

ПИРОП-КНОРРИНГИТОВЫЕ ГРАНАТЫ: ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ И ПРИРОДНЫХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ

А.И. Туркин, Н.В. Соболев

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Коптюга, 3, Россия

Приведен аналитический обзор экспериментальных данных, полученных разными авторами при высоких PT -параметрах в модельной системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2-Cr_2O_3$ (MASCr).

Предложен набор из четырех простых полиномиальных уравнений для описания зависимости от температуры и давления содержания хрома в гранате и шпинели, кристаллизующихся в ассоциациях $Gar + Opx + Es$ и $Gar + Fo + Opx + Sp$.

Первое из уравнений позволяет оценивать минимальное давление при заданной температуре, необходимое для образования перidotитовых гранатов неустановленного парагенезиса с известным количеством кноррингитового компонента. Второе и третье — совместно определяют P и T по содержанию хрома в гранате и шпинели из ассоциаций, включающих оба этих минерала. Если состав шпинели неизвестен, но есть основания относить гранат к шпинельсодержащему парагенезису, для оценки давления при заданной температуре применимо четвертое уравнение.

Изначально предлагаемый метод гранат-шпинелевой геотермобарометрии разрабатывался для гарцбургитового парагенезиса, но формально он приемлем для гранатов с соотношением $CaO/Cr_2O_3 < 0.90$ (в том числе относящихся к лерцолитовому парагенезису), т.е. попадающих в треугольник $Pyr-Kn-Uv$ взаимной четверной диаграммы $Pyr-Cros-Uv-Kn$.

Проведены сравнительные геотермобарометрические оценки по представленным уравнениям и эмпирическому геобарометру P_{CG} для серии гранатовых и гранат-шпинелевых включений в алмазах и сростков с алмазом, а также включений граната в шпинели. При соотношении CaO/Cr_2O_3 в гранате, равном 0.35—0.40, наблюдается хорошая согласованность. Для наиболее высокохромистых и низкокальциевых гранатов упомянутый барометр показывает давления выше на 10—15 % по сравнению с нашими оценками.

Гранат, кноррингит, хромит, геотермобарометрия.

PYROPE-KNORRINGITE GARNETS: OVERVIEW OF EXPERIMENTAL DATA AND NATURAL PARAGENESES

A.I. Turkin and N.V. Sobolev

This paper gives an analytical overview of the experimental data obtained by different authors at high P and T in the model system $MgO-Al_2O_3-SiO_2-Cr_2O_3$ (MASCr). A set of four simple polynomial equations is proposed for the temperature and pressure dependence of chromium content in garnet and spinel in the assemblage $Gar + Opx + Es$ and $Gar + Fo + Opx + Sp$.

From the first equation, one can estimate the minimum pressure at a given temperature which is required for the formation of peridotite garnets of uncertain paragenesis with a known knorringite content. A combination of the second and third equations helps estimate P and T from the chromium content of garnet and spinel from assemblages containing both minerals. If the spinel composition is unknown but there is a reason to assign garnet to a spinel-bearing paragenesis, the fourth equation is applicable for estimating pressure at a given temperature.

Originally, the proposed garnet-spinel geothermobarometry was developed for a harzburgite paragenesis. However, it is applicable to garnets with $CaO/Cr_2O_3 < 0.90$ (including lherzolite ones), i.e., those within the $Pyr-Kn-Uv$ triangle of the reciprocal quaternary diagram $Pyr-Cros-Uv-Kn$.

Using the above equations and an empirical P_{CG} geobarometer, comparative geothermobarometric estimates were obtained for a set of garnet and garnet-spinel inclusions in diamonds and intergrowths with diamond, as well as garnet inclusions in spinel. If garnet has $CaO/Cr_2O_3 = 0.35-0.40$, the results are in good accord. For Cr-richest and Ca-poorest garnets, the P_{CG} barometer shows pressures 10—15% higher compared with our estimates.

Garnet, knorringite, chromite, geothermobarometry

ВВЕДЕНИЕ

Магнезиальный гранат—пироп является постоянным индикаторным минералом кимберлитов, что было отмечено сразу после открытия коренных месторождений алмазов — кимберлитов в Южной Африке [Wagner, 1914; Williams, 1932]. Обосновывая научный прогноз наличия кимберлитов и алмазов в пре-

делах северной части Сибирской платформы, В.С. Соболев привел краткую, но вместе с тем исчерпывающую характеристику пирропа. В своей монографии [Соболев, 1951], представляющей основную часть специального отчета, хранящегося в фондах ВСЕГЕИ с 1941 г., он писал: «Особенный интерес представляет красный магнезиальный гранат—пироп (с содержанием около 30 % альмандиновой молекулы и до 5 % Cr_2O_3), являющийся типичным спутником алмаза как в кимберлите, так и в россыпях». Наряду с геологическими и петрологическими предпосылками, обоснованными В.С. Соболевым, указанная характеристика пирропа с учетом главных примесей явилась важным звеном в поисках кимберлитов и алмазов Сибири [Arima et al., 2008]. Следует подчеркнуть, что пироп был давно известен в чешских и норвежских перидотитах, целом ряде проявлений щелочных базальтоидов, не имевших никакого отношения к кимберлитам. После открытия кимберлитов Якутии в 1954 г. это приводило к путанице и безуспешным попыткам поисков алмазов в породах, далеких от кимберлитов. Первое обобщение состава пирропов из кимберлитов и перидотитов полностью подтвердило указанные особенности их состава [Соболев, 1964], и внимание было обращено на примеры перераспределения хрома из шпинелидов в силикаты при повышении давления [Соболев, Соболев, 1967]. Эта особенность глубинных парагенезисов привлекла внимание экспериментаторов, и первые полученные результаты [MacGregor, 1970] продемонстрировали изменение давления перехода шпинелевых перидотитов в гранатовые при добавлении хрома в модельную систему $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Развитие микроаналитических методов исследования, в особенности рентгеноспектрального микроанализа с электронным зондом, позволило определять состав индивидуальных зерен минералов, имеющих размеры, не превышающие сотых и десятых долей миллиметра. В результате систематических исследований в концентрате кимберлитов Лесото было выявлено зерно пирропа, содержащего уникально

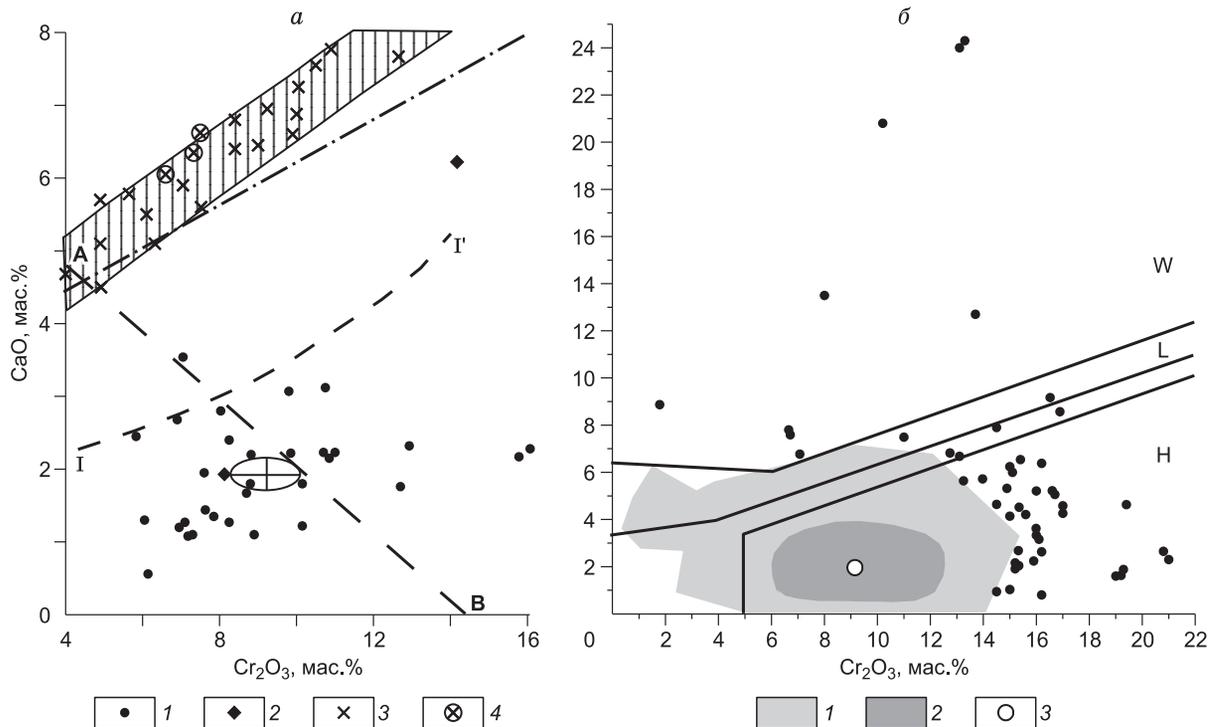


Рис. 1. Соотношение содержания Cr_2O_3 и CaO , по [Соболев, 1971].

a — 1 — в гранатах из алмазов, 2 — из ксенолитов алмазоносных серпентинитов, 3 — из ксенолитов лерцолитов тр. Удачная, 4 — из некоторых перидотитов Чешского массива и ксенолита перидотита из кимберлитов Лесото. Вертикальной штриховкой выделена область состава гранатов из лерцолитов. В нижней части рисунка помещен доверительный эллипс среднего соотношения CaO и Cr_2O_3 в гранатах из алмазов. Линия АВ отделяет гранаты с отчетливым проявлением александритового эффекта (точки выше линии). Штрихпунктирная линия под областью состава гранатов из лерцолитов представляет собой границу, отделяющую 85 % перидотитовых гранатов из алмазов [Gurney, 1984]. Нижняя граница содержания CaO в гранатах из парагенезисов с обогащенными Na и Sr клинопироксенами показана линией I—I', по [Sobolev et al., 1973].

б — соотношение содержания Cr_2O_3 и CaO в гранатах из алмазов из различных месторождений земного шара.

I — область состава 95 % проанализированных гранатов (из 1400 анализов), 2 — 50 % всех изученных составов, 3 — среднее содержание Cr_2O_3 и CaO в гранатах U-типа парагенезиса из алмазов. Составы, наиболее обогащенные Cr_2O_3 и CaO , показаны черными точками (менее 5 % всех анализов). Парагенезисы гранатов: H — гарцбургитовый, L — лерцолитовый, W — верлитовый, по [Sobolev et al., 2004; Stachel et al., 2000; Stachel, Harris, 2008]. Область состава гранатов (H) содержит 72 % всех проанализированных гранатов V-типа, включенных в алмазы.

высокую примесь Cr_2O_3 , которая свидетельствовала при способе пересчета анализа, выбранном авторами, о содержании более 50 мол.% MgCr -компонента. Этот конечный член ряда гранатов, названный кноррингитом [Nixon, Hornung, 1968], предполагался и ранее [Fermor, 1952] с предложенным названием «ханлеит», но не был доказан прямыми находками. Утверждение нового минерала (кноррингита) состоялось практически одновременно с обнаружением в алмазах ЮАР и Якутии включений высокохромистых субкальциевых гранатов [Meuser, 1968; Соболев и др., 1969б], содержащих 40—50 мол.% кноррингита, а также аналогичных гранатов в ксенолитах серпентинизированных алмазоносных перидотитов Якутии [Соболев и др., 1969а].

Несмотря на то, что образование алмазов в природных условиях, как предполагалось ранее [Соболев, 1960] и продемонстрировано результатами многолетних исследований минеральных и флюидных включений в алмазах, осуществляется с участием флюида (расплава) сложного состава [Navon, 1999; Реутский, Зедгенизов, 2007; Pal'yanov et al., 2007; Safonov et al., 2007; Logvinova et al., 2008а], подавляющее большинство изученных минералов, ассоциирующих с алмазами и известных в главных типах глубинных ксенолитов в кимберлитах, характеризуются высокой магнизиальностью [$100\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}) = 85—95$, повышенной примесью хрома (5—20 мас.% для гранатов и более 62 мас.% для хромшпинелидов) и представляют собой часть ультраосновного субстрата верхней мантии.

За сорокалетний период после публикации оригинальных данных по составу включений гранатов, богатых кноррингитовым компонентом, в алмазах Южной Африки [Meuser, 1968] и Якутии [Соболев и др., 1969б; Соболев, 1971] накоплен огромный фактический материал по включениям MgCr -гранатов в алмазах различных регионов земного шара (рис. 1), представленный почти 1400 анализами [Sobolev et al., 2004; Stachel, Harris, 2008]. Получены достоверные доказательства существенного преобладания богатых кноррингитом гранатов в концентратах тяжелой фракции алмазоносных кимберлитов всех без исключения разрабатываемых коренных месторождений алмазов [Sobolev et al., 1973; Gurney, Switzer, 1973; Соболев и др., 1978; Gurney, 1984; Sobolev, 1984; Томшин и др., 1998; Pokhilenko et al., 2004], а также в ксенолитах перидотитов из алмазоносных кимберлитов [Соловьева и др., 2008; Тычков и др., 2008]. В ореолах рассеяния кимберлитов пироп сохраняется и переносится значительно дальше других индикаторных минералов [Афанасьев и др., 2008].

Подтверждение существенной роли обогащенных хромом гранатов в алмазах и в концентратах алмазоносных кимберлитов поставило на очередь проведение экспериментальных исследований с целью выяснения условий их образования.

Впервые такие исследования в системе $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—Cr}_2\text{O}_3$ (MASCr) были начаты в ИГиГ СО АН в 70-х годах прошлого столетия [Малиновский, Дорошев, 1974], подхвачены за рубежом [Ringwood, 1977] и продолжаются до настоящего времени в различных лабораториях мира [Klemme, 2004; Suzuki et al., 2008]. За прошедшие десятилетия получены многочисленные, порой противоречивые, экспериментальные результаты. Краткий аналитический обзор некоторых из них и оценка возможности использования для определения условий образования алмазов стали целью представленной работы.

ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ — ПАРАГЕНЕЗИС ПИРОПА И ХРОМИТА, АССОЦИИРУЮЩИХ С АЛМАЗАМИ

В отличие от интерпретации необычного состава абсолютного большинства пиропов, включенных в алмазах, объясняющей обогащенность Cr и обедненность Ca изоляцией их в алмазе от дальнейшей реакции с кимберлитовым расплавом [Meuser, Boyd, 1972], первые находки таких пиропов вне алмаза [Соболев и др., 1969б; Соболев, 1971] позволили предположить, что эти особенности связаны только с парагенезисом, в котором отсутствует клинопироксен, т.е. гарцбургит-дунитовым [Соболев, 1971; Соболев и др., 1969б; Sobolev et al., 1973]. Первая работа, где Н.В. Соболев [1971] четко продемонстрировал значимую положительную корреляцию содержания CaO и Cr_2O_3 в пиропе из лерцолитов (см. рис. 1, а) в парагенезисе с клино- и ортопироксенами с выделением поля составов пиропов из лерцолитов, была известна южно-африканским геологам и даже процитирована в одной из диссертаций [Lawless, 1974], хотя в дальнейшем просто проигнорирована [Gurney, 1984]. В концентратах кимберлитовых трубок были найдены и пиропы указанного состава, даже в отдельных случаях с частично сохранившейся келифитовой каймой [Sobolev et al., 1973]. Такие пиропы были обнаружены почти одновременно в нескольких алмазоносных трубках как Южной Африки [Boyd, Dawson, 1972; Gurney, Switzer, 1973], так и Якутии [Sobolev et al., 1973; Соболев и др., 1978].

Наряду с указанными составами в алмазах в подчиненном количестве зафиксированы также и пиропы с умеренным содержанием CaO , типичным для гранатов в равновесии с клино- и ортопироксеном, т.е. для лерцолитового (вебстеритового) парагенезиса. Именно такие гранаты наиболее типичны и для ксенолитов перидотитов и для концентратов любых кимберлитовых трубок, независимо от содержания (или отсутствия) алмазов. Еще ранее при анализе всего разнообразия ксенолитов перидотитов, содержащих пиропы и названных в оригинальных описаниях дунитами, гарцбургитами и лерцолитами в основ-

ном на базе количественного соотношения различных минералов, было подчеркнuto, что постоянство содержания кальция в этих пиропах всегда свидетельствует об их равновесии с двумя пироксенами [Соболев, 1964].

Формальная классификация известных в кимберлитах гранатов на основании кластерного анализа по содержанию пяти главных и второстепенных компонентов CaO, MgO, FeO, Cr₂O₃ и TiO₂ [Dawson, Stephens, 1975] продемонстрировала, как было показано в более ранних работах [Соболев и др., 1969а,б; Соболев, 1971; Sobolev et al., 1973; Gurney, Switzer, 1973], четкую обособленность области состава субкальциевых высокохромистых пиропов, названных G10 без парагенетической привязки, в отличие от G9, куда были отнесены все гранаты из гранатовых лерцолитов, гарцбургитов, дунитов, вебстеритов, даже частично из эклогитов. В этой предельно упрощенной классификации кимберлитовых гранатов, к сожалению, не принята во внимание четкая парагенетическая связь соотношения CaO и Cr₂O₃ [Соболев, 1971; Sobolev et al., 1973], которая подтвердилась последующим многолетним изучением гранатов, ассоциирующихся с алмазами во включениях и ксенолитах (см. рис. 1).

Экспериментальные исследования в системе MgO—CaO—Al₂O₃—SiO₂, моделирующей составы перидотитовых и эклогитовых парагенезисов, при высоких давлениях [Boyd, 1970] полностью подтвердили зависимость содержания CaO в пиропе от парагенезиса. Переменная примесь хрома при практически равном содержании прочих примесей в пиропе, таких как титан и железо, показывает значимую положительную корреляцию с примесью кальция [Соболев и др., 1969б, Соболев, 1971].

Уникальной особенностью минеральных включений в алмазах любых размеров и качества, от микроалмазов до кристаллов массой в сотни карат [Соболев и др., 2001; Taylor et al., 2003], является унаследованность морфологии включений, полностью повторяющих негативную огранку вмещающих кристаллов алмаза [Соболев и др., 1970, 1972], что полностью подтверждает совместный характер роста алмаза и включения. Это было впервые отмечено и подчеркнuto на материале сибирских алмазов. Особенно ярко негативная алмазная форма проявилась для включений минералов с совершенно несвойственной для них огранкой, в частности, для включений пироба, имеющих форму октаэдра с гранями, параллельными соответствующим граням алмаза [Соболев и др., 1970], а также для включений хромдиопсида, оливина и полиминеральных включений [Соболев и др., 1972]. Позднее подобный вывод был сделан и для включений в южно-африканских алмазах [Prinz et al., 1975] и подтвержден во всех последующих публикациях, где обсуждалась морфология включений в алмазах [Harris, 1992; Stachel, Harris, 2008]. В последней работе для наглядности помещена цветная фотография ярко-зеленого включения хромдиопсида в южно-африканском алмазе, имеющего октаэдрическую огранку. Аналогичная черно-белая фотография, но для якутского алмаза, впервые была опубликована Н.В. Соболевым с соавторами [1972].

Следует подчеркнуть, что именно высокое содержание кноррингитового компонента (более 15—20 мол.%) является диагностическим признаком абсолютного большинства гранатов ультраосновного (перидотитового) типа парагенезиса, образующихся в равновесии с алмазами. Это относится к гранатам как гарцбургитового, так и лерцолитового парагенезиса. Особенно наглядно это демонстрируется на тех иллюстрациях состава гранатов, где вместо содержания Cr₂O₃ и CaO (мас.%) представлено рассчитанное содержание кноррингита в соотношении с другими общепринятыми конечными членами минералов группы граната [Соболев и др., 1969б]. Эмпирический подход с выявлением только количественного соотношения Cr₂O₃ и CaO применяется наиболее часто [Sobolev et al., 2004; Grütter et al., 2006; Stachel, Harris, 2008]. Такая упрощенная характеристика состава не отражает соотношение кноррингитового и других компонентов и ее нельзя признать полностью приемлемой для целей геобарометрии без пересчета анализов и тщательного сопоставления с экспериментальными данными.

Важным минералом гарцбургит-дунитового парагенезиса, наряду с богатым кноррингитовым компонентом — субкальциевым пиропом, является хромит, часто присутствующий совместно с пиропом в алмазах и ксенолитах алмазоносных пироповых перидотитов [Соболев и др., 1969а; Pokhilenko et al., 1977; Griffin et al., 1993; Creighton et al., 2008] и содержащий более 62 % Cr₂O₃ [Соболев, 1971; Ефимова, Соболев, 1977] вместе с пониженной примесью TiO₂. Находки таких хромшпинелидов в концентратах алмазоносных кимберлитов в сочетании с высокохромистыми пиропами могут служить надежным критерием алмазоносности кимберлитов [Соболев, 1971].

Отдельного упоминания заслуживает эсколаит, пока в единственном случае установленный в ассоциации с природным алмазом тр. Удачная, совместно с пикрохромитом [Logvinova et al., 2008b]. Несмотря на существенную роль эсколаита при синтезе пироп-кноррингитовых гранатов в сечении Mg₃Al₂Si₃O₁₂—Mg₃Cr₂Si₃O₁₂, уникальность его находок в природных парагенезисах служит подтверждением предположения о преимущественном формировании гранат-шпинелевых парагенезисов по сравнению с гранат-эсколаитовыми при давлениях ниже 70 кбар [Дорошев и др., 1997].

Огромные доступные аналитические данные по химическому составу гранатов ультраосновного типа парагенезиса в алмазах, суммированные в последних обобщениях [Sobolev et al., 2004; Stachel, Harris, 2008], говорят о максимальном содержании кноррингитового компонента в природных гранатах, не превышающем 60 мол.% (см. рис. 1).

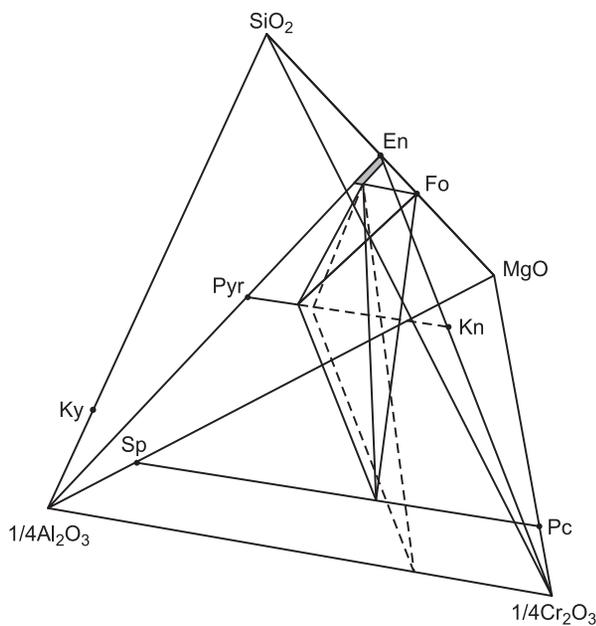


Рис. 2. Положение ассоциаций **Gar + Orx + Es** (штриховые) и **Gar + Fo + Orx + Sp** (сплошные линии) в системе **MgO—Al₂O₃—Cr₂O₃—SiO₂**.

Уникальной особенностью состава высокохромистых субкальциевых пиропов, включенных в алмазы, является неоднородность содержания Sr, выявленная впервые для гранатов из алмазов Якутии [Shimizu, Sobolev, 1995; Шимизу и др., 1997]. Различия в содержании Sr в одном зерне граната, достигающие нескольких порядков, зафиксированы во включениях в алмазах трубок Мир, Удачная и Айхал и указывают на кратковременное пребывание этих гранатов в мантийных условиях. Эта особенность свидетельствует о связи образования гранатов и, по крайней мере, части алмазов(?) с ранними этапами становления кимберлитов, внедрение которых происходит эпизодически в продолжении длительной истории кратонов [Foley, 2008].

Накопленный обширный фактический материал, кратко изложенный выше, говорит об отличии состава силикатных минералов во включениях и сростках с алмазами по сравнению с минералами большинства ультраосновных и основных парагенезисов. Они характерны как для регионов, связанных с кимберлитами, так и для россыпей с проблематичными коренными источниками [Соболев и др., 1969а,б, 1970, 2001; Соболев 1971; Meyer, Boyd, 1972; Prinz et al., 1975] и отчетливо проявляются в снижении роли железа, кальция и повышении роли хрома.

Благодаря уникальной роли и связи кноррингитовых гранатов, их парагенезисов с образованием алмазов именно система **MgO—Al₂O₃—Cr₂O₃—SiO₂** (MASCr) была выбрана в первом приближении в качестве модельной для экспериментального изучения закономерностей, присущих формированию парагенезиса гранатовых гарцбургитов [Малиновский, Дорошев, 1974].

Компонентный тетраэдр **MgO—Al₂O₃—Cr₂O₃—SiO₂** показан на рис. 2. В нем обозначены две наиболее интересные с петрологической точки зрения ассоциации — **Gar + Orx + Es** и **Gar + Orx + Sp + Fo***. Первая лежит на плоскости **En—Al₂O₃—Cr₂O₃**, разделяющей форстерит-шпинелевые и кварц-кианитовые ассоциации. Кристаллизующийся в ней гранат имеет максимальное для заданных *PT*-условий содержание кноррингитового компонента. Этот факт обуславливает интерес, который она представляет, в плане исследования устойчивости хромсодержащих гранатов ряда пироп—кноррингит.

Фазовый объем второй ассоциации, моделирующей природный гранат-гарцбургитовый парагенезис, ограничен плоскостями **Gar + Orx + Fo**, **Gar + Orx + Sp**, **Orx + Sp + Fo** и **Gar + Sp + Fo**. В четырехкомпонентной системе эта ассоциация является дивариантной, и состав ее фаз однозначно определяется температурой и давлением, что открыло отчетливые перспективы для разработки нового минерального геотермометра [Малиновский, Дорошев, 1975а].

К ВОПРОСУ О ГРАНИЦЕ ПОЛЯ УСТОЙЧИВОСТИ КНОРРИНГИТА

Впервые упоминание о синтезе **MgCr**-граната появилось в кратком сообщении [Coes, 1955] без каких-либо деталей, касающихся методики получения или физических свойств новой фазы. В опубликованном впоследствии расширенном и дополненном варианте этой работы описание такого граната отсутствовало [Coes, 1962].

Последующая попытка синтеза кноррингита не привела к положительному результату [Быкова, Геншафт, 1972]. Подробное исследование А.М. Дорошева и И.Ю. Малиновского [1975] в системе **MgO—SiO₂—Cr₂O₃** показало, что нет никаких оснований считать эту фазу стабильной до давления 50 кбар, в интервале 20—50 кбар (1400 °С) устойчива ассоциация **MgSiO₃ + Cr₂O₃**.

Первое достоверное сообщение о синтезе чистого кноррингита при ~70 кбар и 1400 °С представлено в работе А.Е. Рингвуда [Ringwood, 1977]. Им были также синтезированы гранаты, содержащие 50, 75 и 90 мол.% **Mg₃Cr₂Si₃O₁₂**. Автор отмечает, что кноррингит был получен в нескольких опытах при дав-

* Alm — альмандин, And — андрадит, Cor — корунд, Gar — гранат, Gros — гроссуляр, En — энстатит, Es — эсколаит, Fo — форстерит, Kp — кноррингит, Ky — кианит, Orx — ортопироксен, Pc — пикрохромит, Pyg — пироп, Sap — сапфирин, Sil — силлиманит, Sp — шпинель, Uv — уваровит. Для твердых растворов в системе MASCr: Gar—**Mg₃(Al,Cr)₂Si₃O₁₂**, Es—**(Al,Cr)₂O₃**, Orx—**Mg_{2-x}(Al,Cr)_{2x}Si_{2-x}O₆**, Sp—**Mg(Al,Cr)₂O₄**.

Рис. 3. Положение границы устойчивости кноррингита, по данным разных авторов.

лении 60—80 кбар, температуре 1400—1500 °С, но конкретные *PT*-параметры указаны только для одного из них (70 кбар, 1400 °С). По этой причине вопрос о нижней по давлению границе поля устойчивости кноррингита остался открытым.

Первые результаты целенаправленного исследования этой проблемы изложены Т. Ирифуне с соавторами [Irifune et al., 1982]. Методом синтеза на основании экспериментов, проведенных со смесью оксидов, они определили нижнюю по давлению границу поля устойчивости кноррингита как линию, имеющую положительный наклон в *PT*-координатах. По их данным, кноррингит стабилен при давлениях выше 118 кбар (1400 °С) и 105 кбар (1200 °С), последняя точка была проверена методом обратимой реакции.

Практически одновременно мы установили положение линии протекания моновариантной реакции $3\text{MgSiO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, определяющей область устойчивости кноррингита в системе $\text{MgO}—\text{Cr}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$, при $T = 1200, 1600$ и 1800 °С [Туркин и др., 1983]. Все эксперименты были проделаны с исходным составом, представляющим собой смесь всех участвующих в реакции фаз. Согласно нашим данным, эта линия в *PT*-координатах расположена в области давлений 80—95 кбар при температурах 1200—1800 °С и имеет отрицательный наклон ($\Delta P/\Delta T < 0$, рис. 3).

Таким образом, мы видим, что при относительно низкой температуре (1200 °С) наши результаты совпадают, в пределах ошибки эксперимента, с результатами японских исследователей [Irifune et al., 1982]. С повышением температуры, по данным цитируемой работы, граница устойчивости кноррингита круто уходит в сторону высоких давлений, тогда как по нашим данным слегка наклонена в сторону низких. Мы склонны считать, что наш результат является более корректным, поскольку он получен с использованием метода моновариантной смеси, а не в опытах по синтезу. Исследование проведено в более широкой области температур (1200—1800 °С) по сравнению с 1200—1400 °С в работе [Irifune et al., 1982], что снижало возможное искажающее влияние кинетического фактора.

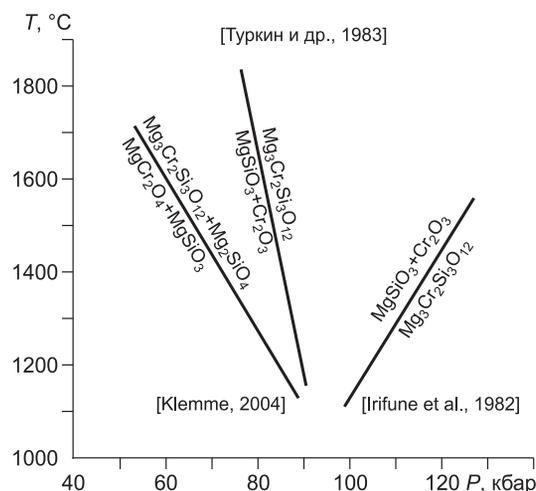
Для некоторых фаз поле синтеза и поле устойчивости заметно не совпадают, в частности, глинозёмистый аналог кноррингита — пироп синтезируется в зависимости от температуры на 2—10 кбар выше по давлению границы поля устойчивости [Boyd, England, 1962; Schreyer, Seifert, 1969; Малиновский, Дорошев, 1975б]. Заметим, что в статье [Irifune et al., 1982] отмечено образование кноррингита в форме хорошо ограненных кристаллов субмиллиметрового размера. Возникновение столь крупных кристаллов при твердофазной реакции может свидетельствовать о том, что параметры экспериментов попадали в поле устойчивости граната достаточно далеко от границы.

Впоследствии подробный термодинамический анализ систем MgSiCr и FMgSiCr , проведенный А.В. Гирнисом [Дорошев и др., 1997; Girmis, Brey, 1999; Girmis et al., 1999], подтвердил отрицательный наклон линии реакции $3\text{MgSiO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ в *PT*-координатах.

Отметим результат экспериментального исследования в системе $\text{MgO}—\text{Cr}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$ [Klemme, 2004]. Автор определил в *PT*-координатах положение линии реакции $\text{MgCr}_2\text{O}_4 + 2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6 = \text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + \text{Mg}_2\text{SiO}_4$, которая близка с установленной нами для реакции $3\text{MgSiO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ при 1200 °С, несколько смещена в сторону низких давлений и также имеет отрицательный наклон (см. рис. 3). Отрицательный наклон установлен недавно и для реакции $3\text{MgSiO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ [Fockenberg, 2008].

УСТОЙЧИВОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ РЯДА ПИРОП—КНОРРИНГИТ

Линия гранатов ряда пироп—кноррингит расположена в плоскости $\text{En}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{Cr}_2\text{O}_3$ тетраэдра $\text{MgO}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{Cr}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$ (см. рис. 2). При высоких давлениях из составов с большим содержанием хрома, чем в предельном при заданных *PT*-условиях гранате, кристаллизуется трехминеральная ассоциация $\text{Gar} + \text{Orx} + \text{Es}$, а при дальнейшем увеличении содержания хрома — двухминеральная $\text{Orx} + \text{Es}$. Граница между полями этих ассоциаций представляет собой след точки пересечения линии гранатов с коннодой $\text{Orx}—\text{Es}$. В области низких давлений ($P < 25$ кбар) фазовые соотношения в сечении пироп—кноррингит носят сложный характер. В равновесии с хромсодержащим гранатом находятся ортопироксен, сапфирин и кианит, последний при еще более низких давлениях переходит в силлиманит [Малиновский и др., 1975].



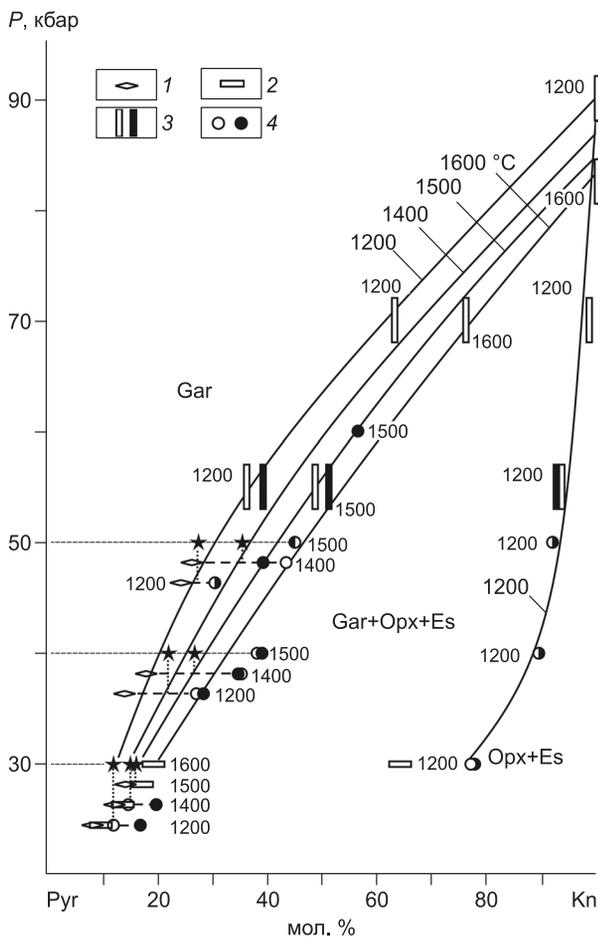


Рис. 4. Изотермические сечения системы пироп—кноррингит, построенные по обобщенным данным разных авторов.

1 — [Малиновский и др., 1975], 2 — [Бабич, 1980], 3 — [Туркин и др., 1983], 4 — [Дорошев и др., 1997]. Данные при $P = 30, 40, 50$ кбар для разных температур ($^{\circ}\text{C}$) разнесены по вертикали, звездочками показаны проекции усредненных значений на линию соответствующего давления. Незалитые знаки — подход со стороны недосыщенных хромом составов, залитые — со стороны пересыщенных, размер отражает интервал ошибки определения параметров эксперимента.

Впервые фазовые соотношения в этом сечении при высоких давлениях (30, 40 и 50 кбар) были изучены И.Ю. Малиновским с соавторами [1975]. Им удалось синтезировать гранаты, содержащие до 26 мол.% $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, при $P = 50$ кбар, $T = 1500$ $^{\circ}\text{C}$ и сделать вывод, что с повышением температуры и давления содержание кноррингитового компонента в гранате возрастает. Эти результаты были уточнены в экспериментах при $P = 30$ кбар с контролем равновесия [Бабич, 1980] и нашли свое подтверждение в работе А.Е. Рингвуда [Ringwood, 1977], который синтезировал полный ряд гранатов пироп—кноррингит, увеличив давления и температуры.

Позднее мы установили, что определенные Ю.А. Малиновским с соавторами [1975] фазовые соотношения на PX -диаграмме сечения $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ — $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ сохраняются вплоть до давлений устойчивости чистого кноррингита [Туркин и др., 1983].

В тот же год вышла статья [Irfune, Nariya, 1983], где был предложен иной вариант фазовой диаграммы, в котором поле $\text{Gar} + \text{Orpx} + \text{Es}$ в результате реакции разделялось на поля $\text{Gar} + \text{Orpx} + \text{Sp} + \text{SiO}_2$, $\text{Orpx} + \text{Cor} + \text{Sp} + \text{SiO}_2$ и $\text{Orpx} + \text{Sp} + \text{SiO}_2$ в области давлений ниже 65 кбар (1200 $^{\circ}\text{C}$). Из-за краткости изложения методических деталей нам трудно комментировать возможные причины столь существенного расхождения, отметим только, что из 42 опытов, попадающих, по мнению авторов, в поля ассоциаций с кремнеземом, последний был достоверно диагностирован только в одном. В восьми — отмечены мельчайшие следы SiO_2 , а в остальных его наличие декларируется на основании химического баланса реакции [Irfune, Nariya, 1983].

Окончательный вариант PX -диаграммы сечения $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ — $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, построенный по результатам исследования, проведенного с А.М. Дорошевым с соавторами [1997], и ранее полученных данных [Малиновский и др., 1975; Бабич, 1980; Туркин и др., 1983], показан на рис. 4. Предельное содержание кноррингитового компонента в гранате возрастает при повышении давления и температуры, что означает отрицательный наклон изолиний хромсодержания граната в PT -координатах вплоть до границы устойчивости кноррингита.

АССОЦИАЦИЯ $\text{Gar}+\text{Fo}+\text{Orpx}+\text{Sp}$ В СИСТЕМЕ MASCr

Ассоциация форстерита с гранатом, ортопироксеном и шпинелью моделирует принципиальные особенности природных парагенезисов гранатовых гарцбургитов. Ее появление обусловлено реакцией перехода шпинелевых перидотитов в гранатовые. В системе $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ эта реакция моновариантна и имеет вид $\text{Orpx} + \text{Sp} = \text{Gar} + \text{Fo}$. Ее положение в PT -координатах впервые установлено И.Д. МакГреггором [MacGregor, 1964]. Он же показал, что поле шпинельсодержащей ассоциации в системе $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ смещается в область высоких давлений пропорционально валовому количеству оксида хрома [MacGregor, 1970].

В четверной хромсодержащей системе с повышением вариантности линия равновесия преобразуется в поле сосуществования четырех фаз $\text{Gar} + \text{Fo} + \text{Orpx} + \text{Sp}$.

Первое экспериментальное исследование состава фаз этой ассоциации проведено И.Ю. Малиновским и А.М. Дорошевым [1975a]. Ими установлен общий характер изменения состава гранатов и шпинели-

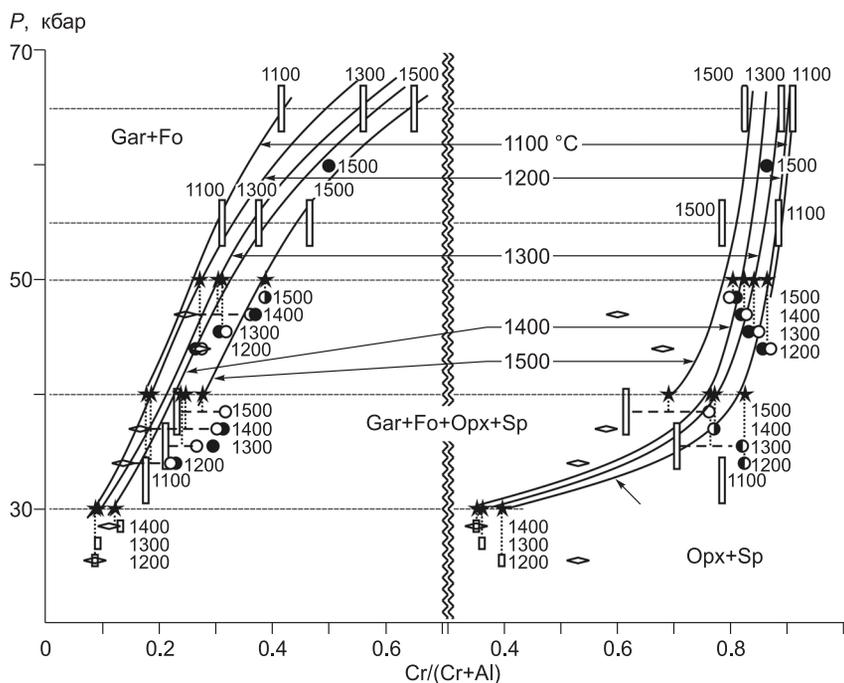


Рис. 5. Составы сосуществующих граната и шпинели в зависимости от давления, по данным разных авторов.

Усл. обозн. см. на рис. 4.

лей. Содержание кноррингитового компонента в гранате увеличивается с повышением давления и температуры. В отличие от граната содержание оксида хрома в шпинели возрастает с повышением давления и убывает с ростом температуры. Авторы подчеркнули возможность определения PT -условий образования данной ассоциации по известному составу двух фаз — граната и шпинели.

Впоследствии нами было показано, что эта закономерность сохраняется в широком PT -диапазоне — 30—65 кбар, 1100—1600 °C, включающем условия природного алмазообразования [Туркин и др., 1983]. Количественные оценки распределения $Al \leftrightarrow Cr$ между гранатом и шпинелью в четырехминеральной ассоциации были дополнены в экспериментах А.М. Дорошева с соавторами [1997]. Они построили диаграмму хромсодержания равновесных граната и шпинели в ассоциации $Gar + Fo + Opx + Sp$ системы $MASCr$, которая воспроизведена нами в дополненном и уточненном варианте на рис. 5.

НЕКОТОРЫЕ ГЕОТЕРМОБАРОМЕТРИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

Один из наиболее общепризнанных методов оценки давления образования ультраосновных парагенезисов базируется на содержании Al_2O_3 в ортопироксене [Hensen, 1973; MacGregor, 1974; Akella, 1974].

Этот метод хорошо зарекомендовал себя в области давлений до 40 кбар, где содержание глинозема в ортопироксене заметно превышает количество других дополнительных компонентов. При более высоких давлениях (40—60 кбар) содержание Al_2O_3 снижается до 0.5—1 мас.% и становится соизмеримым CaO , MnO , Cr_2O_3 и Na_2O , что уменьшает точность оценки давления. Дальнейшее снижение содержания глинозема в ортопироксене еще более затрудняет применение ортопироксенового барометра для давлений выше 50—60 кбар.

Представленные выше экспериментальные данные показывают, что количество оксида хрома в гранате с повышением давления нарастает и изменяется в широких пределах. Это позволяет рассматривать хром-гранатовый геобарометр как альтернативу ортопироксеновому для области давлений выше 40 кбар.

Разработка геотермобарометрических методов, учитывающих содержание хрома в гранате и сосуществующих с ним фазах, давно привлекала внимание исследователей [Аранович, Косякова, 1980; O'Neil, 1981; Nickel, 1989; Ryan et al., 1996; Giris et al., 1999; Brey et al., 1999; Giris et al., 2003; Grütter et al., 2006].

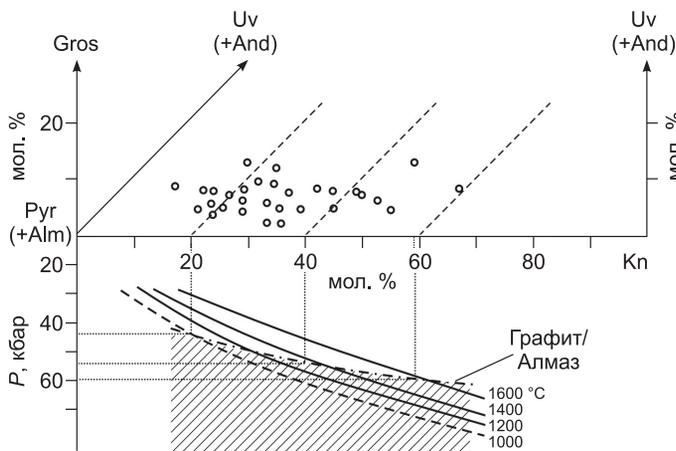


Рис. 6. Оценка нижнего предела давления по составу хромосодержащих гранатов из включений в кристаллах алмаза.

Штриховкой показана область устойчивости алмаза, граница которой приведена по [Kennedy, Kennedy, 1976]. Температурные кривые соответствуют границам между полями Gar и Gar + Орх + Es на рис. 4.

несколько геотермометров, решают обратную задачу расчета состава ортопироксена, который предположительно находился в равновесии с конкретным зерном граната известного состава. Затем для оценки давления применяют гранат-ортопироксеновый барометр [Nickel, 1989]. Этот метод трудно признать простым и удобным для практического применения, кроме того, многочисленные циклические расчеты приводят к прогрессирующему накоплению ошибок.

В работе Г. Грюггера с соавторами предложен эмпирический геобарометр (P_{CG}), основанный на корреляции соотношения CaO/Cr_2O_3 в гранатах из гранат-шпинелевых гипербазитов [Grütter et al., 2006]. В координатах $CaO-Cr_2O_3$ (мас.%) ими построена серия изобар, представляющих собой прямые линии. При нулевом значении абсциссы (CaO) линии пересекают ординату (Cr_2O_3) в области положительных значений. По обозначенному изобарами количеству хрома в гранате при $CaO = 0$ оценивается давление в соответствии с данными И.Ю. Малиновского и А.М. Дорошева [Malinovsky, Doroshev, 1977]. К сожалению, при этом не учитываются более поздние, дополненные и расширенные результаты экспериментов, полученные с участием этих же авторов [Туркин и др., 1983, Дорошев и др., 1997].

Наглядный вариант подобных оценок, основанный на наших данных, показан на рис. 6. На диаграмму пироп—кноррингит—уваровит—гроссуляр нанесены точки для некоторых субкальциевых хромосодержащих гранатов из включений в кристаллах алмаза, составы которых приведены в работах [Соболев и др., 1978; Logvinova et al., 2005], а также неопубликованных материалах Н.В. Соболева и Э.С. Ефимовой. Они располагаются узкой полосой вдоль линии пироп—кноррингит вплоть до 59 мол.% $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$. Значительная часть попадает в интервал 20—40 мол.%, что соответствует интервалу давлений от 42 до 52 кбар при температурах, отвечающих линии равновесия графит—алмаз. Поскольку эти гранаты нельзя заведомо отнести к предельной ассоциации Gar + Орх + Es, где растворимость хрома в гранате максимальна, то оцененное давление является минимально возможным для образования гранатов данного состава. Для наиболее богатого оксидом хрома из приведенных гранатов оно близко к 60 кбар.

Для удобства и упрощения проведения оценок изолинии состава граната в сечении пироп—кноррингит (см. рис. 4) описаны аппроксимирующим уравнением по координатам 200 лежащих на них точек

$$P_{Gar}(X_{Gar}, T) = K_1 \cdot (Cr\#)^3 + K_2 \cdot (Cr\#)^2 + K_3 \cdot (Cr\#) + K_4 \cdot \ln(1/T)^2 + K_5 \cdot \ln(1/T) + K_6 \cdot (Cr\#)^2 \cdot \ln(1/T) + K_7 \cdot (Cr\#) \cdot \ln(1/T) + K_8, \quad (1)$$

где $Cr\# = 100 \cdot Cr / (Cr + Al)$ в гранате, P , кбар, T , °C. 90 % из выбранных для аппроксимации точек отклоняются от описанных уравнением (1) кривых менее чем на 1 кбар; максимальное отклонение составляет 1.3 кбар.

Как уже отмечалось, ассоциация Орх + Sp + Gar + Fo в системе MASCr является дивариантной, и состав ее фаз однозначно определяется температурой и давлением. Для решения обратной задачи достаточно знать состав двух фаз, образующих твердые растворы. Удобными в этом отношении являются гранат и шпинель, составы которых изменяются в широком диапазоне. Экспериментальные результаты по равновесию граната и шпинели модельной гарцбургитовой ассоциации в системе MASCr [Malinovsky, Doroshev, 1977; Туркин и др., 1983; Дорошев и др., 1997] показаны на рис. 7.

Там же приведены изолинии состава сосуществующих граната и шпинели, построенные на основании аппроксимации экспериментальных данных полиномами второй степени от состава граната и шпинели вида $P = P(X_{Gar}^{Cr}, X_{Sp}^{Cr})$ и $T = T(X_{Gar}^{Cr}, X_{Sp}^{Cr})$,

$$P_{\text{GarSp}}(X_{\text{Gar}}, X_{\text{Sp}}) = K_1 \cdot (\text{Cr}\#_{\text{Gar}})^2 + K_2 \cdot (\text{Cr}\#_{\text{Sp}})^2 + K_3 \cdot (\text{Cr}\#_{\text{Gar}}) + K_4 \cdot (\text{Cr}\#_{\text{Sp}}) + K_5 \cdot (\text{Cr}\#_{\text{Gar}} \cdot \text{Cr}\#_{\text{Sp}}) + K_6, \quad (2)$$

$$T_{\text{GarSp}}(X_{\text{Gar}}, X_{\text{Sp}}) = K_1 \cdot (\text{Cr}\#_{\text{Gar}})^2 + K_2 \cdot (\text{Cr}\#_{\text{Sp}})^2 + K_3 \cdot (\text{Cr}\#_{\text{Gar}}) + K_4 \cdot (\text{Cr}\#_{\text{Sp}}) + K_5 \cdot (\text{Cr}\#_{\text{Gar}} \cdot \text{Cr}\#_{\text{Sp}}) + K_6. \quad (3)$$

С максимальными весовыми значениями учтены данные [Туркин и др., 1983], полученные в двух-, трехкратных экспериментах с промежуточным измельчением образцов, что повышало степень приближения к равновесному состоянию. Скрупулезный анализ опытов А.М. Дорошева с соавторами [Дорошев и др., 1997] показал некоторую негомогенность полученных фаз [Girnis et al., 2003].

Изолинии состава граната характеризуют содержание кноррингитового компонента и имеют отрицательный наклон ($\Delta T/\Delta P < 0$), а состава шпинели показывают содержание магнезиохромита и имеют положительный наклон. Угол пересечения изолиний повышается с ростом давления, что снижает интервал ошибки при оценке PT -условий кристаллизации гарцбургитовой ассоциации по составу граната и шпинели.

Табулированием уравнений (2) и (3), при вариации состава граната и шпинели в пределах экспериментально установленного диапазона, получены значения P , T и X_{Gar} , по которым рассчитаны коэффициенты уравнения

$$P_{\text{GarSp}}(X_{\text{Gar}}, T) = K_1 \cdot (\text{Cr}\#)^3 + K_2 \cdot (\text{Cr}\#)^2 + K_3 \cdot (\text{Cr}\#) + K_4 \cdot \ln(1/T)^2 + K_5 \cdot \ln(1/T) + K_6 \cdot (\text{Cr}\#)^2 \cdot \ln(1/T) + K_7 \cdot (\text{Cr}\#) \cdot \ln(1/T) + K_8. \quad (4)$$

Оно позволяет определять давление при заданной температуре по содержанию хрома в гранате из гарцбургитовой ассоциации $\text{Gar} + \text{Orx} + \text{Fo} + \text{Sp}$, если состав шпинели неизвестен. Коэффициенты всех приведенных уравнений показаны в табл. 1.

Для практического применения уравнений (1)—(4) к природным образцам мы корректировали значение $\text{Cr}\#$ для граната по содержанию Са, считая, что последний образует в составе граната низкobarический уваровитовый компонент, снижая количество кноррингитового, т.е.

$$\text{Cr}\#_{\text{Gar}} = 100(\text{Cr} - 2\text{Ca}/3)/(\text{Cr} - 2\text{Ca}/3 + \text{Al}).$$

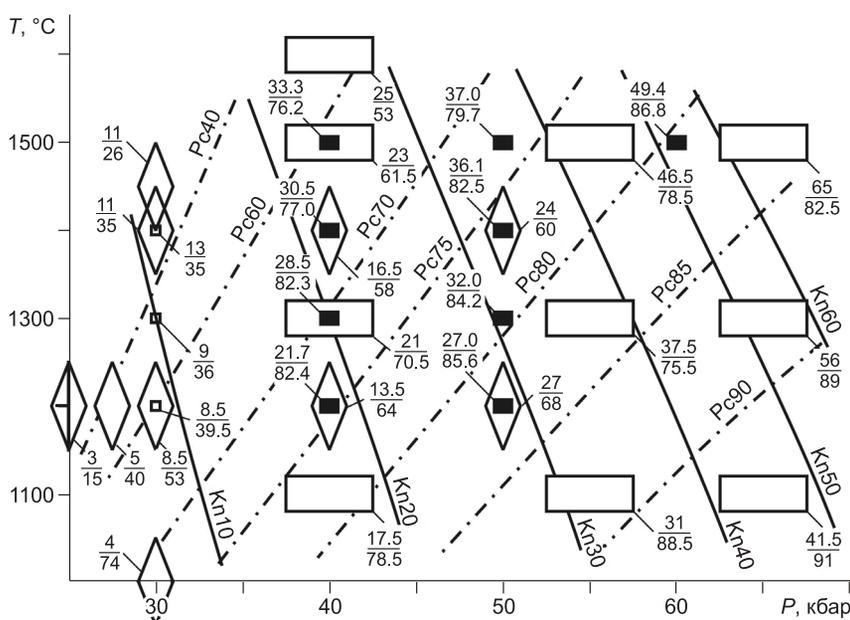


Рис. 7. Влияние температуры и давления на состав граната (сплошные линии) и шпинели (штрихпунктирные) в ассоциации $\text{Gar} + \text{Fo} + \text{Orx} + \text{Sp}$ системы MASCr (Kn10 и Pc40 — количество кноррингитового и пикрохромитового компонентов в гранате и шпинели соответственно).

Числитель — содержание кноррингита в гранате, знаменатель — магнезиохромита в шпинели (мол.%), установленные в экспериментах. Белые прямоугольники и квадраты — данные [Туркин и др., 1983]; черные — [Дорошев и др., 1997]; ромбы — [Malinovsky, Doroshev, 1977]. Размер отражает интервал ошибки определения параметров эксперимента.

Таблица 1.

Коэффициенты уравнений (1)—(4)

Коэффициент	Gar + Opx + Es	Gar + Fo + Sp + Opx		
	(1)	(2)	(3)	(4)
K_1	$5.205 \cdot 10^{-5}$	$-7.306 \cdot 10^{-3}$	$-1.659 \cdot 10^{-1}$	$-5.638 \cdot 10^{-5}$
K_2	$-2.554 \cdot 10^{-2}$	$4.332 \cdot 10^{-3}$	$-2.56 \cdot 10^{-1}$	$-1.377 \cdot 10^{-2}$
K_3	2.131	$3.885 \cdot 10^{-1}$	32.52	3.80
K_4	-21.99	$-4.69 \cdot 10^{-1}$	21.58	-11.35
K_5	-284.3	$8.050 \cdot 10^{-3}$	$-1.037 \cdot 10^{-1}$	-146.1
K_6	$-1.926 \cdot 10^{-3}$	35.39	610.1	$-1.697 \cdot 10^{-3}$
K_7	$1.003 \cdot 10^{-1}$	—	—	$3.744 \cdot 10^{-1}$
K_8	-894.9	—	—	-445.6
σ_{res}	0.7	2.15	21.8	0.19

Примечание. σ_{res} — остаточная дисперсия.

Таблица 2. Химический состав сосуществующих пар граната и шпинели из включений в алмазах (мас.%)

№ п/п	Образец	Фаза	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Сумма
1	AS152/136	Gar	39.6	0.16	11.4	16.0	7.02	0.36	19.2	5.21	98.95
2	»	Sp	0.14	0.26	3.61	67.4	15.7	0.38	13.5	—	100.99
3	AS152/137	Gar	41.4	0.12	14.9	11.4	6.57	0.31	20.0	4.84	99.54
4	»	Sp	0.14	0.25	5.93	63.8	16.1	0.30	11.8	—	98.32
5	AS152/144	Gar	41.5	0.11	15.9	10.2	6.64	0.32	20.4	4.46	99.53
6	»	Sp	0.13	0.26	6.48	64.5	12.2	0.25	14.8	—	98.62
7	AS152/149	Gar	41.3	0.14	14.3	12.3	6.84	0.34	20.0	5.10	100.32
8	»	Sp	0.10	0.25	5.82	65.7	13.9	0.30	13.2	—	99.27
9	AS143/102	Sp	0.13	1.30	7.08	62.7	13.4	0.24	14.7	—	99.55
10	»	Gar	41.9	0.17	17.5	8.21	5.84	0.27	22.0	3.27	99.16
11	Mr35/15	Gar	42.0	—	18.2	8.29	6.19	0.34	23.5	1.25	99.77
12	»	Sp	—	—	6.08	64.7	13.4	0.25	15.0	—	99.43
13	Av75	Gar	41.6	0.06	15.3	11.5	5.89	0.27	24.0	1.01	99.63
14	»	Sp	—	0.12	7.25	64	13.2	0.33	14.3	—	99.20
15	Mr704	Gar	41.4	0.08	13.0	13.1	5.97	0.38	23.6	1.35	98.88
16	»	Sp	0.01	0.22	6.95	64.0	12.2	0.22	13.6	—	97.20

Примечание. AS — тр. Айхал; Mr, Av — тр. Мир (Якутия). Образцы 1—10 представлены полиминеральными включениями (сростками) минералов в одном алмазе, 11—16 — ассоциирующие изолированные включения. Составы гранатов (Gar) и хромшпинелидов (Sp) определены с помощью микроанализатора с электронным зондом Camebax-Micro по стандартной методике.

Такое упрощенное предположение вполне согласуется с углом наклона изобар в CaO—Cr₂O₃ координатах (мас.%), заданного в эмпирическом геобарометре Г. Грюттера с соавторами для области устойчивости алмаза (Cr₂O₃/CaO = 0.94) [Grütter et al., 2006]. В уваровите Ca₃Cr₂Si₃O₁₂ это соотношение составляет 0.90.

На рис. 8 показаны сравнительные геотермобарометрические оценки по составам гранатов гарцбургитового парагенезиса из включений в алмазах с использованием уравнений (1), (4) и эмпирического барометра P_{CG} [Grütter et al., 2006], основанного на содержании хрома и кальция в гранате. В качестве опорных, взяты температуры термометра T_{Ni} , приведенные в первоисточнике с анализами состава образцов [Griffin et al., 1993].

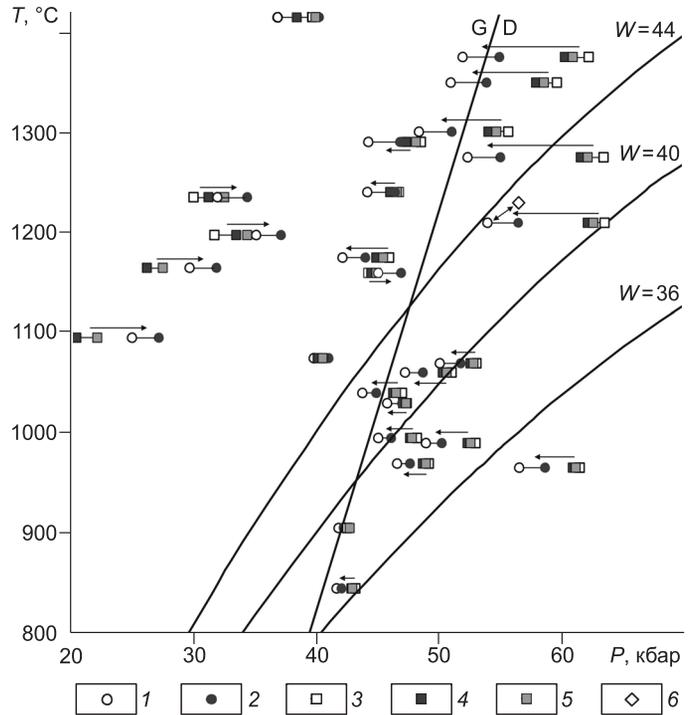
Уравнение (1) показывает минимальное давление, необходимое для образования граната с заданным содержанием кноррингитового компонента, уравнение (4) — давление при допущении, что образец относится к гранат-шпинелевому парагенезису. Разница в зависимости от температуры составляет 0.4—3 кбар.

Температурная зависимость уравнения P_{CG} косвенно задана в виде значения теплового потока для геотерм, по [Pollack, Charman, 1977]. Для оценки давления по этому уравнению мы брали три различные геотермы, которым соответствовали следующие PT точки: 1) итерационно согласованные P_{CG} , T_{Ni} ; 2) $P_{Gar}(X_{Gar}, T)$, T_{Ni} ; 3) $P_{GarSp}(X_{Gar}, T)$, T_{Ni} . Значения P_{CG} для геотерм 2 и 3 практически совпадают (см. рис. 8). Максимальные расхождения в наших оценках и P_{CG} наблюдаются для высокотемпературных гранатов и достигают 10 кбар и более для максимально богатых хромом образцов, описанных на сегодняшний день.

Рис. 8. Сравнительные геотермобарометрические оценки по составам гранатов из включений в алмазах, аналитические данные, по [Griffin et al., 1993].

1–5 — давление: 1 — по уравнению (1) из представленной работы при температуре T_{Ni} , по [Griffin et al., 1993]; 2 — по уравнению (4) при T_{Ni} ; 3 — P_{CG} [Grütter et al., 2006], согласованное с континентальными геотермами [Pollack, Charman, 1977] при соответствующих T_{Ni} ; 4 — P_{CG} , согласованное с континентальными геотермами для PT точек $P_{Gar}(X_{Gar}, T_{Ni})$, T_{Ni} ; 5 — P_{CG} , согласованное с континентальными геотермами для PT точек $P_{GarSp}(X_{Gar}, X_{Sp}, T_{Ni})$, T_{Ni} ; 6 — PT по уравнениям (2), (3) для образца алмаза, имевшего также включение шпинели.

Горизонтальными линиями связаны точки одноименных образцов, стрелки — усредненная разница давлений. Линия графит—алмаз (G/D), по [Kennedy, Kennedy, 1976]. Для ориентировки показаны геотермы с тепловым потоком 36, 40 и 44 мВт/м².



На рис.8 дополнительно показана PT -оценка по взаимным уравнениям (2) и (3) для одного из алмазов, имевшего, наряду с гранатом, также включение шпинели. Полученные значения хорошо согласуются с уравнениями (1) и (4).

Аналогичные оценки по составам сосуществующих гранатов и шпинелей из включений и сростков с алмазами (табл. 2) [Griffin et al., 1993; Sobolev et al., 1997] приведены на рис. 9. Здесь мы получали P и T по уравнениям (3) и (4), рассчитывали тепловой поток геотермы для каждой PT пары и использовали его в уравнении P_{CG} . Расхождение давления (см. рис. 9) показано горизонтальными стрелками. Как правило, P_{CG} дает более высокие давления.

Для образцов с известными T_{Ni} последние были согласованы итерационным методом с давлениями P_{CG} и значениями тепловых потоков геотерм, по [Pollack, Charman, 1977]. Расхождения в $T_{GarSp}(X_{Gar}, X_{Sp})$ и T_{Ni} показаны пунктирными кривыми. За исключением двух «выбросов» они относительно невелики и в среднем по абсолютному значению не превышают 40 °C (max — 87, min — 1).

На врезке (см. рис. 9) отдельно вынесены PT точки для четырех пар гранат-шпинелевых сростков — включений в одном кристалле алмаза (обр. AS152, см. табл. 2), определенные по нашим уравнениям (2), (3). Три из них лежат на геотерме $W = 39$ мВт/м², что может отражать последовательный захват движущимся к поверхности и одновременно растущим кристаллом равновесных с ним на момент захвата минералов.

Интересный, на наш взгляд, результат получен для серии образцов включений гра-

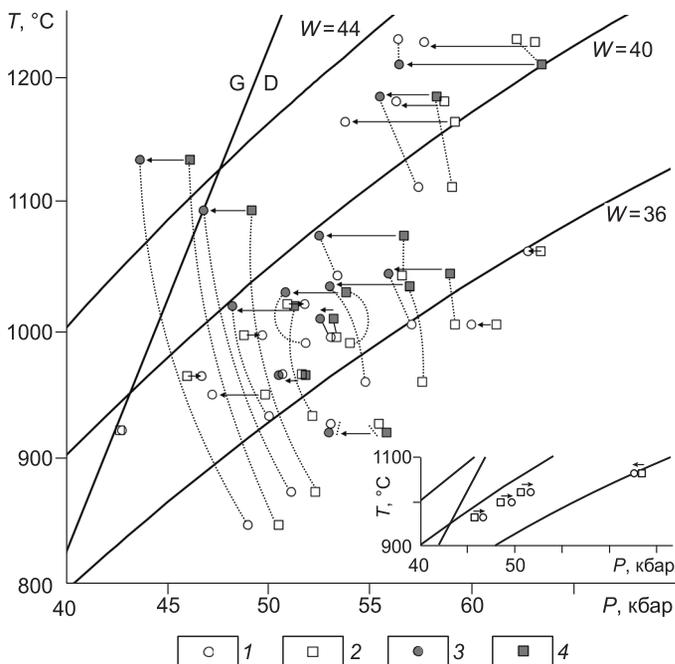


Рис. 9. Сравнительные геотермобарометрические оценки по составам сосуществующих граната и шпинели из включений в алмазах по анализам из [Sobolev et al., 1997], сростков с алмазами по анализам из [Griffin et al., 1993].

1 — PT по уравнениям (2), (3) из представленной работы; 2 — давление по P_{CG} [Grütter et al., 2006] для континентальных геотерм [Pollack, Charman, 1977], соответствующих PT точкам, полученным по уравнениям (2), (3); 3 — давление по уравнению (4) при T_{Ni} из [Griffin et al., 1993; Sobolev et al., 1997]; 4 — давление по P_{CG} , согласованное с континентальными геотермами при соответствующих T_{Ni} . На врезке показан фрагмент рисунка с точками определения для гранат-шпинелевых пар из одного кристалла алмаза (обр. AS152 см. табл. 2).

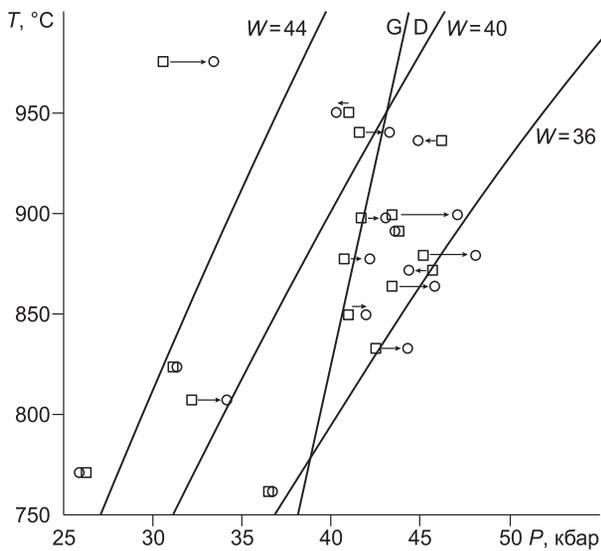


Рис. 10. Сравнительные геотермобарометрические оценки по составам включений граната в шпинели из кимберлитов и лампроитов [Соболев, Логвинова, 2004]

Усл. обозн. см. на рис. 9.

ности от $\text{CaO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ в гранате для всех серий образцов дано на рис. 11, откуда видно, что уравнение P_{CG} показывает большее давление для богатых хромом субкальциевых, т.е. гарцбургитовых гранатов.

Итак, отметим, что геотермобарометрические оценки по составам включений дают уникальную информацию об условиях формирования конкретного алмаза, которые могут отличаться от таковых для вмещающей его породы. Чрезвычайная редкость обнаружения полиминеральных включений ограничивает возможность получения такого рода данных, поскольку для совместного определения температуры и давления существующими методами минеральной геотермобарометрии, как правило, необходимы два уравнения $P = f(X_1, T)$, $T = f(X_2, P)$ и анализы состава для 3—4 различных фаз, входящих в них. X_1 и X_2 — набор компонентов, межфазовое перераспределение которых в большей степени зависит от давления или температуры соответственно. В общем случае кинетические характеристики распределения различных пар компонентов между различными структурными позициями разных минералов не одинаковы, т.е. тот или иной компонентный обмен может «замораживаться» при разных температурах. Это ведет к несогласованности конкретной пары уравнений.

Минимизация количества фаз и компонентов, необходимых для совместного определения температуры и давления, является, на наш взгляд, очевидным преимуществом гранат-шпинелевого геотермобарометра, его работоспособность мы попытались продемонстрировать выше.

Учитывая крайнюю редкость находок эсколита в глубинных ультрабазитах, парагенезисы с которыми, по оценкам [Дорошев и др., 1997], становятся устойчивыми при давлениях выше 70 кбар,

Рис. 11. Разница давлений по P_{CG} [Grütter et al., 2006] и полученных по нашим уравнениям для различных серий образцов в зависимости от соотношения содержания кальция и хрома (мас.%) в гранате.

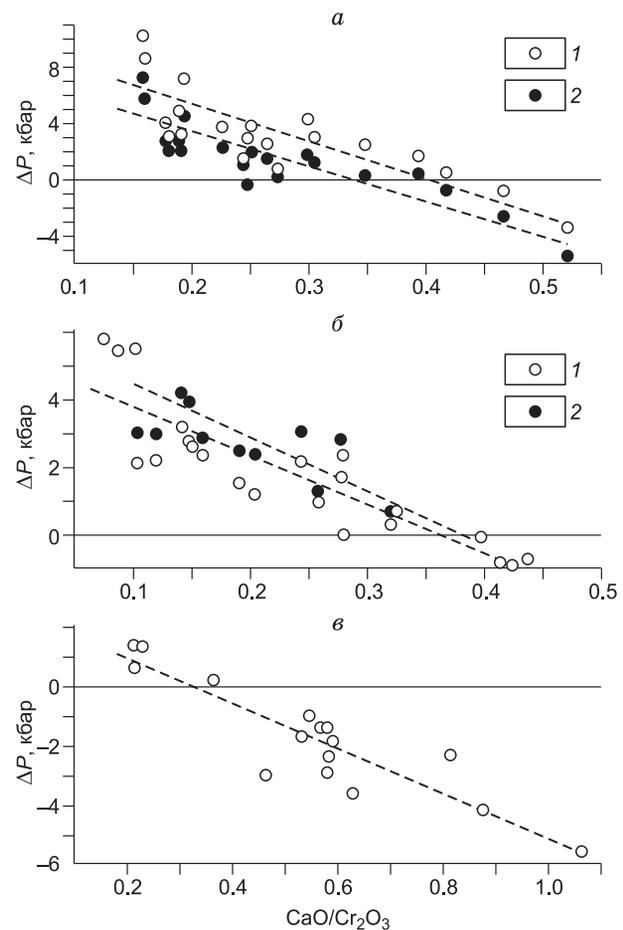
a — для гранатов из включений в алмазах (см. рис. 9): 1 — $\Delta P = P_{\text{CG}}(W \text{ при } T_{\text{Ni}}) - P_{\text{Gar}}(X_{\text{Gar}}, T_{\text{Ni}})$; 2 — $\Delta P = P_{\text{CG}}(W \text{ при } T_{\text{Ni}}) - P_{\text{GarSp}}(X_{\text{Gar}}, T_{\text{Ni}})$; *b* — для сосуществующих граната и шпинели из включений в алмазах и сростков с алмазами (см. рис. 10): 1 — $\Delta P = P_{\text{CG}}(W \text{ при } P, T_{\text{GarSp}}(X_{\text{Gar}}, X_{\text{Sp}})) - P_{\text{GarSp}}(X_{\text{Gar}}, X_{\text{Sp}})$; 2 — $\Delta P = P_{\text{CG}}(W \text{ при } T_{\text{Ni}}) - P_{\text{GarSp}}(X_{\text{Gar}}, T_{\text{Ni}})$; *в* — для включений граната в шпинели из кимберлитов и лампроитов (см. рис. 11): $\Delta P = P_{\text{CG}}(W \text{ при } P, T_{\text{GarSp}}(X_{\text{Gar}}, X_{\text{Sp}})) - P_{\text{GarSp}}(X_{\text{Gar}}, X_{\text{Sp}})$. Штриховыми линиями показан линейный тренд.

ната в шпинели из кимберлитов и лампроитов [Соболев, Логвинова, 2004], P_{T} -оценки которых приведены на рис. 10. В отличие от вышеотмеченной тенденции завышения давления (см. рис. 8, 9) здесь P_{CG} [Grütter et al., 2006] показывает более низкие значения. Вероятно, это отражает тот факт, что после захвата включения обмен $\text{Cr} \leftrightarrow \text{Al}$ между гранатом и шпинелью продолжается, тогда как Ca остается в гранате.

Соотношение давлений, определяемых нашими уравнениями, с давлениями по P_{CG} в зависи-

мости от $\text{CaO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ в гранате для всех серий образцов дано на рис. 11, откуда видно, что уравнение P_{CG} показывает большее давление для богатых хромом субкальциевых, т.е. гарцбургитовых гранатов.

Итак, отметим, что геотермобарометрические оценки по составам включений дают уникальную информацию об условиях формирования конкретного алмаза, которые могут отличаться от таковых для вмещающей его породы. Чрезвычайная редкость обнаружения полиминеральных включений ограничивает возможность получения такого рода данных, поскольку для совместного определения температуры и давления существующими методами минеральной геотермобарометрии, как правило, необходимы два уравнения $P = f(X_1, T)$, $T = f(X_2, P)$ и анализы состава для 3—4 различных фаз, входящих в них. X_1 и X_2 — набор компонентов, межфазовое перераспределение которых в большей степени зависит от давления или температуры соответственно. В общем случае кинетические характеристики распределения различных пар компонентов между различными структурными позициями разных минералов не одинаковы, т.е. тот или иной компонентный обмен может «замораживаться» при разных температурах. Это ведет к несогласованности конкретной пары уравнений.



применение P_{Gar} -барометра (уравнение (1) для ассоциации Gar + Орх + Es) может показаться некорректным. Заметим, что в данной ассоциации содержание хрома в гранате является предельно возможным для заданных PT , поэтому оценивается нижний предел давления. Для парагенезисов без шпинели (например, гранатовых пироксенитов) и для гранатов неуставленного парагенезиса из кимберлитовых концентратов метод оценки минимального давления вполне приемлем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Абсолютное большинство силикатных и оксидных включений, обнаруженных к настоящему времени в кристаллах алмаза, относится к гарцбургитовому парагенезису. Входящие в него гранаты обладают специфическим составом, характерные особенности которого проявляются во всех регионах мира (см. рис. 1). Это высокое содержание хрома наряду с пониженным количеством кальция.

Уже первые эксперименты показали связь повышенного содержания хрома в гранате с давлением (для синтеза пироба с 26 мол.% кноррингитового компонента потребовалось давление 50 кбар [Малиновский и др., 1975]), и эта корреляция была подтверждена во всех последующих работах разных авторов.

Предложенный в настоящей работе метод опирается на экспериментальные данные по кристаллизации ассоциации Gar + Fo + Орх + Sp в системе MASCr и изначально разрабатывался именно для гарцбургитового парагенезиса. Формально он приемлем для гранатов с соотношением $\text{CaO}/\text{Cr}_2\text{O}_3 < 0.90$ (в том числе и относящихся к лерцолитовому парагенезису), т.е. попадающих в треугольник Ruy—Kn—Uv взаимной четверной диаграммы Ruy—Cros—Uv—Kn (см. рис. 6).

Представленный метод позволяет оценивать и давление, и температуру по составу всего двух минералов — граната и шпинели. Он прост в практическом применении, поскольку вполне востребованному сегодня Орх барометру [MacGregor, 1974] в интерпретации [Finnerty, Boyd, 1984], выражен простыми уравнениями, описывающими экспериментальные данные. В частности, по известным составам граната и шпинели рассчитываются PT по уравнениям (2), (3); если состав шпинели неизвестен, но есть основания относить гранат к шпинельсодержащему парагенезису, используется уравнение (4) при заданной температуре. Для гранатов неизвестного парагенезиса минимально необходимое давление может быть определено по уравнению (1).

При соотношении $\text{CaO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ в гранате, равном 0.35—0.40, наблюдается хорошая согласованность в оценке давления с эмпирическим барометром P_{CG} [Grütter et al., 2006], однако для более высокохромистых и низкокальциевых гранатов последний показывает давления выше на 10—15 % по сравнению с нашими оценками.

Авторы благодарны О.Г. Сафонову, Л.В. Агафонову за высказанные конструктивные замечания и рекомендации, которые были учтены при подготовке рукописи.

ЛИТЕРАТУРА

Аранович Л.Я., Косякова Н.А. Гранат-шпинелевый геотермометр для глубинных пород // Докл. АН СССР, 1980, т. 254, № 4, с. 978—981.

Афанасьев В.П., Ниленко Е.И., Тычков Н.С., Титов А.Т., Толстов А.В., Корнилова В.П., Соболев Н.В. Механический износ индикаторных минералов кимберлитов: экспериментальные исследования // Геология и геофизика, 2008, т. 49 (2), с. 120—127.

Бабич Ю.В. Исследование устойчивости хромсодержащих гранатов ряда пироб—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.

Быкова Ю.М., Геншафт Ю.С. Синтез хромовых гранатов ряда пироб—кноррингит // Геохимия, 1972, № 10, с. 1291—1293.

Дорошев А.М., Малиновский И.Ю. К вопросу об устойчивости кноррингита // Экспериментальные исследования по минералогии (1974—1975) / Под ред. В.С. Соболева, А.А. Годовикова. Новосибирск, ИГиГ СО АН СССР, 1975, с. 106—109.

Дорошев А.М., Брай Г.П., Гирнис А.В., Туркин А.И., Когарко Л.Н. Гранаты пироб-кноррингитового ряда в условиях мантии Земли: экспериментальное изучение в системе $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—Cr}_2\text{O}_3$ // Геология и геофизика, 1997, т. 38 (2), с. 523—545.

Ефимова Э.С., Соболев Н.В. Распространенность кристаллических включений в алмазах Якутии // Докл. АН СССР, 1977, т. 237, № 6, с. 1475—1478.

Малиновский И.Ю., Дорошев А.М. Система $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ при 1200 °С и 30 кбар // Экспериментальные исследования по минералогии (1972—1973) / Под ред. А.А. Годовикова, В.С. Соболева. Новосибирск, ИГиГ СО АН СССР, 1974, с. 62—69.

Малиновский И.Ю., Дорошев А.М. Влияние температуры и давления на состав хромсодержащих фаз ассоциации гранат + энстатит + шпинель + форстерит // Экспериментальные исследования по минералогии (1974—1975) / Под ред. В.С. Соболева, А.А. Годовикова. Новосибирск, ИГиГ СО АН СССР, 1975а, с. 121—125.

Малиновский И.Ю., Дорошев А.М. Нижняя по давлению граница поля устойчивости пиропы // Экспериментальные исследования по минералогии (1974—1975) // Экспериментальные исследования по минералогии (1974—1975) / Под ред. В.С. Соболева, А.А. Годовикова. Новосибирск, ИГиГ СО АН СССР, 1975б, с. 95—100.

Малиновский И.Ю., Дорошев А.М., Ран Э.Н. Устойчивость хромсодержащих гранатов ряда пироп—кноррингит // Экспериментальные исследования по минералогии (1974—1975) / Под ред. В.С. Соболева, А.А. Годовикова. Новосибирск, ИГиГ СО АН СССР, 1975, с. 110—115.

Реутский В.Н., Зедгенизов Д.А. Некоторые особенности генезиса микроалмазов октаэдрического и кубического габитуса из кимберлитовой трубки Удачная (Якутия) по данным изотопии углерода и основных примесных дефектов // Геология и геофизика, 2007, т. 48 (3), с. 382—387.

Соболев В.С. Геология месторождений алмазов Африки, Австралии, острова Борнео и Северной Америки. М., Госгеолтехиздат, 1951, 127 с.

Соболев В.С. Условия образования месторождений алмазов // Геология и геофизика, 1960 (1), с. 7—22.

Соболев В.С., Соболев Н.В. О хrome и хромсодержащих минералах в глубинных ксенолитах кимберлитовых трубок // Геология рудных месторождений, 1967, № 2, с. 10—16.

Соболев В.С., Най Б.С., Соболев Н.В., Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н. Ксенолиты алмазоносных пироповых серпентинитов из трубки Айхал, Якутия // Докл. АН СССР, 1969а, т. 188, № 5, с. 1141—1143.

Соболев Н.В. Парагенетические типы гранатов. М., Наука, 1964, 218 с.

Соболев Н.В. О минералогических критериях алмазоносности кимберлитов // Геология и геофизика, 1971 (3), с. 70—79.

Соболев Н.В., Логвинова А.М. Включения пиропы в хромшпинелидах из кимберлитов и лампроитов и их значение для оценки парагенезиса и глубинности формирования // Докл. РАН, 2004, т. 398, № 6, с. 786—791.

Соболев Н.В., Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н., Соболев Е.В. Хромовые пиропы из алмазов Якутии // Докл. АН СССР, 1969б, т. 189, № 1, с. 162—165.

Соболев Н.В., Бартошинский З.В., Ефимова Э.С., Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н. Ассоциация оливин—гранат—хромдиопсид из Якутского алмаза // Докл. АН СССР, 1970, т. 192, № 6, с. 1349—1352.

Соболев Н.В., Боткунов А.И., Бакуменко И.Т., Соболев В.С. Кристаллические включения с октаэдрической огранкой в алмазах // Докл. АН СССР, 1972, т. 204, № 1, с. 192—195.

Соболев Н.В., Похиленко Н.П., Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В. Роль хрома в гранатах из кимберлитов // Проблемы петрологии земной коры и верхней мантии. Новосибирск, Наука, 1978, с. 145—168.

Соболев Н.В., Логвинова А.М., Ефимова Э.С., Суходольская О.В., Солодова Ю.П. Распространенность и состав минеральных включений в крупных алмазах Якутии // Докл. РАН, 2001, т. 376, № 3, с. 382—386.

Соловьева Л.В., Лаврентьев Ю.Г., Егоров К.Н., Костровицкий С.И., Королюк В.Н., Суворова Л.Ф. Генетическая связь деформированных перидотитов и мегакристов граната из кимберлитов с астеносферными расплавами // Геология и геофизика, 2008, т. 49 (4), с. 281—301.

Томшин М.Д., Фомин А.С., Корнилова В.П., Черный С.Д., Яныгин Ю.Т. Особенности магматических образований Накынского кимберлитового поля Якутской провинции // Геология и геофизика, 1998, т. 39 (12), с. 1693—1703.

Туркин А.И., Дорошев А.М., Малиновский И.Ю. Исследование состава фаз гранатсодержащих ассоциаций системы $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3-SiO_2$ при высоких температурах и давлениях // Силикатные системы при высоких давлениях. Новосибирск, ИГиГ СО АН СССР, 1983, с. 5—24 (Тр. ИГиГ СО АН СССР).

Тычков Н.С., Похиленко Н.П., Кулигин С.С., Малыгина Е.В. Особенности состава и происхождения пиропов аномального состава из лерцолитов (свидетельства эволюции литосферной мантии Сибирской платформы) // Геология и геофизика, 2008, т. 49 (4), с. 302—318.

Шимизу Н., Соболев Н.В., Ефимова Э.С. Химическая гетерогенность гранатовых включений и ювенильность перидотитовых алмазов из Сибири // Геология и геофизика, 1997, т. 38 (2), с. 337—352.

Akella J. Solubility of Al_2O_3 in orthopyroxene coexisting with garnet and clinopyroxene for compositions on the diopside-pyrope join in the system $\text{CaSiO}_3\text{—MgSiO}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ // *Carnegie Inst., Washington, Year Book* 1973—1974, p. 273—278.

Arima M., Harte B., Sobolev N.V. Preface: a Special Issue in honour of Vladimir S. Sobolev // *Eur. J. Miner.*, 2008, v. 20; № 3, p. 303—304.

Boyd F.R. Garnet peridotites and the system $\text{CaSiO}_3\text{—MgSiO}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ // *Miner. Soc. Amer. Special Paper*, 1970, v. 3, p. 63—75.

Boyd F.R., England J.L. Mantle minerals // *Carnegie Inst., Washington, Year Book* 1961—1962, 1962, p. 107—115.

Boyd F.R., Dawson J.B. Kimberlite garnets and pyroxene—ilmenite intergrowths // *Carnegie Inst., Washington, Year Book* 1971, 1972, p. 373—378.

Brey G.P., Doroshev A.M., Girnits 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.

Coes L. High pressure minerals // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1955, v. 38, 298 p.

Coes L. Synthesis of minerals at high pressures // *Modern very high pressure techniques* / Ed. R.H. Wentorf. London, Butterworths, 1962, p. 137.

Creighton S., Stachel T., McLean H., Muehlenbachs K., Simonetti A., Eichnberg D., Luth R. Diamondiferous peridotite microxenoliths from the Diavik diamond mine, NT // *Contr. Miner. Petrol.*, 2008, v. 155, p. 541—554.

Dawson J.B., Stephens W.E. Statistical classification of garnets from kimberlites and associated xenoliths // *J. Geol.*, 1975, v. 83, p. 589—607.

Fermor L.L. On a new chrome garnet // *Geol. Mag.*, 1952, v. 89, p. 145—147.

Finnerty A.A., Boyd F.R. Evaluation of thermobarometers for garnet peridotites // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1984, v. 48, № 1, p. 15—27.

Foley S.F. Rejuvenation and erosion of the cratonic lithosphere // *Nature Geoscience*, 2008, v. 1, p. 503—510.

Fockenberg T. Pressure-temperature stability of pyrope in the system $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ // *Eur. J. Miner.*, 2008, v. 20, № 5, p. 735—744.

Girnits A.V., Brey G.P. 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: II. Thermodynamic analysis // *Eur. J. Miner.*, 1999, v. 11, № 4, p. 619—636.

Girnits A.V., Brey G.P., Doroshev A.M., Turkin A.I., Simon N. The system $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—Cr}_2\text{O}_3$ revisited: reanalysis of Doroshev et al.'s (1977) experiments and new experiments // *Eur. J. Miner.*, 2003, v. 15, p. 953—964.

Girnits A.V., Stachel T., Brey G.P., Harris J.W., Phillips D. Internally consistent geothermobarometers for garnet harzburgites: model refinement and application // *Proceedings of the Seventh International kimberlite conference* / Eds. J.J. Gurney, J.L. Gurney, M.D. Pascoe, S.H. Richardson. Red Roof Design, Capetown, 1999, p. 247—254.

Griffin W.L., Sobolev N.V., Ryan C.G., Pokhilenko N.P., Win T.T., Yefimova E.S. Trace elements in garnets and chromite: diamond formation in the Siberian lithosphere // *Lithos*, 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. 48, № 2, p. 297—302.

Gurney J.J. F correlation between garnets and diamonds in kimberlites // *Kimberlite occurrence and origin: a basis for conceptual models in exploration* / Eds. J.E. Glover, P.G. Harris. Geology department and University extension, University of Western Australia Publication 8, 1984, p. 143—166.

Gurney J.J., Switzer G. The discovery of garnets closely related to diamonds in the Finch Pipe, South Africa // *Contr. Miner. Petrol.*, 1973, v. 39, p. 103—116.

Harris J.W. Diamond geology // *Properties of natural and synthetic diamonds* / Ed. J.E. Field. London, Academic Press, 1992, p. 345—392.

Hensen B.J. Pyroxenes and garnets as geothermometers and barometers // *Carnegie Inst., Washington, Year Book* 1973, 1973, p. 527—534.

Irifune T., Hariya Yu. Phase relationships in the system $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{—Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ at high pressure and some mineralogical properties of synthetic garnet solid solutions // *Miner. J.*, 1983, v. 11, № 6, p. 269—281.

Irifune T., Ohtani E., Kumazawa M. Stability field of knorringite $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ at high pressure and its implication to the occurrence of Cr-rich pyrope in the upper mantle // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 1982, v. 27, № 3, p. 263—272.

- Kennedy C.S., Kennedy G.C.** The equilibrium boundary between graphite and diamond // *J. Geophys. Res.*, 1976, v. 81, № 4, p. 2467—2470.
- Klemme S.** The influence of Cr on the garnet—spinel transition in the Earth's mantle: experiments in the system MgO—Cr₂O₃—SiO₂ and thermodynamic modelling // *Lithos*, 2004, v. 77, № 1—4, p. 639—646.
- Lawless P.J.** Some aspects of the geochemistry of kimberlite xenocrysts // Unpublished MSc Thesis University Cape Town, 1974.
- Logvinova A.M., Taylor L.A., Floss C., Sobolev N.V.** Geochemistry of multiple diamond inclusions of harzburgitic garnets as examined in situ // *Int. Geol. Rev.*, 2005, v. 47, p. 1223—1233.
- Logvinova A.M., Wirth R., Fedorova E.N., Sobolev N.V.** Nanometre-sized mineral and fluid inclusions in cloudy Siberian diamonds: new insights on diamond formation // *Eur. J. Miner.*, 2008a, v. 20, p. 317—331.
- Logvinova A.M., Wirth R., Sobolev N.V., Seryotkin Yu., Yefimova E.S., Floss C., Taylor L.A.** Eskolaite associated with diamond from the Udachnaya kimberlite pipe, Yakutia, Russia // *Amer. Miner.*, 2008b, v. 93, p. 685—690.
- MacGregor I.D.** The reaction 4 Enstatite + Spinel = Forsterite + Pyrope // *Carnegie Inst., Washington, Year Book*, 1964, p. 157.
- MacGregor I.D.** The effect of CaO, Cr₂O₃, Fe₂O₃ and Al₂O₃ on the stability of spinel and garnet peridotites // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 1970, v. 3, p. 372—377.
- MacGregor I.D.** The system MgO—Al₂O₃—SiO₂. Solubility of Al₂O₃ in enstatite for spinel and garnet peridotite compositions // *Amer. Miner.*, 1974, v. 59, № 1—2, p. 110—119.
- Malinovsky I.Yu., Doroshev A.M.** Evaluation of P-T conditions of diamond formation with reference to chrome-bearing garnet stability // *Extended Abstracts, 2nd Int. kimberlite conference, Santa Fe, N.M., 1977*, unpaginated.
- Meyer H.O.A.** Chrome-pyrope: an inclusion in natural diamonds // *Science*, 1968, v. 160, p. 1447.
- Meyer H.O.A., Boyd F.R.** Composition and origin of crystalline inclusions in natural diamonds // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1972, v. 59, № 1—2, p. 110—119.
- Navon O.** Diamond formation in the Earth's mantle // *Proc. VII Inter. kimb.conf. / Eds. J.J. Gurney, J.L. Gurney, M.D. Pascoe, S.H. Richardson. Red Roof Design, Capetown, 1999*, p. 584—604.
- Nickel K.G.** Garnet-pyroxene equilibria in the system SMACCR (SiO₂—MgO—Al₂O₃—CaO—Cr₂O₃): the Cr-geobarometer // *Kimberlites and related rocks / Ed. J. Ross. Geological Society of Australia Special Publications 14, Proc. 4th Inter. kimb. conf., 1989*, v. 2, p. 901—912.
- Nixon P.H., Hornung G.** A new chromium garnet end member, knorringite, from kimberlite // *Amer. Miner.*, 1968, v. 53, № 11—12, p. 833—1840.
- O'Neill H.S.C.** The transition between spinel lherzolite and garnet lherzolite, and its use as a geobarometer // *Contr. Miner. Petrol.*, 1981, v. 77, № 2, p. 185—194.
- Pal'yanov Yu.N., Shatsky V.S., Sobolev N.V., Sokol A.G.** The role of mantle ultrapotassic fluids in diamond formation // *Proc. of Natl. Acad. Sci., USA, 2007*, v. 104, p. 9122—9127.
- Pokhilenko N.P., Sobolev N.V., Lavrent'ev Yu.G.** Xenoliths of diamondiferous ultramafic rocks from Yakutian kimberlites // *2th Int. kimb. conf., Santa Fe, USA, 1977, Ext. Abstr., unpag., inated*.
- Pokhilenko N.P., Sobolev N.V., Reutsky V.N., Hall A.E., Taylor L.A.** Crystalline inclusions and C isotope ratios 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.
- Pollack H.N., Chapman D.S.** On the regional variation of heat flow, geotherms and lithospheric thickness // *Tectonophysics*, 1977, v. 38, p. 279—296.
- Prinz M., Manson D.V., Hlava P.F., Keil K.** Inclusions in diamonds: garnet lherzolite and eclogite assemblages // *Phys. Chem. Earth.*, 1975, v. 9, № 6, p. 797—815.
- Ringwood A.E.** Synthesis of pyrope-knorringite solid solution series // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1977, v. 36, № 3, p. 443—448.
- Ryan C.G., Griffin W.L., Pearson N.J.** Garnet geotherms: pressure-temperature data from Cr-pyrope garnet xenocrysts in volcanic rocks // *J. Geophys. Res.*, 1996, v. 101, № B3, p. 5611—5625.
- Safonov O.G., Perchuk L.L., Litvin Yu.A.** Melting relations in the chloride-carbonate-silicate systems at high-pressure and the model of formation of alkalic diamond-forming fluids in the upper mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, v. 253, p. 112—128.
- Schreyer W., Seifert F.** High-pressure phases in the system MgO—Al₂O₃—SiO₂—H₂O // *Amer. J. Sci.*, 1969, v. 267, № 2, p. 137—143.
- Shimizu N., Sobolev N.V.** Young peridotitic diamonds from the Mir kimberlite pipe // *Nature*, 1995, v. 375, p. 394—397.

Sobolev N.V. Kimberlites of the Siberian Platform: their geological and mineralogical features // Kimberlite occurrence and origin: a basis for conceptual models in exploration / Eds. J.E. Glover, P.G. Harris. Geology department and University extension, Univ. West. Australia Publ. 8, 1984, p. 275—287.

Sobolev N.V., Lavrent'ev Yu.G., Pokhilenko N.P., Usova L.V. Chrome-rich garnets of Yakutia and their parageneses // Contr. Miner. Petrol., 1973, v. 40, № 1, p. 39—52.

Sobolev N.V., Kaminsky F.V., Griffin W.L., Yefimova E.S., Win T.T., 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., Yefimova E.S., Seryotkin Y.V., Floss K., Taylor L.A. Mineral inclusions in microdiamonds and macrodiamonds from Yakutian kimberlites: a comparative study // Lithos, 2004, v. 77, p. 225—242.

Stachel T., Harris J.W. The origin of cratonic diamonds—constraints from mineral inclusions // Ore Geol. Rev., 2008, v. 34, p. 5—32.

Stachel T., Harris J.W., Brey G.P., Joswig W. Kankan diamonds (Guinea) II: lower mantle inclusion parageneses // Contr. Miner. Petrol., 2000, v. 140, № 1, p. 16—27.

Suzuki A. M., Yasuda A., Ozawa K. Cr and Al diffusion in chromite spinel: experimental determination and its implication for diffusion creep // Phys. Chem. Miner., 2008, v. 35, № 8, p. 433—445.

Taylor L.A., Anand M., Promprated P., Floss C., Sobolev N.V. The significance of mineral inclusions in large diamonds from Yakutia, Russia // Amer. Miner., 2003, v. 88, p. 912—920.

Wagner P.A. The diamond fields of Southern Africa // The Transvaal Leader, 1914.

Williams A.F. The genesis of the diamond. 2 v. London, Ernest Benn Ltd., 1932, v. 1, 352 p.; v. 2, 636 p.

*Поступила в редакцию
4 сентября 2009 г.*