

ЭГИРИНСОДЕРЖАЩИЕ КЛИНОПИРОКСЕНЫ В КСЕНОЛИТАХ ГРАНУЛИТОВ ИЗ КИМБЕРЛИТОВОЙ ТРУБКИ УДАЧНАЯ, СИБИРСКИЙ КРАТОН: СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОГО МИКРОАНАЛИЗА

© 2023 г. А. В. Сапегина^{a, b, *}, М. В. Воронин^b, А. Л. Перчук^{a, b}, О. Г. Сафонов^{a, b}

^a Кафедра петрологии и вулканологии, Геологический факультет,
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
^b Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН,
Черноголовка, Московская область, Россия
*e-mail: ann.sapagina@gmail.com

Поступила в редакцию 15.03.2022 г.

После доработки 25.04.2022 г.

Принята к публикации 18.05.2022 г.

Эгириновый компонент ($\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$) в клинопироксенах, обусловленный входением Fe^{3+} в их структуру, влияет на корректность восстановления P - T условий формирования пород высоких ступеней метаморфизма, а также позволяет оценивать окислительно-восстановительные условия их образования. Наиболее часто содержание этого компонента в клинопироксенах устанавливается на основе кристаллохимических пересчетов микрзондовых анализов. Однако в некоторых публикациях, посвященных эклогитам, где результаты пересчетов клинопироксенов сравнивались с данными мессбауэровской спектроскопии, были выявлены заметные отличия измеренных и рассчитанных отношений $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$, способные существенно влиять на результаты геотермометрии. В настоящей работе приводятся результаты измерений методом мессбауэровской спектроскопии фракций клинопироксенов, отобранных из трех образцов гранат-клинопироксеновых гранулитов кимберлитовой трубки Удачная. Измеренные в клинопироксенах отношения $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} = 0.22\text{--}0.26$ соответствуют 6–10 мол. % эгирина. Эти оценки хорошо согласуются со значениями, полученными при пересчете микрзондовых анализов клинопироксенов из этих же образцов методом баланса зарядов. Вследствие этого мы полагаем, что кристаллохимические пересчеты микрзондовых анализов клинопироксенов из неэклогитовых пород позволяют корректно оценивать содержание в них Fe^{3+} . Аналогичный пересчет микрзондовых анализов клинопироксенов из коровых ксенолитов из других регионов, а также из ферробазальтов трапповых провинций, даек ферродолеритов и ксенолитов габброидов (близких по валовому химическому составу ко многим ниже-средне-коровым ксенолитам) выявил существенные количества ранее неучтенного эгирина в них (до 13 и 4–9 мол. %, соответственно), что раскрывает потенциал для восстановления редокс-условий во многих породах.

Ключевые слова: гранулиты, ксенолиты, клинопироксен, эгирин, мессбауэровская спектроскопия, континентальная кора

DOI: 10.31857/S0869590323010089, **EDN:** VKOJUZ

ВВЕДЕНИЕ

Ксенолиты гранулитов в кимберлитах являются важным источником информации о формировании континентальной коры в докембрийское время (Rudnick, Gao, 2014). Кимберлитовая трубка Удачная (Якутская кимберлитовая провинция) содержит большое количество малоизмененных мантийных и коровых ксенолитов разнообразного состава, транспортированных с разных уровней коры и верхней мантии, что делает ее перспективным объектом для восстановления процессов формирования и эволюции Сибирского

кратона. Коровые ксенолиты из трубки Удачная представлены в основном гранат-пироксеновыми и дупироксеновыми гранулитами, в подчиненном количестве встречаются амфиболиты, эндрбиты и плагиогнейсы (Koshkova et al., 2009, 2011; Perchuk et al., 2021; Shatsky et al., 2016, 2019).

Оценки температуры минеральных равновесий в мафических гранулитах из ксенолитов обычно основываются на использовании различных калибровок Fe-Mg обменного равновесия между гранатом и клинопироксеном, не учитывающих входение Fe^{3+} в сосуществующие минера-

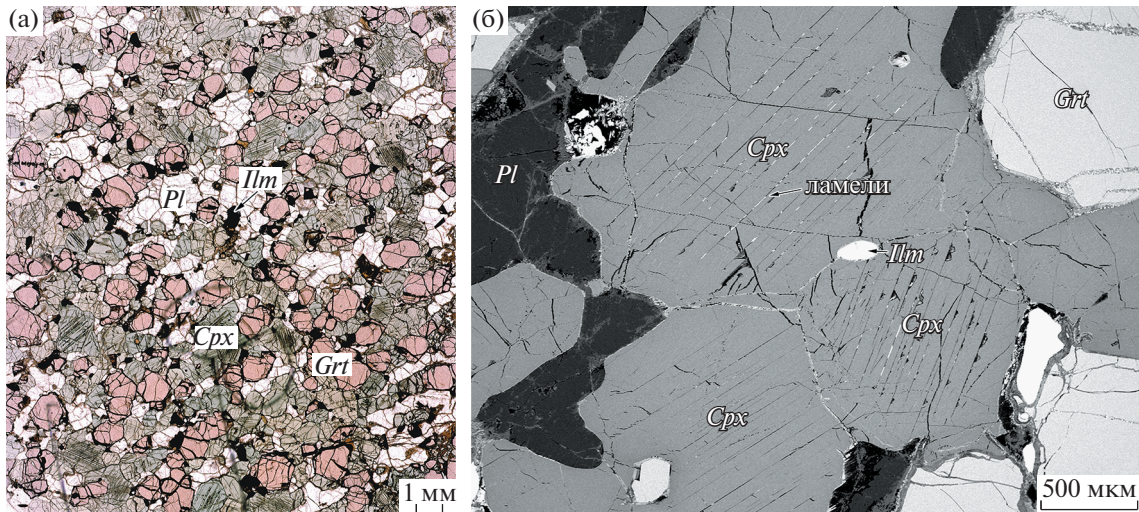


Рис. 1. Фрагмент шлифа мафического гранулит, обр. Ud01-300.

(а) – парагенезис *Pl-Grt-Cpx* (фотография в проходящем свете), (б) – зерна клинопироксена с ламелями ильменита и низко-Са пироксена в ядрах (фотография в обратно-рассеянных электронах).

лы (Ai, 1994; Berman et al., 1995; Ellis, Green, 1979; Krogh, 1988; Nakamura, 2009; Powell, 1985; Råheim, Green, 1974; Ravna, 2000). Однако во всех этих статьях отмечается, что это обменное равновесие весьма чувствительно к присутствию Fe^{3+} (молекулы эгирина) в составе клинопироксена.

Для определения содержания эгирина в клинопироксене, как правило, используется метод кристаллохимического пересчета микронзондовых анализов, в единичных случаях эти данные сравниваются с данными мессбауэровской спектроскопии. В.Н. Соболев с соавторами (Sobolev et al., 1999) проанализировали зерна клинопироксенов из ксенолитов биминеральных эклогитов кимберлитовой трубки Удачная и показали, что на расчетные количества Fe^{3+} влияет качество анализа всех элементов, а небольшие погрешности измерения могут приводить к значительным отклонениям расчетных значений Fe^{3+} от измеренных с помощью мессбауэровской спектроскопии. В цитируемой статье отмечено, что ошибки расчетов $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ сказываются и на результатах определения температур и давлений с использованием термобарометрических реакций с участием клинопироксена. А. Проер с соавторами (Proyer et al., 2004), изучив омфацинты из эклогитов комплекса Даби-Шань (Китай), показали, что ошибки пересчетов Fe^{3+} по методу Ч. Друппа (Droop, 1987) неприемлемо высоки и приводят к большим ошибкам в результатах термобарометрии.

На присутствие Fe^{3+} в клинопироксенах мафических гранулитов из ксенолитов до недавнего времени (Perchuk et al., 2021) не обращалось внимание. В настоящей работе приводятся результа-

ты определений $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ в клинопироксенах из ксенолитов гранулитов из кимберлитовой трубки Удачная методом мессбауэровской спектроскопии, которые сравниваются с пересчетами микронзондовых анализов клинопироксенов из тех же образцов на кристаллохимические формулы. На основе полученных результатов обсуждается корректность применения электронно-зондового микроанализа для определения содержания Fe^{3+} в клинопироксенах из ксенолитов основных гранулитов и ферробазальтов трапповых провинций.

ПЕТРОГРАФИЯ КСЕНОЛИТОВ ГРАНУЛИТОВ

Зерна клинопироксенов для изучения выделены из трех образцов ксенолитов гранулитов (Ud01-300, Ud01-127 и Ud79-27), детально исследованных в работе (Perchuk et al., 2021). Округлые ксенолиты, размером 8–15 см, обладают среднезернистой гранобластовой структурой с равномерным распределением породообразующих минералов. Гранулиты сложены клинопироксеном, гранатом, плагиоклазом и в малых количествах амфиболом (рис. 1а). Акцессорные минералы представлены ильменитом с ламелями титаномагнетита, апатитом и Fe-Ni-Cu сульфидами. Ксенолиты мало изменены транспортировавшими их кимберлитовыми магмами (Perchuk et al., 2021).

Клинопироксен образует светло-зеленые полупрозрачные зерна размером 1–2 мм в матриксе пород, а также в виде включений в гранате. Составы клинопироксенов (табл. 1) варьируют от авгита до диопсида и характеризуются содержанием Na_2O от 1.1 до 2.0 мас. %, входящего в состав

Таблица 1. Представительные составы клинопироксенов и пересчеты кристаллохимических формул из ксенолитов (образцы Ud01-300, Ud01-127 и Ud79-27)

Компоненты	Ud01-300		Ud01-300		Ud01-127		Ud01-127		Ud79-27		Ud79-27	
	ядро	кайма	ядра (ср.)	каймы (ср.)	ядро	кайма	ядра (ср.)	каймы (ср.)	ядро	кайма	ядра (ср.)	каймы (ср.)
Оксиды, мас. %												
SiO ₂	50.67	52.64	50.42	51.18	50.19	51.55	50.44	51.25	50.88	51.97	50.89	51.61
TiO ₂	0.60	0.41	0.57	0.51	0.55	0.30	0.46	0.40	0.45	0.29	0.41	0.35
Al ₂ O ₃	5.19	4.11	5.17	4.03	5.16	3.42	4.86	4.06	4.25	3.30	3.98	3.37
Cr ₂ O ₃	—	—	—	—	0.04	—	—	—	0.03	—	0.01	0.01
FeO	9.55	8.61	9.42	8.69	11.36	9.51	11.13	9.92	11.07	9.75	10.59	9.87
MnO	0.08	0.05	0.10	0.09	0.11	0.15	0.10	0.09	0.11	0.12	0.11	0.09
MgO	11.95	13.13	11.98	12.81	10.92	12.55	11.17	12.01	11.49	12.22	11.66	12.27
CaO	20.73	21.73	20.75	21.37	20.09	20.86	20.30	20.85	20.38	21.02	20.41	20.89
Na ₂ O	1.23	1.18	1.19	1.12	1.41	1.27	1.40	1.35	1.41	1.42	1.38	1.32
K ₂ O	—	—	0.02	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	100.00	101.86	99.63	99.82	99.83	99.61	99.88	99.92	100.07	100.09	99.43	99.77
Кристаллохимические формулы: пересчет на 6 кислорода и 4 катиона												
Si	1.881	1.911	1.879	1.898	1.878	1.920	1.885	1.905	1.897	1.932	1.906	1.922
Al	0.227	0.176	0.227	0.176	0.228	0.150	0.214	0.178	0.187	0.138	0.176	0.148
Ti	0.000	0.000	0.016	0.014	0.020	0.000	0.013	0.011	0.013	0.006	0.012	0.010
Cr	—	—	—	0.001	—	—	—	—	0.002	—	—	—
Fe ³⁺	0.065	0.063	0.068	0.080	0.086	0.085	0.091	0.086	0.096	0.090	0.089	0.084
Fe ²⁺	0.231	0.198	0.225	0.190	0.270	0.211	0.256	0.222	0.249	0.220	0.243	0.223
Mn	0.003	0.002	0.003	0.003	0.003	0.005	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
Mg	0.661	0.710	0.666	0.708	0.609	0.697	0.622	0.665	0.638	0.680	0.651	0.681
Ca	0.825	0.845	0.829	0.849	0.806	0.832	0.813	0.831	0.814	0.840	0.819	0.833
Na	0.089	0.083	0.086	0.081	0.102	0.092	0.101	0.098	0.102	0.103	0.100	0.096
K	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000
Mg/(Mg + Fe ²⁺)	0.74	0.78	0.75	0.79	0.69	0.77	0.71	0.75	0.72	0.76	0.73	0.75
Fe ³⁺ (M)	0.07	0.06	0.06	0.06	0.10	0.08	0.10	0.09	0.07	0.06	0.07	0.06
X _{Jd}	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01	0.01
X _{Act}	0.07	0.06	0.07	0.07	0.09	0.09	0.09	0.09	0.10	0.09	0.09	0.08
X _{Jd} (M)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.00	0.02	0.00	0.01	0.03	0.04	0.03	0.03
X _{Act} (M)	0.07	0.06	0.06	0.06	0.10	0.08	0.10	0.09	0.07	0.06	0.07	0.06

Примечание. Fe³⁺ (M), X_{Jd} (M), X_{Act} (M) – параметры, скорректированные в соответствии с данными мессбауэровской спектроскопии. Прочерк – содержание меньше порога определения.

клинопироксена в виде молекул эгирина и/или жадеита.

Зерна клинопироксена в матриксе пород зональны. Ядра зерен гомогенны по химическому составу, но содержат ламели, выполненные ильменитом и низко-Са пироксеном (рис. 16). Кай-

мы шириной 100–200 мкм не содержат ламели и характеризуются увеличением содержания MgO и снижением содержаний FeO, TiO₂ и Al₂O₃ к краям зерен. В зернах клинопироксена ядра занимают большую часть объема: 93 об. % зерен в обр. Ud01-300, 86 об. % в образцах Ud01-127 и Ud79-27.

Включения клинопироксена в гранате не содержат ламелей и по составу близки к каймам зерен клинопироксена в матриксе.

Моделирование фазовых равновесий в породах показало, что ядра зерен клинопироксена являются реликтами магматических пироксенов, которые были изолированы от метаморфических реакций, производивших гранат (Perchuk et al., 2021). Каймы зерен клинопироксена формировались совместно с гранатом в ходе реакций магматического клинопироксена с плагиоклазом при активном участии ильменита и магнетита.

Светло-розовые полупрозрачные зерна (до 4 мм) граната в образцах содержат включения клинопироксена, ильменита и, реже, плагиоклаза и амфибола. Состав граната соответствует альмандин-пироп-гроссуляровому ряду твердого раствора с малыми содержаниями Fe^{3+} .

Плагиоклаз образует прозрачные зерна (до 2 мм) и характеризуется содержанием анортита от 28 до 38 мол. %.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Электронно-зондовый микроанализ

Анализы химических составов клинопироксенов были выполнены методом электронно-зондового микроанализа с использованием энергодисперсионного спектрометра X-Maxn-50 (Oxford Instruments Ltd., GB), установленного на сканирующем электронном микроскопе Jeol 6480 LV SEM с вольфрамовым термоэмиссионным катодом и оборудованным детекторами INCA – Energy 350 EDS и INCA Wave 500 WDS (Oxford instruments) в Лаборатории локального исследования вещества кафедры петрологии и вулканологии Геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Анализы выполнены при ускоряющем напряжении 15 кВ, силе тока 15 нА. При скорости обработки 14 тыс. имп./с, продолжительность измерения составляла 100 с, а величина “мертвого” времени – около 25%. Выбранные режимы обеспечивают относительную ошибку измерения около 1% и пороги обнаружения для всех анализируемых элементов около 0.05 мас. %

В качестве стандартов использовались следующие фазы: NaCl для измерения Na; диопсид NMNH 11773 – для Mg, Si, Ca; стандарты чистых металлов – для Ti, Cr, Mn; гиперстен USNM-746 – для Fe (Jarosewich et al., 1980). Для идентификации элементов использовались K_{α} -линии. Измерение стандартов производилось при тех же условиях, что и анализ исследуемого вещества. В качестве стандарта сравнения использовался металлический Co. Обработка результатов проводилась с применением коррекционной поправки по модели

XPP-коррекции при помощи программы “INCZ”, версия 21b (Oxford Instruments Ltd., GB).

Концентрация Fe^{3+} в клинопироксене по данным микронзондового анализа рассчитывалась методом баланса зарядов. Расчет Fe^{3+} также был выполнен по методу Ч. Друппа (Droop, 1987). Результаты применения обоих методик полностью совпали. Содержание эгиринового компонента в твердом растворе приравнивалось к наименьшему количеству между катионами Na и Fe^{3+} , а жадейта – к наименьшему количеству между оставшимся Na или Al^{VI} (Lindsley, 1983).

Мессбауэровская спектроскопия

Кристаллы клинопироксена из образцов Ud01-300, Ud79-27 и Ud01-127 были извлечены вручную с использованием бинокля. Анализ отобранного материала с помощью рентгеновской порошковой дифрактометрии показал наличие наряду с клинопироксеном небольших количеств плагиоклаза, граната и ильменита. Эти данные были использованы далее для корректной интерпретации мессбауэровских спектров. Для измерений порошковые пробы навески 150–200 мг запрессовывались в таблетки диаметром 18 мм, в которых в качестве связующей массы использовался парафин.

Мессбауэровские спектры при комнатной температуре были получены в ИЭМ РАН на спектрометре MS-1104Em (производитель Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону) с источником ^{57}Co в матрице из родия. В качестве стандарта использовалось α -Fe. Разложение спектров выполнялось с использованием программы Univem MS, поставляемой в комплекте с указанным спектрометром.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Мессбауэровские спектры порошковых проб клинопироксена с примесями граната и ильменита показаны на рис. 2, а их параметры приведены в табл. 2.

На спектрах (рис. 2) выделяются два дублета со значениями изомерных сдвигов 1.15–1.17 и 1.13–1.14 мм/с, указывающие на Fe^{2+} в позициях M2 и M1 структуры клинопироксена соответственно. Дублет с изомерным сдвигом 0.38–0.40 мм/с соответствует Fe^{3+} в октаэдрической позиции структуры клинопироксена (рис. 2). Fe^{2+} в позиции с координацией VIII в структуре граната характеризуется слегка ассиметричным дублетом с изомерным сдвигом 1.28–1.29 мм/с (Geiger et al., 1992), а Fe^{3+} в октаэдре выражен дублетом с изомерным сдвигом 0.38–0.42 мм/с. Параметры для дублетов Fe^{3+} в клинопироксене и гранате заметно накладываются

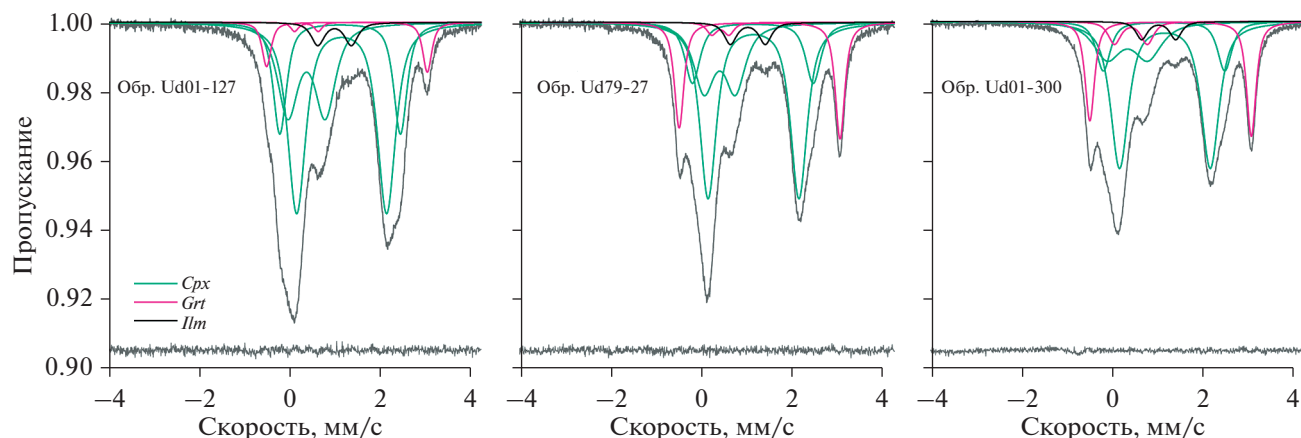


Рис. 2. Мессбауэровские спектры клинопироксенов с примесями граната и ильменита из ксенолитов мафических гранулитов трубка Удачная, Якутия.

ются друг на друга, что подтверждается анализом литературных данных по мессбауэровской спектроскопии клинопироксена (Redhammer et al., 2006; Redhammer et al., 2000) и граната (Dyar et al.,

2012; Woodland et al., 2009; Woodland, Ross, 1994). Это усложняет их отнесение к тому или иному минералу и увеличивает ошибку в определении содержания Fe^{3+} в клинопироксене. Двухвалент-

Таблица 2. Параметры мессбауэровских спектров клинопироксена с примесями граната и ильменита (образцы гранулитов Ud01-300, Ud01-127 и Ud79-27)

Номер образца	Минерал	Компонент	IS, мм/с	QS, мм/с	FWHM, мм/с	S, %
Ud01-300	Cpx	[VI]Fe ²⁺ (M2)	1.17	1.98	0.46	45.5
		[VI]Fe ²⁺ (M1)	1.14	2.66	0.36	12.3
		[VI]Fe ³⁺	0.39	0.83	0.50	16.8
	Grt	[VIII]Fe ²⁺	1.29	3.54	0.28	19.5
		[VI]Fe ³⁺	0.39	0.62	0.21	1.5
	Ilm	[VI]Fe ²⁺	1.00	0.77	0.35	4.6
Ud01-127	Cpx	[VI]Fe ²⁺ (M2)	1.16	1.99	0.48	45.0
		[VI]Fe ²⁺ (M1)	1.13	2.68	0.36	19.8
		[VI]Fe ³⁺	0.38	0.83	0.54	24.7
	Grt	[VIII]Fe ²⁺	1.28	3.56	0.24	5.7
		[VI]Fe ³⁺	0.38	0.53	0.20	0.9
	Ilm	[VI]Fe ²⁺	1.00	0.74	0.34	3.9
Ud79-27	Cpx	[VI]Fe ²⁺ (M2)	1.15	2.00	0.44	43.7
		[VI]Fe ²⁺ (M1)	1.14	2.66	0.40	13.9
		[VI]Fe ³⁺	0.40	0.69	0.54	20.4
	Grt	[VIII]Fe ²⁺	1.29	3.54	0.27	16.1
		[VI]Fe ³⁺	0.42	0.38	0.27	1.9
	Ilm	[VI]Fe ²⁺	1.02	0.77	0.32	4.0

Примечание. IS – изомерный сдвиг относительно α -Fe, QS – квадрупольное расщепление, FWHM – полная ширина на полувысоте, S – относительная площадь.

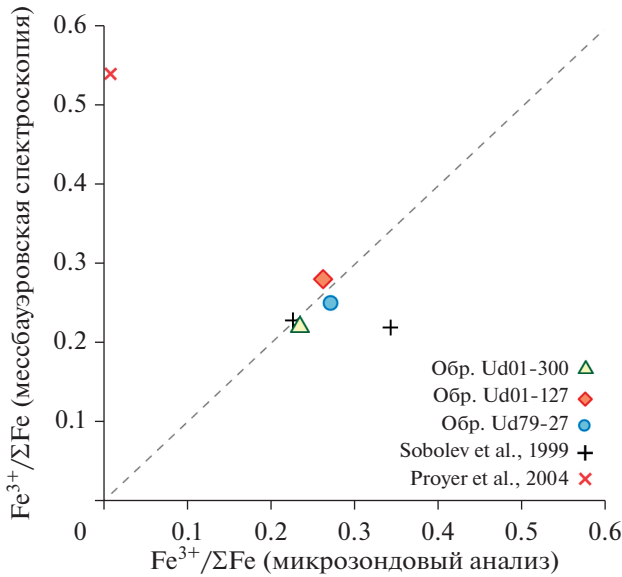


Рис. 3. Сравнение значений $Fe^{3+}/\Sigma Fe$, полученных по пересчетам микронзондовых анализов клинопироксенов из образцов мафических гранулитов (Ud01-300, Ud01-127 и Ud79-27) и по данным мессбауэровской спектроскопии. Значения $Fe^{3+}/\Sigma Fe$, рассчитанные из микронзондовых анализов, приведены как средние (табл. 1) с учетом объемным соотношений кайм и ядер в зернах клинопироксена (см. текст).

ному железу в октаэдрической позиции структуры ильменита соответствует дублет с $IS = 1.00\text{--}1.02$ мм/с.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнение результатов мессбауэровской спектроскопии и электронно-зондового микроанализа

Значения $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ в клинопироксенах по пересчетам микронзондовых анализов и по данным мессбауэровской спектроскопии представлены на рис. 3. Данные мессбауэровской спектроскопии характеризуют $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ для фракций клинопироксена без учета их зональности. Поскольку большой объем выбранных зерен составляют их ядра, то измеренные величины отражают особенности состава ядерных частей зерен. Рассчитанные отношения $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ в каймах почти не отличаются от ядер, за исключением обр. Ud01-300 (рис. 4). Для образцов Ud01-300 и Ud01-127 измеренные значения $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ и средние значения, рассчитанные из микронзондовых анализов с учетом объемных соотношений кайм и ядер в зернах клинопироксена, совпадают (рис. 3). Небольшое отклонение расчетных и измеренных значений $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ в сторону расчетных наблюдается лишь для обр. Ud79-27 (рис. 3).

Ошибки расчета Fe^{3+} из микронзондовых анализов клинопироксенов из эклогитов (Proyer et al., 2004; Sobolev et al., 1999) заметно превосходят ошибки, полученные нами для клинопироксенов из гранулитов (рис. 3). Вероятно, низкое содержание FeO_{tot} (менее 5 мас. %) и высокое содержание натрия в омфацитах негативно сказываются на точности пересчетов. Таким образом, пересчеты микронзондовых анализов клинопироксенов из мафических гранулитов корректно предсказывают содержание Fe^{3+} в них, позволяя использовать их для оценок физико-химических параметров образования пород.

На рис. 4 приведены составы кайм и ядер клинопироксенов из трех изученных образцов. В образцах Ud01-127 и Ud79-27 усредненные составы кайм и ядер близки к измеренным с помощью мессбауэровской спектроскопии. В обр. Ud01-300 средний состав кайм показывает повышенное $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ по сравнению со средним составом ядер и мессбауэровским анализом. Корреляция между содержаниями Mg, Ca и Al и рассчитанным количеством Fe^{3+} в ядрах и каймах клинопироксенов отсутствует (рис. 4). Однако прослеживается корреляция рассчитанного количества Fe^{3+} с магнезиальностью клинопироксенов $Mg/(Mg + Fe^{2+})$ (рис. 4а, 4г, 4ж), в особенности из обр. Ud01-300. Это связано с тем, что значение магнезиальности зависит от содержания Fe^{3+} .

Fe^{3+} в природных клинопироксенах

Учет присутствия Fe^{3+} в клинопироксене важен не только для корректной оценки $P\text{--}T$ условий образования пород, но для определения окислительно-восстановительных условий. По ксенолитам пород нижней коры опубликовано немало данных, однако для клинопироксенов из этих пород в большинстве случаев не учитывается содержание Fe^{3+} . Поскольку использованная методика пересчета формул клинопироксена демонстрирует хорошую сходимость расчетных значений и результатов мессбауэровской спектроскопии для мафических гранулитов из ксенолитов трубки Удачная, она была применена к пересчетам электронно-зондовых микроанализов клинопироксенов из пород, имеющих генетическую (внутриплитный магматизм и продукты метаморфических преобразований) и/или геохимическую близость (ферробазальты и феррограббро) к изученным мафическим гранулитам основания континентальной коры Сибирского кратона. На рис. 5 вынесены составы клинопироксенов из следующих областей, представленных в базе данных GEO-ROCK (<https://georoc.eu>): нижнекоровые ксенолиты Северо-Китайского кратона (Chen et al., 2001, 2007; Geng et al., 2020; Huang et al., 2002; Xu

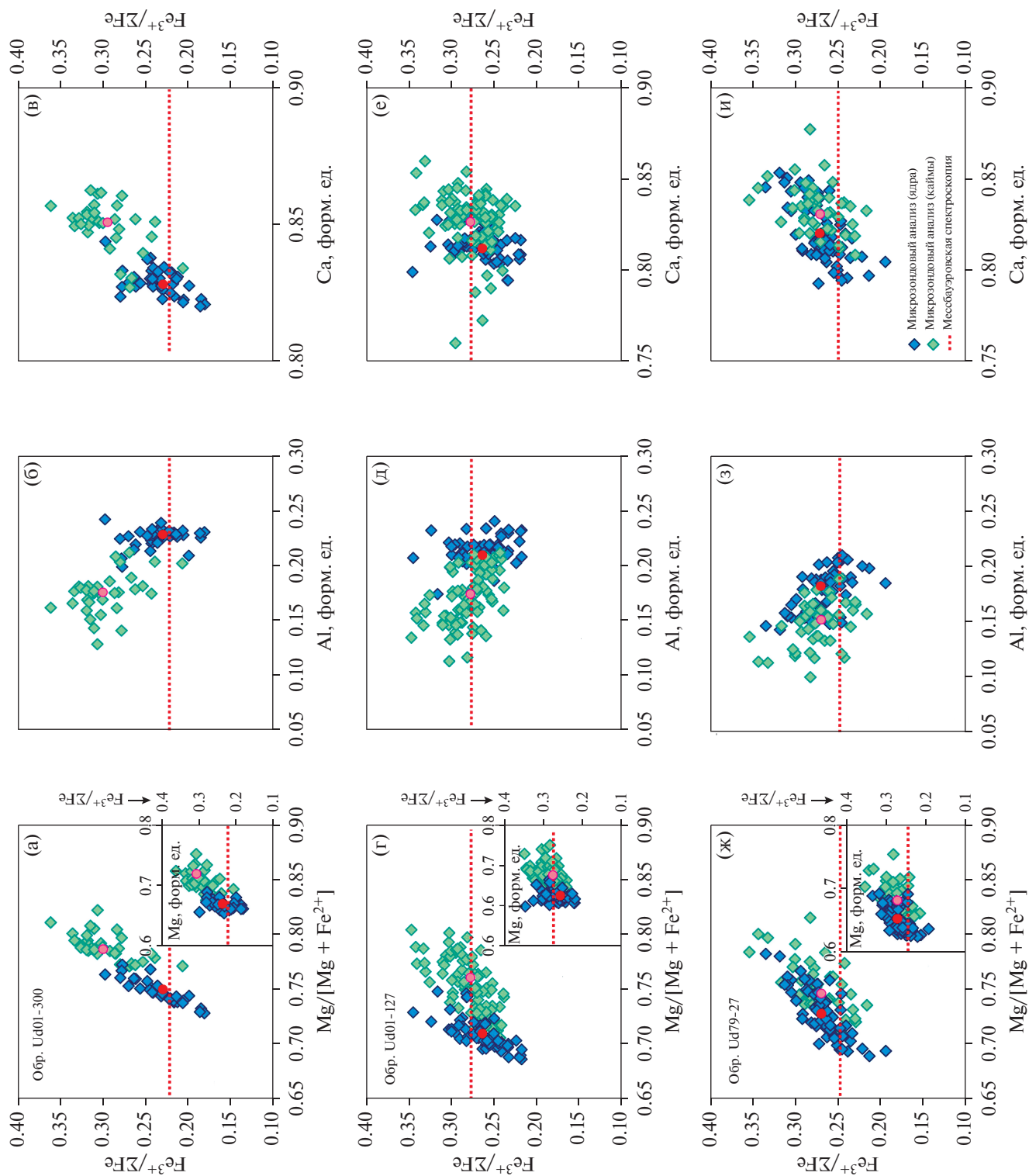


Рис. 4. Зависимость $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ от параметров состава в каймах и ядрах клинопироксенов из мафических гранулитов. (а–в) обр. Ud01-300, (г–е) обр. Ud01-127 и (ж–и) обр. Ud79-27. $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ – расчетные значения на основе микрозондовых анализов. Красные точки – средние составы ядер клинопироксенов, розовые – средние составы кайм (табл. 1). Красные пунктирные линии – $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ по данным мессбауэровской спектроскопии.

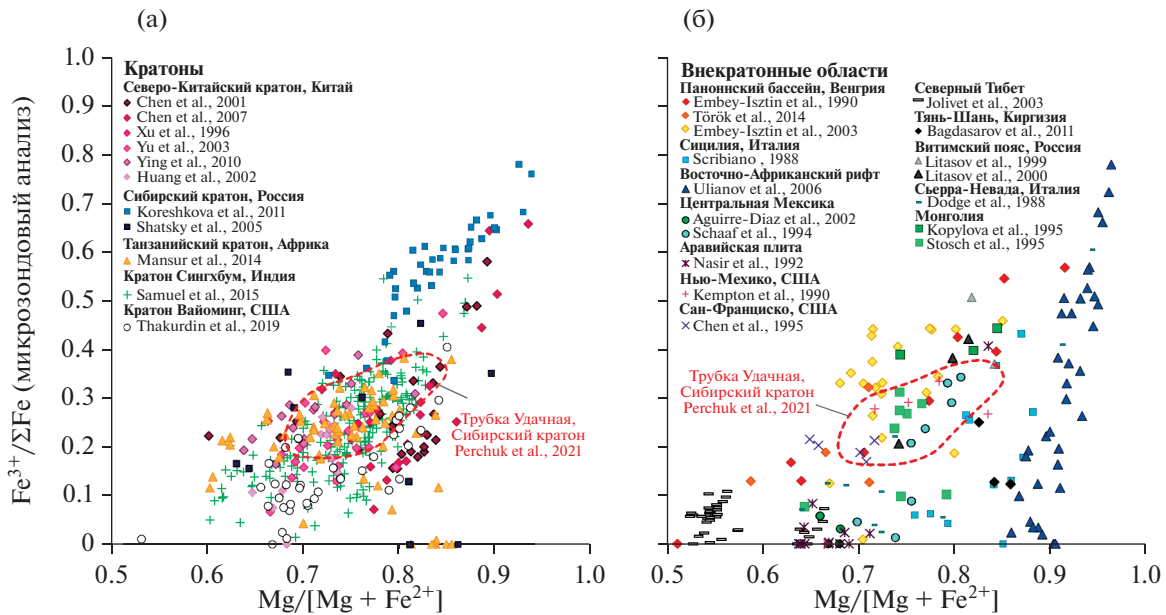


Рис. 5. Расчетные отношения $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ в клинопироксенах в зависимости от параметров состава из вулканических, плутонических и метаморфических пород основного состава.

Клинопироксены: (а) из коровых ксенолитов кратонных областей, (б) коровых ксенолитов внекратонных областей, (в–з) из вулканитов и субвулканитов (Ryabchikov et al., 2001; Beccaluva et al., 2009; Krivolutskaya et al., 2018; Sibik et al., 2015; Stepanova et al., 2014), из ксенолитов габброидов (Stern et al., 2016; Yang et al., 2012), фенокристы из субвулканитов (Liang et al., 2018). Красным пунктиром показаны границы составов клинопироксенов из ксенолитов гранулитов трубки Удачная (Perchuk et al., 2021). Области, залитые голубоватым цветом (в–з), отображают границы составов клинопироксенов из нижнекоровых ксенолитов по всему миру, представленных на диаграмме (а).

et al., 1996; Ying et al., 2010; Yu et al., 2003), Сибирского кратона (Шацкий и др., 2005; Koreshkova et al., 2009), Танзанийского кратона (Mansur et al., 2014), кратона Сингхбум в Индии (Samuel et al., 2015), кратона Вайоминг в США (Thakurdin et al., 2019), Паннонского бассейна в Венгрии (Embey-Isztin et al., 1990, 2003; Török et al., 2014), Сицилии в Италии (Scribiano, 1988), Восточно-Африканского рифта (Ulianov, Kalt, 2006), Центральной Мексики (Aguirre-Díaz et al., 2002; Schaaf et al., 1994), Аравийской плиты (Nasir, 1992), пояса Джиронимо в Аризоне, США (Kempton et al., 1990), Сан-Франциско, США (Chen, Arculus, 1995), Северного Тибета (Jolivet et al., 2003), Тянь-Шаня (Bagdasarov et al., 2011), Витимского пояса, Россия (Litasov, 1999; Litasov et al., 2000), Сьерра-Невада, США (Dodge et al., 1988), Монголии (Корулова et al., 1995; Stosch et al., 1995), ферробазальты траппов Эфиопского плато (Beccaluva et al., 2009) и Сибирского плато (Ryabchikov et al., 2001; Krivolutskaya et al., 2018; Sibik et al., 2015), ферродолериты протерозойских даек в Карелии (Stepanova et al., 2014), фенокристы из ферродолеритовых даек Северо-Китайского кратона (Liang et al., 2018), ксенолиты габброидов на острове Чеджу в Южной

Кореи (Yang et al., 2012) и Аравийского полуострова (Stern et al., 2016).

Расчеты показывают, что значение $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ в клинопироксенах из коровых ксенолитов кратонов и внекратонных областей достигает 0.4–0.5 при магнезиальности 0.70–0.80 (рис. 5а, 5б), что соответствует содержанию эгирина 0–13 мол. %. Повышенные величины $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ характерны для наиболее глубоких пород – ксенолитов габброидов. Они достигают значений 0.5–0.6, что соответствует содержанию эгиринового компонента 5–7 мол. %. Наиболее бедны Fe^{3+} клинопироксены из вулканических и субвулканических пород траппов и даек. Отношение $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ в них составляет 0–0.3, но низкое содержание Na обуславливает малые содержания эгириновой составляющей (до 4 мол. %).

Значительная часть составов клинопироксенов из ферробазальтов, ферродолеритов и ксенолитов габброидов соответствует составам клинопироксенов из нижнекоровых ксенолитов (рис. 5в–5з). Исключение составляют более магнезиальные клинопироксены из ферробазальтов траппов Эфиопского и Сибирского плато и ферродолеритовых

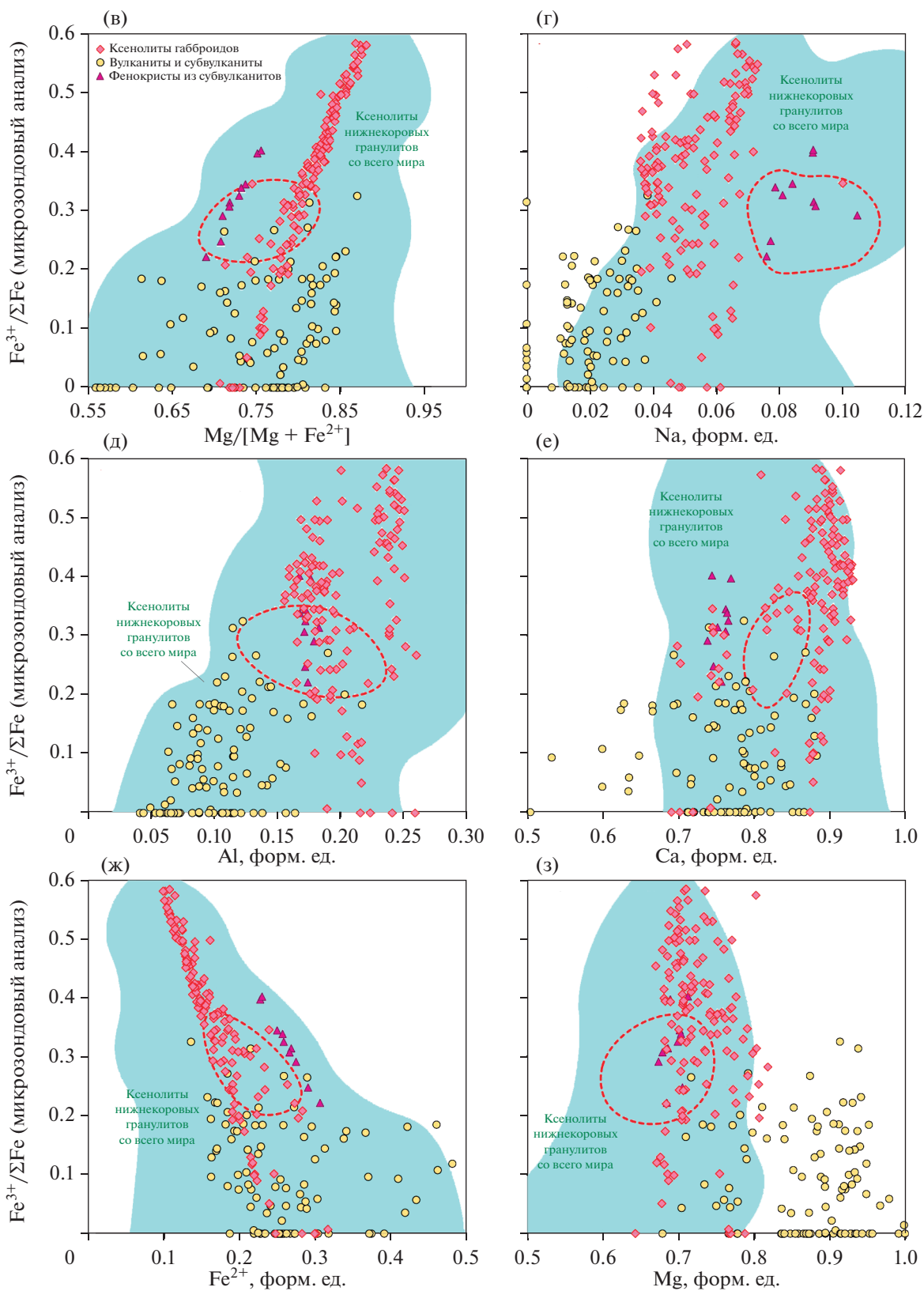


Рис. 5. Окончание

даек Карелии (рис. 5з). Наиболее низкое содержание Na характеризует клинопироксены из вулканических и субвулканических пород (рис. 5г), в то время как клинопироксены из ксенолитов габброидов и фенокристы в дайках долеритов показывают более высокое содержание Na. Такая же тенденция отмечается для содержания Al (рис. 5д). Магнезиальность и количество катионов Fe^{2+} и Ca близки для метаморфических и магматических клинопироксенов (рис. 5а, 5е, 5ж).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований показывают, что количество Fe^{3+} в клинопироксенах из гранулитов нижнекоровых ксенолитов кимберлитовой трубки Удачная (Якутия), проанализированное мессбауэровской спектроскопией и рассчитанное по микронзондовым анализам, одинаково и отвечает значительному содержанию эгириновой молекулы (до 10 мол. %).

Выводы предыдущих исследований о значительных ошибках при расчете Fe^{3+} по микронзондовым анализам клинопироксенов из эклогитов, приводящие к некорректным оценкам температуры (Proyer et al., 2004; Sobolev et al., 1999), по всей видимости, не распространяются на бедные Na (менее 2 мас. %) клинопироксены с относительно высоким содержанием FeO_{tot} (более 8 мас. %).

На основе пересчета микронзондовых анализов клинопироксенов из баз данных по коровым ксенолитам основных гранулитов, ферробазальтам трапповых провинций Эфиопского и Сибирского плато, ферродолеритовых даек Карелии и ксенолитов габброидов Южной Кореи и Аравийского полуострова установлено, что содержание эгиринового компонента в этих клинопироксенах может достигать 13 мол. % для ксенолитов гранулитов, 5–7 мол. % для ксенолитов габброидов, 8–10 мол. % в фенокристах в долеритовых дайках и до 4 мол. % для траппов и ферродолеритов Карелии. Мы полагаем, что выявление столь широкой распространенности эгиринсодержащих клинопироксенов открывают перспективы восстановления P - T - fO_2 условий формирования коровых гранулитов и пород траппового магматизма.

Благодарности. Авторы благодарны В.С. Шацкому за предоставление образцов ксенолитов, Л.В. Сипавиной за мессбауэровское исследование образцов клинопироксенов и Корешковой М.Ю. за ценные замечания и рекомендации по материалам статьи.

Источники финансирования. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 18-17-00206-П (руководитель Сафонов О.Г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шацкий В. С., Бузлукова Л. В., Ягоуц Э. и др. Структура и эволюция нижней коры Далдын-Алакитского района Якутской алмазоносной провинции // Геология и геофизика. 2005. Т. 46. № 12. С. 1273–1289.
- Aguirre-Díaz G. J., Dubois M., Laureyns J. et al. Nature and P - T conditions of the crust beneath the Central Mexican Volcanic Belt Based on a Precambrian crustal xenolith // Int. Geol. Rev. 2002. V. 44. № 3. P. 222–242.
- Ai Y. A revision of the garnet-clinopyroxene Fe^{2+} -Mg exchange geothermometer // Contrib. Mineral. Petrol. 1994. V. 115. № 4. P. 467–473.
- Bagdassarov N., Batalev V., Egorova V. State of lithosphere beneath Tien Shan from petrology and electrical conductivity of xenoliths // J. Geophys. Res. Solid Earth. 2011. V. 116. № B1.
- Beccaluva L., Bianchini G., Natali C. et al. Continental flood basalts and mantle plumes: a case study of the Northern Ethiopian Plateau // J. Petrol. 2009. V. 50. № 7. P. 1377–1403.
- Berman R. G., Aranovich L. Y., Pattison D. R. M. Reassessment of the garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange thermometer: II. Thermodynamic analysis // Contrib. Mineral. Petrol. 1995. V. 119. № 1. P. 30–42.
- Chen S., O'Reilly S. Y., Zhou X. et al. Thermal and petrological structure of the lithosphere beneath Hannuoba, Sino-Korean Craton, China: evidence from xenoliths // Lithos. 2001. V. 56. № 4. P. 267–301.
- Chen W., Arculus R. J. Geochemical and isotopic characteristics of lower crustal xenoliths, San Francisco Volcanic Field, Arizona, USA // Lithos. 1995. V. 36. № 3. P. 203–225.
- Chen X., Lin C., Shi L. Rheology of the lower crust beneath the northern part of North China: inferences from lower crustal xenoliths from Hannuoba basalts, Hebei Province, China // Science in China Series D Earth Sciences. 2007. V. 50. № 8. P. 1128–1141.
- Dodge F. C. W., Lockwood J. P., Calk L. C. Fragments of the mantle and crust from beneath the Sierra Nevada batholith: xenoliths in a volcanic pipe near Big Creek, California // GSA Bull. 1988. V. 100. № 6. P. 938–947.
- Droop G. T. R. A general equation for estimating Fe^{3+} concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria // Mineral. Mag. 1987. V. 51. № 361. P. 431–435.
- Dyar M. D., Breves E. A., Emerson E. et al. Accurate determination of ferric iron in garnets by bulk Mössbauer spectroscopy and synchrotron micro-XANES // Amer. Mineral. 2012. V. 97. № 10. P. 1726–1740.
- Ellis D. J., Green D. H. An experimental study of the effect of Ca upon garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange equilibria // Contrib. Mineral. Petrol. 1979. V. 71. № 1. P. 13–22.
- Embey-Isztin A., Scharbert H. G., Dietrich H. et al. Mafic granulites and clinopyroxenite xenoliths from the Transdanubian Volcanic Region (Hungary): implications for the deep structure of the Pannonian Basin // Mineral. Mag. 1990. V. 144. № 6. P. 652–670.
- Embey-Isztin A., Downes H., Kempton P. D. et al. Lower crustal granulite xenoliths from the Pannonian Basin, Hungary. Part 1: Mineral chemistry, thermobarometry and petrology // Contrib. Mineral. Petrol. 2003. V. 144. № 6. P. 652–670.
- Geiger C. A., Armbruster Th., Lager G. A. et al. A combined temperature dependent ^{57}Fe Mössbauer and single crystal X-ray diffraction study of synthetic almandine: evidence for

- the Gol'danskii-Karyagin effect // *Phys. Chem. Mineral.* 1992. V. 19. № 2. P. 121–126.
- Geng X., Liu W., Zhang W. *et al.* The effect of host magma infiltration on the Pb isotopic systematics of lower crustal xenolith: an in-situ study from Hannuoba, North China // *Lithos.* 2020. V. 366–367. P. 105556.
- Huang X.L., Xu Y.G., Wang R.C. *et al.* The Nushan granulite xenoliths from Anhui province, China: mineralogical characteristics, the lower crustal geotherm and their implications for genesis // *Acta Petrol. Sinica.* 2002. V. 18. № 3. P. 383–391.
- Jarosewich E., Nelen J.A., Norberg J.A. Reference samples for electron microprobe analysis // *Geostandards Newsletter.* 1980. V. 4. № 1. P. 43–47.
- Jolivet M., Brunel M., Seward D. *et al.* Neogene extension and volcanism in the Kunlun Fault Zone, northern Tibet: new constraints on the age of the Kunlun Fault // *Tectonics.* 2003. V. 22. № 5. P. 1–25.
- Kempton P.D., Harmon R.S., Hawkesworth C.J. *et al.* Petrology and geochemistry of lower crustal granulites from the Geronimo Volcanic Field, southeastern Arizona // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1990. V. 54. № 12. P. 3401–3426.
- Kopylova M.G., O'Reilly S.Y., Genshaft Yu.S. Thermal state of the lithosphere beneath Central Mongolia: evidence from deep-seated xenoliths from the Shavaryn-Saram volcanic centre in the Tariat depression, Hangai, Mongolia // *Lithos.* 1995. V. 36. № 3. P. 243–255.
- Koreshkova M.Yu., Downes H., Levsky L.K. *et al.* Trace element and age characteristics of zircons in granulite xenoliths from the Udachnaya kimberlite pipe, Siberia // *Precamb. Res.* 2009. V. 168. № 3. P. 197–212.
- Koreshkova M.Yu., Downes H., Nikitina L.P. *et al.* Petrology and geochemistry of granulite xenoliths from Udachnaya and Komsomolskaya Kimberlite Pipes, Siberia // *J. Petrol.* 2011. V. 52. № 10. P. 1857–1885.
- Krivolutskaya N.A., Kuzmin D.V., Gongalsky B.I. *et al.* Stages of trap magmatism in the Norilsk Area: new data on the structure and geochemistry of the volcanic rocks // *Geochem. Int.* 2018. V. 56. № 5. P. 419–437.
- Krogh E.J. The garnet-clinopyroxene Fe-Mg geothermometer – a reinterpretation of existing experimental data // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1988. V. 99. № 1. P. 44–48.
- Liang Y., Deng J., Liu X. *et al.* Major and trace element, and Sr isotope compositions of clinopyroxene phenocrysts in mafic dykes on Jiaodong Peninsula, southeastern North China Craton: insights into magma mixing and source metasomatism // *Lithos.* 2018. V. 302–303. P. 480–495.
- Lindsley D.H. Pyroxene thermometry // *Amer. Mineral.* 1983. V. 68. № 5–6. P. 477–493.
- Litasov K.D. Petrology and geochemistry of lower-crustal xenoliths from alkali basalts of the Vitim Plateau // *Geologia i Geofizika.* 1999. V. 40. № 5. P. 674–693.
- Litasov K.D., Foley S.F., Litasov Y.D. Magmatic modification and metasomatism of the subcontinental mantle beneath the Vitim volcanic field (East Siberia): evidence from trace element data on pyroxenite and peridotite xenoliths from Miocene picobasalt // *Lithos.* 2000. V. 54. № 1. P. 83–114.
- Mansur A.T., Manya S., Timpa S. *et al.* Granulite-facies xenoliths in rift basalts of northern Tanzania: age, composition and origin of archaic lower crust // *J. Petrol.* 2014. V. 55. № 7. P. 1243–1286.
- Nakamura D. A new formulation of garnet-clinopyroxene geothermometer based on accumulation and statistical analysis of a large experimental data set // *J. Metamorph. Geol.* 2009. V. 27. № 7. P. 495–508.
- Nasir S. The lithosphere beneath the northwestern part of the Arabian plate (Jordan): evidence from xenoliths and geophysics // *Tectonophysics.* 1992. V. 201. № 3. P. 357–370.
- Perchuk A.L., Sapegina A.V., Safonov O.G. *et al.* Reduced amphibolite facies conditions in the Precambrian continental crust of the Siberian craton recorded by mafic granulite xenoliths from the Udachnaya kimberlite pipe, Yakutia // *Precamb. Res.* 2021. V. 357. P. 106122.
- Powell R. Regression diagnostics and robust regression in geothermometer/geobarometer calibration: the garnet-clinopyroxene geothermometer revisited // *J. Metamorph. Geol.* 1985. V. 3. № 3. P. 231–243.
- Proyer A., Dachs E., McCammon C. Pitfalls in geothermobarometry of eclogites: Fe³⁺ and changes in the mineral chemistry of omphacite at ultrahigh pressures // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2004. V. 147. № 3. P. 305–318.
- Råheim A., Green D.H. Experimental determination of the temperature and pressure dependence of the Fe-Mg partition coefficient for coexisting garnet and clinopyroxene // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1974. V. 48. № 3. P. 179–203.
- Ravna K. The garnet-clinopyroxene Fe²⁺-Mg geothermometer: an updated calibration // *J. Metamorph. Geol.* 2000. V. 18. № 2. P. 211–219.
- Redhammer G.J., Amthauer G., Roth G. *et al.* Single-crystal X-ray diffraction and temperature dependent ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy on the hedenbergite-aegirine (Ca,Na)(Fe²⁺,Fe³⁺)Si₂O₆ solid solution // *Amer. Mineral.* 2006. V. 91. № 8–9. P. 1271–1292.
- Redhammer G.J., Amthauer G., Lottermoser W. *et al.* Synthesis and structural properties of clinopyroxenes of the hedenbergite CaFe²⁺Si₂O₆ – aegirine NaFe³⁺Si₂O₆ solid-solution series // *Eur. J. Mineral.* 2000. V. 12. № 1. P. 105–120.
- Rudnick R.L., Gao S. 4.1 – composition of the continental crust // Eds. H.D. Holland, K.K. Turekian. *Treatise on Geochemistry.* Second Ed. Oxford: Elsevier, 2014. P. 1–51.
- Ryabchikov I.D., Solovova I.P., Ntaflos Th. *et al.* Subalkaline picobasalts and plateau basalts from the Putorana plateau (Siberian continental flood basalt province): I. Mineral compositions and geochemistry of major and trace elements // *Geochem. Int.* 2001. V. 39. № 5. P. 415–431.
- Samuel V.O., Sajevee K., Hokada T. *et al.* Neoproterozoic arc magmatism followed by high-temperature, high-pressure metamorphism in the Nilgiri Block, southern India // *Tectonophysics.* 2015. V. 662. P. 109–124.
- Schaaf P., Heinrich W., Besch T. Composition and Sm-Nd isotopic data of the lower crust beneath San Luis Potosí, central Mexico: evidence from a granulite-facies xenolith suite // *Chem. Geol.* 1994. V. 118. № 1. P. 63–84.
- Scribano V. Petrological notes on lower-crustal nodules from Hyblean Plateau (Sicily) // *Period. Mineral.* 1988. V. 57. P. 41–52.
- Shatsky V.S., Malkovets V.G., Belousova E.A. *et al.* Tectono-thermal evolution of the continental crust beneath the Yakutian diamondiferous province (Siberian craton): U-Pb and Hf isotopic evidence on zircons from crustal xenoliths of kimberlite pipes // *Precamb. Res.* 2016. V. 282. P. 1–20.
- Shatsky V.S., Wang Q., Skuzovatov S.Yu. *et al.* The crust-mantle evolution of the Anabar tectonic province in the Siberian Craton: Coupled or decoupled? // *Precamb. Res.* 2019. V. 332. P. 105388.
- Sibik S., Edmonds M., Maclennan J. *et al.* Magmas erupted during the Main Pulse of Siberian Traps volcanism were volatile-poor // *J. Petrol.* 2015. V. 56. № 11. P. 2089–2116.
- Sobolev V.N., McCammon C.A., Taylor L.A. *et al.* Precise Mössbauer milliprobe determination of ferric iron in rock-

- forming minerals and limitations of electron microprobe analysis // *Amer. Mineral.* 1999. V. 84. № 1–2. P. 78–85.
- Stepanova A.V., Samsonov A.V., Salnikova E.B. et al.* Palaeoproterozoic continental MORB-type tholeiites in the Karelian Craton: petrology, geochronology, and tectonic setting // *J. Petrol.* 2014. V. 55. № 9. P. 1719–1751.
- Stern R.J., Ali K.A., Ren M. et al.* Cadomian (~560 Ma) crust buried beneath the northern Arabian Peninsula: mineral, chemical, geochronological, and isotopic constraints from NE Jordan xenoliths // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2016. V. 436. P. 31–42.
- Stosch H.-G., Ionov D.A., Puchtel I.S. et al.* Lower crustal xenoliths from Mongolia and their bearing on the nature of the deep crust beneath central Asia // *Lithos.* 1995. V. 36. № 3. P. 227–242.
- Thakurdin Y., Bolhar R., Horváth P. et al.* Characterization of crustal xenoliths from the Bearpaw Mountains, Montana (USA), using U-Pb geochronology, whole-rock geochemistry and thermobarometry, with implications for lower crustal processes and evolution of the Wyoming Craton // *Chem. Geol.* 2019. V. 524. P. 295–322.
- Török K., Németh B., Koller F. et al.* Evolution of the middle crust beneath the western Pannonian Basin: a xenolith study // *Mineral. Petrol.* 2014. V. 108. № 1. P. 33–47.
- Ulianov A., Kalt A.* Mg-Al sapphirine- and Ca-Al hibonite-bearing granulite xenoliths from the Chyulu Hills Volcanic Field, Kenya // *J. Petrol.* 2006. V. 47. № 5. P. 901–927.
- Woodland A.B., Bauer M., Ballaran T.B. et al.* Crystal chemistry of $\text{Fe}_3^{2+}\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ – $\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{Si}_3\text{O}_{12}$ garnet solid solutions and related spinels // *Amer. Mineral.* 2009. V. 94. № 2–3. P. 359–366.
- Woodland A.B., Ross C.R.* A crystallographic and Mössbauer spectroscopy study of $\text{Fe}_3^{2+}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ – $\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{Si}_3\text{O}_{12}$, (almandine–“skiagite”) and $\text{Ca}_3\text{Fe}_2^{3+}\text{Si}_3\text{O}_{12}$ – $\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (andradite–“skiagite”) garnet solid solutions // *Phys. Chem. Minerals.* 1994. V. 21. № 3. P. 117–132.
- Xu X., O'Reilly S.Y., Zhou X. et al.* A xenolith-derived geotherm and the crust-mantle boundary at Qilin, southeastern China // *Lithos.* 1996. V. 38. № 1. P. 41–62.
- Yang K., Arai S., Yu J. et al.* Gabbroic xenoliths and megacrysts in the Pleisto-Holocene alkali basalts from Jeju Island, South Korea: the implications for metasomatism of the lower continental crust // *Lithos.* 2012. V. 142–143. P. 201–215.
- Ying J.-F., Zhang H.-F., Tang Y.-J.* Lower crustal xenoliths from Junan, Shandong province and their bearing on the nature of the lower crust beneath the North China Craton // *Lithos.* 2010. V. 119. № 3. P. 363–376.
- Yu J.-H., Xu X., O'Reilly S.Y. et al.* Granulite xenoliths from Cenozoic basalts in SE China provide geochemical fingerprints to distinguish lower crust terranes from the North and South China tectonic blocks // *Lithos.* 2003. V. 67. № 1. P. 77–102.

Aegirine-Bearing Clinopyroxenes in Granulites from Xenoliths of the Udachnaya Kimberlite Pipe, Siberian Craton: Comparison of the Results of Mössbauer Spectroscopy and Electron Microprobe Analysis

A. V. Sapegina^{1,2}, M. V. Voronin², A. L. Perchuk^{1,2}, and O. G. Safonov^{1,2}

¹ *Department of Petrology and Volcanology, Geological Faculty, Moscow State University, Moscow, Russia*

² *Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia*

The aegirine end-member ($\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$) in clinopyroxenes resulted from incorporation of Fe^{3+} into the mineral structure effects the accuracy of reconstruction of the P - T conditions in the high-grade metamorphic rocks and also allows evaluation the redox conditions of their formation. As a rule, the content of this end-member in clinopyroxenes is evaluated based on the crystal chemical recalculations of microprobe analyses. However, in some publications on eclogites, the results of recalculations of clinopyroxenes were compared with the data of Mössbauer spectroscopy. Significant difference was revealed between the measured and calculated $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios, that can significantly affect the results of geothermometry. This paper presents the results of the Mössbauer spectroscopy measurements of clinopyroxene fractions separated from three samples of garnet-clinopyroxene granulites from the Udachnaya kimberlite pipe. The ratios $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} = 0.22$ – 0.26 measured in clinopyroxenes correspond to 6–10 mol. % aegirine. These estimates are in good agreement with the values obtained for clinopyroxenes from the same samples by the recalculation of microprobe analyzes using the charge balance method. Following to this conclusion, we believe that crystal chemical recalculations of microprobe analyzes of clinopyroxenes from non-eclogitic rocks make it possible to correctly estimate the Fe^{3+} content in them. Similar recalculation of microprobe analyzes of clinopyroxenes from crustal xenoliths from other localities, as well as from ferrobasalts of the continental flood basalts provinces, ferrodolerite dikes, and gabbroid xenoliths (similar in bulk chemical composition to many lower-middle-crustal xenoliths) revealed significant amounts of previously unaccounted aegirine in them (up to 13 and 4–9 mol. %, respectively), that unleashes the potential for the reconstruction of redox conditions in many rocks.

Keywords: granulites, xenoliths, clinopyroxene, aegirine, Mössbauer spectroscopy, continental crust