц А.М., Литвин Ю.А. Экспериментальное изучение системы пироп $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ — жадеит $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ при 7,0 и 8,5 ГПа и 1300–1900 °C // Докл. РАН. 2009а. Т. 426, № 4. С. 511–515.

Бобров А.В., Дымшиц А.М., Литвин Ю.А. Условия магматической кристаллизации Na-содержащих мейджоритовых гранатов в мантии Земли по экспериментальным и природным данным // Геохимия. 2009б. № 10. С. 1011–1026.

Литвин Ю.А. Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. М.: Наука, 1991. 310 с.

Симаков С.К., Бобров А.В. Гранат-пироксеновая барометрия парагенезисов с участием Na-содержащего мейджоритового граната // Докл. РАН. 2008. Т. 420, № 3. С. 385–387.

Akaogi M., Akimoto S. Pyroxene-garnet solid solution equilibria in the systems $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ – $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Fe}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ – $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ at high pressures and temperatures // Phys. Earth Planet. Intern. 1977. Vol. 15. P. 90–106.

Akimoto S., Yagi T., Ida Y. et al. High-pressure X-ray diffraction study of barium up to 130 kbar // High Temp.–High Press. 1975. Vol. 7. P. 287–294.

Bindi L., Dymshits A.M., Bobrov A.V. et al. Crystal chemistry of sodium in the Earth's interior: the structure of $\text{Na}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$ synthesized at 17,5 GPa and 1700 °C // Amer. Mineral. 2011. Vol. 96. P. 447–450.

Bobrov A.V., Litvin Yu.A., Bindi L., Dymshits A.M. Phase relations and formation of sodium-rich majoritic garnet in the system $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ – $\text{Na}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$ at 7,0 and 8,5 GPa // Contrib. Mineral. Petrol. 2008. Vol. 156. P. 243–257.

Collerson K.D., Williams Q., Kamber B.S. et al. Majoritic garnet: A new approach to pressure estimation of shock events in meteorites and the encapsulation of sub-lithospheric inclusions

in diamond // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2010. Vol. 74. P. 5939–5957.

Gasparik T. Transformation of enstatite–diopside–jadeite pyroxenes to garnet // Contrib. Mineral. Petrol. 1989. Vol. 102. P. 389–405.

Irifune T., Sekine T., Ringwood A.E., Hibberson W.O. The eclogite–garnetite transformation at high pressure and some geophysical implications // Earth Planet. Sci. Lett. 1986. Vol. 77. P. 245–256.

Litvin Yu.A., Gasparik T. Melting of jadeite to 16,5 GPa and melting relations on the enstatite–jadeite join // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1993. Vol. 57. P. 2033–2040.

Meyer H.O.A. Inclusions in diamond // Mantle Xenoliths. N.Y.: Wiley, 1987. P. 501–522.

Ono S., Yasuda A. Compositional change of majoritic garnet in a MORB composition from 7 to 17 GPa and 1400 to 1600 degrees C // Phys. Earth. Planet. Intern. 1996. Vol. 96. P. 171–179.

Schrauder M., Navon O. Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1994. Vol. 58. P. 761–771.

Sobolev N.V., Lavrent'ev Y.G. Isomorphic sodium admixture in garnets formed at high pressures // Contrib. Mineral. Petrol. 1971. Vol. 31. P. 1–12.

Stachel T. Diamonds from the asthenosphere and the transition zone // Eur. J. Mineral. 2001. Vol. 13. P. 883–892.

Stachel T., Harris J.W., Brey G.P., Joswig W. Kankan diamonds (Guinea) I: from the lithosphere down to the transition zone // Contrib. Mineral. Petrol. 2000. Vol. 140. P. 1–15.

Taylor L.A., Anand M. Diamonds: time capsules from the Siberian mantle // Chemie der Erde. 2004. Hf. 64. S. 1–74.