

Экспериментальное изучение системы MgO-SiO₂-Cr₂O₃ при 7–16 ГПа и 1200–1800°C

Е. А. Сироткина¹, А. В. Бобров¹, Ю. А. Литвин², Л. С. Дубровинский³

¹Геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

²Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

³Баварский Геоинститут, Байройт, Германия

katty.ea@mail.rz

В работе представлены первые результаты экспериментального изучения фазовых отношений в системе MgO-SiO₂-Cr₂O₃ при 7–16 ГПа. В образцах, полученных при 7 ГПа для различных стартовых составов, устанавливается присутствие хромсодержащего энстатита и эсколаита (Cr₂O₃). С повышением давления (12–16 ГПа) пироксен уступает место мэйджорит-кноррингитовому гранату. Для наиболее богатого кноррингитом граната методом монокристаллической рентгеновской дифракции установлена кубическая сингония с пространственной группой *Ia-3d* и параметрами ячейки $a = 11,5718(1) \text{ \AA}$, $V = 1549,54(2) \text{ \AA}^3$.

Ключевые слова: эксперимент при высоких температурах и давлениях, кноррингит, мэйджорит

Ссылка: Сироткина, Е. А., А. В. Бобров, Ю. А. Литвин, Л. С. Дубровинский (2012), Экспериментальное изучение системы MgO-SiO₂-Cr₂O₃ при 7–16 ГПа и 1200–1800°C, *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG.

Многочисленные результаты исследований кристаллических включений в алмазах свидетельствуют об образовании большинства из них в диапазоне давлений 4–7 ГПа, что соответствует глубинам 150–250 км [Taylor, Anand, 2004 и др.]. Гранаты широко распространены в виде включений в алмазах, причем для минералов ультраосновного парагенезиса отмечается существенная примесь хрома в составе кноррингитового (Mg₃Cr₂Si₃O₁₂, *Knr*) минала. Установлено, что кноррингит начинает входить в состав 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.% Cr₂O₃ и более) [Малиновский и др., 1975], что является индикаторной особенностью алмазоносного дунит-гарцбургитового парагенезиса литосферной мантии.

Еще одной особенностью мантийных гранатов является вхождение в их состав мэйджоритового компонента. При повышении давления уменьшается содержание хрома и алюминия в гранатах [Akaogi, Akimoto, 1977; Irifune, 1987], а концентрация кремния в октаэдрической координации, а также двухвалентных катионов (Ca, Mg, Fe) и натрия закономерно возрастают [Ono, Yasuda, 1996], в результате чего образуется гранат с содержанием кремния более 3 ф.е. Это связано с началом растворения пироксеновых (преимущественно (Mg,Fe)SiO₃) миналов в гранате, которое происходит уже при давлении 5 ГПа [Akaogi, Akimoto, 1979]; с ростом давления растворимость пироксена в гранате увеличивается, достигая существенных значений при давлениях 10–15 ГПа, отвечающих нижним частям верхней мантии и переходной зоне.

Связь мэйджорита и кноррингита с давлением, свидетельствующая о сходстве в их поведении, но, вместе с тем, о возможной конкурирующей реакции на повышение давления, определила наш интерес к экспериментальному изучению системы кноррингит–мэйджорит (в химическом выражении – MgO-SiO₂-Cr₂O₃) в широком диапазоне *PT*-параметров. Первые результаты проведенных экспериментов обсуждаются в настоящей работе.

Эксперименты по исследованию системы MgO-SiO₂-Cr₂O₃ проводились на твердофазной тороидальной установке типа «наковальня с лункой» НЛ-13Т в ИЭМ РАН, г. Черноголовка и многопуансонном аппарате в Баварском Геоинституте (Байройт, Германия).

При 7 ГПа и 1200–1900°C (в поле стабильности энстатита MgSiO₃, *En*) были изучены стартовые составы *Knr*₅₀*En*₅₀, *Knr*₇₀*En*₃₀, *Knr*₃₀*En*₇₀ и *Knr*₁₀₀*En*₀ (мол.%). Фазовые ассоциации во всех опытах включали в себя энстатит (до 3.2 мас. % Cr₂O₃) и эсколаит (Cr₂O₃, *Esk*). На рис. 1а показана типичная структура полученных образцов: относительно крупные кристаллы

энстатита и мелкие, часто интерстициальные, выделения эсколаита. Установлено увеличение содержания хрома в энстатите с температурой (таблица 1).

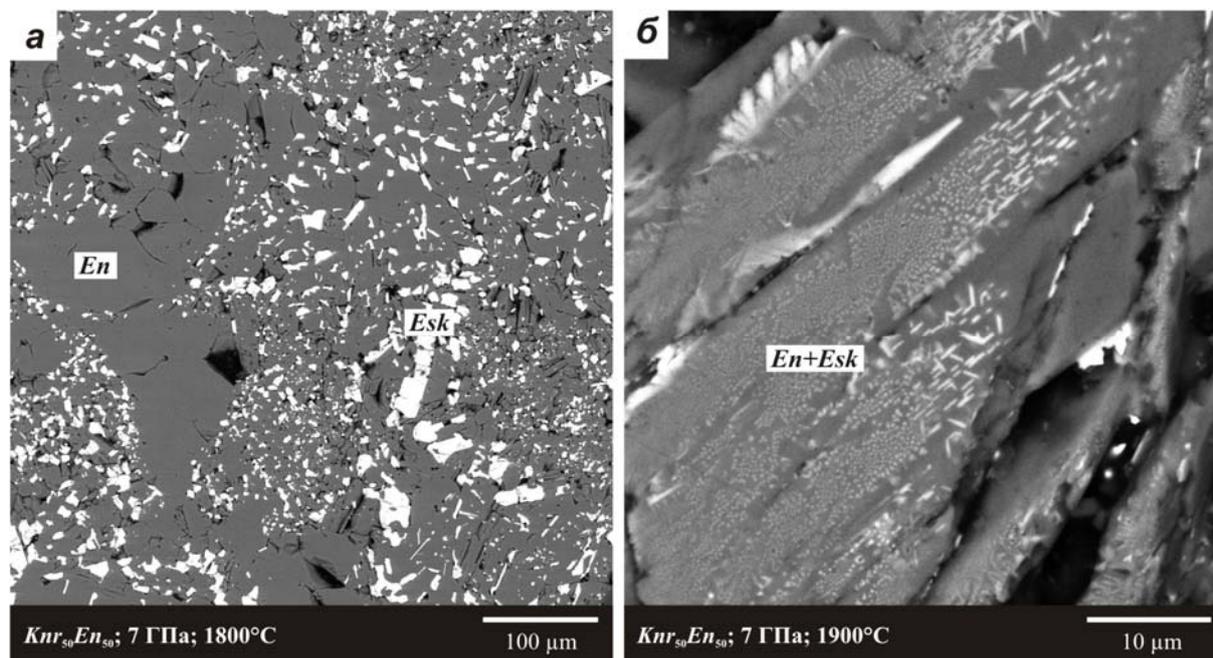


Рис. 1. Структурные особенности экспериментальных образцов, полученных в системе MgO–SiO₂–Cr₂O₃ при 7 ГПа. *a* – относительно крупные зерна хромсодержащего энстатита и мелкие зерна эсколаита в основной массе ($Knr_{50}En_{50}$, $T = 1800^{\circ}C$); *б* – мелкие ориентированные вставки эсколаита в энстатите. Изображения в отраженных электронах.

Таблица 1. Состав энстатита в образцах, полученных при 7 ГПа (стартовый состав $Knr_{50}En_{50}$)

№ ан.	$T, ^{\circ}C$	MgO	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	Сумма	Mg	Si	Cr	Сумма
12-02	1200	39.26	62.41	1.16	102.83	0.960	1.013	0.016	1.989
13-01	1500	37.44	59.07	1.44	97.95	0.955	1.009	0.020	1.984
04-01	1500	38.11	58.88	1.38	98.37	0.967	1.003	0.019	1.988
05-02	1600	37.40	59.62	1.57	98.59	0.945	1.012	0.021	1.978
08-01	1800	35.60	59.20	3.21	98.01	0.907	1.012	0.043	1.963

Как следует из таблицы 1, для всех ортопироксенов характерен некоторый недостаток магния (относительно 1 ф.е.), и именно с этим фактом следует связать вхождение хрома в структуру минерала. Вряд ли в данном случае можно рассматривать схему гетеровалентного изоморфизма типа $Mg^{2+} + Si^{4+} \rightarrow 2Cr^{3+}$, при которой хром входит как в октаэдрическую позицию, замещая магний, так и в тетраэдрическую позицию, замещая кремний, по аналогии с ортокорундовым (AlAlO₃) компонентом ортопироксена [Berman, Aranovich, 1996]. На основе изучения хромсодержащего энстатита методом монокристаллической рентгеновской дифракции, нами предлагается структурная формула $Mg_xCr_{1-x}Si_{(3-x)/4}\square_{(1-x)/4}O_3$, согласно которой хром замещает магний в октаэдрах, что сопровождается появлением вакансий на месте атомов кремния в тетраэдрах.

Следует отметить, что ликвидусный энстатит, полученный при температурах более 1800°C, содержит мелкие (иногда едва различимые даже при самых больших увеличениях) ориентированные включения, представленные эсколаитом. Их форма и закономерная ориентировка позволяет интерпретировать их как структуры эвтектической кристаллизации (рис. 1б). Анализ таких зерен по площади показал, что валовые содержания хрома в сростаниях достигают 7.23 мас. % Cr₂O₃. При этом корреляция между содержаниями Mg и Cr, Si и Cr в полученных пироксенах с включениями подтверждает их агрегатную природу и свидетельствует о наличии концентрационного барьера (в диапазоне от 3.2 до 5.7 мас.%) вхождения Cr₂O₃ в ортопироксен.

СИРОТКИНА И ДР.: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ

В экспериментах, проведенных при 12–16 ГПа и 1400–1600°C на многопуансонном аппарате, были синтезированы гранаты мэйджорит–кноррингитового состава.

При 16 ГПа и 1600°C в системе $\text{MgO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ изучены стартовые составы (мол.%) $\text{Knr}_{100}\text{Maj}_0$ и $\text{Knr}_{50}\text{Maj}_{50}$. Основными фазами, полученными в эксперименте, являются гранат мэйджорит–кноррингитового состава и эсколаит (рис. 2а). Полученные гранаты содержат от 15 до 25 мол.% мэйджоритового компонента (табл. 2). Характерно, что даже для стартового состава, отвечающего чистому кноррингиту $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, был получен твердый раствор граната, содержащий 15 мол.% $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$, что отражает более значимое влияние давления на образование мэйджорита по сравнению с кноррингитом.

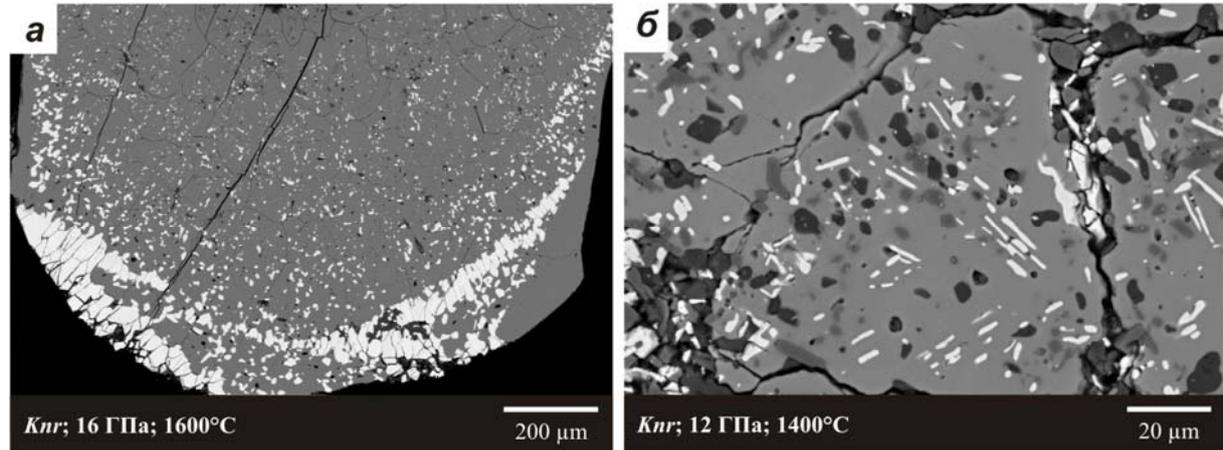


Рис. 2. Структурные особенности экспериментальных образцов, полученных в системе $\text{MgO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ при 16 ГПа и 1600°C (а) и 12 ГПа и 1400°C (б) для стартового состава $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$. а – относительно крупные зерна кноррингита (серое) и мелкие зерна эсколаита (белое) в основной массе; б – кноррингит (серое) с мелкими ориентированными вростками эсколаита (белое) в центральной части зерна и с включениями стишовита (темно-серое) и периклаза (черное) в краевой части зерна. Изображения в отраженных электронах.

Таблица 2. Состав граната в образцах, полученных при 16 ГПа

Состав	SiO_2	MgO	Cr_2O_3	Сумма	Si	Mg	Cr	Сумма
$\text{Knr}_{100}\text{Maj}_0$	42.73	27.66	28.64	98.33	3.15	3.09	1.71	7.95
$\text{Knr}_{50}\text{Maj}_{50}$	44.36	28.87	24.97	98.20	3.25	3.27	1.41	7.94

На рис. 3 представлены рамановские спектры синтезированных гранатов в сопоставлении с данными для чистого пиропа и мэйджорита. Так как в литературе отсутствуют данные по спектрам комбинационного рассеяния для чистого кноррингита, форма спектров для гранатов, полученных из стартовых составов $\text{Knr}_{50}\text{Maj}_{50}$ (Н3421) и $\text{Knr}_{100}\text{Maj}_0$ (Н3420), может быть проанализирована путем их взаимного сопоставления, а также сравнения со спектрами пиропа и мэйджорита. Так как в гранате образца Н3421 мэйджоритового компонента больше (25 мол %), чем в гранате из образца Н3420 (15 мол %), то можно предполагать, что пики 625 см^{-1} для Н3421 и 624 см^{-1} для Н3420 соответствуют спектру мэйджорита. То же самое можно сказать о пиках в диапазоне $937\text{--}943\text{ см}^{-1}$. Гранаты (Н3420, Н3421), синтезированные при 12–16 ГПа, представляют собой твердый раствор мэйджорит–кноррингит, следовательно, остальные пики соответствуют кноррингиту.

Следует отметить, что ранее в экспериментах не были синтезированы монокристаллы граната со столь высоким содержанием кноррингитового компонента, что не позволяло получить надежные кристаллохимические характеристики кноррингита. В работе [Juhin et al., 2010] структурные особенности граната сходного состава были определены методом порошковой дифракции. В настоящей работе синтезированный кноррингитовый гранат был впервые изучен методом монокристаллической рентгеновской дифракции. Установлена его кубическая сингония с пространственной группой $Ia-3d$ и параметрами ячейки $a = 11.5718(1)\text{ \AA}$, $V = 1549.54(2)\text{ \AA}^3$.

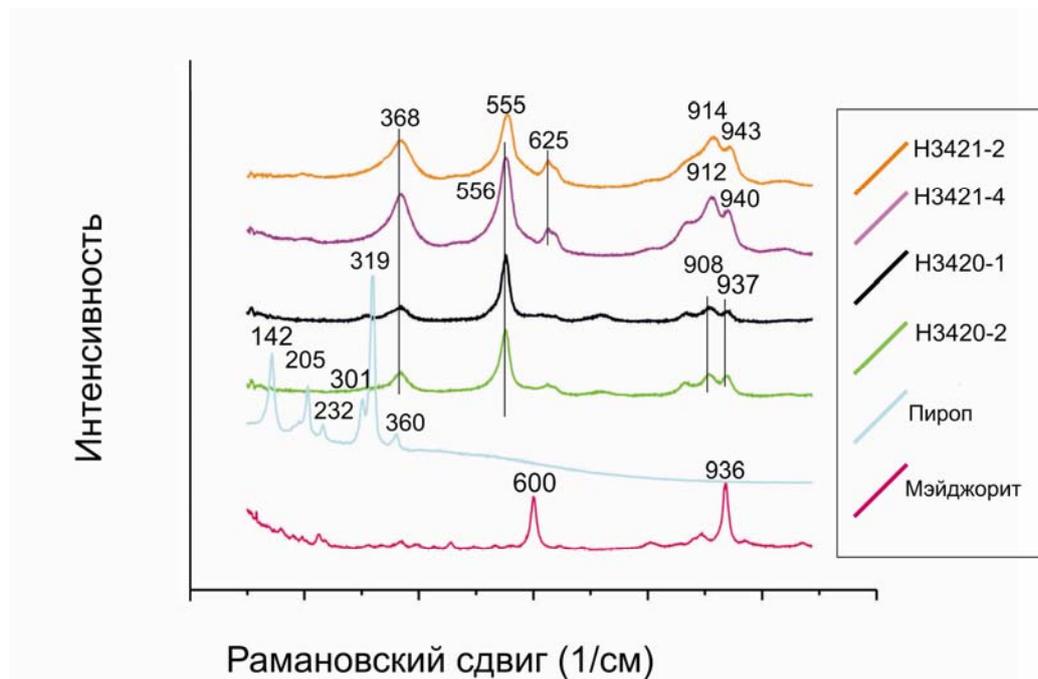


Рис. 3. Рамановские спектры гранатов мэйджорит–кноррингитового состава, синтезированных при 12–16 ГПа в сопоставлении со спектрами пироба и мэйджорита.

С целью получения граната с более высоким содержанием кноррингитового минала, стартовый состав $Knr_{100}Maj_0$ был изучен при более низких PT -параметрах (12 ГПа и 1400°C). Фазовые ассоциации также включали в себя гранат кноррингит–мэйджоритового состава и эсколаит (рис. 2б); во внешних частях зерен граната были обнаружены включения периклаза (MgO) и стишовита (SiO_2). По пластинчатой форме и взаимной ориентировке включений эсколаита можно предполагать, что они образовались в результате распада богатого хромом граната. Анализ граната по площади показал, что до распада гранат соответствовал чистому кноррингиту.

Таким образом, постоянное вхождение мэйджоритового компонента в состав кноррингитовых гранатов, синтезированных при высоких давлениях (12–16 ГПа), является иллюстрацией конкурирующего поведения мэйджорита и кноррингита в условиях повышения давления. В приложении к природным гранатам данное наблюдение свидетельствует о том, что, если относительное насыщение граната кноррингитом возможно еще в литосферной зоне, то значительные содержания мэйджоритового компонента (более 5–10 мол.%) достигаются лишь в нижних частях верхней мантии и переходной зоне. Результаты проведенных опытов свидетельствуют о том, что чистый кноррингит неустойчив в атмосферных условиях и должен изучаться в экспериментах при высоких температурах и давлениях *in situ*.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант 12–05–00426) и Советом при Президенте РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – докторов наук и ведущих научных школ (гранты МД-534.2011.5 и НШ-5877.2012.5).

Литература

Малиновский, И.Ю., А.М. Доросhev, Э.Н. Ран (1975). Устойчивость хромсодержащих гранатов ряда пироп–кноррингит, *Экспериментальные исследования по минералогии (1974–1975)*, Ин-т геологии и геофизики СО АН СССР, Новосибирск, С. 110–115.

Akaogi, M., A. Akimoto (1979). High pressure phase equilibria in a garnet lherzolite, with special reference to Mg^{2+} - Fe^{2+} partitioning among constituent minerals, *Phys. Earth. Planet. Inter.*, V. 19. P. 31–51.

Akaogi, M., A. Akimoto (1977). 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.*, V. 111. P. 90–106.

СИРОТКИНА И ДР.: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ

Berman, R.G., L.Y. Aranovich (1996). Optimized standard state and solution properties of minerals: I. Model calibration for olivine, orthopyroxene, cordierite, garnet, and ilmenite in the system FeO-MgO-CaO-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂, *Contrib Mineral Petrol*, 126: 1–24.

Irifune, T. (1987). An experimental investigation of the pyroxene–garnet transformation in a pyrolite composition and its bearing on the constitution of the mantle, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, V. 45. P. 324-336.

Juhin, A., G. Morin, E. Elkaim, D.J. Frost, M. Fialin, F. Juillot, G. Calas (2010). Structure refinement of a synthetic knorringite, Mg₃(Cr_{0,8}Mg_{0,1}Si_{0,1})₂(SiO₄)₃, *American Mineralogist*, V. 95. P. 59–63.

Ono, S., A. Yasuda (1996). Compositional change of majoritic garnet in a MORB composition from 7 to 17GPa and 1400 to 1600 °C, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, V. 96. P. 171-179.

Taylor, L.A., M. Anand (2004). Diamonds: time capsules from the Siberian Mantle, *Chemie der Erde*, V. 64. P. 1-74.