Итак, минералам, относящимся к структурным типам кальцита и арагонита и кристаллизующимся в двух разных пространственных группах, отвечают два разных типа спектров, по которым можно изучать полиморфные модификации CaCO₃. Внутри каждой группы минералов можно рассматривать изоморфные замещения по смещению полос при изменении ионных радиусов катионов.

Литература:

- 1. Куражковская В.С., Боровикова Е.Ю. Инфракрасная и мессбауэровская спектроскопия.. М.:МГУ, 2008, 98 с.
- 2. Farmer V.C. Infrared spectra of minerals. L.:Mineral. Soc., 1974. 538 p.

ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ В МАНТИЙНЫХ ПАРАГЕНЕЗИСАХ С УЧАСТИЕМ NA-СОДЕРЖАЩЕГО МЭЙДЖОРИТОВОГО ГРАНАТА

Дымшиц Анна Михайловна

Геологический ф-т МГУ, Москва, <u>anett1987@yandex.ru</u>

Натрийсодержащие мэйджоритовые гранаты широко распространены в виде включений в алмазах из кимберлитовых трубок и россыпей большинства алмазоносных провинций мира [12]. Особый интерес исследователей к этим гранатам связан с их способностью сохранять структуру при подъеме с больших глубин, отражая признаки мантийных давлений в особенностях своего состава.

Ha сегодняшний большинство Na-содержащих день находок мэйджоритовых гранатов относится к эклогитовому типу и, в отличии от перидотитового характеризуются достаточно низкими содержаниями Cr (до 0,1 ф.е.) и Al (1,5–1,9 ф.е.) [9,10], при достаточно высоких, до 3.5 ф.е., содержаниях Si. Показательной оказывается устойчивая примесь Na, значения которой могут достигать 0,16 ф.е. (1,08 мас. % Na₂O) [8]. Обычно, находки Na-содержащих гранатов характеризуются более умеренными содержаниями Si (до 3,25 ф.е.) и Na (0,05–0,08 ф.е.), что в сою очередь, может быть результатом распада твердого раствора граната, с образованием типичной эклогитовой ассоциации [6]. Еще одним доказательством этому служат натрийсодержащие мэйджоритовые гранаты ассоциирующие с калиевыми омфацитами, для которых содержания К₂О могут достигать 1,2-1,5 мас. % [10]. Эти данные указывают на высокую щелочность расплавов, из которых образуются алмазы с такими включениями, что подтверждается находками кристаллов алмаза с сингенетическими флюидными включениями, имеющими широкий диапазон составов – от водносиликатных до щелочно-карбонатных и хлоридных [7].

Данная работа включает в себя компьютерное моделирование NaGrt (Na₂MgSi₅O₁₂) (Университет Гёте, Франкфурт-на-Майне), а также изучение фазовых отношений и синтез Na-содержащих мэйджоритовых гранатов в

Материалы с сайта "Всё о Геологии" <u>http://geo.web.ru/</u>

алюмосиликатных (пироп-Na₂MgSi₅O₁₂, пироп-жадеит и пироп-гроссуляр-Na₂MgSi₅O₁₂) и карбонатно-силикатных системах (пироп-Na₂CO₃) при 7.0 и 8.5 ГПа и 1200–1900°С. Опыты проводились на установке высоко давления типа «наковальня с лункой» в ИЭМ РАН, Черноголовка.

Моделирование NaGrt.

Данные исследования направлены на изучения термодинамических и структурных характеристик NaGrt, который предполагается конечным членом в ряду пироповой группы гранатов с избыточным Na и Si.

Статическая энергия решетки рассчитывалась в программе GULP [4], с использованием модели силовых полей [13] для 200 структур с заданным составом граната Na₂MgSi₅O₁₂. Эти структуры были получены с использованием ячейки пиропа (Ia3-d) Mg₃Al₂Si₃O₁₂, путем замены всех атомов Al в октаэдрической позиции на атомы Si и 2/3 атомов Mg на Na. Заселение Na на позиции Мд производилось случайным образом. Статические энергии структур оценивались путем кластерного разложения с использованием 8 парных параметров взаимодействия (effective cluster interaction - ECI). Эти параметры позволили произвести Монте Карло моделирование в супеячейке 4×4×4 (NNN – взаимозаменяемые позиции). Результаты моделирования без учета температуры показали, что наименьшей энергии соответствует структура с пространственной I4⁻2D. группой Зависимость структуры ОТ температуры изучалась дополнительно в пределах от 300 до 2000К с шагом в 50К. Резкий скачок энтальпии разупорядочения наблюдался при 500К. Этот результат говорит о том, что при температуре ниже 500K Na и Mg в NaGrt имеют тетрагональное упорядочение, в то время как при более высокой температуре NaGrt разупорядочен и имеет кубическую сингонию.

Также, в работе было изучено равновесие между тетрагональным NaGrt и NaPx с общей формулой NaMg_{0,5}Si_{2,5}O₆ [1] с использованием ab initio расчетов в программе CASTEP [3]. Наши расчеты показали, что переход из NaPx в NaGrt наблюдается при 13 ГПа для 0К и при 14 ГПа для 1923К, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (рис.1) [5].

По результатам моделирования, с использованием уравнения Мурнагана были также получены значения сжимаемости NaPx и NaGrt, которые составили 112,2 и 165,5 ГПа, соответственно

Система пироп-Na₂MgSi₅O₁₂.

Система изучалась при P = 7,0 ГПа и T = 1500–2000°С, также была проведена серия опытов при 8,5 ГПа, направленная на изучение влияния давления на особенности кристаллизации Na-содержащих мэйджоритовых гранатов [2].

Пироп в системе плавится конгруэнтно как при 7,0, так и при 8,5 ГПа. Добавление Na компонента (до 60 мол. % NaGrt) приводит к появлению на ликвидусе граната, а затем при сжижении температуры до 1700°С еще и энстатита. На солидусе системы также наблюдается закономерная смена

50

минеральных ассоциаций от гранатсодержащих (Grt, Grt + En и Grt + En + NaPx – в богатой пиропом части), до безгранатовых (NaPx + En – при содержаниях Prp < 30 мол. % в исходной смеси), что в свою очередь контролируется реакцией: $Mg_3Al_2Si_3O_{12} + Na_2MgSi_5O_{12} \rightarrow 4MgSiO_3 + 2NaAlSi_2O_6$.



Рис. 1. Реакция перехода из NaPx в NaGrt.

Для всех гранатов, синтезированных в системе Prp–NaGrt, характерна примесь натрия (свыше 0,32 мас.% Na₂O) и избыток кремния (>3 ф.е. Si), причем с ростом давления концентрации Na и Si увеличиваются, а Al – снижаются. Кроме того, содержание Na и Si закономерно увеличивается при снижении температуры. Наибольшие содержания Na₂MgSi₅O₁₂ составили 14,2 мол. % (1,5 мас. % Na₂O).

Система пироп-жадеит.

Экспериментальное изучение данной системы при P = 7,0 ГПа и $T = 1300-1800^{\circ}$ С также показало, что Na входит в гранат в виде минала Na₂MgSi₅O₁₂, а пироксен образует жадеит-энстатитовую (Jd–En) серию твердых растворов (с участием молекулы Эскола Mg_{0,5}AlSi₂O₆ – Esk). Полное плавление в системе наблюдается при температуре выше 1900°С. Система характеризуется эвтектическим взаимоотношением компонентов и осложняется появлением кианита в виде второстепенного минерала, как в гранатовой, так и в пироксеновой серии твердых растворов вблизи солидуса. Появление в системе кианита можно связать с псевдобинарностью системы и невозможностью вхождения Na в структуру граната в виде жадеитового минала.

Материалы с сайта "Всё о Геологии" <u>http://geo.web.ru/</u>

Появление ликвидусного граната наблюдается при температурах ниже 1800°С в широком диапазоне исходных составов системы (20–100 мол. % Prp). Все полученные гранаты имеют однородное строение и характеризуются устойчивой примесью Na₂O (до 0,8 мас. % при 8,5 ГПа и до 0,6 мас. % при 7,0 ГПа) и повышенным содержанием Si (3,016–3,166 ф.е.). Наиболее богатыми натрием оказываются гранаты, кристаллизующиеся из близэвтектических составов (Prp₂₀Jd₈₀) системы, что указывает на влияние щелочности расплава на образование Na-содержащих мэйджоритовых гранатов. При существенно жадеитовых составах системы (80–100 мол. % Jd) в равновесии с расплавом находится Px (Jd–En–Esk).

Значительные содержания Esk (~20 мол.%) наблюдаются только в богатых жадеитовым компонентом пироксенах. Подобные пироксены были обнаружены в природе в кианитовых эклогитах и гроспидитах [10]. Полученная в эксперименте ассоциация может объяснять появление кианитовых эклогитов с точки зрения их магматической кристаллизации.

Карбонатно-силикатная система пироп-Na₂CO₃.

Фазовые отношения в данной системе изучались при P = 8,5 ГПа и T = 1200-1700С°. Система характеризуется эвтектическим взаимоотношением компонентов, причем минералом ликвидуса в диапазоне составов от 15–100 мол. % Prp является гранат. Как и в силикатных моделях, гранат, кристаллизующийся на ликвидусе представляет собой сложный твердый раствор пиропа, мэйджорита и NaGrt, из чего следует что система пироп–Na₂CO₃ является псевдобинарной системой. Примесь Na в гранате (до 1 мас. % Na₂O), оказывается максимальной при T = 1200°C, т.е. в близсолидусных условиях, что также указывает на влияние щелочности расплава. Интересно отметить, что несмотря на недосыщенность исходной системы кремнеземом, полученные гранаты во всем своем поле стабильности характеризуются избыточным содержанием Si (до 3.045 ф.е. Si).

При содержаниях пиропа в исходной смеси менее 15 мол. % гранат как ликвидусная фаза уступает место Mg-содержащему Na карбонату, а затем его ассоциации с пироксеном согласно реакции: $2Mg_3Al_2Si_3O_{12} + Na_2MgSi_5O_{12}$ (гранат) + $Na_2CO_3 \rightarrow 4NaAlSi_2O_6 + 3MgSiO3$ (пироксен) + (MgCO₃ + 3MgO) (расплав).

При Т ниже 1250°С наблюдается полная консолидация системы.

Многокомпонентная система пироп-гроссуляр-Na₂MgSi₅O₁₂.

Получены первые результаты по синтезу Na-содержащих мэйджоритовых гранатов в тройной модельной системе, более точно отражающей состав природных эклогитов. Данная система позволила более детально изучить изоморфизм Na в гранате, что связано с добавлением гроссулярового компонента и, как следствие, появлением в структуре дополнительного, более крупного катиона на позиции M1 [2]. Кальций, как более крупный катион оказывается предпочтительным для вхождения Na в структуру граната, что позволяет более конкретно рассматривать гетеровалентный изоморфизм:

 $(Mg,Ca)^{VIII} + Al^{VI} \rightarrow Na^{VIII} + Si^{IV}$, в структуре граната. Полученная структура граната, по результатам моделирования, в предельном своем составе (весь Al замещен на Si и 2/3 Mg,Ca на Na) имеет при низких температурах тетрагональную сингонию (рис. 2).



Рис. 2. Структура тетрагонального NaGrt. Крупные октаэдры – Si на позиции Al. Крупные шарики – Na на позиции Mg.

Изученные фазовые отношения в системе позволили получить наглядное представление (тройная диаграмма фазовых отношений), о магматической кристаллизации мантийных расплавов, в том числе кианитовых эклогитов.

Детальное изучение особенностей состава Na-содержащих мэйджоритовых гранатов, а также сосуществующих с ним фаз однозначно указывает на вхождение Na в структуру граната в виде минала Na₂MgSi₅O₁₂. Таким образом, данный минал (NaGrt) можно рассматривать как конечный член твердого раствора Na-содержащего мэйджоритового граната и использовать его термодинамические характеристики в геобарометрии.

Полученные результаты дают целостное представление о магматической кристаллизации Na-содержащих мэйджоритовых гранатах в условиях верхней мантии Земли.

Литература:

- Angel R., Gasparik T, Ross N., Finger L., Prewitt C., Hazen R. A silica-rich sodium pyroxene phase withsix-coordinated silicon. Nature. 1988 V. 335. P. 156–158.
- Bobrov A., Litvin Yu., Bindi L., Dymshits A. Phase relations and formation of sodium-rich majoritic garnet in the system Mg₃Al₂Si₃O₁₂–Na₂MgSi₅O₁₂ at 7.0 and 8.5 GPa // Contrib. Mineral. Petrol. 2008. V. 156. P. 243–257.
- Clark S., Segal M., Pickard C., Hasnip P., Probert M., Refson K., Payne M. First principles methods using CASTEP // Krystallographie. 2005. V. 220. P. 567–570.

53

Материалы с сайта "Всё о Геологии" <u>http://geo.web.ru/</u>

- 4. Gale J., Rohl A. Molecular Simulations. 2003. 291 p.
- 5. Gasparik T Transformation of enstatite diopside jadeite pyroxenes to garnet. Contrib Mineral Petrol. 1989. V.102. P. 389–405
- Harte B., Cayzer N. Decompression and unimixing of crystals included in diamonds from the mantle transition zone. // Phys. Chem. Mineral. 2007. V. 34. P. 647–656.
- Klein-BenDavid O., Izraeli E., Hauri E., Navon O. Fluid inclusions in diamonds from the Diavik mine, Canada and the evolution of diamond-forming fluids // Geochim. Cosmochim. Acta. 2007. V. 71. P. 723–744.
- McKenna N., Gurney J., Klump J., Davidson J. Aspects of diamond mineralisation and distribution at the Helam Mine, South Africa. / Lithos. 2004. V. 77. P. 193–208
- Moore R., Gurney J. Pyroxene solid solution in garnets included in diamonds. // Nature. 1985. V. 318. P. 553–555
- 10. Sobolev N., Kuznetsova I., Zyuzin N. The petrology of grospydite xenoliths from the Zagadochnaya kimberlite pipe in Yakutia // J. Petrol. 1968. V. 9. P. 253–280.
- 11.Stachel T. Diamonds from the asthenosphere and the transition zone. // Eur J Mineral. 2001. V. 13. P. 883–892
- 12.Stachel T., Harris J., Brey G., Joswig W. Kankan diamonds (Guinea) I: from the lithosphere down to the transition zone. // Contib Mineral Petrol. 2000. V. 140. P. 1–15
- 13. Vinograd V., Winkler B., Gale J., Physics and Chemistry of Minerals. 2007. V. 34. P. 713.

ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ И РАСТВОРИМОСТЬ F В СИСТЕМЕ SI-AL-NA-O-F ПРИ T=750С И Р=0,1ГПА

Зубков Егор Сергеевич

Геологический факультет МГУ, Москва, eszubkov@gmail.com

Аннотация. В работе исследовались фазовые отношения и растворимость фтора в алюмосиликатном расплаве в модельной гранитной и нефелинсиенитовой системах при 750 °C и 700 °C и давлении 0,1 ГПа. Установлены границы пределов составов алюмосиликатного расплава, насыщенного фтором, в равновесии с оксидными фазами. Показано значительное уменьшение поля расплава в сравнении с аналогичными опытами при температуре 800 °C. Установлено максимальное содержание фтора в расплаве, равновесном с чистым альбитом (З.мас %). Выше этого значения альбит нестабилен. Исследована растворимость фтора в алюмосиликатном расплаве, закономерно возрастающая с уменьшением кремнекислотности от 2,5 до 25 мас. %.

Материалы с сайта "Всё о Геологии" http://geo.web.ru/