

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН)

На правах рукописи

БАНУШКИНА Софья Викторовна

**ФАЗОВЫЕ ВЗАИМООТНОШЕНИЯ И ОСОБЕННОСТИ ПЛАВЛЕНИЯ В
КВАРЦНОРМАТИВНОЙ ОБЛАСТИ СОСТАВОВ СИСТЕМЫ $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$
(CMAS) НА ОСНОВЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ СЕЧЕНИЯ
ДИОПСИД - КАЛЬЦИЕВАЯ МОЛЕКУЛА ЭСКОЛА**

25.00.04 - петрология, вулканология

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель
д. г.- м. н. А.И. Чепуров

Иркутск - 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. СОСТАВЫ КЛИНОПИРОКСЕНОВ И ФАЗОВЫЕ ВЗАИМООТНОШЕНИЯ В CMAS-СИСТЕМЕ	8
1.1. Твердые растворы клинопироксенов в системе CMAS	8
1.2. Проблема избыточного SiO ₂ и устойчивость нестехиометричных клинопироксенов	11
1.3. Современные представления о фазовых взаимоотношениях в CMAS-системе	17
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	21
2.1 Приготовление исходных веществ	21
2.2. Приборы и методика экспериментов	25
2.2.1. Аппарат для экспериментов при атмосферном давлении	25
2.2.2. Установка для высокобарических экспериментов	25
2.2.3. Критерий достижения равновесия	30
2.3. Анализ продуктов экспериментов	31
2.4. Особенности диагностики и анализа состава фаз в продуктах экспериментов	32
2.5. Экспериментальное исследование вязкости расплава	34
2.5.1. Приготовление исходных веществ	34
2.5.2. Приборы и методика исследования вязкости	35
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В СЕЧЕНИИ ДИОПСИД - КАЛЬЦИЕВАЯ МОЛЕКУЛА ЭСКОЛА	38
3.1. Условия экспериментов при атмосферном давлении и составы полученных фаз	38
3.2. Условия экспериментов при высоком давлении (1,0-3,0 ГПа) и составы полученных фаз	54
3.3. Составы клинопироксенов в системе CMAS по результатам экспериментального исследования	69
ГЛАВА 4. АНАЛИЗ ТОПОЛОГИИ МОНОВАРИАНТНЫХ РЕАКЦИЙ В СЕЧЕНИИ ДИОПСИД - КАЛЬЦИЕВАЯ МОЛЕКУЛА ЭСКОЛА ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 3,0 ГПа	71
4.1. Фазовые (t ⁰ -x) диаграммы сечения Di-CaEs	71
4.2. Эвтектические реакции в кварцнормативной области CMAS-системы в интервале давлений 10 ⁻³ - 3,0 ГПа	79

ГЛАВА 5. ПЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРОЕНИЯ КВАРЦНОРМАТИВНОЙ ОБЛАСТИ CMAS-СИСТЕМЫ	83
5.1. Составы фаз и роль выделенных фазовых ассоциаций в кварцнормативной области CMAS-системы	83
5.2. Модели генезиса гранитоподобных пород	86
5.3. Физико-химическая модель эволюции магматического расплава	91
5.4. Практическое значение результатов исследования	97
ГЛАВА 6. ВЯЗКОСТЬ ГОМОГЕННОГО РАСПЛАВА ДИОПСИДА И В СМЕСИ ЕГО С ОЛИВИНОМ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ	101
6.1. Показатель вязкости магматического расплава	101
6.2. Особенности анализа продуктов экспериментов	102
6.3. Результаты экспериментальных исследований и расчетные данные	104
6.4. Значение полученных экспериментальных данных	107
ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ	109
СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	112
ЛИТЕРАТУРА	114

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы.

Фазовые диаграммы природных систем занимают особое место в понимании процессов формирования горных пород. Четырехкомпонентная система CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) считается модельной, поскольку в ней образуются практически все фазы, соответствующие минералам глубинных пород. В рамках реализации целей геотермобарометрии составы клинопироксенов можно считать универсальным индикатором физико-химических условий образования пород: они встречаются повсеместно и имеют широчайшие вариации состава. Преимущественно описываются стехиометричными миналами; тем не менее, допускалось существование нестехиометричных клинопироксенов с избыточным SiO₂ [Escola, 1921; Kushiro, Shairer, 1963; Kushiro, Yoder, 1966; Kushiro, 1972]; были предприняты попытки определить зависимость их состава от температуры и давления [Ханухова и др., 1976; Ханухова, 1978; Жариков и др., 1978; Жариков и др., 1980], однако не удалось предложить конкретную количественную корреляцию. Проблема устойчивости нестехиометричных клинопироксенов в последние десятилетия решалась посредством экспериментальных исследований фазовых взаимоотношений в сечении диопсид CaMgSi₂O₆ - кальциевая молекула Эскола Ca_{0,5}AlSi₂O₆ (Di-CaEs) [Сурков и др., 2004; Сурков и др., 2007], результаты которых показали специфичность кварцнормативной области CMAS-системы. В этой связи, возникла необходимость детального исследования составов твердых растворов фаз и фазовых взаимоотношений, реализуемых в сечении Di-CaEs, а также адекватного построения фазовой диаграммы модельной системы, что позволит более обосновано, с физико-химической точки зрения, трактовать генезис глубинных пород.

Цель настоящей работы заключалась в экспериментальном определении фазовых взаимоотношений, особенностей плавления и уточнении составов сосуществующих клинопироксенов в сечении Di-CaEs модельной системы CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) в интервале давлений 10⁻³ - 3,0 ГПа.

Защищаемые положения:

1. Из исходных валовых составов, отвечающих сечению Di-CaEs, в (p, T) диапазоне 10⁻³-3,0 ГПа и 960-1550 °С в различных ассоциациях кристаллизуются клинопироксены состава Di-En-CaTs-CaEs.
2. Основным фактором, контролирующим процессы плавления в кварцнормативной области составов CMAS-системы при аномально низких

температурах ($1137...1317 \pm 10$ °С) относительно форстерит- и корунднормативной областей, является одновременное существование двух клинопироксенов – Al_2O_3 -содержащего клинопироксена Cpx и магнезиального безглиноземистого диопсида Di , которые образуют стабильные субсолидусные ассоциации вида $(Cpx+Di+An+Tr)$, $(Cpx+Di+An+Qtz)$ и $(Cpx+Di+Grt+Qtz)$. Тренд, сформированный эвтектическими реакциями $L=Cpx+Di+Grt+Qtz$, $L=Cpx+Di+An+Qtz$, $L=Cpx+Di+An+Tr$, контролирует эволюцию кварцнормативных пород в пространстве в исследованном (p , T) диапазоне.

3. Вязкость гомогенного расплава синтетического диопсида по экспериментальным данным при 4,0 ГПа и 1800 °С составляет менее 2 Па·с, а введение в расплав твердых фаз (оливин) в количестве до 10 мас. % не сказывается на величине вязкости расплава. При добавлении в расплав диопсида 30-50 мас. % оливина происходит резкое (скачкообразное) возрастание вязкости на 3 порядка и более. Таким образом, в природных условиях обогащение расплавов основного состава твердыми фазами может способствовать задержке продвижения (перемещения) таких расплавов в магмоподводящих каналах и их закупорке, или приводить к взрывному типу извержения, например, образованию трубок взрыва.

Научная новизна работы.

Подробно исследовано сечение $Di-CaEs$ в интервале давлений 10^{-3} -3,0 ГПа, по результатам экспериментов построены фазовые ($T-x$)-диаграммы. Уточнены составы твердых растворов клинопироксенов и сосуществующих с ними фаз. Установлено наличие двух клинопироксенов в субсолидусной ассоциации: 1) глиноземсодержащий Cpx , состав которого представлен серией $Di-En-CaTs-CaEs$; 2) безглиноземистая (0 вес. % Al_2O_3) диопсидовая фаза Di , состав которой находится в сечении $Di-En$ (количество En -минала ~5 мол. %) и характеризуется преобладанием магнезиального компонента над кальциевым. Построены тренды эвтектической кристаллизации в (p , T) - координатах с участием выделенных фаз.

Экспериментально продемонстрировано, что расплав диопсида с небольшим количеством твердой фазы в виде кристаллов оливина имеет довольно низкую относительную вязкость при 4,0 ГПа и 1800 °С. Вязкость расплава, содержащего до 10 мас. % твердой фазы, существенно не меняется, а с добавлением твердой фазы - прогрессивно увеличивается: при содержании 30 мас. % твердой фазы в своем составе расплав имеет вязкость порядка 100 Па·с; при 50 мас. % - значения, превышающие 1000 Па·с.

Практическая значимость работы.

Специфика фазовых взаимоотношений в кварцнормативной области CMAS-системы - совместное нахождение двух типов клинопироксенов в ассоциации - ведет к понижению температур плавления системы, что может способствовать реализации химического механизма накопления больших объемов алюмосиликатного расплава. Установленный тренд моновариантных эвтектических реакций представляет собой один из возможных путей эволюции кварцнормативных составов к поверхности. Использование выделенных в настоящей работе закономерностей в дополненной щелочными компонентами системе позволит глубже рассмотреть явления, сопутствующие образованию кварцнормативных пород, и аргументировано трактовать их генезис.

Полученные результаты по исследованию вязкости диопсидового расплава позволили сделать вывод, что высокое содержание твердой фазы в расплаве будет препятствовать его высокоскоростному продвижению к поверхности Земли. Можно ожидать, что магмы с содержанием твердой фазы >30 мас. %, ввиду резкого возрастания относительной вязкости системы, могут значительно замедлять свое продвижение, и вероятно, закупоривать подводящие каналы, либо перемещаться к поверхности по взрывному типу извержения.

Фактический материал и методы исследования. В процессе экспериментальных исследований проведено 47 опытов при атмосферном давлении (10^{-3} ГПа) и 33 опыта в интервале давлений 1,0-1,5 ГПа. Результаты 34 опытов при давлениях 2,0-3,0 ГПа, выполненных ранее в нашей лаборатории, были повторно проанализированы. Обработано и получено более 900 анализов на сканирующем электронном микроскопе SEM (EDS-метод), 1400 анализов на электронном микроанализаторе (EMP-метод); снято 237 спектров на спектрометре комбинационного рассеяния. В процессе исследования вязкости диопсидового расплава проведено 5 опытов при 4,0 ГПа и 1800 °С на беспрессовом многопуансонном аппарате "разрезная сфера" (БАРС) методом падающего платинового шарика; выполнены расчеты относительной вязкости по методу Стокса и с использованием уравнения Эйнштейна-Роско.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на XVII Всероссийском совещании по экспериментальной минералогии (7-9 сентября 2015 г., Новосибирск); на рабочем совещании "Геология и минерагения Северной Евразии" (3-5 октября 2017г., Новосибирск); на IV международной научной конференции "Корреляция алтаид и уралид: глубинное строение литосферы, стратиграфия, магматизм, метаморфизм, геодинамика и металлогения" (2-6 апреля 2018 г., Новосибирск); на Всероссийском ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (16-

17 апреля 2019 г., Москва); на V международной научной конференции "Корреляция алтаид и уралид: глубинное строение литосферы, стратиграфия, магматизм, метаморфизм, геодинамика и металлогения" (30 марта–2 апреля 2020 г., Новосибирск).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 статей в научных журналах и изданиях, которые включены в перечень российских рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций; из них 1 статья индексируется Web of Science и 1 статья имеет Russian Science Citation Index на платформе Web of Science.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, 6 глав и заключения. Текст изложен на 131 странице, сопровождается 28 иллюстрациями и 9 таблицами. Список литературы включает в себя 193 наименования.

Техническая часть работы и интерпретация результатов проведена в лаборатории "Физического и химического моделирования геологических процессов" (445) Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, под руководством кандидата геолого-минералогических наук, доцента Н.В. Суркова.

Автор выражает признательность руководителю темы ведущему научному сотруднику лаборатории «Экспериментальной петрологии» (449) ИГМ СО РАН д.г.-м.н. А.И. Чепурову, заведующему лабораторией «Физического и химического моделирования геологических процессов» (445) ИГМ СО РАН д.г.-м.н. А.А. Кирдяшкину за обсуждение работы, внимание и поддержку на различных этапах ее выполнения. Автор благодарит д.г.-м.н. А.И. Туркина, д.г.-м.н. В.М. Сонины, к.г.-м.н. Ю.Г. Гартвич, к.г.-м.н. В.Э. Дистанова и сотрудника аналитического центра ИГМ СО РАН В.А. Даниловскую за техническую помощь и научные консультации.

ГЛАВА 1. СОСТАВЫ КЛИНОПИРОКСЕНОВ И ФАЗОВЫЕ ВЗАИМООТНОШЕНИЯ В CMAS-СИСТЕМЕ

1.1 Твердые растворы клинопироксенов в системе CMAS

Фазовые диаграммы природных систем представляют особый интерес для петрологов, поскольку исследование твердых растворов фаз, зависимостей их состава от (р, Т)-параметров, способствует реализации целей геотермобарометрии.

При интерпретации результатов экспериментов с "реальными" составами полученная информация несет сомнительную ценность. Это связано, прежде всего, с большим количеством компонентов в природных образцах, что технически затрудняет контроль кинетики процессов. Также подобные эксперименты отражают взаимоотношения, присущие лишь данному составу [Сурков, 1983]. Экспериментальное исследование же упрощенной синтетической системы позволяет выяснить характеристики, которые наследуются при переходе к более сложным объектам, и разработать физико-химические модели, применимые для процессов в глубинных парагенезисах.

В этом отношении система $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CMAS) является достаточно полным объектом для моделирования глубинных процессов и пород [Сурков, 1995]. Оксиды Ca, Mg, Al, Si составляют 80-90 % от валового состава глубинных парагенезисов: лерцолитов, дунитов, эклогитов, гарцбургитов и т. д. Остальные компоненты (FeO , Fe_2O_3 , K_2O , Na_2O , Cr_2O_3 , TiO_2 и т. д.) входят в качестве изоморфных примесей в уже имеющиеся фазы. При экспериментальном исследовании данной системы существует возможность корректно контролировать химические условия и отслеживать динамику процесса фазообразования.

Условно фазовую диаграмму CMAS-системы (Рисунок 1.1) можно разделить на форстерит(Fo)-нормативную, корунд(Cor)-нормативную и кварц(Qtz)-нормативную подсистемы. При этом принадлежность области составов к подсистемам Fo- или Qtz-нормативным зависит от положения относительно плоскости энстатит-волластонит-корунд (En-Woll-Cor) [Surkov, Gartvich, 1998]. Первая подсистема разобрана более подробно, в связи с определенной аналогией между минералами глубинных пород и фазами в подсистеме [Milholland, Presnall, 1998]. В то же время, для Qtz-нормативной области подобную аналогию провести сложнее, из-за довольно значительных отличий в ассоциациях природных минералов и фаз в подсистеме (например, по содержанию щелочей). Тем не менее, фазовые отношения в данной подсистеме частично

исследованы и описаны в ряде работ [Hensen, 1976; Perkins, 1980; Hensen, 1981; Сурков, Гартвич, 2000]. Эти малоизученные области (Qtz- и Cor-нормативные) CMAS-системы важны для моделирования кварц (коэсит)- и кианит-содержащих парагенезисов глубинных пород.

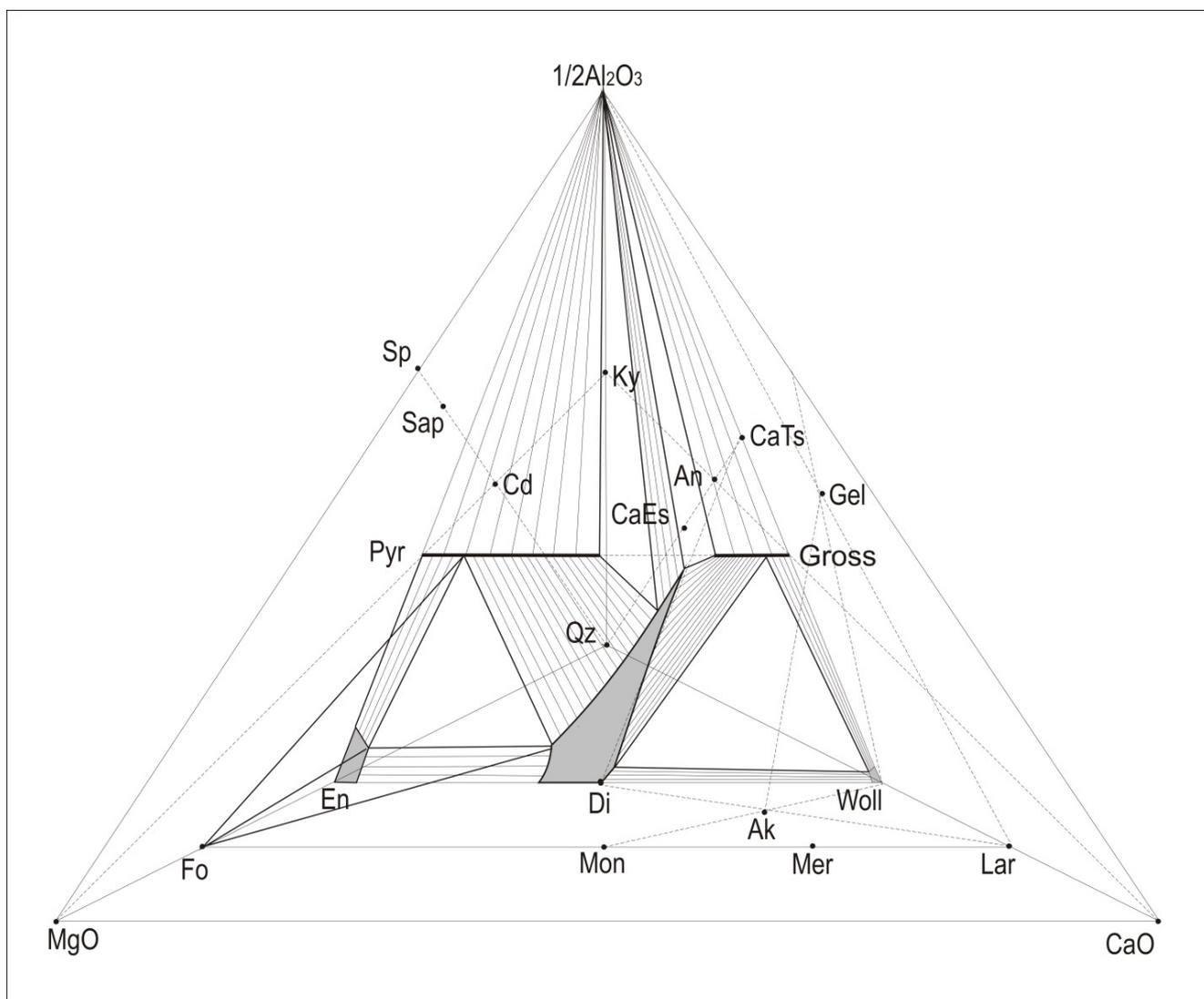


Рисунок 1.1 - Фазовые взаимоотношения в системе CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ при 30 кбар и 1200 °С по данным [Boyd, 1968; Boyd, 1970]

Клинопироксены можно считать универсальным индикатором физико-химических условий образования, поскольку они встречаются во всех типах глубинных пород и имеют широчайшие вариации состава. Как отмечено в работе [Day, Mulcahy, 2007], рационально рассматривать модельные пироксеновые составы, представленные лишь четырьмя независимыми компонентами, а для понимания баланса кремнезема необходимо анализировать непосредственно конечные члены.

В системе CMAS клинопироксеновые твердые растворы - $Cpx(ss)$ - занимают центральную позицию. Основная часть $Cpx(ss)$ расположена в плоскости $MgSiO_3$ - $CaSiO_3$ - Al_2O_3 (En-Woll-Cor), которая делит CMAS-систему, как было упомянуто выше, на две независимые подсистемы (Fo-нормативную и Qtz-нормативную) и сама по себе характеризует различные глубинные парагенезисы.

Данная плоскость впервые подробно была изучена Ф.Р. Бойдом [Boyd, 1970]. Клинопироксеновые твердые растворы ряда диопсид-кальцийчермакит ($Di-CaTs$) пересекают сечение граната, прерывая твердый раствор между пиропом (Pyр) и гроссуляром (Gross). Согласно Ф.Р. Бойду, вдоль сечения $Di-CaTs$ клинопироксены растворяют энстатит, при этом предел растворимости по отношению к En уменьшается по мере возрастания содержания глинозема.

В плоскости En-Woll-Cor клинопироксеновые твердые растворы связаны с двумя типами изоморфного замещения катионов в структуре:

- 1) замещение катионов кальция Ca^{2+} и магния Mg^{2+} в позиции M^2 структуры;
- 2) вхождение катиона алюминия Al^{3+} в четверную координацию вместо катиона Si^{4+} согласно чермакитовой схеме $Mg^{2+}(VI) Si^{4+}(IV) \rightleftharpoons Al^{3+}(VI) Al^{3+}(IV)$.

В случае первого замещения происходит изменение энтропии S фазы и, как следствие, всей системы. Иными словами, данный тип испытывает влияние температурного фактора и практически не зависит от давления.

Во втором случае происходит вхождение катионов в алюмосиликатный каркас, который испытывает, в первую очередь, воздействие от сжимающих напряжений. Следовательно, степень второго типа кристаллохимического замещения зависит от давления.

Вышеизложенные замечания соответствуют принципу, высказанному академиком В.С. Соболевым [Соболев, 1963], о роли трехвалентных катионов с ростом давления.

Одновременное определение (p , T)-условий образования по составу лишь одной фазы представляет исключительный интерес для геотермобарометрии, что подтверждает особую роль твердых растворов клинопироксенов для магматической петрологии. В частности, в работе [Сурков, Кузнецов, 1996] представлен расчет полиномиальных коэффициентов, аппроксимирующих зависимость состава $Cpx(ss)$ от (p , T)-параметров для области существования дивариантной ассоциации $Cpx+Opx+Grt$, являющейся аналогом таких глубинных пород, как гранатовые лерцолиты, гранатовые пироксениты и т.д.

Твердые растворы клинопироксенов, не находящиеся в плоскости En-Woll-Cor, наиболее значительны в направлении SiO_2 или минала $\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ согласно работам [Ханухова и др., 1976; Wood, 1976; Ханухова и др., 1977; Ханухова, 1978; Wood, 1978; Wood, Henderson, 1978]. В то же время, в противоположную сторону от плоскости En-Woll-Cor клинопироксеновые твердые растворы чрезвычайно малы. Согласно данным [Yoder, 1968; Kushiro, 1969] Cpx(ss) составляют не более 5 вес. % в сечениях диопсид-акерманит (Di-Ak) и диопсид-форстерит (Di-Fo), а по результатам [Lindsley, Dixon, 1976] они отклоняются в сторону Fo в пределах точности рентгеноспектрального анализа.

1.2 Проблема избыточного кремнезема SiO_2 и устойчивость нестехиометричных клинопироксенов

Составы природных клинопироксенов удается описать чаще всего в стехиометричных миналах. Отклонение от стехиометрии встречается редко, а обнаружить его достаточно сложно.

В работе [Ringwood, Green, 1964] было отмечено, что в условиях субсолидуса свободный кварц отсутствует в поле базальтов, несмотря на то, что в исходных составах количество нормативного SiO_2 составляло 2,8 % (плагиоклаз, как известно, с ростом давления разлагается с образованием свободного кремнезема). Отсутствие Qtz, в условиях уменьшения количества плагиоклаза, согласуется также с данными [Cohen et al., 1967].

При исследовании эклогита (с содержанием нормативного SiO_2 ~1,8%) при давлении выше 20 кбар [Yoder, Tilley, 1962] и в субсолидусе в габбро-анортозитовом составе (с содержанием нормативного SiO_2 ~1%) [Грин, 1968] также не был обнаружен свободный кварц.

Изучение плавления пород щелочноземельной серии (отвечающих по составу базальтам, андезитам, дацитам и липаритам), проводимое под руководством академика В.А. Жарикова [Жариков, 1974; Ишбулатов, 1977; Жариков, 1978], дало похожий результат: в Qtz-нормативной области составов при кристаллизации ассоциаций с участием клинопироксенов свободный кварц не обнаружен.

Отсутствие свободного SiO_2 в кварцнормативных и форстеритнормативных породах привело к проблеме избыточного кремнезема, которая требовала решения.

Высказывалось предположение, что избыточный SiO_2 может существовать в виде тонких пленок межзернового стекла [Ito, Kennedy, 1971].

Однако рассматривался и иной вариант решения проблемы: растворение избыточного SiO_2 в клинопироксене.

Повышенное содержание SiO_2 в составе твердых растворов синтетических клинопироксенов было получено в работе по перекристаллизации стекол с нормативным кварцем [Yoder, Tilley, 1962]. Значительное количество SiO_2 в Cpx также обнаружено в ксенолитах кианитовых эклогитов и гроспидитов [O'Hara, Yoder, 1967; Sobolev et al., 1968; Соболев, 1974]. Однако подобные породы достаточно редки и могут образовываться лишь за счет специфических базальтоидов с повышенным относительным содержанием CaO и Al_2O_3 согласно трудам [Соболев, 1979].

Для лучшего понимания поведения базальтов и габбро при высоких давлениях И. Куширо были экспериментально исследованы синтетические составы $\text{Cpx}(\text{ss})$, образованные реакцией между диопсидом и кальциевым плагиоклазом [Kushiro, 1969]. Клинопироксены рассматривались как члены твердых растворов диопсид-кальцийчермакитового ряда (Di-CaTs). Количество Qtz относительно Cpx было получено меньше, чем ожидалось из состава исходных материалов, что также объяснялось растворением SiO_2 в клинопироксене. При подсчете параметров элементарной ячейки, проведенные в рамках работы И. Куширо, пониженные абсолютные значения a , b , V , по сравнению с данными [Clark et al., 1962], объяснялись наличием избытка SiO_2 или Al_2SiO_5 -молекулы в твердом растворе. В этой связи было выдвинуто предположение о вакантной позиции в восьмерной координации. Подобные результаты были получены Н.К. Мао [Mao, 1971].

При исследовании стехиометрии клинопироксенов в CMAS-системе Б. Дж. Вудом [Wood, 1976] было обнаружено, что сумма катионов на 6 атомов кислорода непосредственно зависит от содержания Al_2O_3 (чем выше содержание Al_2O_3 , тем больше сумма катионов отличается от 4).

Таким образом, наличие избытка SiO_2 в клинопироксене было принято объяснять не только ошибками анализа. Составы клинопироксенов, полученные И. Куширо и Н. Мао [Kushiro, 1969; Mao, 1971], позволили определить кристаллохимическую формулу минала, в виде которого избыточный SiO_2 , как предполагалось, растворяется в Cpx ; формула имеет вид $\text{Ca}_{0.5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ [Ишбулатов, 1977]. Идея существования минала такого состава была высказана П. Эсколом в 1921 году [Eskola, 1921].

Поскольку минал $\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ содержит избыточный кремнезем против предельного для обычных клинопироксенов отношения $\text{Si}:(\text{M}^1+\text{M}^2)=1:1$, было затруднительно обосновывать его выделение на природных образцах (в связи с большим количеством компонентов). Поэтому идею о стабильности клинопироксенов с избытком SiO_2 - нестехиометричных клинопироксенов - развивали на основании экспериментальных данных.

Если обратиться к тетраэдру составов, то можно сказать, что стехиометричные клинопироксены лежат в сечении En-Woll-Cor и содержат 4 катиона против 6 кислорода, в то время как нестехиометричные клинопироксены лежат вне данного сечения, в объеме над плоскостью в сторону повышенного содержания SiO_2 . В работе **[Day, Mulcahy, 2007]** показано, что понятие "избыточного кремнезема" употребляется, по крайней мере, в пяти различных случаях, однако наиболее распространенный вариант заключается в превышении катионами кремния того количества, которое может быть размещено в тетраэдрической позиции пироксена.

Ранние полученные данные по устойчивости нестехиометричных клинопироксенов указывали на зависимость состава их твердых растворов от температуры и давления. Обсуждалась возможность разработки соответствующей геотермобарометрической зависимости, пригодной для определения условий образования глубинных пород, таких как кварцевые эклогиты, кианитовые эклогиты и гроспидиты, исследование которых крайне важно для решения задач тектоники и метаморфизма.

Были исследованы синтетические системы $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaAl}_2\text{SiO}_6 - \text{SiO}_2$ (Di-CaTs-SiO₂) и $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{NaAlSi}_2\text{O}_6 - \text{CaAl}_2\text{SiO}_6 - \text{SiO}_2$ (Di-Jd-CaTs-SiO₂) в интервале давлений 35-70 кбар **[Ханухова и др., 1976; Ханухова и др., 1976а; Ханухова и др., 1977; Ханухова 1978; Жариков и др., 1980]**. В этих работах также обращалось внимание, что растворение избыточного SiO_2 происходит в клинопироксене не в виде SiO_2 , поскольку для систем Di-SiO₂ и Jd-SiO₂ характерны эвтектические отношения, а именно в виде минала $\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$. При этом отмечалось, что граница между ассоциациями с SiO_2 и без него в системе Di-CaTs-SiO₂ проходит по линии составов $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$, из чего был сделан вывод о существовании твердого раствора между конечным членом ряда диопсидом Di и миналом $\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ (изоморфизм типа $\text{CaMg} \rightleftharpoons \text{Ca}_{0,5}\text{Al}$) **[Ханухова и др., 1976]**. Максимальные размеры твердых растворов в тройном сечении $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaAl}_2\text{SiO}_6 - \text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ направлены в сторону $\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$. Благодаря этим работам минал $\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ получил общепринятое международное название "кальциевая молекула Эскола", CaEs.

В работе **[McCormick, 1986]** была проведена оценка устойчивости CaEs-минала при атмосферном давлении. При этом расчет параметров элементарной ячейки нестехиометричных клинопироксенов проводился на основании исследования более сложной, нежели CMAS, системы, включающей в себя компоненты Fe и Na. Объем элементарной ячейки был получен меньше, чем предполагалось из идеального раствора Di-Jd, в связи с чем, Т. МакКормиком сделан вывод о стабилизации CaEs при высоких давлениях относительно стехиометричного пироксена и кварца. Однако оценки при мантийных условиях проведено не было. По результатам анализа все вакансии в нестехиометричном Crx расположены в позиции M^2 , поэтому согласно Т. МакКормику CaEs-минерал следует рассматривать в качестве приемлемого конечного члена для описания вакансий-содержащих клинопироксенов.

Предполагалось, что CaEs-компонент является отражением глубинного происхождения. С целью использования CaEs в качестве индикатора давления предпринимались попытки определить зависимость состава нестехиометричных клинопироксенов от (p, T)-параметров на основе экспериментальных данных и термодинамических расчётов **[Wood, Henderson, 1978; Gasparik, 1980; Gasparik, 1984; Gasparik, 1986; Ишбулатов и др., 1986; Малиновская и др., 1991]**. Однако не удалось предложить конкретную количественную зависимость.

Более того, вопрос, является ли CaEs-компонент функцией от давления, температуры или валового химического состава, до сих пор остается открытым. В системе CaO - Al₂O₃ - SiO₂ (CAS) при p = 30 кбар и T = 1400 °C у Б. Дж. Вуда и С.М.Б. Хендерсона (1978) **[Wood, Henderson, 1978]** были получены низкие содержания CaEs-минала в Crx(ss); в то же время, в CMAS-системе у Т. Гаспарика (1986) **[Gasparik, 1986]** - высокие показания. Согласно **[Zhao et al., 2011]** причины подобного различия в полученных значениях CaEs-минала в Crx заключаются в следующем: различные используемые материалы и диапазоны (p, T)-параметров; градиенты температур для экспериментальной сборки, ведущие к ошибкам измерения; внутренние неточности в калибровке аппаратов. Валовый химический состав является главной переменной, которая оказывает влияние на содержание CaEs-минала в Crx согласно последним работам **[Konzett et al., 2008; Zhao et al., 2011; Knapp et al., 2013]**. Особенно CaEs-активность зависит от кремниевой составляющей. Тем не менее, в этих работах также упомянуто, что не выделено количественной корреляции.

Работа **[Janak et al., 2004]** посвящена исследованию кианитовых эклогитов Восточных Альп и примыкающих областей (район Pohorje, Slovenia), характеризующих альпийский региональный UHP-метаморфизм. В составе клинопироксена отмечается

катионный дефицит и избыток Al в октаэдрической позиции, что предполагается авторами как наличие CaEs-компонента в Crx. При этом в составе данных образцов был обнаружен кварц различной морфологии - от поликристаллического до игольчатого и стержневого. Как предполагают М. Джанак и др., ориентированные иголки кварца свидетельствуют о процессе распада CaEs-минала. Подобного мнения придерживаются и авторы Дж. Конзетт и др. [Konzett et al., 2008], предполагая, однако, что стержни SiO₂ должны возникнуть в результате остывания, а не феномена декомпрессии, что, в свою очередь, идет в разрез с работами [Жариков, 1984; Gasparik, 1986; Wood and Henderson, 1978; Zhao et al., 2011]. По [Schroeder-Frerkers et al., 2016] стержни кварца интерпретируются как сформированные распадом CaEs-компонента во время подъема, и поэтому являются индикатором предшествующего этапа метаморфизма при высоких (p, T)-параметрах.

Распадом CaEs-компонента в Crx появление кварца объясняется и в работе [Wen et al., 2001] при рассмотрении гранатовых пироксенитов из района North Dabie Mountains, а также в работе [Katayama, Maruyama, 2009], в которой для понимания метаморфической истории района был проанализирован природный материал из высокой степени метаморфического Кокчетавского массива. В первой работе сообщается о зональности клинопироксена - от натрового диопсида со сростками кварца в ядре зерна до чистого стехиометричного диопсида по краям. Во второй работе отмечается, что в омфацитовых включениях в цирконе обнаружено 9,6 мол. % CaEs, а непосредственно в матрице Crx - 1,3 мол. %, из чего делается вывод о распаде CaEs-компонента в процессе эволюции. Таким образом, проблема условий и причин возможного распада CaEs-компонента в Crx(ss) также не решена. Более того, стоит понимать, что многокомпонентность "реальной" породы и результаты соответствующих исследований могут являться показателем для конкретного месторождения, а не базисом для общей модели, которую необходимо строить на основании изучения упрощенной синтетической системы, такой как CMAS.

В ранних публикациях отечественных и зарубежных исследователей [Ханухова и др., 1976; Жариков и др., 1980; Gasparik, 1984; Ишбулатов и др., 1986], а также в современных работах [Bruno et al., 2002; Ravna, Paquin, 2003; Konzett et al., 2008; Knapp et al., 2012; Schroeder-Frerkers et al., 2016], роль CaEs-минала в CMAS-системе рассматривается, прежде всего, в контексте петрологии верхней мантии, преследуя при этом различные цели: попытка выведения полиномиальной зависимости в рамках задач геотермобарометрии; оценка влияния щелочей и летучих на поведение составов глубинного происхождения [Schroeder-Frerkers et al., 2016];

поиск механизмов высвобождения свободного кварца в эклогитах [Day, Mulcahy, 2007], бимениральность (Cpx+Grt) которых, как известно, не является обязательной, а дополняется Qtz(Coes) и Ky фазами; попытка вероятными способами решить проблему возникновения сейсмической неоднородности на глубине 260-330 км [Revenaugh, Jordan, 1991; Williams, Revenaugh, 2005; Knapp et al., 2013; Knapp et al., 2015], что соответствует давлениям порядка 8,5-11,0 ГПа. В частности, в работе [Williams, Revenaugh, 2005] было предположено, что стишовит, необходимое количество которого в эклогитовой ассоциации для достижения наблюдаемого волнового сопротивления составляет ~5-10 мол. %, формируется из CaEs-содержащего клинопироксена.

В данном контексте хотелось бы добавить, что позже в работе [Konzett et al., 2008] было показано, что содержания CaEs-компонента недостаточно для формирования стишовита, необходимого для возникновения сейсмической неоднородности. Равно как и в работе [Knapp et al., 2015] утверждается, что возможность образования стишовита или коэсита из CaEs с увеличением давления является несостоятельным механизмом для формирования дополнительного SiO₂ в эклогитах. В связи с чем, был сделан вывод, что переход коэсит-стишовит в эклогитах не в состоянии объяснить сейсмическую неоднородность, исходя из предположения существования гипотетической молекулы Эскола.

Опубликованные данные вызывали сомнения и в том, насколько корректно заявлять об устойчивости нестехиометричных клинопироксенов при высоких давлениях [Сурков и др., 2004; Сурков и др., 2007; Сурков и др., 2018; Golitsyna et al., 2018], учитывая их кристаллохимические особенности [Брэгг, Кларингбул, 1967].

Известно, что состав клинопироксенов описывается формулой $(M^2)(M^1)T_2O_6$. Катионы позиции **T** (Si⁴⁺, Al³⁺; Ti⁴⁺) имеют тетраэдрическую координацию, **M¹** (Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Al³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺ и т.п.) и **M²** (Na⁺, Ca²⁺) - шестерную и восьмерную, соответственно. Абсолютно точное распределение катионов в структурных позициях клинопироксенов не изучено и во многом предполагается как интерпретация, исходящая из их состава. Подробный обзор составов природных клинопироксенов был выполнен в работе академика Н.Л. Добрецова и др. [Добрецов и др., 1971].

Основу структуры составляют непрерывные зигзагообразные цепочки Si₂O₆ из кремнекислородных тетраэдров, вершины которых направлены в одну сторону. Изоморфные замещения внутри группы **T** приводят к искажению цепочек, и соответственно, к изменениям параметров решетки. Изменения же позиций **M¹** и **M²**

(главным образом, смещения позиции M^1), в свою очередь, приводят к возникновению различных структур пироксенов.

Выделяют три основных типа структур пироксенов с пространственными группами $Pbca$ (энстатит), $C2/c$ (диопсид), $P2$ (омфацит). Большинство клинопироксенов относятся к клинопироксенам диопсидового ряда с пространственной группой $C/2c$.

Согласно [Zhao et al., 2011; Schroeder-Frerkers et al., 2016] CaEs является "дефект-содержащим" компонентом, в котором сумма катионов меньше, чем "нормальная" сумма 4-х катионов на 6 кислорода, из чего следует избыток Si в сравнении с другими катионами. Кальциевая молекула Эскола $Ca_{0,5}AlSi_2O_6$ представляет собой минерал, аналогичный жадеиту $NaAlSi_2O_6$. Однако в данном случае в структурную позицию M^2 входит двухвалентный катион кальция Ca^{2+} , при вхождении в позицию M^1 трехвалентного катиона алюминия Al^{3+} . В связи с необходимостью электронейтральности структуры минерала, в CaEs половина M^2 становится незанятой, что собственно и предполагали И. Куширо, Н.К. Мао и Т. МакКормик. Вакансия заряда компенсируется избытком трехвалентного катиона в структуре Cpx [Zhao et al., 2011]. Тем не менее, трудно полагать, что фаза с вакансией в структурной позиции будет устойчива при высоких и сверхвысоких давлениях.

1.3 Современные представления о фазовых взаимоотношениях в CMAS-системе

К настоящему времени накоплено большое количество информации по составам твердых растворов клинопироксенов, с повышенным содержанием SiO_2 , по результатам петрологических наблюдений природных объектов и экспериментальных исследований. Однако стоит отметить, что эксперименты проводятся как с синтетическими, так и с природными образцами, при различных (p , T)-условиях, в системах, преимущественно, CMAS+Na и CMAS+H₂O.

В этом контексте сотрудниками нашей лаборатории был проведен ряд высокобарических экспериментов непосредственно в сечении Di-CaEs в "сухой" CMAS-системе [Сурков и др., 2004; Сурков и др., 2007]. Температурный интервал 1200...1530 °C. Получены результаты, вполне ожидаемые из экстраполяции уже известных данных [Ханухова и др., 1976; Ишбулатов и др., 1986]: для 3,0 ГПа

обнаружены ассоциации глиноземистого клинопироксена с гранатом, для 2,0 ГПа - с анортитом, что также согласуется с полями устойчивости этих фаз.

Однако отличительной особенностью проведенных экспериментов являлись аномально низкие температуры эвтектики [Сурков и др., 2004; Сурков и др., 2007], характерные для сечения. С точки зрения термодинамики, подобное явление можно объяснить существованием дополнительной стабильной фазы. Согласно правилу фаз Гиббса увеличение количества фаз в системе приводит к образованию новых моновариантных эвтектических равновесий с участием дополнительной фазы, и как следствие, к понижению температуры плавления системы.

Тщательное изучение петрографических шлифов и использование для качественного определения состава фаз сканирующего электронного микроскопа, отличающегося высокой точностью анализа, позволило аргументировать утверждение о количестве фаз в системе. В опубликованных работах [Сурков, 2004; Сурков и др., 2004; Сурков и др., 2007] была продиагностирована дополнительная фаза. Согласно данным Н.В. Суркова, фаза имеет стехиометрию идеального диопсида, однако обладает специфической характеристикой. Как известно, клинопироксены диопсидового ряда формируют глиноземистые твердые растворы. В системе CMAS содержание Al_2O_3 в $Cr_x(ss)$ может быть до 10 мол. % и более [Жариков и др., 1978]. Особенность же диопсидовой фазы, выявленной в процессе высокобарических экспериментов, заключается в том, что в CMAS-системе количество Al_2O_3 в ее составе составляет 0 мол. %, в связи с чем, было выдвинуто предположение, что данная фаза не принадлежит твердым растворам глиноземистых клинопироксенов $Cr_x(ss)$. В работах Н.В. Суркова (2004, 2007) фаза получила предварительное название *альфа-диопсид* (α -диопсид, α -Di). В этих же работах отмечено, что отклонение состава глиноземистого клинопироксена от стехиометрии не превышает ошибки анализа электронного микроанализатора, а содержание Al в его составе пропорционально валовому составу системы. Состав расплава в исследованных образцах, в свою очередь, обогащен кремнеземом и кальцием, что как предполагалось в работах Н.В. Суркова и др., было вызвано частичным превращением эвтектического расплава в закалочную фазу.

Таким образом, в контексте современных представлений [Сурков, 2004; Сурков и др., 2004; Сурков и др., 2007] CMAS-система и, прежде всего, ее кварцнормативная область составов, была дополнена фазовыми объемами, требующими более детального исследования (Рисунок 1.2).

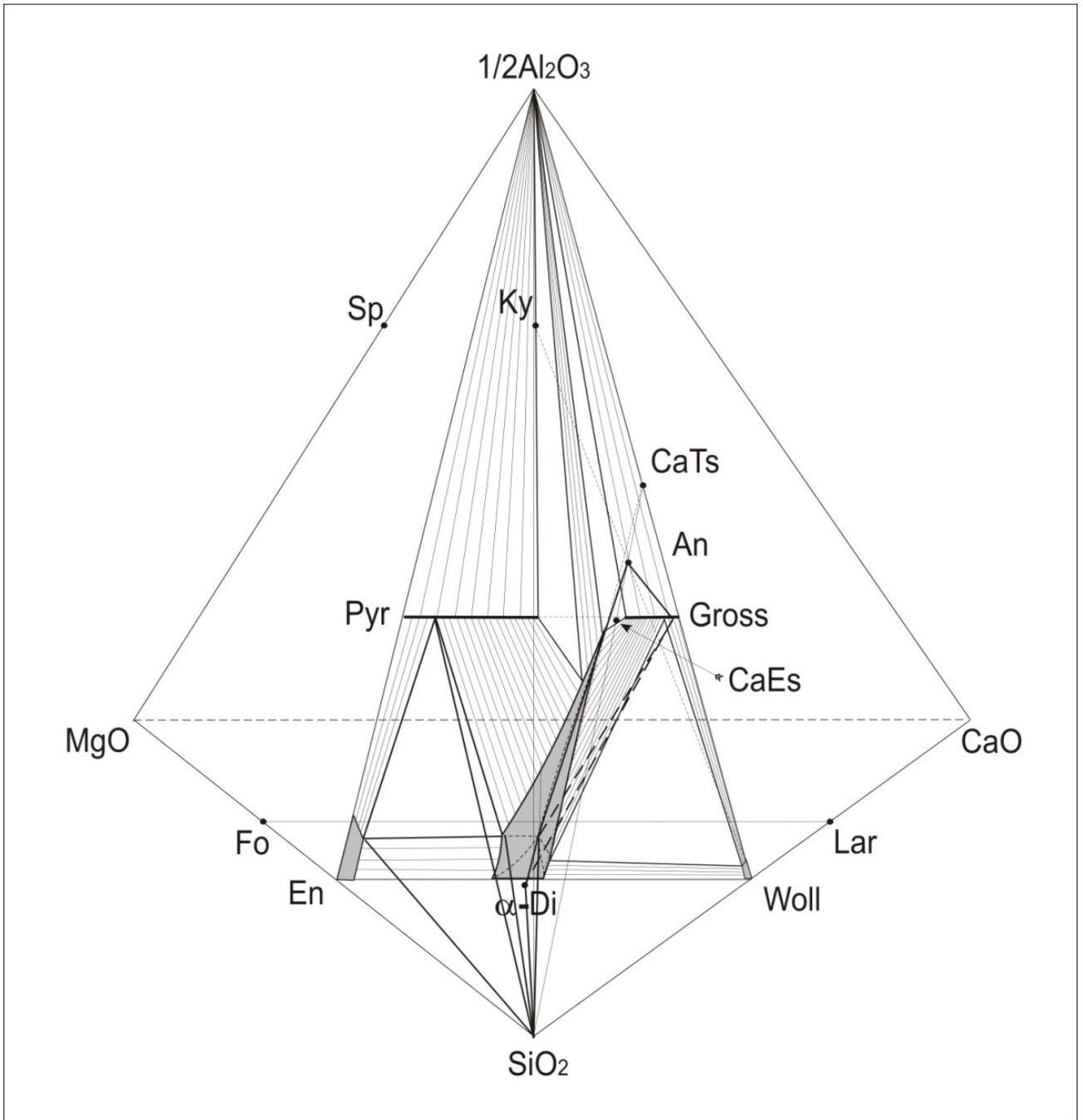


Рисунок 1.2 - Фазовые взаимоотношения в кварцнормативной области CMAS-системы при $p = 3,0$ ГПа и $T = 1200$ °С по данным [Сурков и др., 2007].

Полученные результаты продемонстрировали, что фазовые взаимоотношения в кварцнормативной области CMAS-системы оказались несколько сложнее, чем можно было полагать из интерпретации предыдущих исследований, и, соответственно, необходимо более детальное изучение состава твердых растворов фаз, фазовых взаимоотношений и особенностей плавления, реализуемых в сечении Di-CaEs. Данной проблеме посвящена настоящая работа.

На первом этапе работы были обнародованы результаты экспериментов при давлениях 2,0 и 3,0 ГПа. Проведен дополнительный анализ состава фаз в ассоциациях, с применением более корректного, по мнению автора, метода (EDS-анализ). Второй этап заключался в проведении экспериментов при низких (10^{-3} ГПа) и высоких значениях давлений (1,0-1,5 ГПа), и выявлении особенностей плавления и фазовых взаимоотношений в указанных диапазонах.

Последующее изучение выделенных закономерностей поведения фаз в сечении Di-CaEs в целом диапазоне давлений 10^{-3} - 3,0 ГПа позволило оценить согласованность всех полученных данных и построить общий тренд эвтектической кристаллизации. Выделенные эвтектические реакции имеют существенное значение в рамках магматической петрологии, и прежде всего, для моделирования возможных путей эволюции глубинных парагенезисов.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Приготовление исходных веществ

Исходные вещества приготовлены из прокаленных оксидов (марка Ос.Ч.) весовым методом. Реактивы (Таблица 1) были прокалены в платиновых тиглях; после остывания тигля до комнатной температуры были взяты навески смеси оксидов, соответствующие стехиометричному отношению для состава диопсида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и кальциевой молекулы Эскола $\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$.

Следует обратить внимание, что для растирания смеси оксидов была использована ступка из твердого сплава, поскольку применение агатовой ступки могло привести к повышенному содержанию SiO_2 в продуктах. В то же время, использование агатовой ступки довольно характерно для некоторых зарубежных исследователей в своих работах [Zhao et al., 2011; Knapp et al., 2013; Schroeder-Frerkes et al., 2016].

Таблица 1 - Реактивы, используемые для приготовления исходных веществ

Реактив	Марка	T (прокаливания), °C	t, час
Магния окись (MgO)	Ос.Ч.-6-3	1200-1300	5-6
Кальция окись (CaO)	Ос.Ч.-18-1	1200-1300	5-6
Алюминия окись (Al_2O_3)	$\text{Al}(\text{OH})_3$ Ос.Ч.	1000	1
	ХЧ для спектрального анализа	900-1000	5-6
Кремния двуокись (SiO_2)	Ос.Ч.-12-4	1000-1100	4-5

Размер полученных зерен составлял 5-10 мкм. Зерна вновь были прокалены в платиновом тигле в интервале температур 1100...1550 °C, на 20-30 °C ниже температуры плавления смеси.

Такой выбор температуры прокаливания связан с технологическими особенностями процесса приготовления веществ: активная диффузия компонентов

вещества начинается вблизи температур плавления, в результате прокаливания можно получить относительно мягкий продукт из вновь синтезированных фаз. Если же использовать непосредственно температуру плавления смеси, то на выходе формируется образец с высокой твердостью, трудно поддающийся последующим механическим воздействиям (растиранию в ступке).

Каждые 10-12 часов прокаливание чередовалось с растиранием вещества, и продолжалось вплоть до полного исчезновения исходных оксидов. Таким образом, были получены смеси стехиометричного состава: $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и $\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$. Полученные вещества были смешаны в определенных пропорциях и подвержены полному плавлению при температурах 1500-1620 °С. Закалка образца производилась опусканием платинового тигля в дистиллированную воду. В конечном итоге, были получены прозрачные стекла.

Следует отметить, что использование стекол в качестве исходного материала является рациональным подходом. Гомогенные стекла обуславливают необходимую равномерность взаимного распределения вещества, что ведет к контролю процесса эксперимента и корректным результатам. Кроме того, при раскристаллизации из подобных аморфных материалов для достижения равновесия требуется минимальная продолжительность экспериментов, и образуются наиболее крупные и однородные зерна фаз [Дорошев и др., 1982].

Условия приготовления и характеристики исходных веществ, используемых в экспериментах, представлены на Рисунке 2.1 и в Таблице 2. К Рисунку 2.1 следует добавить, что согласно результатам исследования и расчета, представленным в нашей работе [Golitsyna et al., 2018], разработанная треугольная проекция общего вида $\text{DO-1/2R}_2\text{O}_3\text{-XO}_2$ является оптимальной (с точки зрения выбранных параметров) для изображения составов пироксенов.

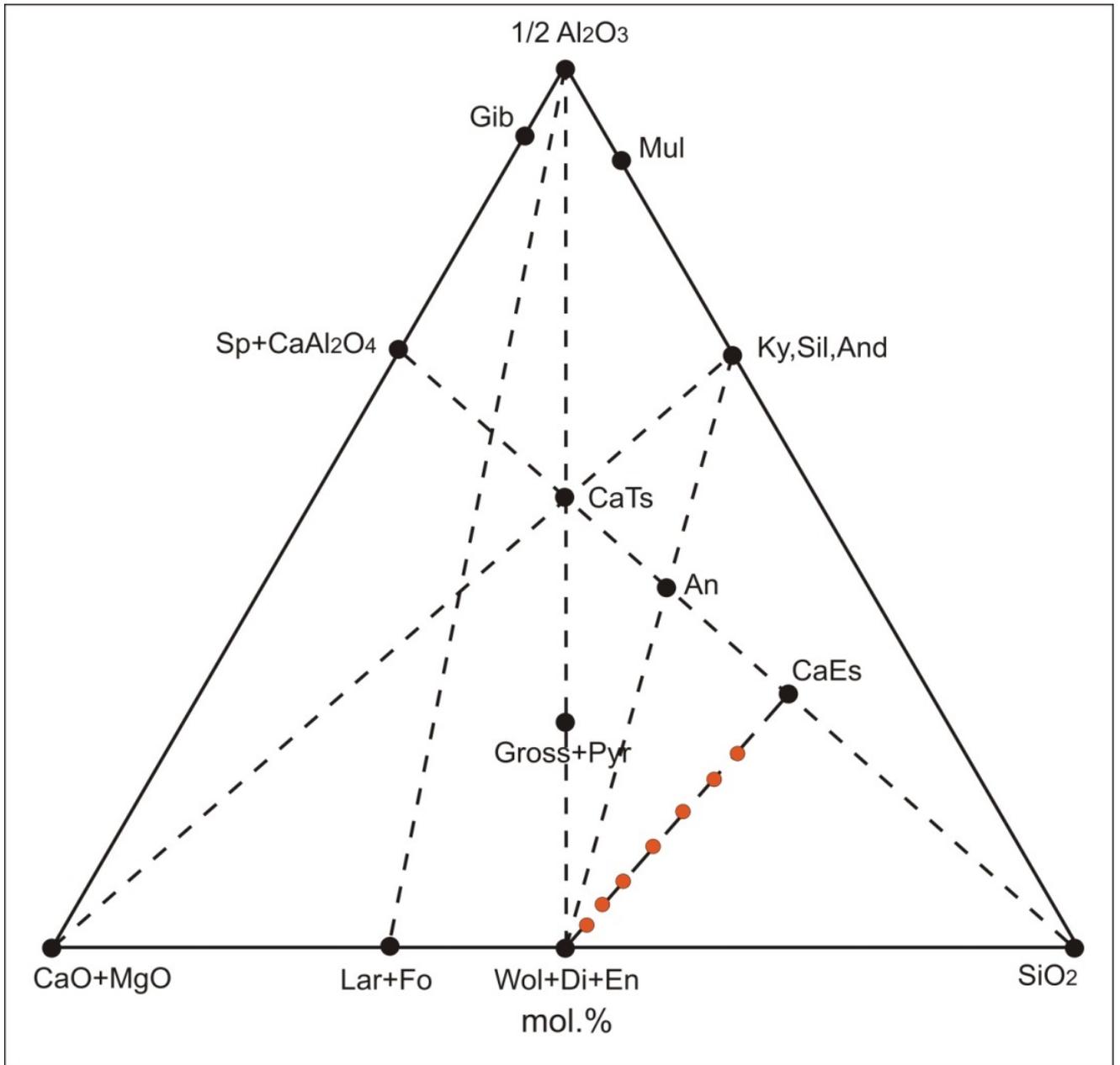


Рисунок 2.1 - Составы исходных веществ (красные точки), используемые в экспериментах, на треугольной проекции $(\text{CaO}+\text{MgO}) - 1/2\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Таблица 2 - Составы и условия приготовления исходных веществ

Стехиометрия (мол.%)		Состав исходных веществ (вес.%)						Формульные коэффициенты					Условия приготовления			Фаза
№ состава	Di	CaEs	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Σ	Ca	Mg	Al	Si	total	T, °C	p, атм	t, час	
S-123	100	0	25,90	18,612	0,00	55,492	100	1,00	1,00	0,00	2,00	4,00	1606±10	1	3	стекло
S-151	95	5	25,35	17,75	1,18	55,72	-/-	0,98	0,95	0,05	2,00	3,98	1507±10	-/-	3	-/-
S-152	90	10	24,80	16,89	2,37	55,94	-/-	0,95	0,90	0,10	2,00	3,95	1514±10	-/-	3	-/-
S-118	90	10	24,80	16,89	2,37	55,94	-/-	0,95	0,90	0,10	2,00	3,95	1520±10	-/-	3	-/-
S-153	85	15	24,25	16,01	3,57	56,17	-/-	0,93	0,85	0,15	2,00	3,93	1526±10	-/-	4	-/-
S-138	80	20	23,69	15,13	4,79	56,40	-/-	0,90	0,80	0,20	2,00	3,90	1550±10	-/-	3,4	-/-
S-71	80	20	23,69	15,13	4,79	56,40	-/-	0,90	0,80	0,20	2,00	3,90	1550±10	-/-	3,5	-/-
S-115	70	30	22,55	13,35	7,24	56,86	-/-	0,85	0,70	0,30	2,00	3,85	1529±10	-/-	3,4	-/-
S-115-1	70	30	22,55	13,35	7,24	56,86	-/-	0,85	0,70	0,30	2,00	3,85	1540±10	-/-	3,5	-/-
S-114	50	50	20,23	9,69	12,26	57,81	-/-	0,75	0,50	0,50	2,00	3,75	1514±10	-/-	3	-/-
S-114-1	50	50	20,23	9,69	12,26	57,81	-/-	0,75	0,50	0,50	2,00	3,75	1535±10	-/-	3	-/-
S-203	40	60	19,04	7,82	14,84	58,30	-/-	0,70	0,40	0,60	2,00	3,70	1483±10	-/-	4,6	-/-
S-120	30	70	17,83	5,92	17,46	58,79	-/-	0,65	0,30	0,70	2,00	3,65	1546±10	-/-	3,5	-/-
S-120-1	30	70	17,83	5,92	17,46	58,79	-/-	0,65	0,30	0,70	2,00	3,65	1540±10	-/-	3,5	-/-
S-30	0	100	14,08	0,00	25,59	60,33	-/-	0,50	0,00	1,00	2,00	3,50	1610±10	-/-	3,5	-/-

2.2 Приборы и методика экспериментов

2.2.1 Аппарат для экспериментов при атмосферном давлении

Эксперименты при атмосферном давлении (10^{-3} ГПа) были проведены на вертикальной шахтной электропечи сопротивления с нагревателями из карбида кремния.

Печь представляет собой вертикальный цилиндр (Рисунок 2.2). Корпус печи заполнен теплоизолирующим материалом - шамот (7). Внутри корпуса расположена алундовая труба диаметром 120 мм. Верхняя и нижняя часть объема закрывается теплоизолирующей крышкой из асбестоцемента (5, 11). Вдоль трубы зафиксированы восемь стержней из карбида кремния, выполняющие роль нагревательных элементов (10), подача тока производится через электровводы (4). В средней части печи на керамической трубке (3) подвешивается платиновый тигель (8), в который помещаются платиновые ампулы с исследуемыми образцами (9, 14). Спай термопары (1) прилегает вплотную к платиновым ампулам.

Для измерения температуры используется платина-платинородиевая термопара Pt-PtRh10. Холодные концы термопары выведены на медные контакты. Температура холодных концов измеряется ртутным термометром ТА-4 ГОСТ 216-73 (проведена дополнительная калибровка), с точностью до 0,1 °С. Цифровой вольтметр постоянного тока Ф-283 измеряет ЭДС термопары. Для управления и корректировки температуры используется высокоточный регулятор ВРТ-3 с устройством компенсации комнатной температуры. Интервал колебания температуры от заданного значения, с учетом колебания комнатной температуры, не превышал ± 1 °С [Сурков, 1983].

Закалка образцов производилась путем быстрого извлечения платинового тигля из печи и опускания его в дистиллированную воду. Вся процедура закалки до комнатной температуры не превышала по продолжительности 3-5 секунд.

2.2.2 Установка для высокобарических экспериментов

Высокобарические эксперименты были проведены на аппарате высокого давления типа "поршень-цилиндр" методом закалки [Boyd, England, 1960; Morey, 1964; Годовиков и др., 1971; Сурков и др., 2007] (Рисунок 2.3).

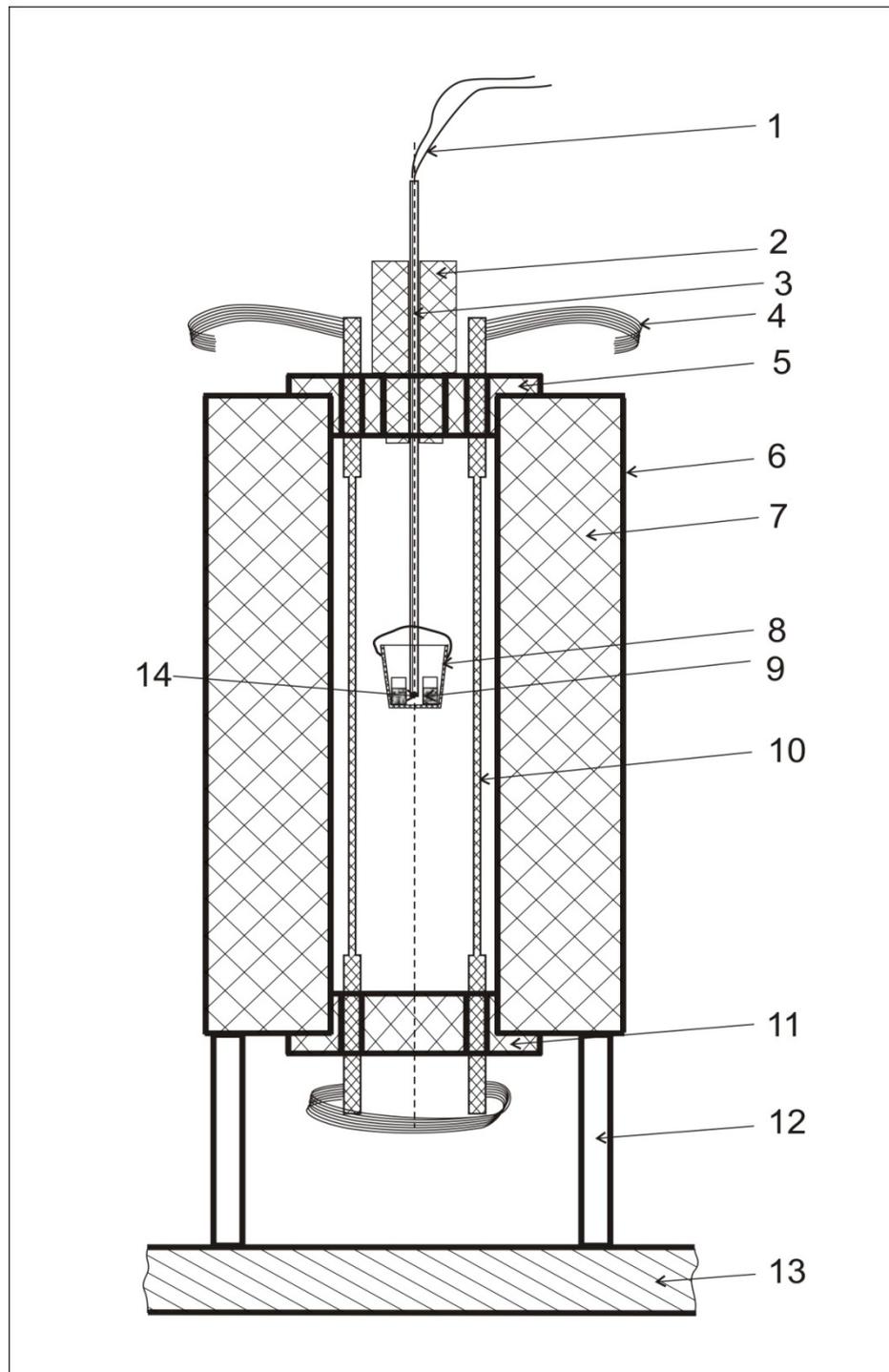


Рисунок 2.2 - Схема электропечи сопротивления для проведения экспериментов при атмосферном давлении. 1 - термопара, 2 - теплоизолирующая пробка, 3 - керамическая трубка - подвеска для тигля, 4 - электровводы, 5 - верхняя теплоизолирующая крышка, 6 - корпус электропечи, 7 - теплоизоляция, 8 - платиновый тигель, 9 - платиновые ампулы с образцами, 10 - нагревательные элементы из карбида кремния, 11 - нижняя теплоизолирующая крышка, 12 - опоры, 13 - стол, 14 - спай термопары.

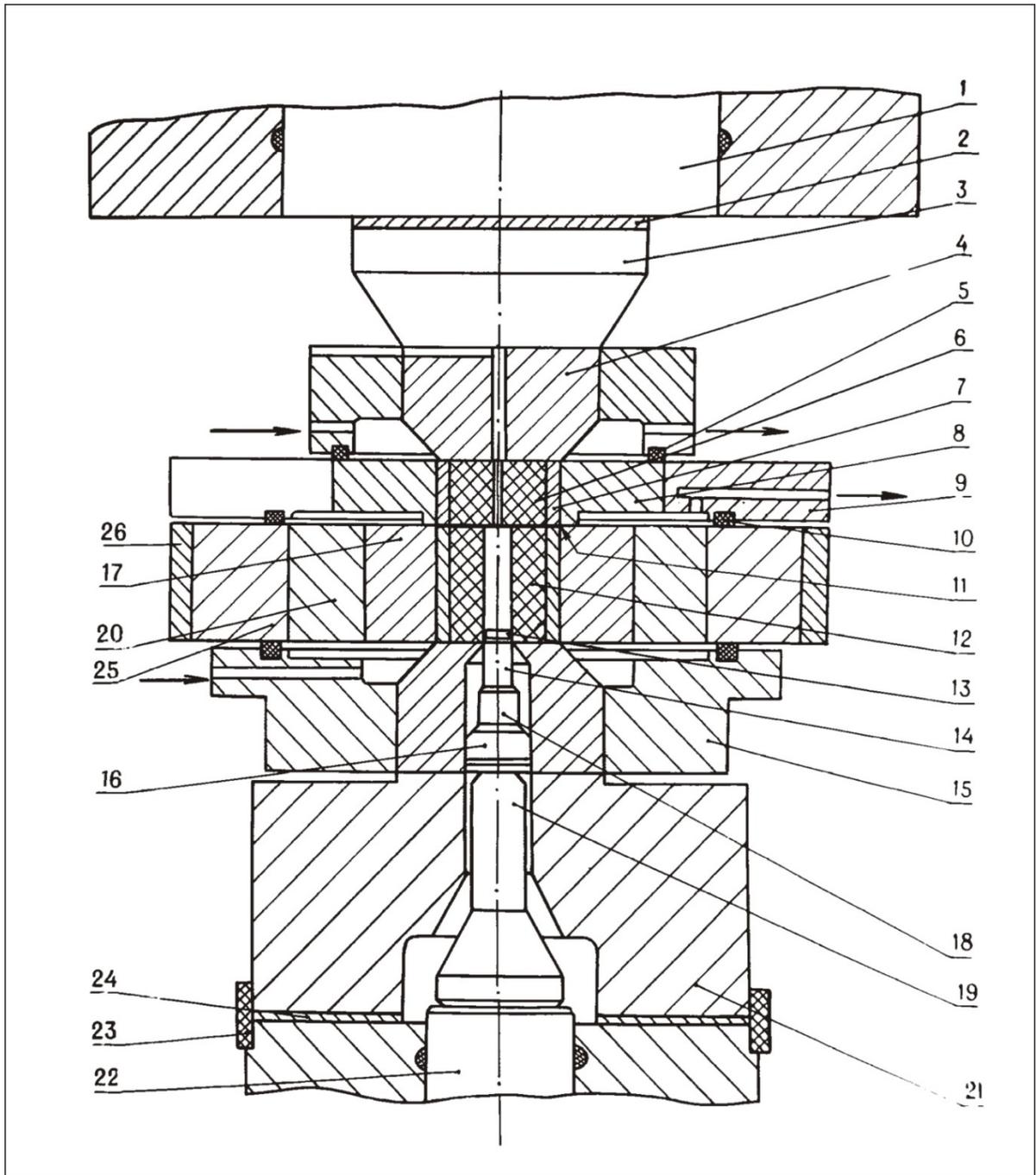


Рисунок 2.3 - Схема установки поршень-цилиндр для проведения высокобарических экспериментов. 1-верхний плунжер, 2-верхняя токоведущая шина, 3-насадка, 4-промежуточный блок, 5-резиновое уплотнение, 6-твердосплавный диск, 7-промежуточное кольцо, 8-внутреннее кольцо, 9-наружное кольцо, 10-уплотнение, 11-электроизоляционная прокладка, 12-твердосплавный диск, 13-уплотнительное кольцо, 14-рабочий шток, 15-подставка, 16-стальная плита, 17-разрезное кольцо, 18-твердосплавная пята, 19-промежуточный шток, 20-обжимное кольцо, 21-основание, 22-нижний плунжер, 23-фиксирующее кольцо, 24-нижняя токоведущая шина, 25-бандажное кольцо, 26-защитное кольцо.

Рабочий объем аппарата представляет собой цилиндрический канал диаметром 12X50 мм, расположенный по оси цилиндра из твердого сплава. Верхняя часть этого объема закрывается твердосплавным диском (6). Давление создается поршнем (14). В рабочий объем помещается нагревательное устройство (Рисунок 2.4; патент №1762458 [Сурков, 1992]), материал которого служит средой, передающей давление. Наружная часть устройства является электроизоляционной и теплозащитной оболочкой, изготавливается из пластичного материала - прессованного NaCl. Для уменьшения трения о стенки цилиндра наружная поверхность оболочки смазана дисульфидом молибдена. В середину трубчатого графитового нагревателя (наружный диаметр 8,5 мм, внутренний диаметр - 6 мм, исходная длина - 46 мм) помещена платиновая ампула (толщина стенки 0,5 мм) с образцом. Ампула отделена от нагревателя керамическим кольцом и снизу зафиксирована столбиком из прессованного NaCl.

В качестве среды, передающей давление, взят спрессованный и прокаленный хлорид натрия NaCl [Сурков, Гартвич, 2012; Сурков, Гартвич, 2012а], чьи физико-механические свойства (высокая пластичность и стабильная теплоизоляция) позволяют проводить длительные опыты при высокой температуре, а также реализуют гидростатическую передачу давления с меньшими потерями на трение [Mirwald et al., 1975].

Следует отметить, что в некоторых исследованиях, например [Presnall et al., 1978], в качестве нагревательного устройства используется ячейка из водосодержащей фазы (талык или пиррофиллит). Однако такое использование может привести к искажению истинного взаимоотношения фаз в продуктах экспериментов. Благодаря взаимодействию воды, вызванной нагревом, с графитовым нагревателем, создается давление водорода H^+ . Водород свободно проникает через стенки Pt-ампулы, что приводит к появлению расплава (на ~ 300 °C ниже). Использование же NaCl в качестве среды, передающей давление, исключает попадание летучих компонентов в ячейку, что позволяет точно контролировать параметр давления.

Сверху ампулы устанавливается платинородиевая термопара PtRh6-PtRh30, чей спай отделен от ампулы керамической пластинкой (толщина 0,3-0,4 мм). Термопару, изолированную посредством двухканальной соломки диаметром 1,6 мм из высокоглиноземистой керамики ($Al_2O_3 + Al_2O^*SiO_2$), вводят в канал керамического столбика через отверстие (6, Рисунок 2.3). Регулировка температуры производилась с помощью высокоточного терморегулятора ВРТ-3. Точность поддержания температуры в ходе экспериментов составила ± 1 °C.

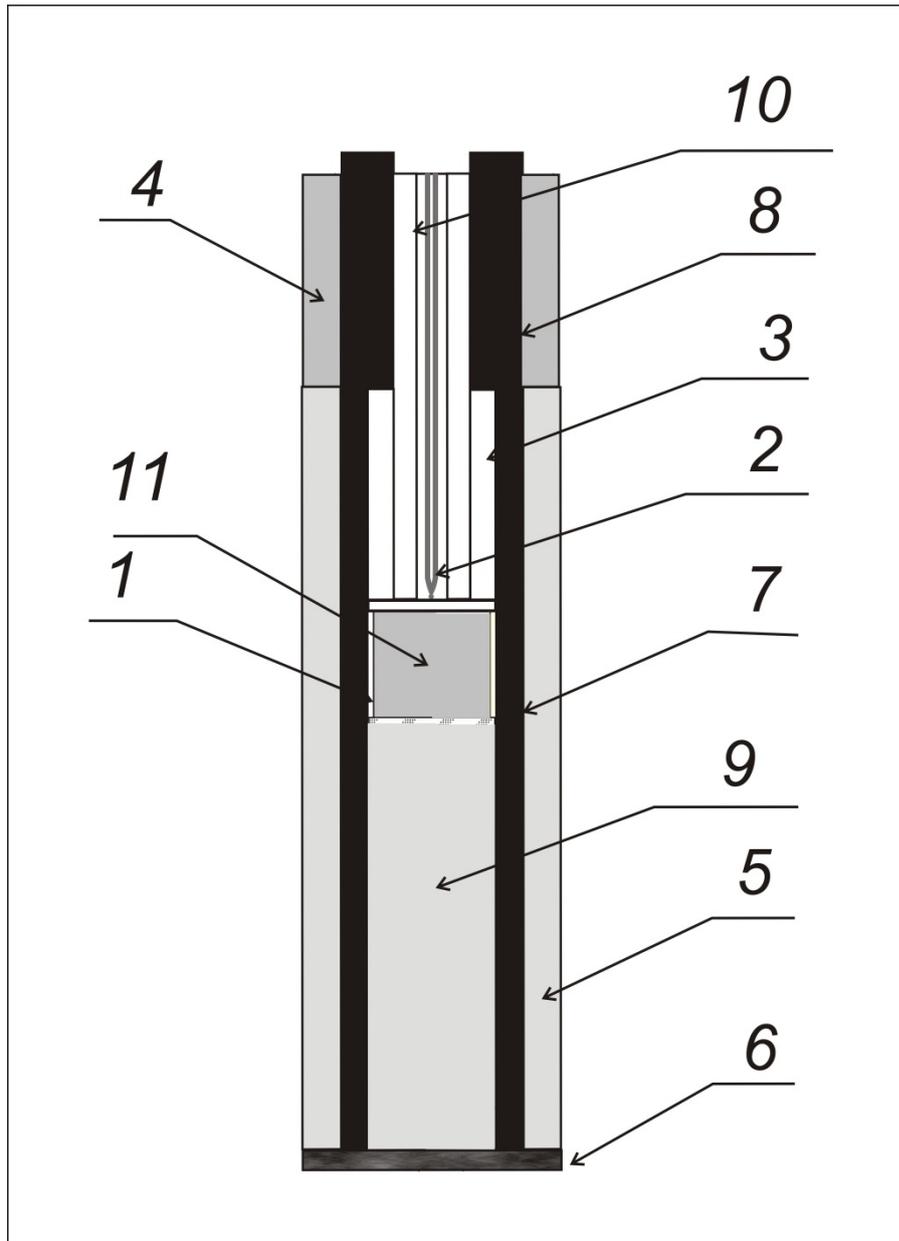


Рисунок 2.4 - Схема нагревательного устройства для проведения высокобарических экспериментов. 1-керамическая трубка, 2-канал для термопары, 3-керамический цилиндр, 4-тальковый цилиндр, 5-цилиндр из хлорида натрия, 6-графитовая таблетка, 7-графитовый нагреватель, 8-графитовый цилиндр, 9-подставка под ампулу из хлорида натрия, 10-керамическая трубка, 11-платиновая ампула с образцом.

В ходе экспериментов влияние давления на ЭДС термопары не учитывалось, поскольку при наших размерах ампулы (высота исходная 5 мм, конечная 2-3 мм) и длине нагревателя (начальная 46 мм, конечная 36-40 мм) градиент по образцу не должен превышать 5-10 °С [Boyd, England, 1963; Cohen et al., 1966; Сурков, 1983].

Давление создается передачей усилия нижнего цилиндра прессы через систему штоков и пят (19, 16, 18, Рисунок 2.3) на твердосплавный поршень (14, Рисунок 2.3) - верхний цилиндр, зажимающим рабочую камеру. Давление измерялось по усилию нагрузки, при этом вычитались поправки на трение и потери в гидросистеме установки. Поправка (колебания оцениваются 0,1-0,25 ГПа) определялась по разнице между расчетным усилием и усилием, необходимым для перехода $Vi(I-II) - Vi(II-III)$ (2,54 ГПа) при комнатной температуре. Для калибровки висмутовая проволока (диаметр 0,2 мм, длина 5 мм) в таблетке из хлорида серебра $AgCl$ помещалась непосредственно на рабочий шток. Повторные калибровки показали, что для одной пары цилиндр-шток величина поправки остается постоянной независимо от числа проведенных экспериментов. Калибровка при высоких температурах проведена по $Qtz-Coes$ переходу, который подробно изложен в работе [Малиновский, Дорошев, 1974]. Таким образом, точность поддержания давления в ходе экспериментов составляет $\pm 0,03$ ГПа [Сурков, 1983; Сурков и др., 2007; Сурков, Гартвич, 2012].

Образец помещается в платиновую ампулу, а после прокаливания при температуре 1000 °С в течение 6 часов герметизируется электросваркой.

Поскольку имеет место значительное термическое расширение нагревательного устройства, при выводе опыта в режим использовался метод двухстадийного сжатия [Годовиков и др., 1971], в ходе которого сначала происходит сжатие до давления на 0,5-0,6 ГПа ниже требуемого, далее проводится нагрев до необходимой температуры опыта, а затем окончательная корректировка давления.

Закалка производилась путем выключения напряжения на нагревателе. При этом температура падала за одну секунду до 400-500 °С, а затем - до комнатной температуры за 5-7 секунд [Годовиков и др., 1971, Сурков, 1983].

2.2.3 Критерий достижения равновесия

Отдельно следует отметить, что при исследовании твердых растворов фаз необходимо уверенно обосновывать достижение равновесия в полученных

результатах; главным критерием является полное прекращение изменений в продуктах эксперимента.

Ранее в работах А.М. Дорошева и Н.В. Суркова [**Дорошев и др., 1982; Сурков, 1983**] были изучены кинетические особенности изменения состава фаз в процессе достижения равновесия в CMAS-системе. Составы твердых растворов клинопироксенов определяли по параметрам элементарной ячейки, линейная зависимость которых от состава подтверждается данными [**Boyd, England, 1960**]. Была показана минимальная длительность экспериментов с конкретными составами, необходимая для достижения равновесия (например, при $T=1500$ °C достаточно $t=2-4$ часов; при более низких температурах данное значение, соответственно, увеличивается). Следует добавить, что полученные результаты подтверждаются аналогичными исследованиями достижения равновесия в экспериментах, представленными в работах Д.С. Пресналла и Ч.С. Милхолланда [**Presnall et al., 1978; Milholland, Presnall, 1998**].

В настоящей работе автор не производил подобных наблюдений, а ориентировался на исследованную кинетику [**Дорошев и др., 1982**]. Поэтому в экспериментах была использована заведомо избыточная продолжительность опыта по сравнению с той, которая необходима для достижения неизменных результатов. Также поскольку равновесие достигается быстрее при высокой гомогенности среды, в качестве исходной смеси для каждого опыта использовано стекло (см. Таблица 2).

2.3 Анализ продуктов экспериментов

После проведения эксперимента из поперечного скола полученного образца был изготовлен двусторонне полированный шлиф, с ориентировкой преимущественно вдоль вертикальной оси. Для точной доводки и полировки были использованы алмазные пасты с повышенной и высокой концентрацией алмазного порошка (показатели зернистости 10/7, 5/3, 2/1); в отличие, например, от работы [**Zhao et al., 2011**], где для ручной полировки образцов использовался карбид кремния SiC и Al₂O₃ абразивы и автоматическая полировка коллоидной жидкостью Extech SiO₂.

Фазовые взаимоотношения были проанализированы на поляризационном петрографическом микроскопе ПОЛАМ Л-211 и Olimpus VX51 с фотоприставкой.

Анализ состава фаз проводился электронно-зондовым методом на микроанализаторе Camebax-Micro и на электронном сканирующем микроскопе MIRA3-

LMU (Tescan Orsay Holding) с системой микроанализа INCA Energy 450+ XMax 80 (Oxford Instruments Nanoanalysis Ltd) [Лаврентьев и др., 2015]. Спектры характеристического излучения были набраны в сканирующем режиме, использовался малый растр – 5-50 мкм для минералов, 50-500 мкм для закаленного расплава. Условия съемки: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток пучка электронов 1,5 нА, «живое» время набора спектров 20 с.

Дополнительная диагностика фаз проводилась по спектрам комбинационного рассеяния. Рамановские спектры регистрировались на спектрометре LabRAM HR800 (Horiba Jobin Yvon) с использованием 532-нм эмиссионной линии Nd-лазера. Эталоны спектров фаз взяты из базы данных: Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals [<http://rruff.info>].

2.4 Особенности диагностики и анализа состава фаз в продуктах экспериментов

В продуктах экспериментов были продиагностированы следующие фазы: глиноземистый клинопироксен(Cpx), гранат(Grt) в опытах при 3,0 ГПа, анортит(An), кварц(Qtz), тридимит(Tr) в опытах при атмосферном давлении, стекло (расплав L), а также диопсид(Di). При этом к последней фазе в трудах [Сурков, 2004; Сурков и др., 2004; Сурков и др., 2007] применялось обозначение α -Di. Однако в рамках настоящей работы отмечено, как будет показано позднее в главе результатов экспериментальных исследований, что отличается данная фаза от чистого беспримесного синтетического диопсида по катионному соотношению Mg/Ca в составе. Поэтому выделение ее как принципиально новой структурной модификации следует считать преждевременным.

В области солидуса часть полученных образцов представлена мелкокристаллическими срастаниями фаз размером зерен вплоть до 1-3 мкм. Использование рентгенофазового анализа для диагностики фаз оказалось не эффективным. Пики рентгеновских отражений значительно уширены, что вызвано морфологическими особенностями образца и размером кристаллитов. Фазы с малым содержанием и низкой плотностью (такие, как Tr и An) не проявляются на дифрактограммах, либо их отражения накладываются на отражения клинопироксена. Поэтому уверено продиагностировать другую фазу, кроме клинопироксена, на дифрактограммах исследованных образцов затруднительно. В связи с этим рентгенофазовый анализ практически не использовали [Сурков и др., 2018].

Применение спектрометра комбинационного рассеяния в качестве метода диагностики фаз оказалось более рациональным. Характеристическими особенностями являются высокая локальность анализа, диаметр луча 1 мкм, а также классические спектры синтетических фаз, полностью соответствующие спектрам из баз данных [Сурков и др., 2018], что позволило уверенно диагностировать наличие тридимита, кварца и анортита.

Анализ состава фаз в ассоциациях на электронном микроанализаторе (electron microprobe, EMP) также вызывает определенные затруднения. Мелкозернистая и морфологически сложная структура образца приводит к тому, что все численные результаты представляют собой суммарный анализ нескольких зерен различных фаз, отвечая на практике среднему химическому общему составу с небольшими вариациями в направлении какой-либо преобладающей фазы. Предположительно, этот факт связан с особенностями алгоритма вычислительных операций для EMP-метода, как представлено в работе [Brandelik, 2009]. Также как показывает опыт работы с синтетическими веществами, суммарный анализ EMP-методом редко равен 100 %, и по большей части, составляет 97-98 %. Тем не менее, как отмечено в нашей работе [Golitsyna et al., 2018], анализ с суммой, максимально приближенной к 100 %, не обязательно является самым точным. В контексте вышеизложенного, микронзондовый анализ оказался малопригоден для представленных образцов и преимущественно использовался в качестве вспомогательного инструмента исследования.

Наиболее информативным и корректным для определения состава фаз, как выяснилось, является метод спектрального энергодисперсионного микроанализа (scanning electron microscope, SEM), положительные стороны которого достаточно подробно изложены в нашей работе [Golitsyna et al., 2018]. Высокая локальность позволяет в большинстве образцов проанализировать точный состав фаз. Хотя в единичных случаях полученные численные данные представляют собой суммарный анализ с направлением в сторону одной из фаз, в сериях таких анализов прослеживается явная тенденция к уменьшению содержания примесных компонентов практически до нуля.

Образуя соединения, химические элементы реагируют друг с другом в соответствии с законами кратности чисел атомов и молекул, но не кратности их весов [Булах, 1967]. Для целей геотермобарометрии и в рамках кристаллохимических исследований важно соотношение молекулярных пропорций компонентов. В этой связи при исследовании и оценке состава фаз в ассоциациях производился перерасчет

численных результатов EDS-анализа в молекулярные соотношения и формульные коэффициенты, согласно методикам, разработанным и изложенным в работах [Заварицкий, 1944; Булах, 1967].

2.5 Экспериментальное исследование вязкости расплава

2.5.1 Приготовление исходных веществ

В качестве образцов для исследования вязкости диопсидового расплава были использованы навески, спрессованные из порошка исходных веществ в форме цилиндра с платиновым Pt шариком в центре.

Порошок синтетического диопсида был раздроблен и перетерт на шаровой мельнице до размера зерен менее 5 мкм. Природный оливин ОI был взят из мантийных ксенолитов вулкана Шаварын-Царам (Монголия), раздроблен и отсортирован в ситах на фракции: <0,25 мм, 0,25-0,5 мм и 0,5-1,0 мм с соотношением длина/ширина от 1:1 до 3:1 (Рисунок 2.5). Выбор ОI обусловлен тем, что он является наиболее устойчивым минералом в кимберлите по сравнению с клино-, ортопироксенами, гранатом [Чепуров и др., 2013]. Зерна ОI были добавлены в приготовленные порошки и перемешаны. Половина смеси по весу засыпалась в разрезную цилиндрическую прессформу и спрессовывалась; затем в центр верхнего торца полученной формы помещался Pt шарик; сверху засыпалась оставшаяся половина порошка и снова спрессовывалась.

В итоге получался цилиндрический образец, в центре которого располагался Pt шарик. В капсуле из MgO образец имел диаметр 8 мм и высоту 7 мм. Платиновые шарики были изготовлены плавлением кусочков Pt при высоком давлении в расплавленном CsCl. Были отобраны шарики диаметром 0,1-1,0 мм, контроль размера проводился с помощью микроскопа МБИ-15 с точностью до $\pm 0,01$ мм.

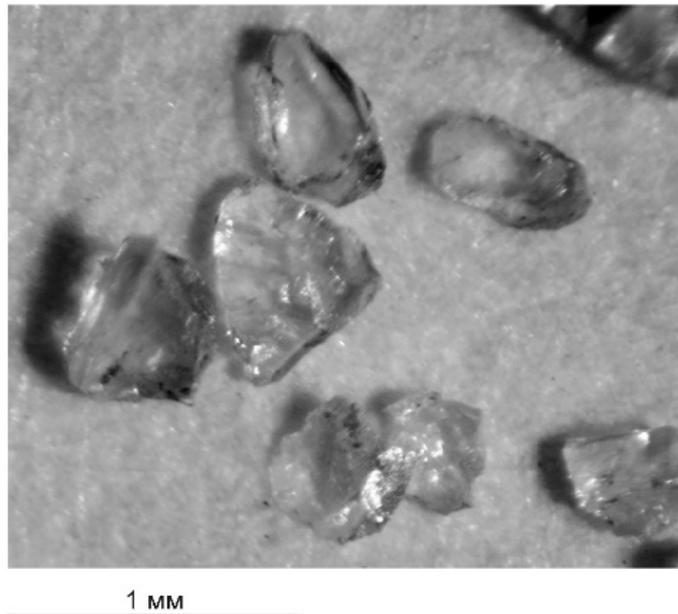


Рисунок 2.5 – Зерна исходного оливина

2.5.2 Приборы и методика исследования вязкости

Эксперименты были проведены на беспрессовом многопуансонном аппарате “разрезная сфера” (БАРС) методом падающего Pt шарика [Чепуров и др., 2009]. Аппарат БАРС состоит из сферического многопуансонного блока, помещенного в быстро раскрываемый корпус, который имеет сферическую внутреннюю полость и состоит, в свою очередь, из нижнего и верхнего полукорпусов, скрепленных между собой замком фланцевого типа. Внутри полукорпусов расположены автономные камеры высокого гидростатического давления (КВГД), образованные внутренней поверхностью полукорпусов и полусферами герметизирующего чехла. В полукорпусах находятся каналы для подачи масла в полости КВГД. В каждом полукорпусе имеются три измерительных электроввода и один силовой. Измерительные электровводы соединены с электрическими контактами, которые расположены на герметизирующем чехле и прижимаются к поверхности пуансонов под действием давления, создаваемого в КВГД. В нижнем и верхнем полукорпусах имеется система каналов и ниппелей для охлаждения многопуансонного блока

Многопуансонный блок аппарата типа 8-6 состоит из двух ступеней: внешней, включающей 8 пуансонов с треугольной рабочей площадкой, и внутренней, включающей 6 пуансонов октаэдрической формы. Во внутреннюю рабочую полость,

имеющую форму куба, помещается твердофазная ячейка высокого давления (ЯВД) с образцом (Рисунок 2.6).

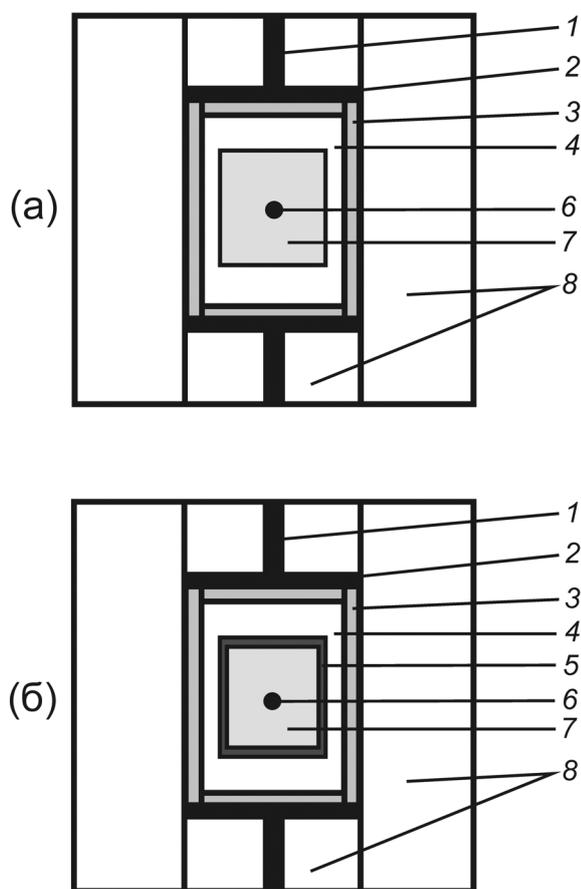


Рисунок 2.6 - Схемы ЯВД без Pt ампулы (а) и с Pt ампулой (б). 1 – молибденовый стержень; 2 – молибденовый диск; 3 – графитовый нагреватель; 4 – втулка и диски из MgO; 5 – Pt ампула; 6 – Pt шарик; 7 – образец; 8 - контейнер из смеси ZrO_2 , CaO, MgO.

Давление в ЯВД аппарата БАРС генерируется при сжатии пуансонов к геометрическому центру устройства. Увеличение внешней нагрузки сопровождается ростом квазигидростатического давления в ЯВД. Методика работы на аппарате описаны в работах [Чепуров и др., 1998; Chepurov et al., 2009].

ЯВД аппарата была изготовлена прессованием тугоплавких оксидов ZrO_2 , CaO, MgO в форме прямоугольного параллелепипеда размером 20X20X23 мм. В расположенное в центре ЯВД отверстие диаметром 11 мм устанавливается цилиндрический графитовый нагреватель (толщина стенки 0,5 мм) с крышками. Электровводами служат молибденовые стержни и диски. От нагревателя образец

изолируется втулкой с толщиной стенки 1 мм, а сверху и снизу - шайбами высотой 2 мм из прессованного MgO (см. Рисунок 2.6).

Для измерения температуры в ЯВД помещается платинородиевая термопара (Pt/Rh 30/6), подведенная к образцу через нижнюю электровводную крышку. Ранее с помощью двух термопар установлено, что при 1500 °С градиент температуры в центральной зоне внутри нагревателя не превышает 15 °С/мм. Точность определения температуры в образцах, размещенных в центре ЯВД, составляла ± 25 °С.

Давление фиксируется манометром, по предварительно откалиброванной зависимости давления в ЯВД от давления масла в КВГД аппарата. В качестве реперов для калибровки давления были использованы PbSe и Bi, которые изменяют электросопротивление при фазовых переходах в зависимости от давления. По известному положению линии равновесия графит-алмаз в (p, T) координатах [**Kennedy, Kennedy, 1976**] вносилась поправка на изменение (увеличение) давления при последующем нагревании. Скорость увеличения давления в опытах задавалась в интервале 0,1-0,2 ГПа/мин. Точность определения давления в ЯВД составляет $\pm 0,2$ ГПа.

Перед экспериментом собранная ЯВД с образцом была просушена в течение 10 ч при 120 °С в сушильном шкафу, затем устанавливается в аппарат; аппарат герметизировался. После этого путем нагнетания масла с помощью насоса НГР-2000 в КВГД аппарата создавалось давление. Включалось водяное охлаждение внутренних силовых блоков. Образец в ЯВД нагревался посредством пропускания электротока от силового трансформатора через графитовый нагреватель. Режим нагревания задавался с помощью регулятора температуры РИФ-101. До заданного значения температура увеличивалась со скоростью 700 °С/мин. После выхода на заданные (p, T) параметры эксперимента проводилась выдержка по времени (при достижении необходимой температуры с помощью цифрового секундомера засекалось время между моментом выхода на заданную температуру и моментом сброса температуры, который задается оператором).

После необходимой выдержки закалка образца производилась непосредственно при высоком давлении путем отключения электротока. Время закалки составляло 2-3 секунды, что обусловлено эффективным водным охлаждением внутренней ступени пуансонов аппарата. Сброс давления осуществлялся со скоростью 0,3-0,5 ГПа/мин.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В СЕЧЕНИИ ДИОПСИД - КАЛЬЦИЕВАЯ МОЛЕКУЛА ЭСКОЛА

3.1 Условия экспериментов при атмосферном давлении и составы полученных фаз

При атмосферном давлении проведено 47 экспериментов в интервале температур 960...1240 °С (Таблица 3). Солидусные фазы представлены глиноземистым клинопироксеном(Cpx), диопсидом(Di), анортитом(An), тридимитом(Tr). Плавление L обнаружено в экспериментах при температурах выше 1137±10 °С, при содержании CaEs - компонента в исходной смеси выше 30 мол. %.

Таблица 3 - Условия и результаты экспериментов в сечении Di - CaEs при 10⁻³ ГПа

№ опыта	№ состава	Исходный состав	T, °С	t, час	фазы
1	2	3	4	5	6
A141	S-123	Di	1238±10	53	Di
A140	S-151	Di ₉₅ CaEs ₅	-//-	-//-	Cpx, An, Tr
A146	S-152	Di ₉₀ CaEs ₁₀	-//-	-//-	-//-
A147	S-153	Di ₈₅ CaEs ₁₅	-//-	-//-	-//-
A148	S-138	Di ₈₀ CaEs ₂₀	-//-	-//-	-//-
A145	S-115	Di ₇₀ CaEs ₃₀	-//-	-//-	L, Di
A144	S-114	Di ₅₀ CaEs ₅₀	-//-	-//-	L, Di, An
A143	S-120	Di ₃₀ CaEs ₇₀	-//-	-//-	L, An
A142	S-30	CaEs	-//-	-//-	An, Tr
A104	S-151	Di ₉₅ CaEs ₅	1208±10	75	Cpx, An, Tr
A103	S-152	Di ₉₀ CaEs ₁₀	-//-	-//-	-//-
A102	S-153	Di ₈₅ CaEs ₁₅	-//-	-//-	-//-
A101	S-138	Di ₈₀ CaEs ₂₀	-//-	-//-	-//-
A100	S-115	Di ₇₀ CaEs ₃₀	-//-	-//-	Di, Cpx, Tr
A99	S-114	Di ₅₀ CaEs ₅₀	-//-	-//-	L, Di, An
A98	S-120	Di ₃₀ CaEs ₇₀	-//-	-//-	L, An
A109	S-151	Di ₉₅ CaEs ₅	1137±10	149	Cpx, An, Tr
A105	S-152	Di ₉₀ CaEs ₁₀	-//-	-//-	-//-
A107	S-153	Di ₈₅ CaEs ₁₅	-//-	-//-	-//-
A108	S-138	Di ₈₀ CaEs ₂₀	-//-	-//-	-//-
A110	S-115	Di ₇₀ CaEs ₃₀	-//-	-//-	-//-
A111	S-114	Di ₅₀ CaEs ₅₀	-//-	-//-	Cpx, Di, An, Tr
A106	S-120	Di ₃₀ CaEs ₇₀	-//-	-//-	Cpx, Di, An, Tr
A112	S-151	Di ₉₅ CaEs ₅	1114±10	173,5	Cpx, An, Tr

Продолжение таблицы 3, стр. 2

1	2	3	4	5	6
A114	S-152	Di ₉₀ CaEs ₁₀	1114±10	173,5	Cpx, An, Tr
A116	S-153	Di ₈₅ CaEs ₁₅	-//-	-//-	-//-
A118	S-138	Di ₈₀ CaEs ₂₀	-//-	-//-	-//-
A113	S-115	Di ₇₀ CaEs ₃₀	-//-	-//-	-//-
A117	S-114	Di ₅₀ CaEs ₅₀	-//-	-//-	Cpx, Di, An, Tr
A115	S-120	Di ₃₀ CaEs ₇₀	-//-	-//-	Cpx, Di, An, Tr
A119	S-151	Di ₉₅ CaEs ₅	1067±10	170,5	Cpx, An, Tr
A120	S-152	Di ₉₀ CaEs ₁₀	-//-	-//-	-//-
A121	S-153	Di ₈₅ CaEs ₁₅	-//-	-//-	-//-
A122	S-138	Di ₈₀ CaEs ₂₀	-//-	-//-	-//-
A123	S-115	Di ₇₀ CaEs ₃₀	-//-	-//-	-//-
A124	S-114	Di ₅₀ CaEs ₅₀	-//-	-//-	Cpx, Di, An, Tr
A125	S-120	Di ₃₀ CaEs ₇₀	-//-	-//-	Cpx, Di, An, Tr
A126	S-151	Di ₉₅ CaEs ₅	1013±10	198,5	Cpx, An, Tr
A127	S-152	Di ₉₀ CaEs ₁₀	-//-	-//-	-//-
A128	S-153	Di ₈₅ CaEs ₁₅	-//-	-//-	-//-
A129	S-138	Di ₈₀ CaEs ₂₀	-//-	-//-	-//-
A130	S-115	Di ₇₀ CaEs ₃₀	-//-	-//-	-//-
A132	S-120	Di ₃₀ CaEs ₇₀	-//-	-//-	Cpx, Di, An, Tr
A133	S-151	Di ₉₅ CaEs ₅	966±10	414	Cpx, An, Tr
A136	S-152	Di ₉₀ CaEs ₁₀	-//-	-//-	-//-
A134	S-153	Di ₈₅ CaEs ₁₅	-//-	-//-	-//-
A135	S-138	Di ₈₀ CaEs ₂₀	-//-	-//-	-//-

В диопсидовой части сечения Di-CaEs в **солидусе Cpx** формирует сложные морфологические образования. При сравнении текстур полученных образцов в зависимости от начальных (Т, х)-параметров, где х - молекулярное количество CaEs-минала в исходной смеси, можно проследить некоторую закономерность.

При минимальных значениях CaEs по краям полученного образца размер зерен фаз (40-80 мкм) меньше, нежели в центре (Рисунок 3.1, а), где наблюдаются, в том числе, крупные (до 600 мкм) монолитные блоки (Рисунок 3.1, б). При содержании CaEs=10 мол. % также сохраняется тенденция увеличения размера зерен фаз по мере приближения от периферии к центру. При увеличении же глиноземистости исходного состава (CaEs=15 мол. %) по краям образца получены более крупные зерна, которые вырастают в центральную часть, характеризующуюся хаотично направленными мелкокристаллическими (3-40 мкм) агрегатами (Рисунок 3.1, в). В данном поле составов все образцы представлены растущими перьевидными структурами с ярко выраженным стержнем (Рисунок 3.1, в-г).

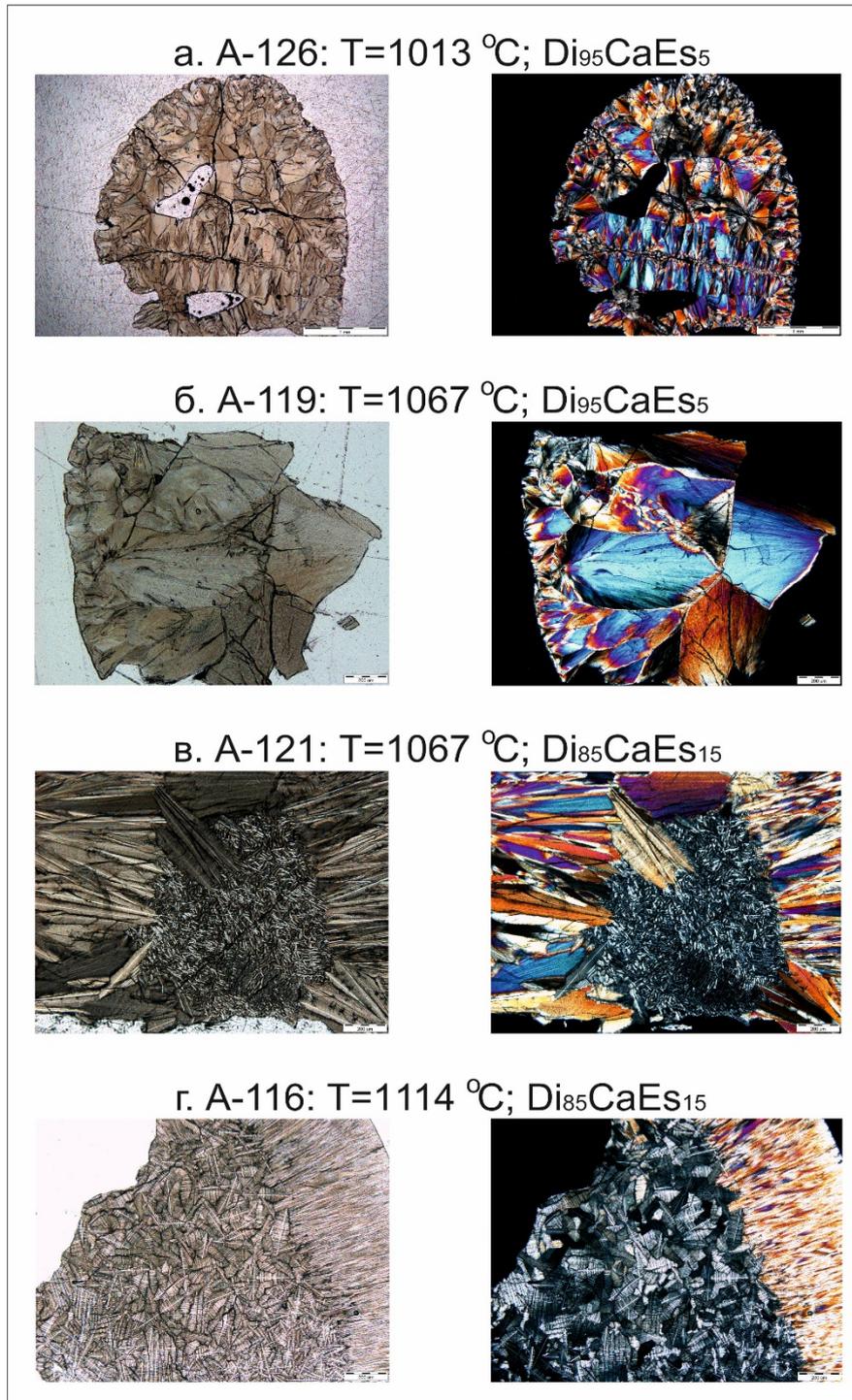


Рисунок 3.1 - Продукты экспериментов при атмосферном давлении в естественном и поляризованном свете. Морфология Al_2O_3 -содержащего клинопироксена Sr_x в солидусе. Содержание CaEs в исходной смеси - 5 мол. % (а-б), 15 мол. % (в-г)

Продукты экспериментов при $\text{CaEs}=20$ мол. % представлены волокнистыми образованиями (Рисунок 3.2, а-б); при $\text{CaEs}=30$ мол. % образуются мелкозернистые срастания (Рисунок 3.2, в). При температуре $\sim 1114 \pm 10$ °С при больших увеличениях также наблюдаются структуры с выраженным стержнем (Рисунок 3.2, г).

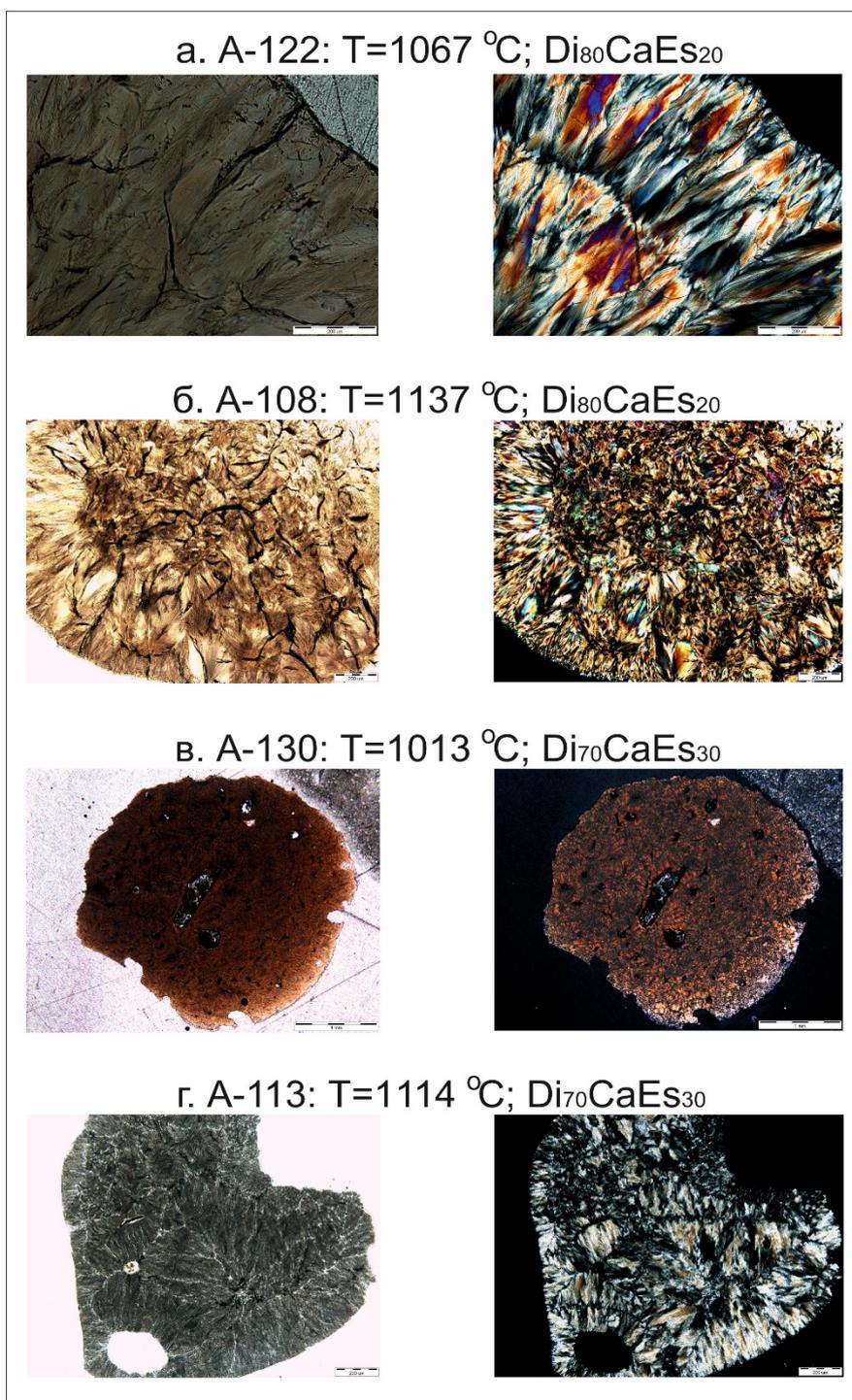


Рисунок 3.2 - Продукты экспериментов при атмосферном давлении в естественном и поляризованном свете. Морфология Al_2O_3 -содержащего клинопироксена Sr_x в солидусе. Содержание CaEs в исходной смеси - 20 мол. % (а-б), 30 мол. % (в-г)

Выявленные различия в текстуре, предположительно, объясняются следующим образом. Для достижения физико-химически корректных результатов, при атмосферном давлении в качестве исходного материала служили однородные по своей структуре и составу гомогенные стекла. В условиях солидуса при нагревании материала при повышенной температуре в течение длительного времени происходит его молекулярное и атомарное перераспределение в пространстве, тем самым вызывая девитрификацию исходного стекла. Фазы в солидусе представляют собой остаточные структуры, возникающие при данном процессе.

В начальный момент погружения в дистиллированную воду ампулы с образцом имеет место высокая скорость охлаждения, поэтому у стенок тигля формируется зона тесно связанных друг с другом, мелкокристаллических фаз. Поскольку сама стенка также нагревается от соприкосновения с образцом, скорость охлаждения снижается. В результате замедленного охлаждения во внутренней зоне тигля образуются неориентированные зерна больших размеров. Подобное явление наблюдается при содержании CaEs-минала 5 и 10 мол. % (см. выше Рисунок 3.1, а-б).

Однако на скорость кристаллизации также влияет и состав исходного стекла. Из уравнения Френкеля **[Френкель, 1975]**, характеризующего температурный ход вязкости силикатных расплавов, следует, что вязкость стекла зависит от химического состава, что также подтверждается многочисленными опытными данными **[Евстропьев, Торопов, 1956]**. С увеличением содержания Al^{3+} повышается вязкость исходного материала в температурной области кристаллизации, что в свою очередь, уменьшает скорость ионной диффузии и, соответственно, скорость процесса кристаллизации. В этом случае, у стенок тигля формируются более крупные морфологические образования. Центральная же часть заполнена мелкодисперсными разориентированными зернами, поскольку взаимоотношения между молекулами на оставшихся микроучастках претерпевают наименее энергозатратные переходы в твердые фазы (см. выше Рисунок 3.1, в-г).

Последующий EDS-анализ выявленных остаточных структур показал фазовую идентичность и однородность состава по всей площади шлифа (Рисунок 3.3), не зависимо от их морфологической формы, что свидетельствует об отсутствии плавления в данных образцах, поскольку наличие плавления привело бы к гравитационной дифференциации фаз. Таким образом, полученные структуры характеризуют смену условий кристаллизации в области солидуса.

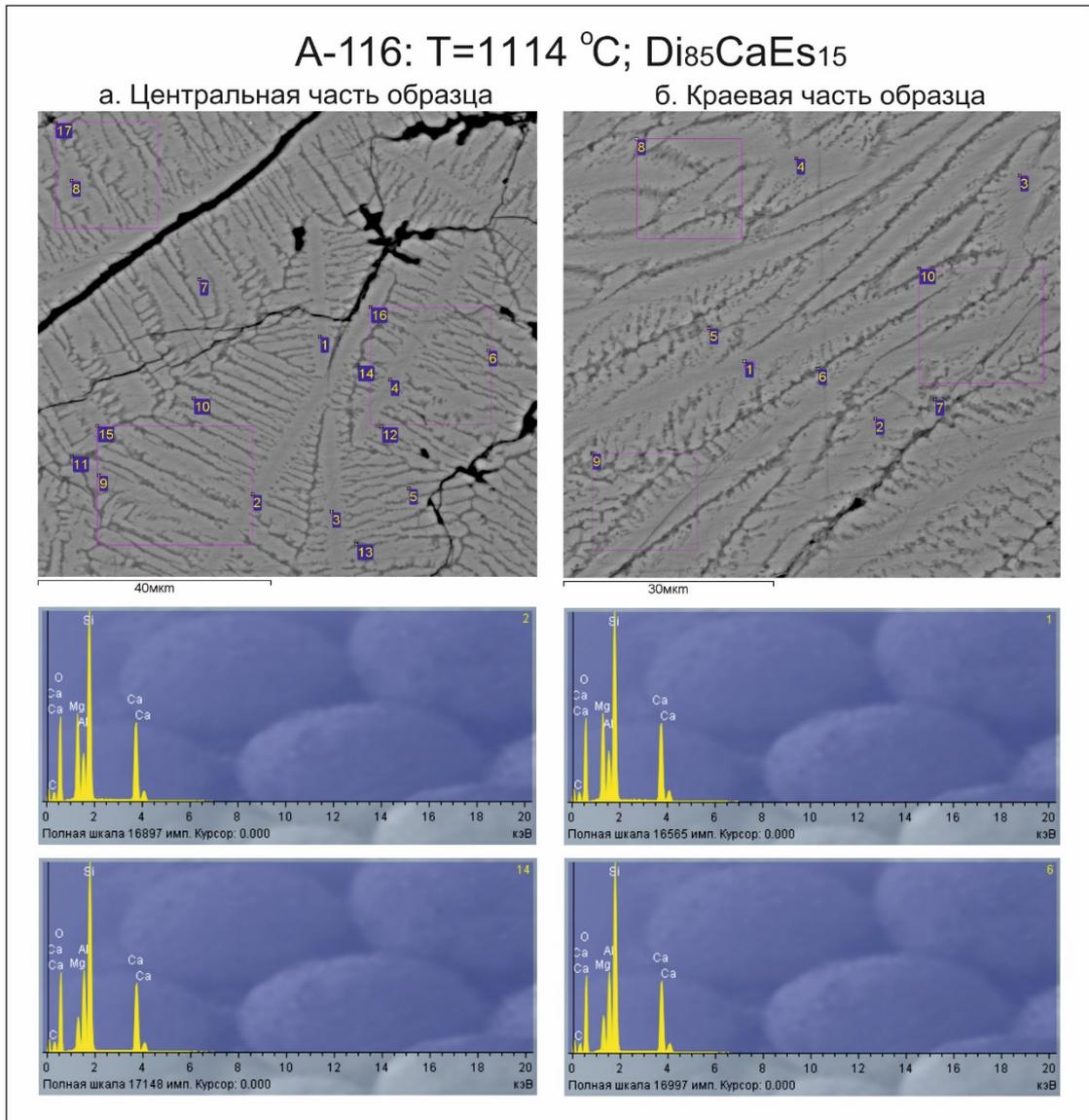


Рисунок 3.3 - Однородность состава продуктов экспериментов на различных участках шлифа. EDS-анализ образца из эксперимента A-116

В связи с дискуссионностью вопроса, являются ли обнаруженные структуры следствием девитрификации стекла в условиях солидуса, либо эти структуры образовались при закалке расплава, дополнительно был произведён отжиг стекла состава стехиометричного диопсида ($\text{CaO}:\text{MgO}:\text{SiO}_2=1:1:2$) при $T=1100\text{ °C}$ с выдержкой 1 час, 24 часа и 72 часа. В результате образовались аналогичные структуры, которые обладают хорошей сохранностью при длительном отжиге (Рисунок 3.4).

Данное явление несколько усложнило диагностику плавления, однако, как оказалось, в сечении Di-CaEs расплавы хорошо закаляются в стекла без следов раскристаллизации. Стекло достаточно просто обнаруживается при изучении петрографического шлифа.

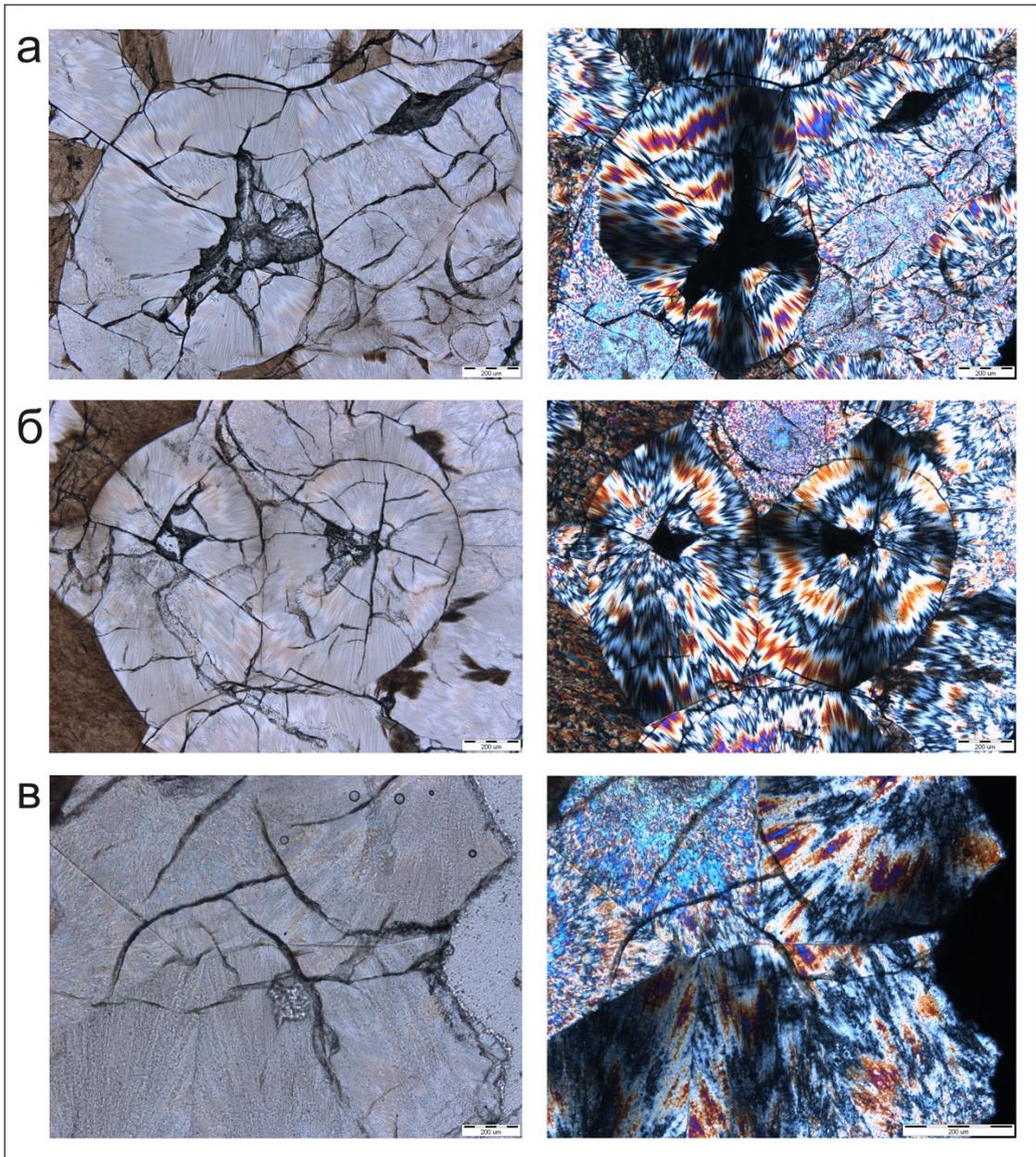


Рисунок 3.4 - Структуры отжига стехиометричного диопсидового стекла при $T=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и атмосферном давлении в условиях различной выдержки опыта: а) 1 час; б) 24 часа; в) 72 часа

В **солидусе** фазы анортита **An** и тридимита **Tr** визуально не выделяются среди ламелей Сrx (Рисунок 3.5, а). Кристаллиты этих фаз мелкие, однако, на КР-спектрах образцов всегда присутствуют характерные пики, что свидетельствует о нахождении An и Tr непосредственно в матрице Сrx (Рисунок 3.5, б; Рисунок 3.6, а-б).

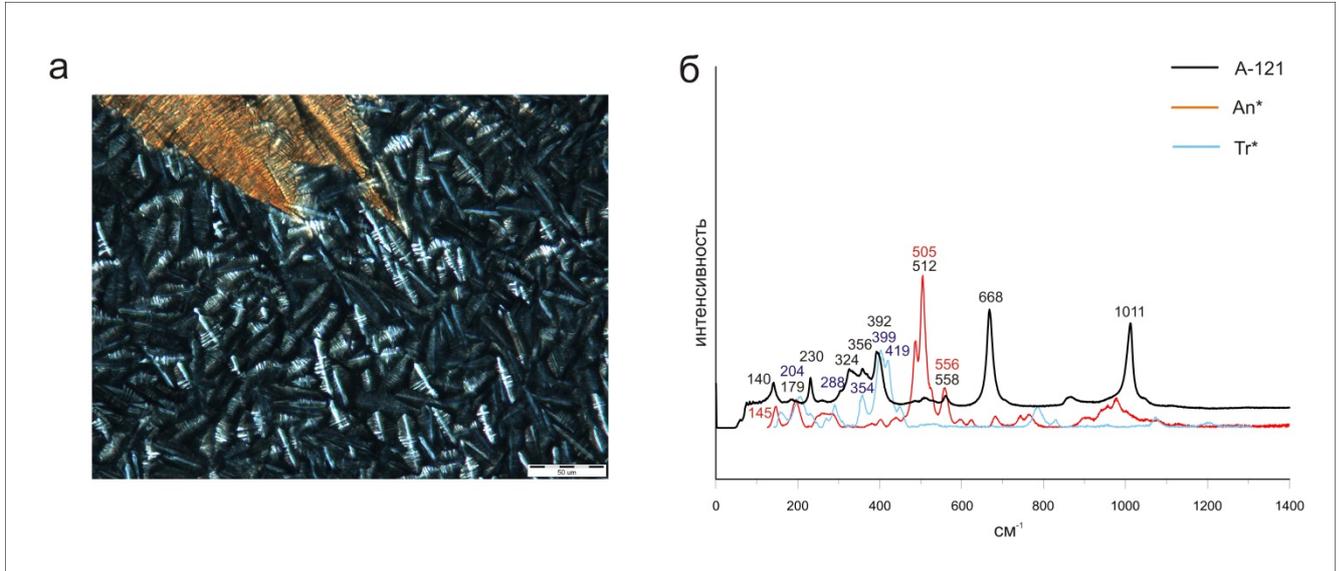


Рисунок 3.5 - Образец A-121 ($T=1067\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{Di}_{85}\text{CaEs}_{15}$). (а) Структура в поляризованном свете; (б) Спектры комбинационного рассеяния. An*, Tr* - эталоны анортита и тридимита, взяты из баз данных [rruff.info]

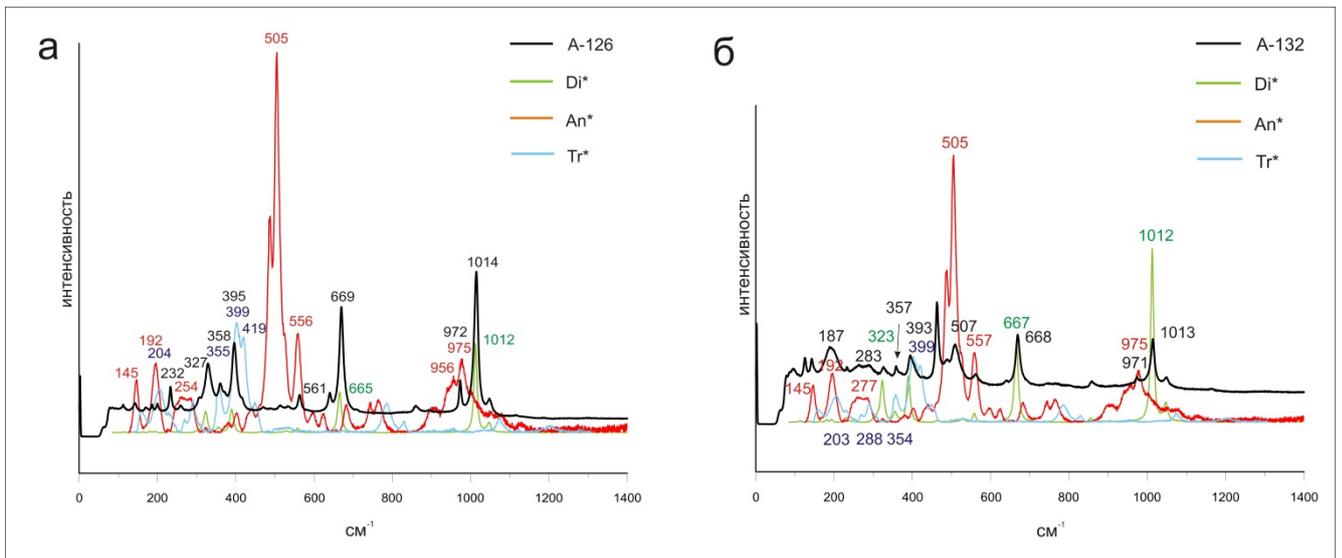


Рисунок 3.6 - Спектры комбинационного рассеяния образцов. (а) A-126 ($T=1013\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{Di}_{95}\text{CaEs}_5$); (б) A-132 ($T=1013\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{Di}_{30}\text{CaEs}_{70}$). Di*, An*, Tr* - эталоны диопсида, анортита и тридимита, взяты из баз данных [rruff.info]

В **солидусе** диопсид **Di** встречается в ассоциации с **Срх**, **Ап**, **Тр**, с которыми образует тесные сростания. Визуально отличить безглиноземистый **Di** от Al_2O_3 -содержащего **Срх** не представляется возможным из-за мелкозернистой структуры образцов, однако наличие **Di** подтверждается EDS-анализом.

Фаза **Di** в **ликвидусе** представлена как скоплениями сросшихся мелкозернистых агрегатов с размером кристаллитов 1-10 мкм (Рисунок 3.7, а), так и хорошо ограниченными кристаллитами размером до 250 мкм, плавающими в стекле (Рисунок 3.7, б). Зерна **Ап** в **ликвидусе** из-за показателя преломления, близкого к стеклу, плохо различимы оптически (Рисунок 3.7, в).

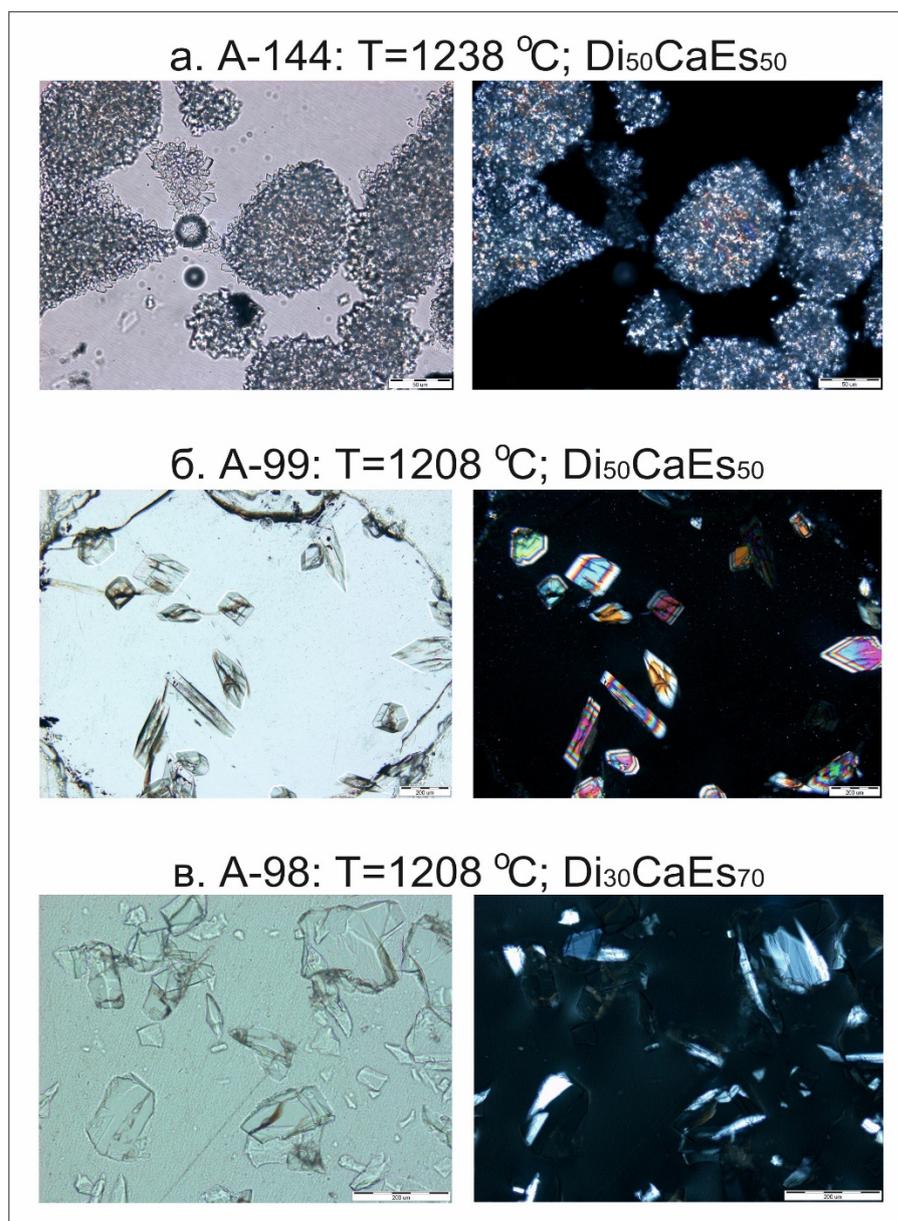


Рисунок 3.7 - Фазы диопсид (а-б) и анортит (в) в ликвидусе

Следует также добавить, что структуры образцов не противоречат известным данным. Так, при исследовании твердых растворов глиноземистых клинопироксенов И. Куширо отмечал, что $Cpx(ss)$ представляют собой мелкозернистые сростания при температурах ~ 1150 °С, а при 1350 °С - зерна размером до 30 мкм [Kushiro, 1969]. При этом крупные зерна содержат включения кварца и плагиоклаза неправильной формы.

Как уже отмечалось выше (см. Гл.2, п.2.4), во многих случаях EMP-метод не позволяет провести корректное определение состава фаз в столь сложных морфологических образованиях. В зону анализа попадают мелкие зерна тридимита и анортита. Анализ на SEM отличается высокой точностью результата. Этим методом обработано свыше 700 точек. Избранные составы фаз, полученные со сканирующего электронного микроскопа, представлены в Таблице 4.

Несмотря на различие в морфологии выделений, составы твердых растворов клинопироксенов $Cpx(ss)$ в различных областях образца идентичны и представлены четверной серией $Di-En-CaTs-CaEs$. Количество Al_2O_3 в $Cpx(ss)$ согласуется с законом распределения Нернста-Шилова и меняется в зависимости от содержания $CaEs$ -минала в исходном составе смеси: минимальное значение составляет $1,21$ мол. % для состава $Di_{95}CaEs_5$ при 1238 °С, максимальное - $\sim 8-9$ мол. % для состава $Di_{30}CaEs_{70}$ при 1013 °С.

Проведен пересчет составов фаз в виде формульных коэффициентов (Таблица 5). В составе диопсида Di , сосуществующего с Al_2O_3-Cpx , отсутствует Al_2O_3 , а также наблюдается заметное преобладание магнизального компонента над кальциевым и близкое к идеальному содержание SiO_2 . Более того, при расчете миналов, как исходя из кристаллохимической формулы минерала, так и по молекулярным количествам слагающих оксидов, согласно методикам, изложенным в работе [Булах, 1967], было отмечено, что в составе данной фазы содержится от 2 до ~ 5 мол. % энстатитового компонента $Mg_2Si_2O_6$ (En). В работе [Schroeder-Frerkes et al., 2016] также упомянуто о крайне малом содержании En -компонента во всех Cpx .

Таблица 4 - Анализ состава фаз из экспериментов при атмосферном давлении

№ опыта; Т, °С; t, час	CaEs ⁽¹⁾	N ⁽²⁾	Фаза	Анализ фазы (вес. %)				
				CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Σ
1	2	3	4	5	6	7	8	9
A-141; 1238; 53	0	6	Di	25,44	18,81	0,00	56,80	101,05
A-140; 1238; 53	5	9	Cpx	24,92	18,59	2,27	55,22	101,00
A-146; 1238; 53	10	9	An	19,97	2,26	32,76	46,49	101,48
			Cpx	23,58	18,81	5,16	54,19	101,74
A-147; 1238; 53	15	9	An+	20,09	4,05	28,49	46,98	99,61
			Cpx+	21,86	17,18	11,15	50,30	100,49
A-148; 1238; 53	20	11	An+	20,04	5,62	26,30	46,70	98,66
			Cpx+	21,62	17,16	9,69	53,12	101,59
A-145; 1238; 53	30	7	Di	24,21	19,42	0,57	55,35	99,55
			L	19,98	8,16	12,75	57,85	98,74
A-144; 1238; 53	50	6	Di	24,58	19,47	0,64	56,20	100,89
			L	19,45	8,14	13,21	58,21	99,01
A-143; 1238; 53	70	6	An+	18,30	2,75	26,96	52,82	100,83
			L	10,09	13,63	52,94	22,63	99,29
A-142; 1238; 53	100	12	An+Tr	14,71	0,00	27,78	58,83	101,32
A-104; 1208; 75	5	20	An	18,71	1,08	32,59	46,27	98,65
			Cpx+	23,12	11,09	14,42	51,17	99,80
A-103; 1208; 75	10	13	Cpx	23,55	18,04	5,39	52,17	99,15
A-102; 1208; 75	15	22	An	18,68	1,14	32,29	46,23	98,62
			Cpx+	22,83	17,18	9,65	50,41	100,07
A-101; 1208; 75	20	21	Cpx+	21,34	16,86	11,47	50,55	100,22
A-100; 1208; 75	30	38	Di	24,60	18,98	1,21	54,79	99,58
A-99; 1208; 75	50	26	Di	24,35	18,99	1,80	54,79	99,93
			L	18,09	6,50	15,23	59,82	99,64
A-98; 1208; 75	70	17	An	18,76	0,96	32,71	47,54	99,97
			L	17,12	6,86	14,34	60,75	99,07
A-109; 1137; 149	5	12	Cpx	24,67	18,14	2,83	54,17	99,81
A-105; 1137; 149	10	11	Cpx	22,35	17,93	7,71	51,71	99,70
A-107; 1137; 149	15	31	Cpx+	21,18	17,48	11,17	49,35	99,18
A-108; 1137; 149	20	19	Cpx+	22,75	17,19	7,88	51,44	99,26
A-110; 1137; 149	30	15	Cpx	24,60	17,47	3,75	54,28	100,10
			Tr+	6,52	1,64	2,32	86,79	97,27
A-111; 1137; 149	50	14	Cpx	23,66	15,95	7,39	54,25	101,25
			An+	19,28	4,33	21,56	53,80	98,97
			Tr+	8,88	3,86	2,76	83,03	98,53

Продолжение Таблицы 4, стр. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
A-106; 1137; 149	70	16	Cpx	23,49	17,38	4,78	54,68	100,33
			An+	15,21	1,01	25,90	56,86	98,98
A-112; 1114; 173,5	5	11	Cpx	23,60	18,36	3,80	53,72	99,48
A-114; 1114; 173,5	10	31	Cpx	23,11	16,68	6,82	52,88	99,49
A-116; 1114; 173,5	15	37	Cpx+	21,90	17,04	11,41	49,11	99,46
A-118; 1114; 173,5	20	15	Cpx+	22,01	14,91	11,71	50,21	98,83
A-113; 1114; 173,5	30	15	Di	25,34	17,71	1,87	54,83	99,75
			Cpx	25,09	17,13	2,74	55,39	100,35
A-117; 1114; 173,5	50	16	Cpx	23,39	16,77	7,14	51,84	99,14
			Tr+	6,70	0,00	7,78	83,65	98,13
A-115; 1114; 173,5	70	13	Cpx	22,49	15,69	6,82	54,62	99,62
			An+Tr	17,24	0,83	29,00	50,83	97,90
A-119; 1067; 170,5	5	11	Cpx	23,17	18,49	4,08	53,87	99,61
A-120; 1067; 170,5	10	14	Cpx	25,86	16,20	3,76	53,46	99,28
A-121; 1067; 170,5	15	45	Cpx+	21,51	17,30	11,03	49,03	98,87
A-122; 1067; 170,5	20	15	Cpx+	20,85	15,29	15,59	48,88	100,61
A-123; 1067; 170,5	30	11	Cpx+ An+Tr	21,64	12,37	8,67	57,60	100,28
A-124; 1067; 170,5	50	23	Cpx+ An+Tr	21,91	14,06	9,67	54,38	100,02
A-125; 1067; 170,5	70	15	Cpx+	20,69	12,44	12,60	55,71	101,44
			An+Tr	15,39	1,86	24,05	59,47	100,77
A-126; 1013; 198,5	5	10	Cpx	23,65	18,11	4,02	53,63	99,41
A-127; 1013; 198,5	10	15	Cpx	22,25	18,36	7,86	51,52	99,99
A-128; 1013; 198,5	15	49	Cpx+	21,98	17,06	11,41	49,15	99,60
A-129; 1013; 198,5	20	11	Cpx+	20,47	13,22	16,46	49,42	99,57
A-130; 1013; 198,5	30	16	Cpx+ An+Tr	20,64	13,81	7,41	58,10	99,96
A-132; 1013; 198,5	70	18	Cpx+ An+Tr	20,34	12,14	13,62	54,49	100,59
A-133; 966,6; 414	5	8	Cpx	23,25	18,42	4,48	54,79	100,94
A-136; 966,6; 414	10	10	Cpx	22,79	17,53	8,07	52,41	100,80
A-134; 966,6; 414	15	10	Cpx+	21,81	17,48	11,56	50,08	100,93
			An+	19,60	8,11	16,16	54,32	98,19
A-135; 966,6; 414	20	9	Cpx+	20,58	13,07	16,46	50,02	100,13

Примечание: CaEs⁽¹⁾ - молекулярное количество CaEs-минала в исходном составе смеси; N⁽²⁾ - количество анализов, проведенных на SEM; "+" - смесь фаз

Таблица 5 - Пересчет состава фаз из экспериментов при атмосферном давлении на формульные коэффициенты

№ опыта; Т, °С; t, час	Фаза	Формульные коэффициенты				
		Ca	Mg	Al	Si	Σ
1	2	3	4	5	6	7
A-141; 1238; 53	Di	0,968	0,996	0,000	2,018	3,982
A-140; 1238; 53	Cpx	0,949	0,985	0,095	1,962	3,991
A-146; 1238; 53	An	0,974	0,153	1,758	2,117	5,004
	Cpx	0,888	0,985	0,214	1,904	3,990
A-147; 1238; 53	An+	1,002	0,281	1,563	2,187	5,032
	Cpx+	0,830	0,907	0,466	1,782	3,985
A-148; 1238; 53	An+	1,012	0,395	1,461	2,201	5,069
	Cpx+	0,808	0,892	0,398	1,852	3,949
A-145; 1238; 53	Di	0,934	1,043	0,024	1,993	3,995
A-144; 1238; 53	Di	0,936	1,031	0,027	1,997	3,990
A-143; 1238; 53	An+	0,886	0,185	1,436	2,387	4,895
A-142; 1238; 53	An+Tr	0,691	0,000	1,435	2,578	4,704
A-104; 1208; 75	An	0,933	0,075	1,789	2,155	4,951
	Cpx+	0,879	0,587	0,603	1,815	3,883
A-103; 1208; 75	Cpx	0,912	0,972	0,230	1,886	3,999
A-102; 1208; 75	An	0,935	0,079	1,778	2,160	4,952
	Cpx+	0,874	0,915	0,406	1,801	3,996
A-101; 1208; 75	Cpx+	0,810	0,890	0,479	1,791	3,970
A-100; 1208; 75	Di	0,951	1,020	0,051	1,976	3,998
A-99; 1208; 75	Di	0,936	1,016	0,076	1,967	3,995
A-98; 1208; 75	An	0,922	0,066	1,768	2,180	4,936
A-109; 1137; 149	Cpx	0,951	0,973	0,120	1,948	3,992
A-105; 1137; 149	Cpx	0,857	0,956	0,325	1,850	3,988
A-107; 1137; 149	Cpx+	0,814	0,935	0,472	1,771	3,993
A-108; 1137; 149	Cpx+	0,877	0,922	0,334	1,850	3,983
A-110; 1137; 149	Cpx	0,944	0,932	0,158	1,943	3,978

Продолжение Таблицы 5, стр. 2

1	2	3	4	5	6	7
A-111; 1137; 149	Cpx	0,891	0,836	0,306	1,907	3,940
	An+	0,956	0,299	1,176	2,490	4,922
A-106; 1137; 149	Cpx	0,894	0,921	0,200	1,943	3,957
	An+	0,735	0,068	1,377	2,566	4,746
A-112; 1114; 173,5	Cpx	0,910	0,985	0,161	1,932	3,987
A-114; 1114; 173,5	Cpx	0,887	0,891	0,288	1,895	3,961
A-116; 1114; 173,5	Cpx+	0,842	0,911	0,482	1,762	3,997
A-118; 1114; 173,5	Cpx+	0,847	0,799	0,496	1,805	3,947
A-113; 1114; 173,5	Di	0,978	0,951	0,079	1,976	3,985
	Cpx	0,960	0,912	0,115	1,978	3,965
A-117; 1114; 173,5	Cpx	0,904	0,902	0,304	1,870	3,979
A-115; 1114; 173,5	Cpx	0,857	0,832	0,286	1,942	3,916
	An+Tr	0,856	0,057	1,584	2,356	4,853
A-119; 1067; 170,5	Cpx	0,890	0,988	0,172	1,932	3,982
A-120; 1067; 170,5	Cpx	1,005	0,876	0,161	1,939	3,981
A-121; 1067; 170,5	Cpx+	0,831	0,930	0,469	1,768	3,998
A-122; 1067; 170,5	Cpx+	0,786	0,802	0,647	1,721	3,956
A-123; 1067; 170,5	Cpx+ An+Tr	0,808	0,643	0,356	2,008	3,814
A-124; 1067; 170,5	Cpx+ An+Tr	0,827	0,739	0,402	1,916	3,883
A-125; 1067; 170,5	Cpx+	0,763	0,638	0,511	1,917	3,828
	An+Tr	0,730	0,123	1,255	2,633	4,740
A-126; 1013; 198,5	Cpx	0,912	0,972	0,171	1,930	3,984
A-127; 1013; 198,5	Cpx	0,851	0,977	0,331	1,838	3,996
A-128; 1013; 198,5	Cpx+	0,844	0,911	0,482	1,761	3,998
A-129; 1013; 198,5	Cpx+	0,776	0,697	0,686	1,749	3,908
A-130 1013; 198,5	Cpx+ An+Tr	0,771	0,718	0,305	2,027	3,821
A-132; 1013; 198,5	Cpx+ An+Tr	0,756	0,628	0,557	1,890	3,831
A-133; 966,6; 414	Cpx	0,880	0,970	0,187	1,935	3,972
A-136; 966,6; 414	Cpx	0,864	0,924	0,336	1,854	3,978

Продолжение Таблицы 5, стр. 3

1	2	3	4	5	6	7
А-134; 966,6; 414	Срх+	0,825	0,920	0,481	1,767	3,992
	Ап+	0,987	0,568	0,895	2,552	5,001
А-135; 966,6; 414	Срх+	0,775	0,685	0,682	1,758	3,901

Примечание: "+" - смесь фаз

В составе анортита An всегда присутствует некоторое количество MgO, в составе тридимита Tr - примеси оксидов Ca, Mg, Al, что объясняется тонким проращением фаз и мелкозернистой структурой образца.

Состав расплава L преимущественно кальциевый и кремнистый. При этом по мере увеличения молекулярного количества CaEs-компонента в исходной смеси, уменьшается количество Ca и Al в расплаве, а Si возрастает, что связано с кристаллизацией анортита в кальций-эсколаитовой части сечения.

3.2 Условия экспериментов при высоком давлении (1,0-3,0 ГПа) и составы полученных фаз

При высоком давлении проведено 67 экспериментов в интервале температур 1170...1550 °С (Таблица 6). Данные по условиям опытов при 2,0-3,0 ГПа взяты из [Сурков и др., 2007; Сурков и др., 2004]. Солидусные фазы представлены глиноземистым клинопироксеном(Cpx), диопсидом(Di), анортитом(An), гранатом(Grt) и кварцем(Qtz), что не противоречит данным [Zhao et al., 2011] при более высоких давлениях (6,0-12,0 ГПа). Плавление L обнаружено при температурах эксперимента выше 1208 °С (при 1,0 ГПа). Для 2,0 ГПа - выше 1250 °С; для 3,0 ГПа - выше 1300 °С.

Таблица 6 - Условия и результаты экспериментов в сечении Di-CaEs при p=1,0-3,0 ГПа

№ опыта	№ состава	Исходный состав	p, ГПа	T, °С	t, час	Фазы
1	2	3	4	5	6	7
P-487	S-115	Di ₇₀ CaEs ₃₀	1,0	1363±10	4	Di, L
P-489	S-114	Di ₅₀ CaEs ₅₀	-/-	-/-	-/-	Di, L
P-488	S-120	Di ₃₀ CaEs ₇₀	-/-	-/-	-/-	An, Di, L
P-565	S-115-1	Di ₇₀ CaEs ₃₀	-/-	1335±10	7	Cpx, Di, L
P-564	S-114-1	Di ₅₀ CaEs ₅₀	-/-	-/-	-/-	Di, L
P-555	S-115-1	Di ₇₀ CaEs ₃₀	-/-	1301±10	8,5	Cpx, Di, L
P-481	S-115	Di ₇₀ CaEs ₃₀	-/-	1300±10	6	-/-
P-562	S-115-1	Di ₇₀ CaEs ₃₀	-/-	1293±10	7,5	-/-
P-561	S-114-1	Di ₅₀ CaEs ₅₀	-/-	-/-	-/-	An, Di, L
P-567	S-114-1	Di ₅₀ CaEs ₅₀	-/-	1281±10	7	-/-
P-568	S-203	Di ₄₀ CaEs ₆₀	-/-	-/-	-/-	-/-
P-569	S-120-1	Di ₃₀ CaEs ₇₀	-/-	-/-	-/-	-/-
P-558	S-115-1	Di ₇₀ CaEs ₃₀	-/-	1275±10	12	Cpx, Di, L
P-554	S-115-1	Di ₇₀ CaEs ₃₀	-/-	1261±10	7,5	-/-
P-551	S-115	Di ₇₀ CaEs ₃₀	-/-	1230±10		-/-
P-478	S-115	Di ₇₀ CaEs ₃₀	-/-	1227±10	25	-/-
P-509	S-152	Di ₉₀ CaEs ₁₀	-/-	1208±10	17,5	-/-
P-510	S-138	Di ₈₀ CaEs ₂₀	-/-	-/-	-/-	-/-
P-511	S-115	Di ₇₀ CaEs ₃₀	-/-	-/-	-/-	-/-

1	2	3	4	5	6	7
P-523	S-152	Di ₉₀ CaEs ₁₀	1,2	1208±10	19	Cpx, An
P-522	S-138	Di ₈₀ CaEs ₂₀	-//-	-//-	-//-	Cpx, An
P-521	S-115	Di ₇₀ CaEs ₃₀	-//-	-//-	-//-	Qtz, An, Cpx, Di
P-526	S-152	Di ₉₀ CaEs ₁₀	1,3	1208±10	16	Cpx, An
P-525	S-138	Di ₈₀ CaEs ₂₀	-//-	-//-	-//-	Cpx, An
P-524	S-115	Di ₇₀ CaEs ₃₀	-//-	-//-	-//-	Qtz, An, Cpx, Di
P-536	S-152	Di ₉₀ CaEs ₁₀	1,4	1208±10	12	Cpx, An
P-535	S-138	Di ₈₀ CaEs ₂₀	-//-	-//-	-//-	Cpx, An
P-534	S-115	Di ₇₀ CaEs ₃₀	-//-	-//-	-//-	Qtz, An, Cpx, Di
P-497	S-152	Di ₉₀ CaEs ₁₀	1,5	1222±10	12	Cpx
P-498	S-138	Di ₈₀ CaEs ₂₀	-//-	-//-	-//-	An, Cpx
P-499	S-115	Di ₇₀ CaEs ₃₀	-//-	-//-	-//-	An, Cpx
P-503	S-152	Di ₉₀ CaEs ₁₀	-//-	1171±10	20	Qtz, An, Cpx
P-504	S-138	Di ₈₀ CaEs ₂₀	-//-	-//-	-//-	Qtz, An, Cpx
P-505	S-115	Di ₇₀ CaEs ₃₀	-//-	-//-	-//-	Qtz, An, Cpx, Di
P-474	S-71	Di ₈₀ CaEs ₂₀	2,0	1470±10	5,5	Cpx, Di, L
P-476	S-115	Di ₇₀ CaEs ₃₀	-//-	-//-	-//-	Cpx, L
P-475	S-114	Di ₅₀ CaEs ₅₀	-//-	-//-	-//-	Cpx, L
P-462	S-71	Di ₈₀ CaEs ₂₀	-//-	1417±10	6,5	Cpx, Di, L
P-463	S-115	Di ₇₀ CaEs ₃₀	-//-	-//-	-//-	-//-
P-464	S-114	Di ₅₀ CaEs ₅₀	-//-	-//-	-//-	-//-
P-471	S-71	Di ₈₀ CaEs ₂₀	-//-	1367±10	9,5	-//-
P-472	S-115	Di ₇₀ CaEs ₃₀	-//-	-//-	-//-	-//-
P-473	S-114	Di ₅₀ CaEs ₅₀	-//-	-//-	-//-	-//-
P-465	S-71	Di ₈₀ CaEs ₂₀	-//-	1300±10	16,5	-//-
P-467	S-115	Di ₇₀ CaEs ₃₀	-//-	-//-	-//-	-//-
P-466	S-114	Di ₅₀ CaEs ₅₀	-//-	-//-	-//-	-//-
P-469	S-71	Di ₈₀ CaEs ₂₀	-//-	1218±10	38	Cpx, Di, An, Qtz
P-468	S-115	Di ₇₀ CaEs ₃₀	-//-	-//-	-//-	-//-
P-470	S-114	Di ₅₀ CaEs ₅₀	-//-	-//-	-//-	-//-
P-451	S-115	Di ₇₀ CaEs ₃₀	3,0	1547±10	3,5	Cpx, Di, L
P-450	S-114	Di ₅₀ CaEs ₅₀	-//-	1547±10	3,5	Cpx, L
P-42	S-71	Di ₈₀ CaEs ₂₀	-//-	1525±10	3	Cpx, Di, L
P-448	S-115	Di ₇₀ CaEs ₃₀	-//-	1522±10	-//-	Cpx, Di, L
P-447	S-114	Di ₅₀ CaEs ₅₀	-//-	1522±10	-//-	Cpx, L
P-454	S-118	Di ₉₀ CaEs ₁₀	-//-	1518±10	0,3	Cpx, Di, L
P-45	S-71	Di ₈₀ CaEs ₂₀	-//-	1475±10	5	Cpx, Di, Grt, L
P-457	S-118	Di ₉₀ CaEs ₁₀	-//-	1441±10	-//-	Cpx, Di, Qtz, L
P-458	S-114	Di ₅₀ CaEs ₅₀	-//-	1441±10	-//-	Cpx, Grt, L
P-48	S-71	Di ₈₀ CaEs ₂₀	-//-	1425±10	6	Cpx, Di, Grt, L
P-459	S-118	Di ₉₀ CaEs ₁₀	-//-	1422±10	7	Cpx, Di, Qtz
P-461	S-120	Di ₃₀ CaEs ₇₀	-//-	1422±10	7	Cpx, L
P-439	S-115	Di ₇₀ CaEs ₃₀	-//-	1420±10	8	Cpx, Di, Grt, L

Продолжение таблицы 6, стр. 3

1	2	3	4	5	6	7
P-438	S-114	Di ₅₀ CaEs ₅₀	-/-	1420±10	8	Cpx, Grt, L
P-56	S-71	Di ₈₀ CaEs ₂₀	-/-	1371±10	6	Cpx, Di, Grt, L
P-442	S-115	Di ₇₀ CaEs ₃₀	-/-	1317±10	18	Cpx, Di, Grt, L
P-441	S-114	Di ₅₀ CaEs ₅₀	-/-	1317±10	18	Cpx, Grt, Qtz
P-445	S-115	Di ₇₀ CaEs ₃₀	-/-	1219±10	38	Cpx, Di, Grt, Qtz
P-444	S-114	Di ₅₀ CaEs ₅₀	-/-	1219±10	38	Cpx, Grt, Qtz, Ky

В **солидусе** клинопироксеновые твердые растворы **Cpx(ss)** формируют различные по морфологии образования, при этом, на текстурные особенности так же, как и для экспериментов при атмосферном давлении, влияет состав исходного стекла. В частности, при содержании CaEs-компонента 30 мол.% для продуктов эксперимента характерны мелкозернистые (3-15 мкм) агрегаты (Рисунок 3.8, а). При CaEs=20 мол.% образуются зерна со спутанно-волокнутой структурой (Рисунок 3.8, б), а в диопсидовой части сечения (CaEs=10 мол.%) – крупнокристаллические (до 100 мкм) срастания (Рисунок 3.8, в). Следует обратить внимание, что полученные особенности подобны образцам при атмосферном давлении. Таким образом, сохраняется общая тенденция, однако на рост зерен дополнительно оказывает влияние параметр давления. Так, например, атмосферные условия для эксперимента позволяют зерну Cpx вырасти до 600 мкм (см. выше рисунок 3.1, б), в то время как при давлении 1,2 ГПа это значение не превышает 150 мкм (рисунок 3.8, в).

В общей массе выделяются розетки Cpx до 40 мкм в радиусе (Рисунок 3.8, г-д). При больших разрешениях определяется перьевидная структура, с ярко выраженным стержнем (Рисунок 3.8, е). Как и в случае экспериментов при атмосферном давлении, полученные различия в текстуре объясняются сменой условий кристаллизации, т.е. сменой (p, T, x)-параметров, в области солидуса.

Солидусные фазы образуют между собой тесные срастания (Рисунок 3.9). Визуально Al₂O₃-содержащий **клинопироксен** и безглиноземистый **диопсид Di** трудно различимы, однако достоверно диагностируются EDS-анализом состава образцов.

Анортит An и **кварц Qtz** оптическим методом также определяются неуверенно; лишь при высоких разрешающих способностях сканирующего электронного микроскопа можно делать однозначный вывод о наличии этих фаз в ассоциации. Кальциевый плагиоклаз представлен как отдельными зернами, так и тесными срастаниями с **Cpx** и **Qtz** (Рисунок 3.9, а). Кварц также встречается в виде относительно крупных одиночных кристаллов (Рисунок 3.9, б-в) до 60 мкм в поперечном сечении.

Плавление L диагностируется наличием стекла в шлифе (Рисунок 3.9, г).

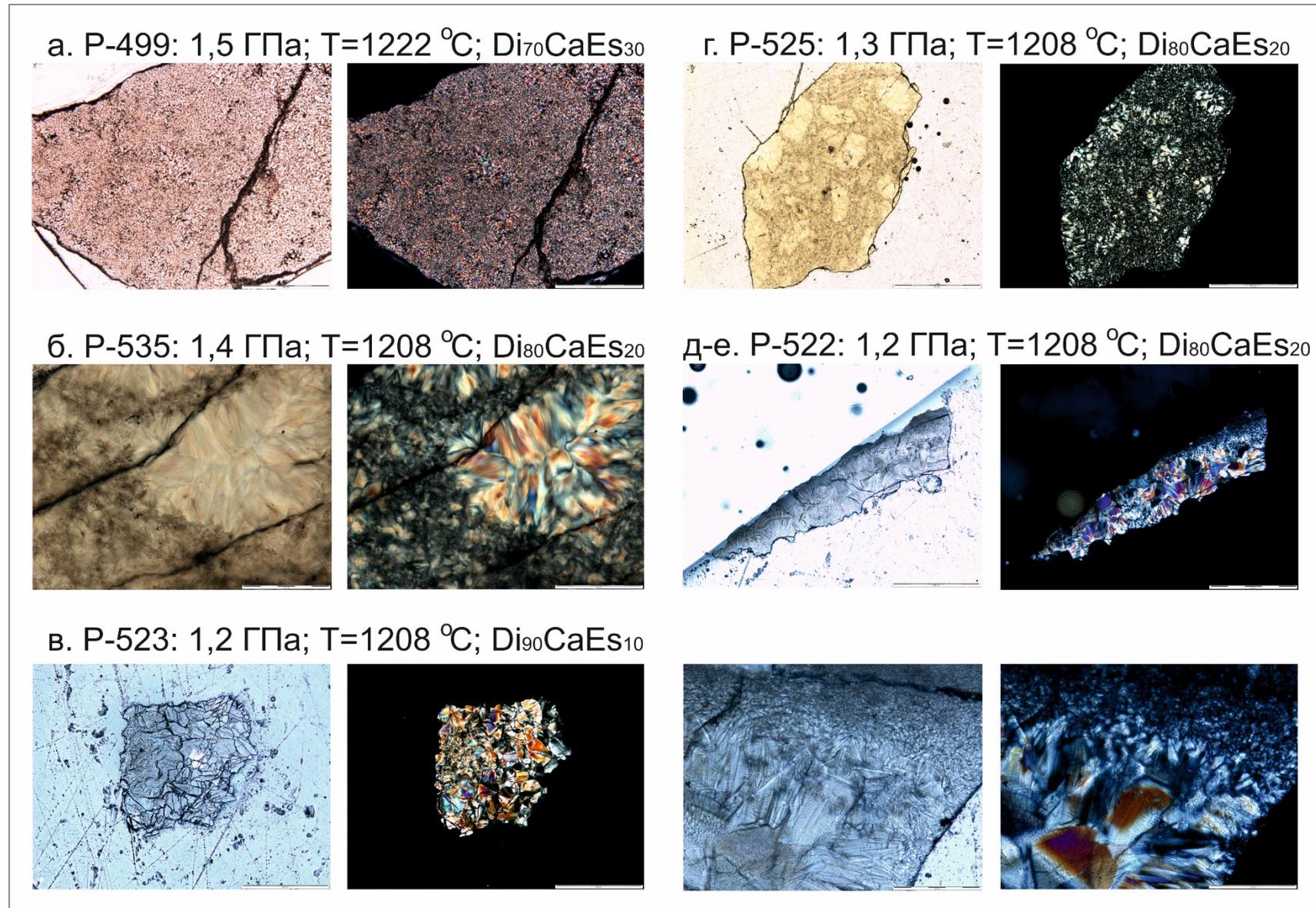


Рисунок 3.8, (а-е) - Продукты высокобарических экспериментов в естественном и поляризованном свете. Морфология Al_2O_3 -содержащего клинопироксена Srx в солидусе

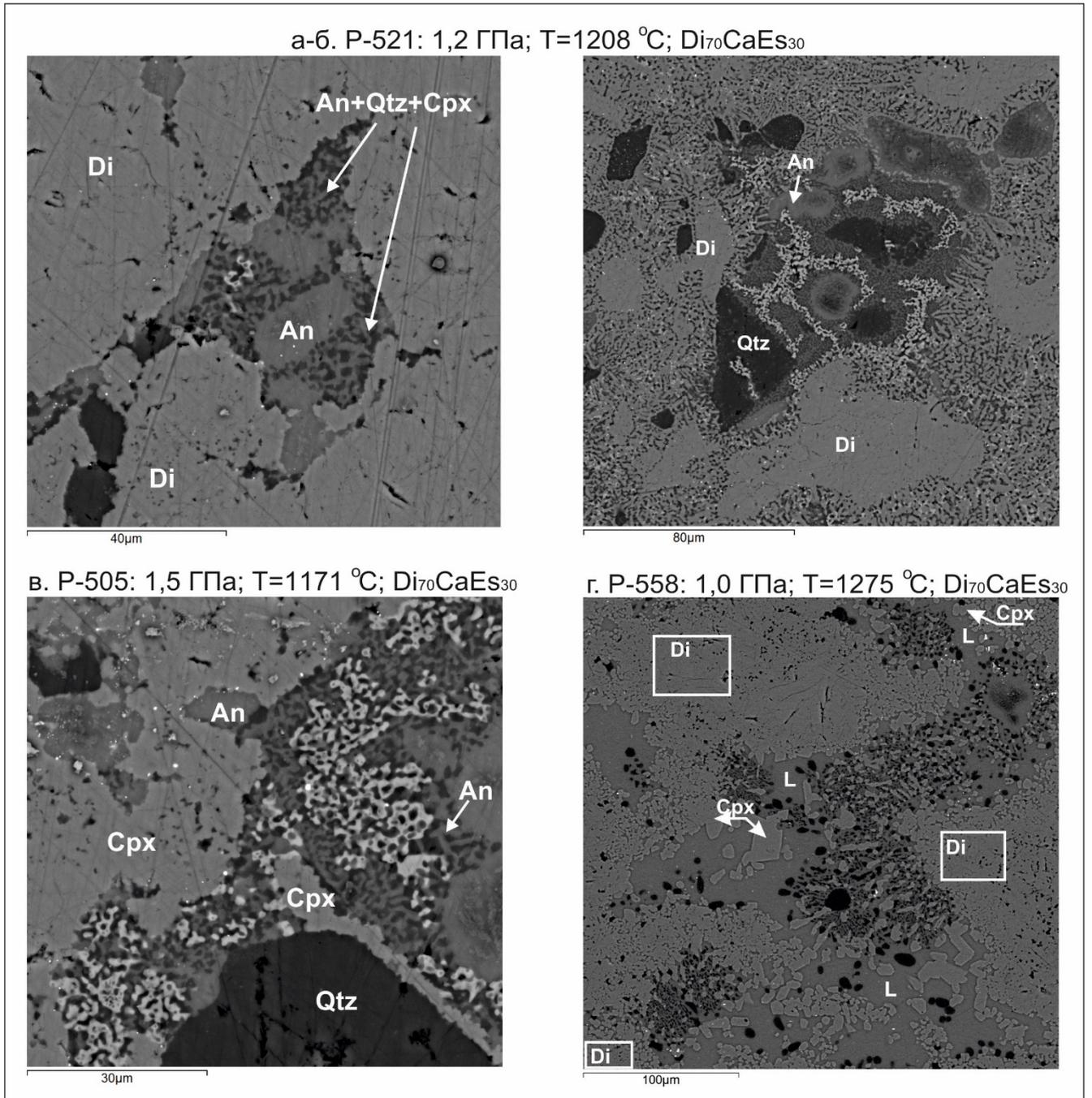


Рисунок 3.9 - EDS-анализы продуктов высокобарических экспериментов. Фазовые взаимоотношения в солидусе (а-в). Плавление в опытах (г)

Следует добавить, что в отличие от работ **[Janak et al., 2004; Konzett et al., 2008; Zhao et al., 2011; Schroeder-Frerkers et al., 2016]** в настоящем исследовании в клинопироксене не были обнаружены кристаллографически ориентированные, тонкие иголки SiO_2 , которые свидетельствовали бы о процессе распада по схеме, которую предлагают М. Джанак и др.: $\text{CaEs}=\text{CaTs}+3\text{Qtz}$. Подобное отличие, возможно, связано с тем, что в работе **[Janak et al., 2004]** рассматривались природные образцы, содержащие Fe и прочие второстепенные компоненты. В частности, количество жадеитового минала в омфаците достигало 20-30 мол. %. В работе **[Konzett et al., 2008]** также не была исследована чистая CMAS-система, а были добавлены компоненты Na_2O , TiO_2 , оксиды железа. В **[Zhao et al., 2011]** также рассмотрена более сложная система NCMAS, а расчет CaEs-компонента происходил через CaTs- и Jd-минал. Ф. Шройедер-Фреркерс и др. в своем исследовании также добавили в CMAS-систему Na-компоненты и летучие (H_2O) **[Schroeder-Frerkers et al., 2016]**.

Данные со сканирующего электронного микроскопа представлены в Таблице 7. Обработано порядка 550 точек; в том числе, были вновь проанализированы образцы, полученные в экспериментах при давлениях 2,0 и 3,0 ГПа **[Сурков и др., 2004; Сурков и др., 2007]**. Избранные результаты микрозондового анализа (EMP-метод) в таблице отмечены знаком(*). Отсутствие зональности и разброса по составу в зернах свидетельствует о достижении равновесного процесса.

В работе **[Gonzaga et al., 2010]** были исследованы составы клинопироксенов из природных образцов эклогитов. Было отмечено, что зерно Cpx характеризуется неоднородностью и представлено омфацитовым гомогенным ядром с идеальной стехиометрией и отклоняющимися от стехиометрии авгит-диопсидовыми краями. Предполагалось, что подобная химическая вариация (от ядра к краю) может быть вызвана наличием CaEs-компонента, возникающего в результате быстрого распада омфацита. Также было отмечено, что по мере продвижения от центра к периферии в данных образцах, происходит увеличение MgO и CaO , и соответственно, уменьшение по Al_2O_3 . В то же время в исследованных гранатовых пироксенитах подобной неоднородности не наблюдается, и составы клинопироксенов соответствуют авгит-диопсидовому полю **[Gonzaga et al., 2010]**.

По мнению автора настоящей работы, подобный разброс по составу в зернах, полученных Р. Дж. Гонзага и др., может быть вызван не предполагаемым появлением CaEs-компонента, а распадом $\text{Cpx}(\text{ss})$ на диопсид и твердый раствор клинопироксенов Di-CaTs ряда (что согласуется с нашими данными), в результате вторичных процессов,

Таблица 7 - Анализ состава фаз из экспериментов при давлениях 1,0-3,0 ГПа

№ опыта; p, ГПа; T, °C	CaEs ⁽¹⁾	N ⁽²⁾	Фаза	Анализ фазы (вес.%)				
				CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Σ
1	2	3	4	5	6	7	8	9
P-487; 1,0; 1363±10	30	7	Di	25,45	19,09	0,00	55,47	100,01
			L	39,56	12,57	8,69	39,73	100,55
P-488; 1,0; 1363±10	70	9	Di	25,42	19,02	0,00	56,16	100,60
			An	19,11	0,85	30,72	49,23	99,91
			L	20,09	3,32	16,97	59,41	99,79
P-565; 1,0; 1335±10	30	15	Di	24,82	18,32	0,34	55,07	98,55
			Cpx	24,19	18,47	2,95	55,49	101,10
			L	18,22	5,75	14,98	59,86	98,81
P-564; 1,0; 1335±10	50	13	Di	24,86	19,34	0,45	56,01	100,66
			L	17,20	4,91	17,35	58,58	98,04
P-555; 1,0; 1301±10	30	19	Di	25,54	18,81	0,19	56,18	100,72
			Cpx	25,07	17,40	3,63	53,95	100,05
			L	18,06	4,30	17,11	59,81	99,28
P-481; 1,0; 1300±10	30	10	Cpx	25,48	17,03	4,41	52,57	99,49
			L	22,11	0,99	15,06	57,83	95,99
P-562; 1,0; 1293±10	30	10	Di	25,49	18,81	0,00	56,09	100,39
			Cpx	24,16	17,63	4,57	54,02	100,38
			L	18,12	4,56	16,73	60,22	99,63
P-561; 1,0; 1293±10	50	16	Di	25,61	18,85	0,00	56,50	100,96
			An	19,63	0,81	31,95	47,90	100,29
			L	24,91	16,77	5,23	54,58	101,49
P-558; 1,0; 1275±10	30	12	Di	25,51	18,87	0,00	56,16	100,54
			Cpx	24,90	16,80	5,56	53,60	100,86
			L	18,34	3,02	17,19	60,63	99,18
P-567; 1,0; 1281±10	50	11	Di	25,06	18,61	0,00	55,24	98,91
			An	19,94	0,73	31,46	45,87	98,00
P-568; 1,0; 1281±10	60	17	An	18,22	0,98	29,63	49,18	98,01
P-569; 1,0; 1281±10	70	9	Di	25,17	18,61	0,00	55,54	99,32
			An	19,42	1,23	28,85	49,38	98,88
P-554; 1,0; 1261±10	30	11	Cpx	24,42	15,34	6,61	54,83	101,20
P-478; 1,0; 1227±10	30	6	Di	25,16	19,45	0,00	55,69	100,30
P-509; 1,0; 1208±10	10	3	Cpx	22,74	17,99	7,94	52,65	101,32
P-510; 1,0; 1208±10	20	4	Cpx	20,84	14,79	16,21	49,98	101,81
P-523; 1,2; 1208±10	10	5	Cpx+An	22,43	15,82	8,96	52,82	100,03
P-522; 1,2; 1208±10	20	10	Cpx+An	19,77	14,56	15,97	48,73	99,03
P-521; 1,2; 1208±10	30	11	Di	25,80	18,79	0,00	57,04	101,63
			Cpx	24,89	17,40	2,53	56,80	101,62
			An	18,89	0,13	34,82	46,64	100,81
			Qtz	0,11	0,00	0,00	103,29	103,40

Продолжение Таблицы 7, стр. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
P-526; 1,3; 1208±10	10	6	Cpx+An	22,23	17,78	7,58	51,90	99,49
P-525; 1,3; 1208±10	20	5	Cpx+An	20,04	14,84	16,12	49,85	100,85
P-524; 1,3; 1208±10	30	24	Di	25,00	18,52	0,17	55,64	99,33
			Cpx	24,51	17,23	3,00	54,34	99,08
			An	19,09	0,00	35,84	43,90	98,83
			Qtz	0,00	0,00	0,00	101,08	101,08
P-536; 1,4; 1208±10	10	5	Cpx+An	23,07	17,25	7,94	52,18	100,44
P-535; 1,4; 1208±10	20	7	Cpx+An	20,47	16,17	15,21	49,25	101,10
P-534; 1,4; 1208±10	30	17	Di	25,68	18,47	0,00	56,89	101,04
			An (+Qtz)	17,41	1,64	27,02	52,50	98,57
			Qtz	0,00	0,00	0,00	102,26	102,26
P-498; 1,5; 1222±10	20	19	Cpx+An	21,63	15,41	14,55	48,65	100,24
			L	12,96	5,79	23,64	56,89	99,28
P-499; 1,5; 1222±10	30	10	Cpx	22,77	19,77	2,57	54,90	100,01
			L	12,51	2,02	18,95	56,61	100,01
P-503; 1,5; 1171±10	10	5	Cpx+An	22,14	16,35	8,52	52,37	99,50
			Qtz	1,67	0,58	0,49	96,59	99,33
P-504; 1,5; 1171±10	20	5	Cpx	20,48	13,47	16,97	50,79	101,71
P-505; 1,5; 1171±10	30	4	Di	25,33	18,47	0,62	56,82	101,24
			An (+Qtz)	16,80	0,46	30,86	52,59	100,71
			Qtz	0,21	0,00	0,00	103,22	103,43
P-474; 2,0; 1470±10	20	6	Di	24,67	18,97	0,00	55,09	98,73
			L	20,58	5,54	12,58	59,75	98,45
P-475; 2,0; 1470±10	50	7	Cpx	24,92	17,59	4,08	53,66	100,25
			L	20,14	6,79	14,02	58,70	99,49
P-462; 2,0; 1417±10	20	11	Di	24,36	19,97	0,00	55,84	100,17
			Cpx	24,53	15,41	7,61	51,75	99,30
			L	21,09	3,66	14,93	59,52	99,20
P-463; 2,0; 1417±10	30	9	Cpx	24,99	16,70	4,27	52,65	98,61
			L	21,90	3,68	14,25	59,35	99,18
P-464; 2,0; 1417±10	50	9	Cpx	24,18	17,06	6,35	52,88	100,47
			L	18,61	5,82	15,72	59,41	99,56
P-471; 2,0; 1367±10	20	6	Di	24,92	19,42	0,00	55,02	99,36
			L	22,30	2,02	15,63	58,21	98,16
P-472; 2,0; 1367±10	30	10	Di	25,21	18,97	0,00	54,83	99,01
			Cpx	25,37	17,40	3,16	54,34	100,27
			L	23,03	2,14	14,83	58,66	98,66
P-473; 2,0; 1367±10	50	9	Di	24,53	19,10	0,15	54,66	98,44
			Cpx	24,28	13,13	12,30	49,16	98,87
			L	16,80	3,23	17,50	59,20	96,73
P-465; 2,0; 1300±10	20	10	Di	24,33	19,92	0,00	55,88	100,13
			L	20,90	6,63	11,83	60,57	99,93

Продолжение Таблицы 7, стр. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
P-467; 2,0; 1300±10	30	14	Cpx	25,06	17,16	4,35	53,72	100,29
			L	22,08	4,68	14,40	58,02	99,18
P-466; 2,0; 1300±10	50	11	Di	24,98	19,44	0,00	55,64	100,06
			Cpx	24,32	17,21	5,25	52,82	99,60
			L	19,17	7,01	15,15	58,30	99,63
P-469; 2,0; 1218±10	20	9	Di	24,85	19,12	0,00	54,94	98,91
			Qtz	0,27	0,00	0,13	99,67	100,07
P-468; 2,0; 1218±10	30	12	Di	25,03	18,90	0,00	55,00	98,93
			Cpx+An	25,84	14,08	9,96	48,84	98,72
			Qtz	0,70	0,00	0,00	99,22	99,92
P-470; 2,0; 1218±10	50	12	Di	24,78	18,72	0,53	54,90	98,93
			Qtz	0,11	0,00	0,00	100,08	100,19
P-451; 3,0; 1547±10	30	4	Cpx	24,96	16,52	6,39	52,56	100,43
			L	22,50	2,95	13,00	59,35	98,41
P-450; 3,0; 1547±10	50	4	Cpx	24,19	16,35	6,52	52,97	100,03
			L	19,46	7,53	14,47	58,04	99,50
P-42; 3,0; 1525±10	20	5	Di	25,10	18,36	1,38	54,43	99,27
			Di*	25,65	18,81	0,00	55,36	99,82
			Cpx	24,91	17,46	3,04	54,43	99,84
			L	20,83	2,90	13,25	61,63	98,61
P-448; 3,0; 1522±10	30	3	Di*	22,87	17,52	0,03	51,85	92,27
			Cpx*	23,41	15,91	4,60	50,32	94,24
			L*	20,40	4,73	12,89	57,62	95,64
P-447; 3,0; 1522±10	50	5	Cpx	24,15	14,92	11,22	49,98	100,27
			L	18,18	5,24	16,17	59,84	99,43
P-454; 3,0; 1518±10	10	9	Di	24,96	19,47	0,00	55,88	100,31
			L	22,14	5,77	11,36	59,77	99,04
P-45; 3,0; 1475±10	20	4	Di*	25,44	18,71	0,05	54,72	98,92
P-457; 3,0; 1441±10	10	7	Di	25,02	18,62	0,15	54,58	98,37
			Cpx	25,07	17,43	2,57	54,34	99,41
			L	22,44	4,61	9,43	60,93	97,41
P-458; 3,0; 1441±10	50	7	Cpx	23,77	15,95	7,29	51,41	98,42
			L	18,28	5,66	16,11	59,18	99,23
P-48; 3,0; 1425±10	20	14	Di	24,07	19,22	0,00	54,58	97,87
			Di*	25,71	18,86	0,01	56,18	100,76
			Cpx	24,84	14,01	8,58	51,47	98,90
			L	23,07	1,97	13,74	59,39	98,17
P-459; 3,0; 1422±10	10	8	Di	25,16	18,79	0,00	55,17	99,12
			Qtz	0,00	0,00	0,00	100,27	100,27
P-461; 3,0; 1422±10	70	9	L	18,92	1,26	19,40	59,37	98,95
P-439; 3,0; 1420±10	30	9	Di	24,98	18,96	0,88	55,70	100,51
P-438; 3,0; 1420±10	50	4	Cpx*	24,64	15,97	6,40	52,33	99,34
			L	17,83	5,02	16,14	58,00	96,99
P-56; 3,0; 1371±10	20	5	Di	25,06	19,57	0,00	56,16	100,79
			Grt	34,73	2,17	22,79	40,22	99,91

Продолжение Таблицы 7, стр. 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9
P-442; 3,0; 1317±10	30	8	Cpx	25,70	16,52	3,57	53,42	99,21
P-441; 3,0; 1317±10	50	6	Cpx	23,84	14,49	9,56	51,05	98,94
P-445; 3,0; 1219±10	30	16	Di	25,24	18,74	0,00	54,68	98,66
			Cpx	25,52	15,51	6,73	50,87	98,63
			Qtz	2,00	0,00	0,00	97,79	99,79
P-444; 3,0; 1219±10	50	6	Cpx	24,98	14,89	8,33	50,30	98,50
			Grt	32,78	3,50	22,48	39,58	98,34
			Qtz	0,00	0,00	0,00	98,84	98,84

Примечание: CaEs⁽¹⁾ - молекулярное количество CaEs-минерала в исходном составе смеси; N⁽²⁾ - количество анализов, проведенных на SEM; Di* - результаты EMP-анализа, взяты из данных [Сурков и др., 2004].

которые воздействуют на природные эклогитовые породы в процессе подъема к поверхности. Следует добавить, что Р. Дж. Гонзага и др. в своей работе упоминают, что данные эклогиты, демонстрируя гетерогенную минералогию, отличаются от перидотитовой мантии и более родственны той, которая получается в результате вторичных процессов.

Как указывалось выше (пп.3.1), в продуктах экспериментов при атмосферном давлении количество Al_2O_3 в Cpx напрямую зависело от (х)-параметра, где х - молекулярное количество $CaEs$ -минала в исходной смеси. В данном случае для высокобарических условий подобная аппроксимация недостаточно выражена. Минимальное количество Al_2O_3 составляет 1,34 мол.% (1,2 ГПа; $T=1208$ °С; состав $Di_{80}CaEs_{20}$). Присутствуют незначительные вариации в Cpx по Al_2O_3 с увеличением (Т, х)-условий эксперимента, однако они не превышают 4-5 мол.%.

В то же время, содержание Al_2O_3 в Cpx зависит от ассоциации сосуществующих фаз. Так, например, в присутствии граната (и в незначительной степени, анортита), количество глинозема в клинопироксене уменьшается, что согласуется с ранее известными данными по составам твердых растворов клинопироксенов [**Kushiro, 1969**], а также не противоречит недавним опубликованным работам по экспериментальному исследованию поведения $CaEs$ -компонента в клинопироксенах эклогитов [**Knapp et al., 2013**].

Сосуществующий с Al_2O_3 -клинопироксенами гранат Grt , продиагностированный в продуктах экспериментов при 3,0 ГПа, принадлежит твердым растворам пироп-гроссулярового ряда, что согласуется с данными [**Kushiro, 1969**]. Согласно EDS-анализам количество пиропового компонента в Grt достигает ~3-6 мол. %, что также согласуется с исследованием [**Сурков и др., 2007**], в рамках которого проводилось определение параметров элементарной ячейки, а также не противоречит данным [**Schroeder-Frerkes et al., 2016**] о существовании гроссуляр-обогащенного граната в ассоциации при $p=4,0-10,0$ ГПа и $T=1000-1350$ °С.

В составе анортита An , обнаруженного при давлениях 1,0-2,0 ГПа, содержание MgO достигает до 2 мол.%. Повышенное количество SiO_2 в некоторых анализах плагиоклаза обусловлено его тесным срастанием с кварцем ($An+Qtz$). Наличие свободного кварца в минеральных ассоциациях согласуется с работой [**Knapp et al., 2015**], в которой сделан акцент, что количество Qtz остается постоянным независимо от давления (исследованный диапазон 4,0-10,0 ГПа), а также с работой [**Zhao et al., 2011**] при давлениях 6,0-12,0 ГПа.

Состав расплава L в исследованном диапазоне обогащен кальциевым компонентом и SiO_2 , что не противоречит данным [Surkov, Darmenko, 2001], а также находится в соответствии с результатами экспериментов при атмосферном давлении.

Для полноценного описания продуктов экспериментов был проведен пересчет составов полученных фаз на формульные коэффициенты (Таблица 8). Здесь вновь стоит обратить внимание на особенности состава безглиноземистого клинопироксена. Согласно формульным коэффициентам для высокобарической фазы диопсида Di также характерно преобладание Mg-компонента над Ca-компонентом. Количество глинозема Al_2O_3 составляет 0 мол. %, кремнезема SiO_2 - преимущественно 2,00 мол. %. Согласно проведенным расчетам миналов отмечено содержание энстатитового компонента $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6 \sim 5$ мол. %, что вполне согласуется с численными значениями, представленными в работах [Сурков и др., 2004; Сурков и др., 2007], и соответствует результатам нашего исследования при атмосферном давлении.

На данном этапе работы можно заключить, что полученные результаты экспериментов, проведенных при атмосферном (10^{-3} ГПа) и при высоком (1,0-3,0 ГПа) давлениях, согласуются друг с другом. Причем такая корреляция прослеживается как по составам полученных фаз - прежде всего, составам твердых растворов клинопироксенов Crx(ss) , безглиноземистой фазы Di и расплава L, - так и по выделенным фазовым ассоциациям в целом. Это позволит построить общий эмпирический тренд для всего исследованного диапазона давлений (10^{-3} -3,0 ГПа) и температур (960...1550 °C).

Таблица 8 - Пересчет состава фаз из экспериментов при высоком давлении (1,0-3,0 ГПа) на формульные коэффициенты

№ опыта; p, ГПа; T, °C	Фаза	Формульные коэффициенты				
		Ca	Mg	Al	Si	Σ
1	2	3	4	5	6	7
P-487; 1,0; 1363±10	Di	0,982	1,025	0,000	1,997	4,003
P-488; 1,0; 1363±10	Di	0,973	1,013	0,000	2,007	3,993
	An	0,939	0,058	1,660	2,257	4,913
P-565; 1,0; 1335±10	Di	0,969	0,995	0,015	2,007	3,986
	Cpx	0,917	0,974	0,123	1,963	3,976
P-564; 1,0; 1335±10	Di	0,950	1,028	0,019	1,997	3,994
P-555; 1,0; 1301±10	Di	0,977	1,001	0,008	2,005	3,991
	Cpx	0,964	0,931	0,154	1,937	3,986
P-481; 1,0; 1300±10	Cpx	0,989	0,920	0,188	1,904	4,002
P-562; 1,0; 1293±10	Di	0,978	1,004	0,000	2,009	3,991
	Cpx	0,923	0,937	0,192	1,926	3,978
P-561; 1,0; 1293±10	Di	0,977	1,000	0,000	2,011	3,989
	An	0,964	0,055	1,726	2,196	4,941
P-558; 1,0; 1275±10	Di	0,977	1,006	0,000	2,008	3,992
	Cpx	0,949	0,890	0,233	1,906	3,978
P-567; 1,0; 1281±10	Di	0,976	1,008	0,000	2,008	3,992
	An	1,007	0,051	1,747	2,161	4,966
P-568; 1,0; 1281±10	An	0,910	0,068	1,627	2,291	4,896
P-569; 1,0; 1281±10	Di	0,976	1,004	0,000	2,010	3,990
	An	0,966	0,085	1,578	2,291	4,920
P-554; 1,0; 1261±10	Cpx	0,921	0,805	0,274	1,931	3,932
P-478; 1,0; 1227±10	Di	0,967	1,040	0,000	1,997	4,003
P-509; 1,0; 1208±10	Cpx	0,857	0,944	0,329	1,853	3,983
P-510; 1,0; 1208±10	Cpx	0,774	0,765	0,663	1,734	3,935
P-523; 1,2; 1208±10	Cpx+An	0,853	0,837	0,375	1,874	3,939
P-522; 1,2; 1208±10	Cpx+An	0,754	0,773	0,670	1,734	3,931
P-521; 1,2; 1208±10	Di	0,977	0,990	0,000	2,016	3,984
	Cpx	0,938	0,912	0,105	1,997	3,951
	An	0,924	0,009	1,873	2,129	4,935
	Qtz	0,003	0,000	0,000	2,998	3,002
P-526; 1,3; 1208±10	Cpx+An	0,853	0,949	0,320	1,859	3,981
P-525; 1,3; 1208±10	Cpx+An	0,750	0,773	0,664	1,741	3,927

Продолжение Таблицы 8, стр. 2

1	2	3	4	5	6	7
P-524; 1,3; 1208±10	Di	0,968	0,998	0,007	2,011	3,985
	Cpx	0,950	0,929	0,128	1,965	3,971
	An	0,954	0,000	1,969	2,047	4,969
P-536; 1,4; 1208±10	Cpx+An	0,879	0,914	0,333	1,854	3,979
P-535; 1,4; 1208±10	Cpx+An	0,768	0,844	0,627	1,724	3,963
P-534; 1,4; 1208±10	Di	0,978	0,979	0,000	2,022	3,978
	An (+Qtz)	0,858	0,113	1,465	2,416	4,852
P-498; 1,5; 1222±10	Cpx+An	0,822	0,815	0,608	1,726	3,970
P-499; 1,5; 1222±10	Cpx	0,870	1,051	0,108	1,958	3,988
P-503; 1,5; 1171±10	Cpx+An	0,848	0,871	0,359	1,872	3,949
P-504; 1,5; 1171±10	Cpx	0,758	0,694	0,691	1,755	3,899
P-505; 1,5; 1171±10	Di	0,961	0,975	0,026	2,012	3,975
	An (+Qtz)	0,807	0,031	1,631	2,358	4,827
	Qtz	0,007	0,000	0,000	2,997	3,003
P-474; 2,0; 1470±10	Di	0,962	1,029	0,000	2,005	3,995
P-475; 2,0; 1470±10	Cpx	0,957	0,940	0,172	1,923	3,991
P-462; 2,0; 1417±10	Di	0,935	1,066	0,000	2,000	4,000
	Cpx	0,949	0,829	0,324	1,868	3,970
P-463; 2,0; 1417±10	Cpx	0,977	0,908	0,184	1,920	3,988
P-464; 2,0; 1417±10	Cpx	0,924	0,907	0,267	1,885	3,982
P-471; 2,0; 1367±10	Di	0,967	1,048	0,000	1,992	4,008
P-472; 2,0; 1367±10	Di	0,983	1,029	0,000	1,994	4,006
	Cpx	0,974	0,930	0,134	1,948	3,985
P-473; 2,0; 1367±10	Di	0,960	1,040	0,007	1,996	4,001
	Cpx	0,942	0,709	0,525	1,781	3,957
P-465; 2,0; 1300±10	Di	0,934	1,064	0,000	2,001	3,999
P-467; 2,0; 1300±10	Cpx	0,962	0,916	0,184	1,924	3,985
P-466; 2,0; 1300±10	Di	0,962	1,041	0,000	1,999	4,001
	Cpx	0,938	0,924	0,223	1,902	3,987
P-469; 2,0; 1218±10	Di	0,968	1,036	0,000	1,998	4,002
P-468; 2,0; 1218±10	Di	0,975	1,025	0,000	2,000	4,000
	Cpx+An	1,013	0,768	0,430	1,787	3,998
P-470; 2,0; 1218±10	Di	0,964	1,014	0,023	1,994	3,995
P-451; 3,0; 1547±10	Cpx	0,956	0,881	0,269	1,880	3,986
P-450; 3,0; 1547±10	Cpx	0,927	0,872	0,275	1,895	3,968

Продолжение Таблицы 8, стр. 3

1	2	3	4	5	6	7
P-42; 3,0; 1525±10	Di	0,975	0,992	0,059	1,973	3,998
	Di*	0,992	1,012	0,000	1,998	4,002
	Cpx	0,959	0,935	0,129	1,956	3,980
P-448; 3,0; 1522±10	Di*	0,952	1,015	0,001	2,015	3,984
	Cpx*	0,955	0,903	0,206	1,916	3,981
P-447; 3,0; 1522±10	Cpx	0,925	0,795	0,473	1,786	3,978
P-454; 3,0; 1518±10	Di	0,958	1,040	0,000	2,001	3,999
P-45; 3,0; 1475±10	Di*	0,993	1,016	0,002	1,994	4,005
P-457; 3,0; 1441±10	Di	0,981	1,016	0,007	1,997	4,000
	Cpx	0,971	0,939	0,109	1,963	3,982
P-458; 3,0; 1441±10	Cpx	0,926	0,865	0,313	1,870	3,974
P-48; 3,0; 1425±10	Di	0,946	1,051	0,000	2,002	3,998
	Di*	0,984	1,004	0,000	2,006	3,994
	Cpx	0,964	0,757	0,366	1,865	3,952
P-459; 3,0; 1422±10	Di	0,978	1,017	0,000	2,002	3,998
P-439; 3,0; 1420±10	Di	0,956	1,009	0,037	1,990	3,992
P-438; 3,0; 1420±10	Cpx*	0,953	0,860	0,272	1,889	3,975
P-56; 3,0; 1371±10	Di	0,957	1,040	0,000	2,002	3,998
	Grt	2,771	0,241	2,000	2,995	8,006
P-442; 3,0; 1317±10	Cpx	0,999	0,894	0,153	1,939	3,985
P-441; 3,0; 1317±10	Cpx	0,922	0,780	0,407	1,844	3,953
P-445; 3,0; 1219±10	Di	0,987	1,020	0,000	1,996	4,004
	Cpx	1,000	0,845	0,290	1,860	3,995
P-444; 3,0; 1219±10	Cpx	0,978	0,811	0,359	1,837	3,984
	Grt	2,647	0,393	1,997	2,983	8,019

Примечание: Di* - результаты EMP-анализа, взяты из данных [Сурков и др., 2004].

3.3 Составы клинопироксенов в системе CMAS по результатам экспериментального исследования

Кристаллизующиеся в исследованном (р, Т) диапазоне клинопироксены Cpx(ss) , за редким исключением, содержат избыточное количество кремнезема, и их составы могут быть выражены совокупностью четырех миналов – диопсида Di , энстатита En (или волластонита Woll), кальциевой молекулы Чермака CaTs и кальциевой молекулы Эскола CaEs (Рисунок 3.10) [Банушкина, Туркин, 2020]. Как видно из рисунка, полученные данные согласуются с результатами анализов из серии работ [Сурков и др., 2004; Сурков и др. 2007; Сурков и др. 2018; Банушкина и др., 2019].

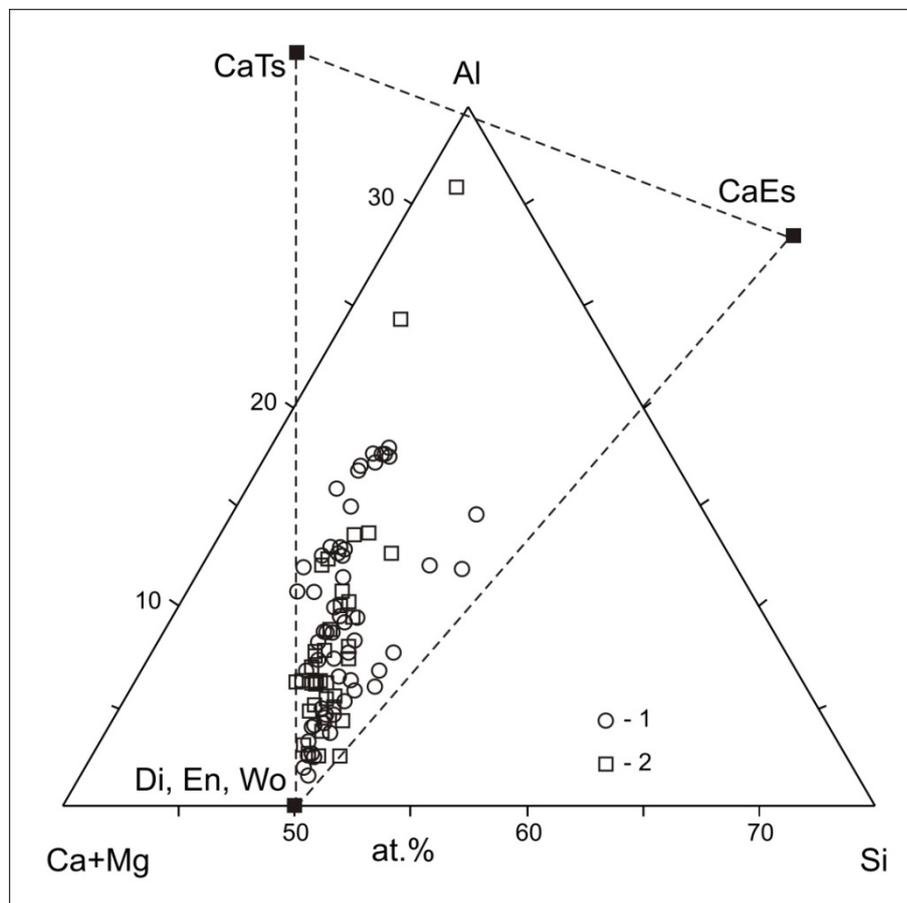


Рисунок 3.10 - Составы клинопироксенов в композиционном треугольнике (Ca+Mg) - Al - Si. 1 - наши данные, 2 - данные из работ [Сурков и др., 2004; Сурков и др., 2007; Сурков и др., 2018; Банушкина и др., 2019]. Пунктирными линиями соединены точки, соответствующие диопсиду Di (энстатиту En , волластониту Woll), кальциевым молекулам Чермака (CaTs) и Эскола (CaEs).

На Рисунках 3.11 и 3.12 показаны точки в координатах Al/(Al+Si) в клинопироксене - мольная доля CaTs и CaEs, соответственно. Прослеживается положительная корреляция этих величин, причем для CaTs-компонента она более отчетлива [Банушкина, Туркин, 2020], что соответствует опубликованным ранее подобным зависимостям [Knapp et al., 2013].

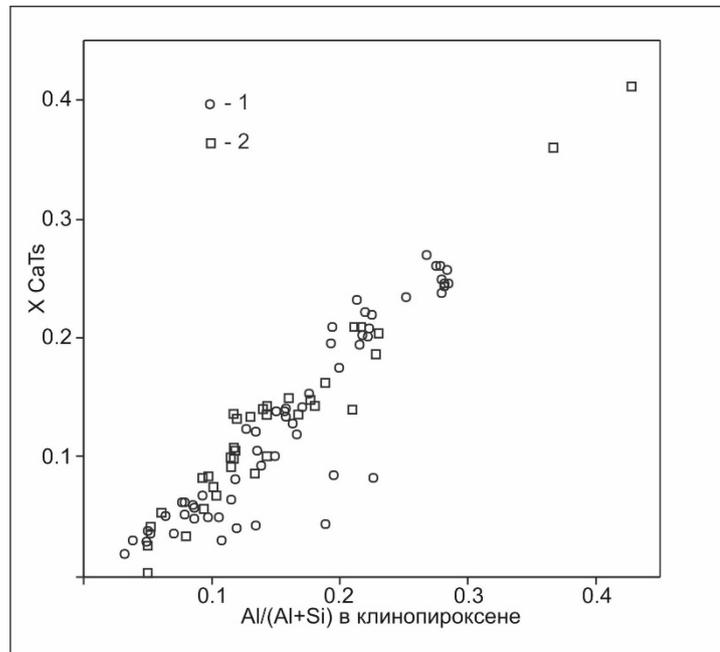


Рисунок 3.11 - Соотношение мольной доли CaTs компонента и величины Al/(Al+Si) в клинопироксенах. Обозначения точек - см. Рисунок 3.10.

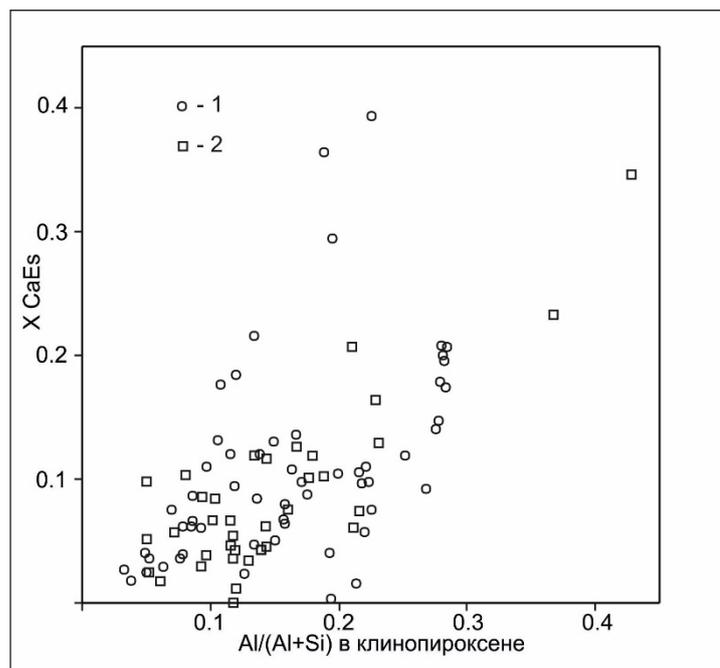


Рисунок 3.12 - Соотношение мольной доли CaEs компонента и величины Al/(Al+Si) в клинопироксенах. Обозначения точек - см. Рисунок 3.10.

ГЛАВА 4. АНАЛИЗ ТОПОЛОГИИ МОНОВАРИАНТНЫХ РЕАКЦИЙ В СЕЧЕНИИ ДИОПСИД - КАЛЬЦИЕВАЯ МОЛЕКУЛА ЭСКОЛА ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 3,0 ГПа

4.1 Фазовые (Т-х) диаграммы сечения Di-CaEs

По результатам экспериментального исследования сечения Di-CaEs построены фазовые (Т-х)-диаграммы, выделена последовательность фазовых объемов, существующих в солидусе, и эвтектические реакции, по которым происходит плавление для каждого значения давления.

На фазовой диаграмме при атмосферном (10^{-3} ГПа) давлении (Рисунок 4.1) в диопсидовой части проекции сечения в солидусе существует фазовый объем (Срх+An+Tr), который сменяется ассоциацией (Срх+Di+An+Tr) при содержании CaEs-минала в исходной смеси более 30 мол.%. Плавление происходит по эвтектической реакции $\text{Срх}+\text{Di}+\text{An}+\text{Tr}=\text{L}$ при температурах ~ 1137 °С. Полученные температурные значения ниже на 100-150 °С, чем, например, для форстеритнормативной части CMAS-системы, в которой реализуется эвтектика вида $\text{Fo}+\text{An}+\text{Срх}+\text{Orх}=\text{L}$, отмеченная в работах [Andersen, 1915; Osborn, Tait, 1952; Сурков, Гартвич, 2012; Сурков, Гартвич, 2012a].

По мере движения в направлении от Di к CaEs-компоненту состав расплава незначительно обедняется кальцием, что связано с увеличением количества анортита, кристаллизующегося в пределах своего поля устойчивости. При содержании CaEs от ~ 40 до 65 мол. % отмечается одновременное существование магнезиального Di и кальциевого плагиоклаза. Затем клинопироксен исчезает, а кристаллизация анортита, в свою очередь, вызывает обогащение расплава кремнием на данном отрезке составов.

Согласно требованиям топологии фазовых диаграмм [Morey, 1964], вблизи CaEs в области ликвидуса существует ассоциация (L+An+Tr). Распад состава в опыте с чистым CaEs-компонентом (опыт A142) на (An+Tr) согласуется с реакцией, используемой в работе [Zharikov et al., 1984]: $2 \text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6 = \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 2 \text{SiO}_2$.

Фазовые взаимоотношения при давлении 1,0 ГПа в солидусе представлены ассоциацией (Срх+Di+An+Qtz) (Рисунок 4.2). В диопсидовой части сечения условно показана узкая область твердых растворов Срх(ss). При добавлении Al_2O_3 в систему данная область сменяется фазовым объемом (Срх+Di), содержание CaEs-компонента в исходной смеси при этом не превышает 5-7 мол.%.

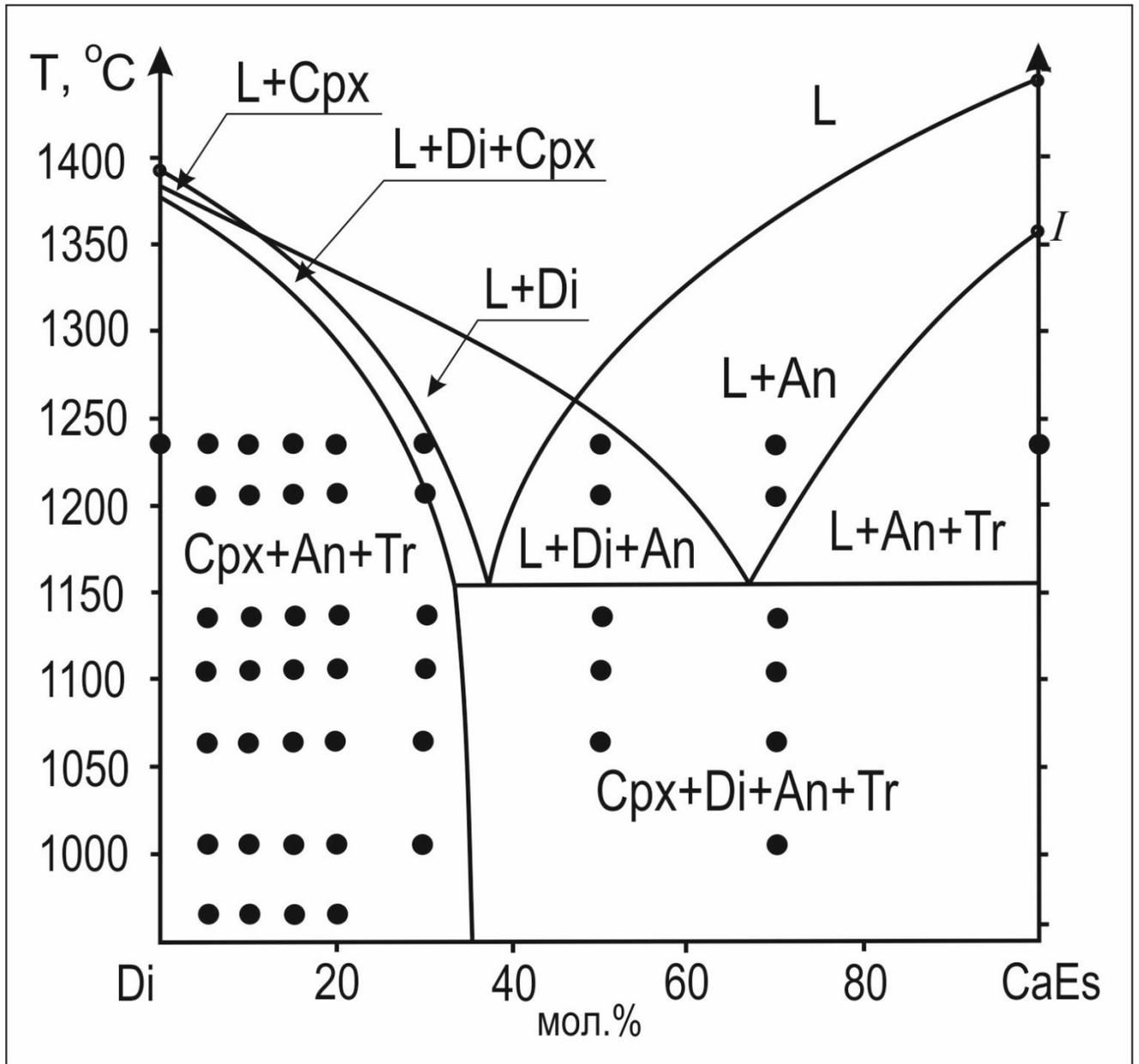


Рисунок 4.1 - Фазовая диаграмма сечения Di-CaEs при атмосферном (10^{-3} ГПа) давлении. Температуры плавления указаны согласно данным [Andersen, 1915; Bowen, 1928; Заварицкий, Соболев, 1961; Жариков, 2005]: $T_{пл}(\text{An})=1553^\circ\text{C}$, $T_{пл}(\text{Cpx})=1391^\circ\text{C}$, $T_{пл}(\text{An-Tr})=1353^\circ\text{C}$. Точками показаны условия экспериментов.

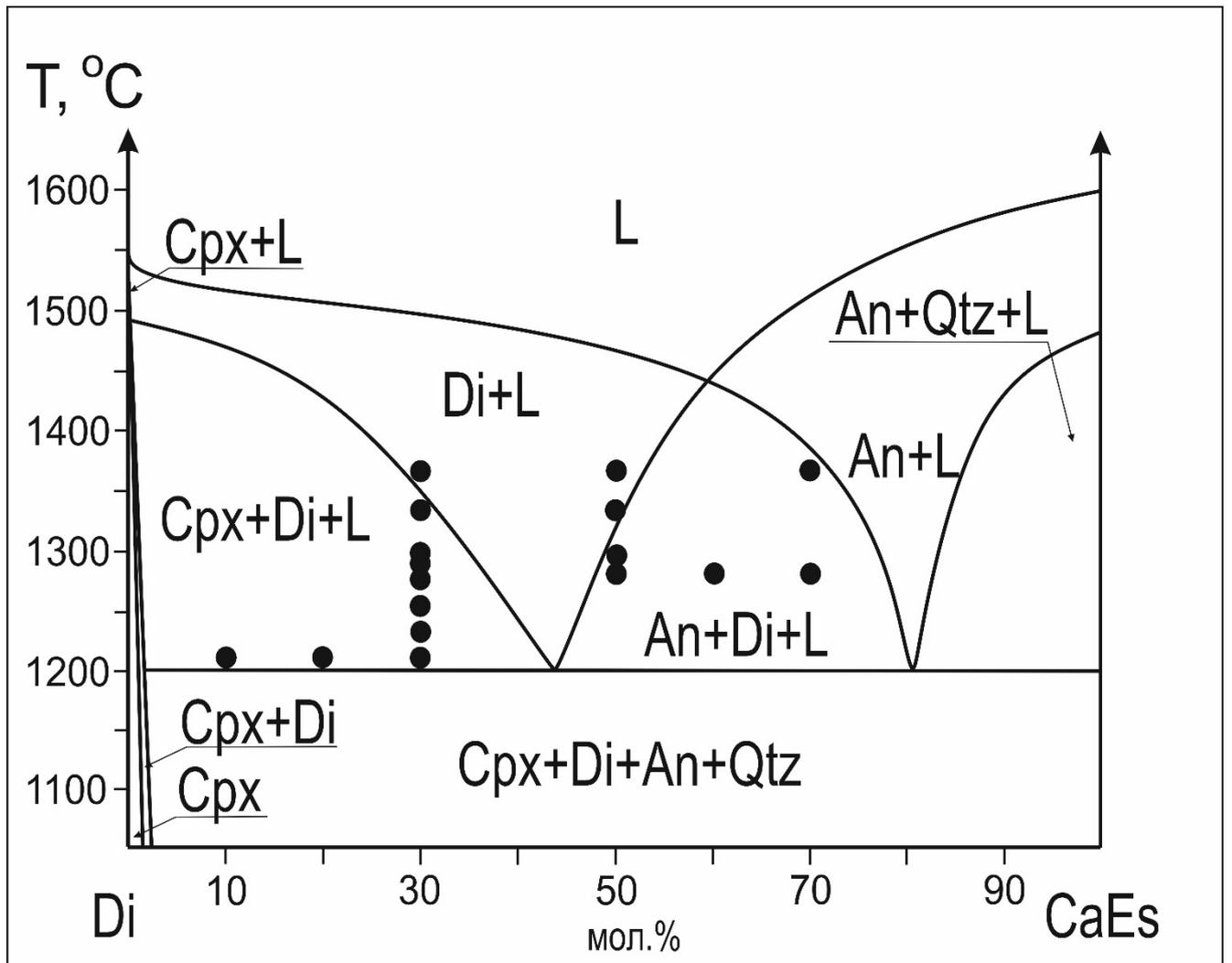


Рисунок 4.2 - Фазовая диаграмма сечения Di-CaEs при давлении 1,0 ГПа. Температуры плавления клинопироксенов диопсидового ряда указаны согласно [Boyd, England, 1963]: $p=10,8$ кбар, $T_{пл}(Cpx)=1530...1550$ °С. Температура плавления анортита указана согласно [Lindsley, 1968]: $p=10$ кбар, $T_{пл}(An)=1600$ °С. Точками показаны условия экспериментов.

При температурах выше 1200 °С в продуктах опытов обнаружено плавление, которое происходит по эвтектической реакции $\text{Cpx}+\text{Di}+\text{An}+\text{Qtz}=\text{L}$. Если проследить данную реакцию в интервале давлений 10^{-3} - 1,0 ГПа, то можно отметить, что она имеет небольшой положительный наклон dt/dp , что согласуется с работами [Yoder, 1952; Boyd, England, 1963], где рассматривалось влияние давления на плавление диопсида. Вблизи CaEs в области ликвидуса, как и в случае экспериментов при атмосферном давлении, существует фазовый объем $(\text{An}+\text{Qtz}+\text{L})$.

Для интервала давлений 1,2-1,5 ГПа топология фазовых взаимоотношений принципиально не отличается от схемы при 1,0 ГПа. С ростом давления повышаются лишь температуры плавления соответствующих фаз: $T_{\text{пл}}(\text{Cpx})=1560\dots1580$ °С [Boyd, England, 1963], $T_{\text{пл}}(\text{An})=1500$ °С [Lindsley, 1968]. Эвтектическая реакция, испытывая слабый положительный наклон, находится в диапазоне температур 1210...1230 °С и также имеет вид $\text{Cpx}+\text{Di}+\text{An}+\text{Qtz}=\text{L}$.

Проведенный в ходе настоящего исследования повторный анализ ранее полученных Н.В. Сурковым [Сурков и др., 2004; Сурков и др., 2007] продуктов экспериментов позволил несколько усовершенствовать фазовые диаграммы при давлениях 2,0 ГПа (Рисунок 4.3) и 3,0 ГПа (Рисунок 4.4).

При 2,0 ГПа в диопсидовой части сечения находится узкое поле твердых растворов клинопироксенов $\text{Cpx}(\text{ss})$, которое сменяется фазовым объемом $(\text{Di}+\text{Cpx})$. При этом содержание CaEs-компонента в исходной смеси не превышает 5-7 мол.%. Ассоциация $(\text{Cpx}+\text{Di}+\text{An}+\text{Qtz})$ характеризует фазовые взаимоотношения в солидусе. Также на диаграмму вынесена высокobarическая ($p=3,0$ ГПа) солидусная область $(\text{Cpx}+\text{Di}+\text{Grt}+\text{Qtz})$, которая представляет собой проекцию поля устойчивости данной ассоциации на рассматриваемый разрез при 2,0 ГПа.

По мере приближения к кальций-эсколаитовой части сечения в ассоциациях исчезает Di, появляется Grt, преимущественно гроссулярового состава, и Ку (согласно своему полю стабильности). Наличие последнего также подтверждается исследованием Ч.С. Милхолланда и Д.С. Пресналла [Milholland, Presnall, 1998], в котором обнаружена стехиометричная молекула Al_2SiO_5 в продуктах экспериментов и выполнена экстраполяция Sil-Ку-границы.

Наблюдается последовательная смена фазовых объемов: $(\text{Grt}+\text{Cpx}+\text{Qtz})$, $(\text{Grt}+\text{Ку}+\text{Qtz}+\text{Cpx})$, $(\text{Grt}+\text{Cpx}+\text{An})$, $(\text{An}+\text{Qtz}+\text{Cpx})$, $(\text{An}+\text{Qtz}+(\text{Grt}))$ и $(\text{Sil}+\text{L})$, которые согласуются в кальций-эсколаитовой части сечения с топологией системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (CAS), изученной Н.В. Сурковым и А.М. Дорошевым [Сурков, Дорошев, 1998].

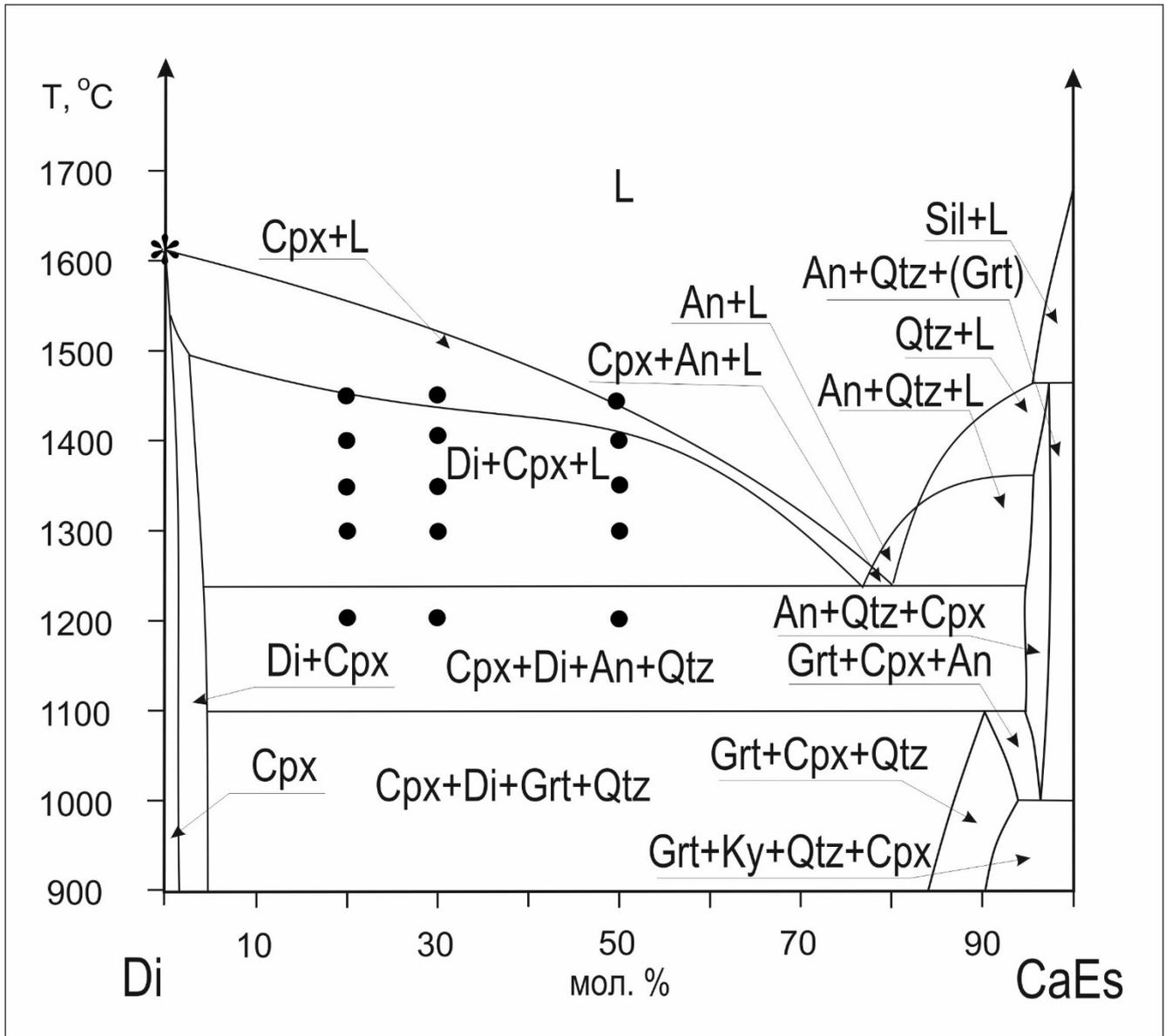


Рисунок 4.3 - Фазовая диаграмма сечения Di-CaEs при давлении 2,0 ГПа. Температура плавления клинопироксена диопсидового состава указана согласно данным [Boyd, England, 1963]: $T_{пл}(Cpx) = 1630$ °C. Условия экспериментов (черные точки) взяты из [Сурков и др., 2007].

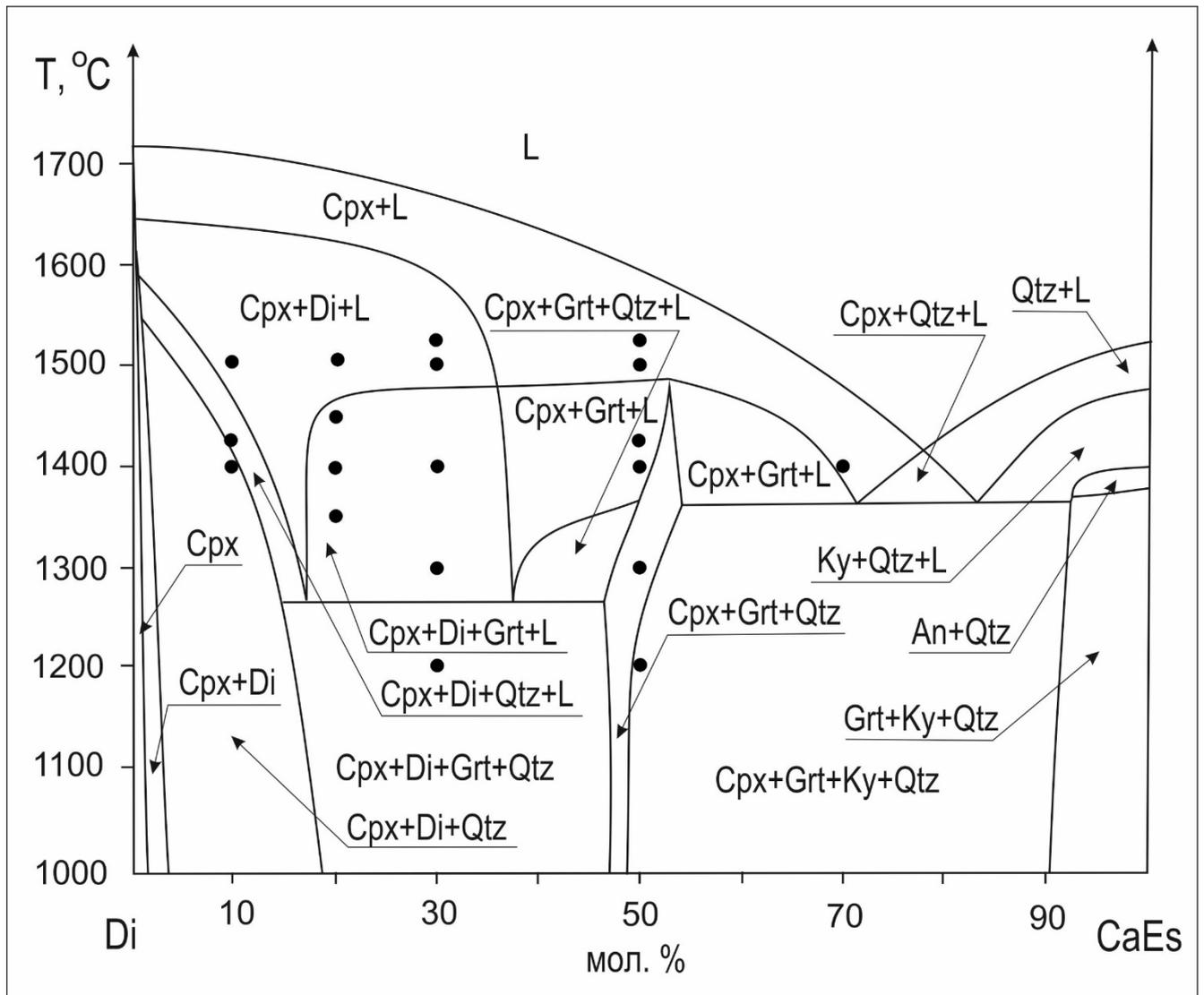


Рисунок 4.4 - Фазовая диаграмма сечения Di-CaEs при давлении 3,0 ГПа. Температура плавления клинопироксена диопсидового состава указана согласно [Boyd, England, 1963]: $T_{пл}(Cpx) = 1720$ °C. Условия экспериментов (черные точки) взяты из [Сурков и др., 2004].

Плавление происходит по эвтектической реакции $Cpx+Di+An+Qtz=L$ при температурах ~ 1230 °С. Полученные результаты также находятся в соответствии с топологией CAS-системы, представленной в работе **[Сурков, Дорошев, 1998]**.

Существование ассоциаций глиноземистых клинопироксенов с анортитом при давлении 2,0 ГПа совпадает с результатами, полученными в ранних исследованиях **[Ишбулатов и др., 1986; Малиновская и др., 1991; Surkov, 1996]**.

При 3,0 ГПа в солидусе сечения в направлении от диопсида к кальций-эсколаитовому компоненту происходит последовательная смена следующих фазовых объемов: $Cpx(ss)$, $(Cpx+Di)$, $(Cpx+Di+Qtz)$, $(Cpx+Di+Grt+Qtz)$, $(Cpx+Grt+Qtz)$, $(Cpx+Grt+Ky+Qtz)$, $(Grt+Ky+Qtz)$.

Зафиксированные в CaEs-части сечения ассоциации $(Cpx+Grt+Qtz)$, $(Cpx+Grt+Ky+Qtz)$, $(Grt+Ky+Qtz)$ согласуются с результатами предыдущих исследований **[Ханухова и др., 1976; Ханухова и др., 1977; Ханухова, 1978]**, согласно которым при более высоких давлениях ($p=35$ кбар) и температуре $T=1200$ °С были выделены поля стабильности $(Cpx+Grt+Coes)$ и $(Cpx+Grt+Coes+Ky)$. Однако в этих работах, а также в работе **[Ишбулатов и др., 1986]**, в диопсидовой части сечения не было обнаружено поле устойчивости безглиноземистой диопсидовой фазы Di , которая формирует не только субсолидусную ассоциацию с другими фазами, но и на ликвидусе сосуществует с расплавом L и твердыми растворами глиноземистого клинопироксена $Cpx(ss)$. Обнаруженные различия можно попытаться объяснить разницей в условиях проведения опытов (почти 0,5 ГПа). Однако основной причиной автор настоящего исследования полагает возможное отсутствие равновесия в экспериментах Л.Т. Хануховой и Р.А. Ишбулатова, в которых продолжительность опытов при $T=1200$ °С, в основном, составляла 1 час **[Ишбулатов и др., 1986]**. Согласно работе **[Дорошев и др., 1982]** подобной выдержки явно недостаточно, а для достижения неизменных результатов желательна избыточная продолжительность опыта. Например, в работе **[Zhao et al., 2011]** время экспериментов, проводимых при 6,0-12,0 ГПа и 900-1200 °С, составляет 24 часа.

Следует также добавить, что в некоторых работах **[Gasparik, 1986]** при давлениях выше 3,0 ГПа было отмечено наличие ассоциаций типа клинопироксен-анортит, что противоречит более поздним данным по устойчивости анортита **[Сурков, Дорошев, 1998]**, а также представленным в нашей работе результатам. Подобное явление можно объяснить за счет влияния оксида свинца, который использован в качестве флюса в работе Т. Гаспарика (1986) **[Сурков и др., 2007]**.

В области ликвидуса при 3,0 ГПа в диопсидовой части плавление происходит по эвтектической реакции $Cpx+Di+Grt+Qtz=L$ при температуре около 1250 °С, в кальций-эсколаитовой части - по реакции $Cpx+Grt+Ky+Qtz=L$ при температуре около 1350 °С.

Можно наблюдать, что область составов, в которой реализуются ассоциации диопсида с глиноземистым клинопироксеном ($Di+Cpx$), расширяется при понижении давления от 3,0 до 2,0 ГПа.

Таким образом, проведенная в рамках данного исследования дополнительная диагностика и анализ продуктов экспериментов при давлениях 2,0 и 3,0 ГПа не противоречит ранее полученным результатам [Сурков и др., 2004; Сурков и др., 2007]. Подтверждено сосуществование $Cpx(ss)$ с Di , уточнено положение границ между полями $(Cpx+Di+Qtz)$ - $(Cpx+Di+Qtz+L)$ и $(Cpx+Di+Qtz+L)$ - $(Cpx+Di+L)$. Однако принципиальное различие с предыдущим исследованием выявлено по составу твердых растворов и в интерпретации данных: в настоящей работе показано, что составы продиагностированных глиноземистых клинопироксенов представлены серией $Di-En-CaTs-CaEs$.

4.2 Эвтектические реакции в кварцнормативной области CMAS-системы в интервале давлений 10^{-3} - 3,0 ГПа

Согласно полученным результатам ассоциация (Cpx+Di+An+Qtz) устойчива в интервале давлений от 10^{-3} ГПа до ~2,6 ГПа. При давлении около 2,6 ГПа имеет место невариантное равновесие (Di, Cpx, An, Qtz, L, Grt), выше которого плавление происходит по эвтектической реакции $Cpx+Di+Grt+Qtz=L$.

Смена ассоциаций глиноземистых клинопироксенов с гранатом (Cpx+Grt) на ассоциации с анортитом (Cpx+An) при понижении давления хорошо согласуется с известными ранее данными [Малиновская и др., 1991; Surkov, 1996; Milholland, Presnall, 1998]; смена полей устойчивости соответствует переходу от ультраосновных пород к основным. Точка давления 2,6 ГПа также встречается в работах [Hays, 1966; Hariya, Kennedy, 1968; Kushiro, 1969], в которых фиксировался распад анортита с образованием ассоциации (Gross+Ky+Qtz).

Из точки невариантного равновесия при 2,6 ГПа выходят лучи следующих моновариантных реакций, построенные согласно требованию топологии по правилу Скрейнемакерса [Скрейнемакерс, 1948] (Рисунок 4.5):

- | | |
|-------------------------|-----|
| (L) $An+Di=Cpx+Grt+Qtz$ | (1) |
| (Grt) $L=An+Di+Cpx+Qtz$ | (2) |
| (Qtz) $L+Grt=An+Di+Cpx$ | (3) |
| (Cpx) $L+Grt+Qtz=An+Di$ | (4) |
| (Di) $An+L=Cpx+Grt+Qtz$ | (5) |
| (An) $L=Cpx+Di+Grt+Qtz$ | (6) |

При этом положение для безкварцевого (3) и безклинопироксенового (4) лучей осуществимо в случае попадания состава жидкости в кальциевую область составов, что подтверждается EDS-анализами наших образцов. Луч (1) согласуется с топологией CAS-системы, изученной Н.В. Сурковым и А.М. Дорошевым [Сурков, Дорошев, 1998], и фазовыми взаимоотношениями в CaEs-части сечения, выявленными при 2,0 ГПа.

Резюмируя вышесказанное, предлагается вариант строения фазовой диаграммы, выведенной на основе анализа сечения Di-CaEs. Схема приведена в (p, T) - координатах и характеризует кварц(Qtz)-нормативную область составов в системе CMAS (Рисунок 4.6).

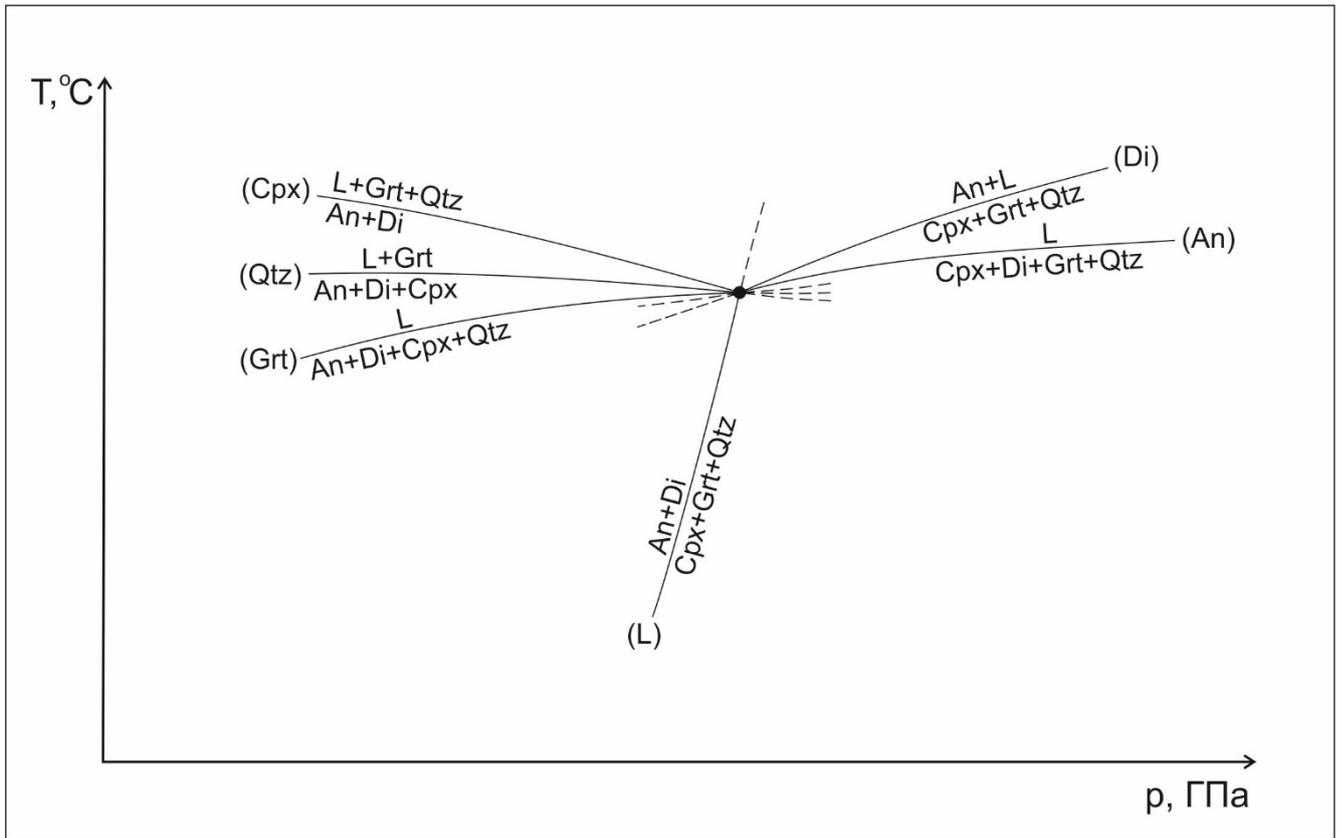


Рисунок 4.5 - Точка невариантного равновесия (Di, Cpx, An, Qtz, L, Grt) по результатам исследования сечения Di-CaEs при высоком давлении

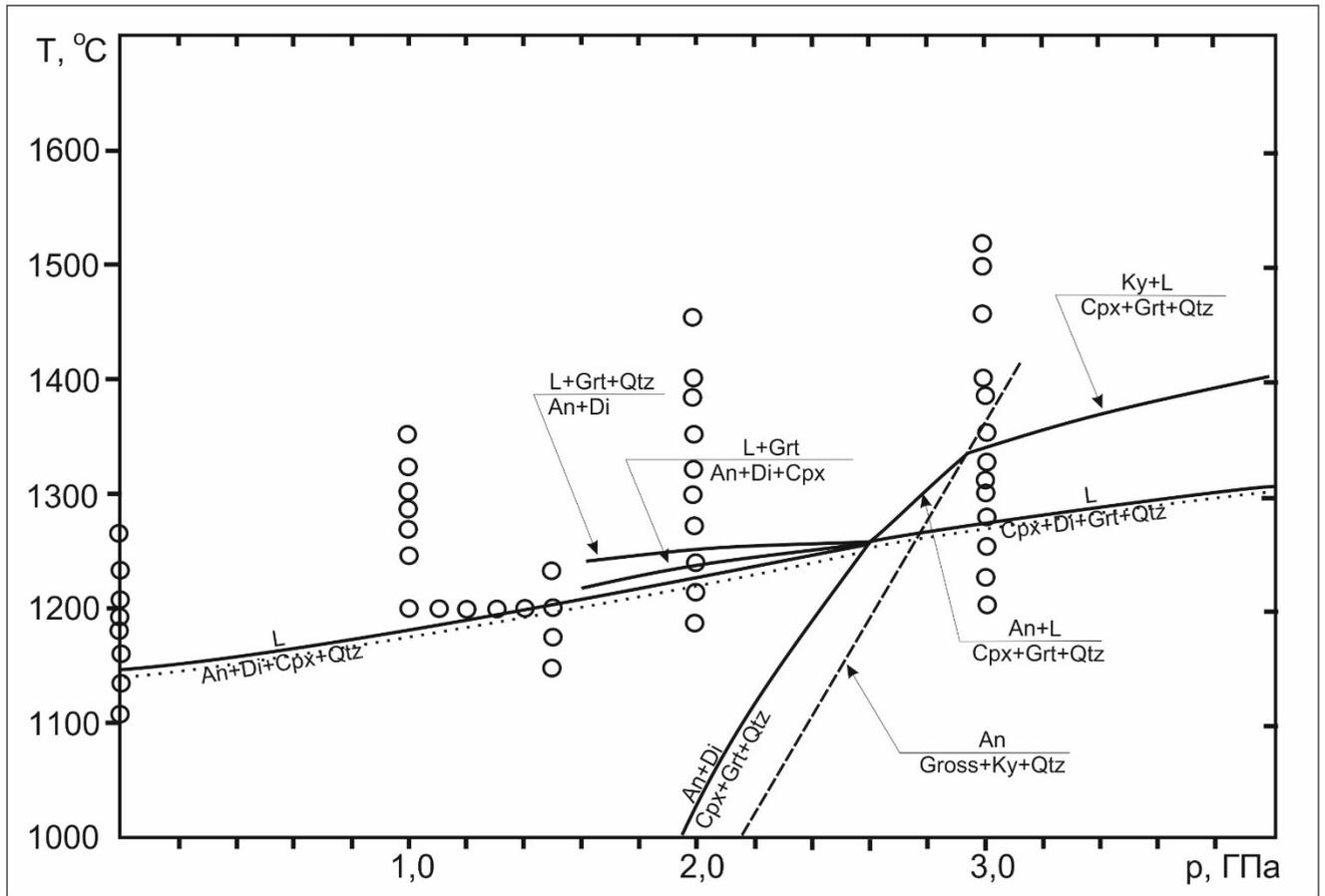


Рисунок 4.6 - Топология моновариантных реакций в кварцнормативной области CMAS-системы, по результатам исследования сечения Di-CaEs. Белые кружки - условия проведенных экспериментов. Точечная кривая - эвтектические моновариантные равновесия. Сплошная линия - лучи моновариантных равновесий в CMAS-системе, пунктирная - в CAS-системе по данным [Сурков, Дорошев, 1998].

Фазовая диаграмма отображает направление эвтектических реакций, коррелирующих друг с другом. Сформированный кварцнормативный тренд имеет положительный наклон dt/dp при движении вдоль барической оси. Линия тренда по давлению выше 3,0 ГПа проведена на основе экстраполяции полученных данных. Температурный диапазон, в котором существует данный тренд, составляет $1137...1317\pm 10$ °С. Для общего представления на диаграмме (Рисунок 4.6) приведен также луч моновариантного равновесия в системе CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) (пунктирная линия), представляющий собой реакцию $An=Gross+Ky+Qtz$, которая характеризует процесс распада анортита.

Поле устойчивости тридимита, как известно, находится в диапазоне температур 870...1470 °С и давлений от 10^{-3} ГПа до 0,3-0,4 ГПа [Hemley et al., 1994]. Точные (p, T)-параметры превращения тридимита в кварц показать на схеме невозможно, поскольку технические характеристики оборудования лаборатории не позволяют проводить эксперименты при столь низких давлениях (ниже 0,8 ГПа). Разновидности кремнезема не являлись объектом данного исследования, поэтому автор не делает акцент на точный переход Tr-Qtz и при построении фазовой диаграммы руководствуется полем стабильности фазы SiO₂.

Итак, определяющим моментом строения кварцнормативной части CMAS-системы является точка невариантного равновесия (Di, Cpx, An, Qtz, L, Grt), расположенная при 2,6 ГПа и T=1250 °С. Из точки в сторону высоких давлений выходят лучи моновариантных реакций $An+L=Cpx+Grt+Qtz$ и $L=Cpx+Di+Grt+Qtz$. В сторону низких давлений направлены лучи реакций $An+Di=Cpx+Grt+Qtz$, $L=Cpx+Di+An+Qtz$, $L+Grt=An+Di+Cpx$ и $L+Grt+Qtz=An+Di$.

Реакции $An+L=Cpx+Grt+Qtz$ и $An+Di=Cpx+Grt+Qtz$ являются границей по давлению полей устойчивости граната и анортита в кварцнормативной области CMAS-системы. Существование последней реакции имеет фундаментальное значение для петрологии как граница, отделяющая глубинные фации с гроссуляровым гранатом от фаций более низкого давления. В данном поле стабильна коннода гранат-диопсидовый клинопироксен, и соответственно, устойчив ряд Cpx-Grt-ассоциаций, что соответствует парагенезисам серии эклогитоподобных пород.

ГЛАВА 5. ПЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРОЕНИЯ КВАРЦНОРМАТИВНОЙ ОБЛАСТИ CMAS-СИСТЕМЫ

5.1 Составы фаз и роль выделенных фазовых ассоциаций в кварцнормативной области CMAS-системы

Результаты, представленные в данной работе, имеют немаловажное значение для фундаментальной петрологии. В ходе тщательного исследования сечения Di-CaEs было получено, что клинопироксены образуют сложные твердые растворы, составы которых могут быть выражены в четырех компонентах - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (Di), $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ (CaTs), $\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ (CaEs) и $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ (En).

Поведение состава Cpx(ss) в данном сечении вполне согласуется с особенностями кристаллохимического распределения ионов в твердых растворах; определяющую роль играют 4 параметра: температура, давление, состав исходной смеси и ассоциация сосуществующих фаз в продуктах экспериментов. Согласно полученным экспериментальным данным, содержание Al^{3+} в составе Cpx(ss) пропорционально валовому составу системы, что удовлетворяет закону распределения ионов Нернста-Шилова. Также было показано, что в присутствии граната пироп-гроссулярового ряда (и в незначительной степени, анортита) составы Cpx(ss) обладают пониженным содержанием алюминия, что вызвано вхождением Al_2O_3 в решетку соответствующих фаз (Grt и An).

Далее, было обнаружено, что помимо Al_2O_3 -содержащего клинопироксена в ассоциации существует дополнительная стабильная фаза – безглиноземистый высокомагнезиальный диопсид Di. В CMAS-системе отсутствие Al_2O_3 в структуре Di предполагает, что данная фаза, по всей видимости, не принадлежит ряду Cpx(ss) , обнаруженному в сечении Di-CaEs, а находится в узком поле разрыва смесимости. При этом такое поле незначительно смещено в направлении En, о чем свидетельствует избыток En-компонента (от 2 до 5 мол. %) в составе фазы Di, отмеченный в продуктах экспериментов.

Таким образом, вместо предполагаемого твердого раствора клинопироксенов ряда Di-CaEs, образуются две независимые стабильные пироксеновые фазы. На схеме (Рисунок 5.1) показаны твердые растворы глиноземистых клинопироксенов Cpx(ss) , составы которых представлены серией Di-En-CaTs-CaEs, и узкая область составов высокомагнезиальной диопсидовой фазы, которая принадлежит твердому раствору Di-En. Тетраэдр Di-En-CaTs-CaEs занимает центральную позицию в CMAS-системе.

Итак, проведенные эксперименты подтвердили сосуществование двух клинопироксенов в сечении Di-CaEs, однако, исследованный в настоящей работе интервал давления ниже, чем в работах [Сурков, 2004; Сурков и др., 2004; Сурков и др., 2007]. Прослежено поведение фаз в сечении Di-CaEs. Выделено поле стабильности безглиноземистого высокомагнезиального Di, который существует при давлениях от 10^{-3} ГПа до 3,0 ГПа. Отмечено поле устойчивости ассоциации Cpx(ss)+Di.

Наличие дополнительной диопсидовой фазы приводит к появлению следующих дивариантных ассоциаций с ее участием: (Cpx, Di, An, Tr), (Cpx, Di, An, Qtz) и (Cpx, Di, Grt, Qtz), которые образуют точку невариантного равновесия (Di, Cpx, Grt, An, Qtz, L) при давлении $\sim 2,6$ ГПа (см. выше Рисунки 4.5, 4.6). Полученные дивариантные ассоциации формируют эвтектические реакции вида $L=Cpx+Di+An+Tr$, $L=Cpx+Di+An+Qtz$ и $L=Cpx+Di+Grt+Qtz$.

Согласно работам [Сурков, 1995; Сурков, Зинчук, 2001; Сурков, Гартвич, 2012; Сурков, Гартвич, 2012a] для форстеритнормативной области CMAS-системы, в частности при 2,5 ГПа, плавление составов происходит при ~ 1550 °С; для корунднормативной области - при ~ 1400 °С. Полученные в данном исследовании температурные значения для кварцнормативной области на ~ 200 °С ниже, что в сухих условиях может быть термодинамически обусловлено стабилизацией диопсида Di к субсолидным ассоциациям вида (Cpx+An+Qtz) и (Cpx+Grt+Qtz).

Возникает резонный вопрос о причине некоторого несоответствия особенностей взаимоотношения фаз, отмеченных в данном исследовании и опубликованных ранее. Одной из причин автор настоящей работы видит в технике приготовления исходных веществ и методах анализа продуктов экспериментов. В частности, в исследованиях [Knapp et al., 2012; Knapp et al., 2013] для растирания смеси оксидов используются агатовые ступки, которые могут привести к завышенному содержанию SiO₂ в исходных составах и, как следствие, в продуктах экспериментов. Для анализа состава фаз используется EMP-метод (микрзондовый анализ), который в случае мелкозернистых образцов со сложной морфологией не является достаточно эффективным. Также, предположительно, в силу близости оптических свойств Al₂O₃-Cpx и Di, последний не был диагностирован другими авторами при исследовании сечения Di-CaEs.

Кроме того, не стоит забывать, что в работах [Janak et al., 2004; Konzett et al., 2008; Zhao et al., 2011; Schroeder-Frerkers et al., 2016] поведение CaEs-компонента рассматривается в системах с добавлением второстепенных компонентов - Fe, Na, Ti, H₂O и проч., между тем, как предполагаемый твердый раствор между диопсидом

$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и кальциевой молекулой Эскола $\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ необходимо рассматривать в модельной «сухой» CMAS-системе.

Полученные фазовые взаимоотношения в сечении Di-CaEs значительно отличаются от отмеченных ранее [Ишбулатов и др., 1986]. Можно предполагать, что параметры элементарной ячейки клинопироксена, твердый раствор которого представлен серией Di-CaTs-CaEs, приведенные, в частности, в работе [Малиновская и др., 1991], не вполне корректно использовать при термодинамических расчетах и для определения состава Cpx(ss) .

5.2 Модели генезиса гранитоподобных пород

Верхняя мантия имеет ультраосновной состав, в то время как на поверхности земли доминируют породы гранитных серий. Как известно, континентальная кора неоднородна [Rudnik, Gao, 2003; Brown, 2013]: верхняя часть более кремнистая и богата SiO_2 и K_2O , нижняя – Al_2O_3 , FeO , MgO , CaO . Очевидно, что процессы, контролирующие многоступенчатую эволюцию верхней оболочки Земли, крайне сложны, а вопрос генезиса гранитоподобных пород до сих пор остается открытым.

Наблюдения природных геологических объектов, экспериментальные исследования синтетических систем, по фазовому и химическому составу соответствующих кислым (гранитным) породам, позволили к настоящему времени выдвинуть ряд гипотез, предлагающих варианты решения проблемы происхождения гранитов, основная часть которых сводится к следующим традиционным моделям.

Первой из предложенных является **теория кристаллизационной дифференциации**, выдвинутая Боуэном, на основании изучения синтетической системы Qtz-Or-Ab- H_2O [Tuttle, Bowen, 1958]. В процессе кристаллизации базальтовой магмы минералы образуются в определенной последовательности (ряд Боуэна), происходит их всплытие и оседание из остаточного расплава; жидкие фракции расслаиваются под действием гравитационных сил и конвективных потоков в очаге расплава. В процессе дифференциации важным фактором является ассимиляция элементов и потеря флюидов. Из магм удаляются тугоплавкие твердые фазы, расплав непрерывно обогащается Si, Na, K, легкоплавкими компонентами. Таким образом, граниты могут быть последними дифференциатами базальтового расплава.

Следует добавить, что в результате подобной дифференциации первичного основного расплава формируются относительно малые количества гранитного

материала. Тем не менее, в той же работе [Tuttle, Bowen, 1958] предполагается, что зона плавления соответствующих осадочных и метаморфических пород, обладающая достаточно высокой температурой, может предложить механизм для получения крупных батолитических масс.

К настоящему времени большинством исследователей [Brown, Fyfe, 1970; Willye et al., 1976; Wickham, 1987; Pattison et al., 2003; White, 2004] поддерживаются модели, которые предполагают **анатексис пород под действием магматических флюидов и внедрений магматических расплавов и анатексис в условиях метаморфизма.**

В результате экспериментального исследования системы габбро-тоналит-гранит-Н₂О [Willye et al., 1976] было отмечено, что первичные гранитные магмы не могут быть получены из мантийного перидотита или субдуцированной габброидной океанической коры, а формируются в континентальной коре и приводят к образованию риолитов. При этом не исключена возможность, что риолит может быть следствием фракционирования андезитовых магм, поднимающихся через кору. Также отмечалось, что первичный тоналит и андезит не выплавляются из мантийного перидотита и не образуются в земной коре, если только температура плавления сравнима с температурой регионального метаморфизма. По мнению авторов, субдуцированная океаническая кора формирует магмы с промежуточным содержанием SiO₂, но не первичный тоналит и андезит. При этом предполагалось, что андезит может быть первичной магмой из кварцевого эклогита в субдуцированной океанической коре, что согласуется с работами [Green and Ringwood, 1968; Green, 1972].

Согласно [Willye et al., 1976] батолиты формируются из пород земной коры в **результате регионального метаморфизма** с образованием Н₂О-недосыщенных гранитных жидкостей и мобилизованных мигматитов. При этом отмечается, что некоторые батолиты получают вклад материала и тепла из мантии и субдуцированной океанической коры. В своей работе P.J. Willye et al. согласны с [Hamilton, Myers, 1967; Hamilton, 1969], что магмы, формирующие батолиты над зонами субдукции, испытывали глубокую модификацию в результате дифференциации и реакций с мантией и корой, через которую они поднимались.

Согласно [Leake, 1990] в зонах субдукции происходит **обезвоживание и частичное плавление** гидратированной океанической коры и отложений, приводящие к образованию флюидов, которые транспортируют материал вверх, а затем провоцируют частичное плавление в мантийном клине.

Также В.Е. Leake рассматривал в качестве источника гранитных магм **анатексис земной коры**, вследствие нарушения (р, Т)-условий, вызванного метаморфизмом высокой степени, закачкой основной магмы, утолщением, истончением, поднятием или опусканием коры, делая акцент на то, что инициирующим триггером для производства гранита является тектоническая активность, связанная с режимом растяжения, сжимающим или скользящим движениями, чаще в комбинации этих типов.

Теории получения гранитных расплавов **в процессе ультраметаморфизма** придерживаются [Brown and Fyfe, 1970; Fyfe, 1973]. Плавление метаморфических пород в амфиболитовой фации может привести к образованию ряда силикатных жидкостей с составами, соответствующими семейству гранитов. Основная часть производства расплава в природе, по мнению авторов, связана с разрушением амфибола (слюды, гидроскилсодержащих минералов).

Согласно [Brown and Fyfe, 1970], если однородный материал земной коры (покоящийся на основном или ультраосновном основании) постепенно заглубляется и нагревается, будет получена серия жидкостей, начиная с гранитных фракций и переходя к более основным типам с увеличением давления и температуры. В этой модели только большие объемы жидкости были бы способны достаточно быстро подниматься через твердую корку с высокой вязкостью, чтобы избежать охлаждения до точки кристаллизации. Как только масса становится в значительной степени кристаллической, разница плотностей, необходимая для движения вверх, исчезает. Таким образом, небольшие фракции жидкости могут не подниматься, а оставаться для смешивания с более поздними приращениями расплава - это относится к тривиальным количествам минимального расплава, которые могут присутствовать в породе.

Авторы также отмечают важную роль механизмов, связанных с тектоникой плит. Большие площади континентальных фундаментов образованы гранитными гнейсами и породами, близкими к гранулитовой фации. Если на них будут отложены новые мета-осадочные и мета-магматические породы, а затем возникнет депрессия, нагрев от основания сначала повлияет на уже сильно обессоленные породы из предыдущего цикла. В этом случае первыми полученными жидкостями вполне могут быть гранодиориты, а за ними в коре могут последовать гранитные жидкости.

Частичное плавление кварц-гранат-пироксеновых пород. Дифференциация протопланетного вещества приводит к образованию перидотитовой верхней мантии. Частичное плавление верхней мантии ведет к обособлению первичной земной коры (Ol+Px+Pl- и Grt+Px-горные породы). В результате формируются Р-граниты

(первичнокоровые, низкокалиевые) [Батиева, Бельков, 1968; Бельков, Батиева, 1979], которые вовлекаются, равно как и их продукты размыва, в повторный магматический рециклинг с образованием I-, S-, A-гранитов.

Согласно [Chappell, White, 1974; White, Chappell, 1977] повторное плавление Р-гранитов ведет к образованию I-гранитов, а повторное плавление осадочных кварц-полевошпатовых пород – к S-гранитам. Обнаруженные в стабильных блоках земной коры А-граниты сформировались из Qtz-Fsp-пород (песчаники, глинистые осадки, ранее сформированные магматические породы, гнейсы и др.) земной коры, преобразованных под воздействием глубинных щелочных растворов.

По мнению В.Е. Leake [Leake, 1990], большинство гранитных магм образуется из смесей материалов, полученных путем частичного плавления частей верхней, средней и нижней коры и различных частей мантии. Также в качестве источников гранитных магм автор выделяет (в дополнение к описанным выше моделям) загрязнение мантийной основной магмы ассимиляцией материала земной коры с последующей дифференциацией и частичное плавление широко базальтовых или диоритовых композиций, либо ранее введенных в кору, либо реликтовых из субдуцированного материала.

По мнению V. Gardien, минеральные режимы исходных пород, особенно количество кварца, так же важны, как и количество доступной H₂O, образующейся во время анатексиса земной коры. В работе [Gardien et al., 1995], проведя серию экспериментов, автор заключает, что богатые слюдой породы могут рассматриваться в качестве источника гранитных магм.

К настоящему времени проведены многочисленные эксперименты по исследованию роли воды и летучих в процессе формирования и эволюции гранитоподобных пород [Wickham, 1987; Johannes, 1984; Maaloe, Wyllie, 1975; Cann, 1970; Ходоревская, 2006; Персиков, Бухтияров, 2013]. Согласно [Wickham, 1987] внутреннее содержание воды в большинстве пород земной коры не способно обеспечить высокий процент частичного плавления или низкую вязкость жидкости, необходимую для образования крупных гранитных плутонов путем конвективной гомогенизации при типичных температурах земной коры, из чего автор делает вывод, что анатексис, участвующий в образовании крупных магматических тел, полученных из коры, вызван притоком водного флюида извне. В то же время, W. Johannes утверждает, что количество воды, необходимое для получения достаточного количества расплава, чтобы превратить метаморфическую породу в магматическую,

очень мало – в частности, менее 1% воды достаточно для преобразования части гнейса в лейкосомы [Johannes, 1984].

Вода играет ключевую роль в понижении температуры затвердевания и влияет на вязкость расплава. Э.Д. Персиковым и П.Г. Бухтияровым детально исследовались закономерности вязкости магм и диффузии воды в них. Согласно [Персиков, Бухтияров, 2013] вода растворяется в магме по двум механизмам: 1 — химическое растворение (гидроксил OH^-), 2 — физическое растворение (молекулярная H_2O). Вода, растворяющаяся в расплавах в ряду кислые-основные, будет основанием по отношению к ним, являясь донором свободного кислорода; ее растворение приводит к их деполимеризации (к росту их основности и снижению вязкости). Напротив, в ультраосновных расплавах проявляется амфотерная природа H_2O , и она является кислотой по отношению к ультраосновным расплавам. Растворение H_2O в них приводит к полимеризации расплава (к снижению его основности и, соответственно, росту вязкости). Во всех теориях вязкости жидкости, несмотря на различные исходные концепции, получен качественно единый вывод об увеличении вязкости жидкости с ростом давления по экспоненциальному закону [Персиков, Бухтияров, 2013].

В последние десятилетия предпочтительная модель дегидратационного плавления была детально изучена и уточнена. В частности, согласно [Aranovich et al., 2014] модель генезиса гранита, вызванная реакциями метаморфической дегидратации, недостаточно объясняет важные аспекты образования гранита. Температуры, необходимые для производства больших объемов гранита путем дегидратационного плавления, требуют поступления тепла и массы в кору из мантийных мафических магм. Авторами были проведены эксперименты по содержанию H_2O в простых гранитных жидкостях при 10 кбар и 800-950 °С, и было подтверждено, что в гранитной жидкости, находящейся в равновесии с кварцем и полевыми шпатами, присутствует минимум 3-4 мас.% H_2O . Для крупномасштабного плавления это намного больше, чем могло бы быть обеспечено присутствием H_2O в биотите и амфиболе при дегидратационном плавлении в этих условиях. В данном контексте, авторы предполагают, что летучие компоненты CO_2 и Cl являются важными агентами в глубинном метаморфизме и анатексисе земной коры. Они вызывают кристаллизацию и дегазацию базальтовых магм на нижних уровнях земной коры, где сочетание скрытого тепла и выделяющейся H_2O может способствовать производству гранита, приводя к более крупным фракциям расплава, чем для простых моделей дегидратационного плавления.

В экспериментальном исследовании [Shaposhnikov, Aranovich, 2015], посвященному плавлению кварцсодержащих пород в присутствии щелочных

карбонатных растворов, показано, что при наличии растворов Na_2CO_3 температуры плавления модельного гранита ниже. Было продемонстрировано, что щелочные карбонатные жидкости являются эффективными флюсующими агентами, которые снижают температуру плавления альбита, т. е. действуют противоположно хлоридам щелочей, а находки низкотемпературных ($< 400\text{ }^\circ\text{C}$) включений расплава и щелочные бикарбонатные и карбонатные флюидные включения в Qtz и Fsp из гранитных пегматитов [Thomas et al., 2012] указывают на то, что щелочные углекислые растворы играют важную роль в происхождении и эволюции кремниевых расплавов.

Таким образом, проблема генезиса гранитоподобных пород занимает ключевое место в вопросах фундаментальной петрологии, и к настоящему времени существует большое количество гипотез, которые находят подтверждение в экспериментальных данных и в геолого-петрологических наблюдениях.

В настоящем же исследовании автор не преследовал цели объяснить происхождение гранитов на примере выбранной синтетической CMAS-системы. Разумеется, реальная магматическая система имеет свои характеристические особенности; тем не менее, если существует возможность определить некоторые переменные в естественной системе независимо, то экспериментальная составляющая может предоставить информацию о других переменных, а разрабатываемые физико-химические модели могут служить базисом, на который, при переходе к более сложным объектам, накладываются конкретные ограничения.

5.3 Физико-химическая модель эволюции магматического расплава

Детальный анализ сечения Di-CaEs позволил выявить кварцнормативный тренд эвтектической кристаллизации, который в совокупности с лерцолитовым и щелочноземельным трендами, реализуемыми в форстерит- и корунднормативных областях согласно работам [Сурков, 1995; Surkov, 1996; Сурков и др., 2004; Сурков и др., 2007; Сурков, Гартвич, 2012; Сурков, Гартвич, 2012a], контролирует плавление CMAS-системы. Приведенная в (p, T)-координатах схема (Рисунок 5.2) моделирует один из возможных путей эволюции магматического расплава.

Как отмечено в нашей работе [Сурков и др., 2015], первичный ультраосновной магматический расплав, предполагается, имеет перидотитовый состав - Fo, Орх, Срх, Grt. Формирование такого расплава происходит на глубинах от 600 км, что соответствует давлению примерно 20,0 ГПа. Фундаментальная эвтектика вида $L=Fo+Cpx+Opx+Grt$ [Davis, 1964; Davis, Shairer, 1965; O'Hara, Yoder, 1967; Сурков, 1995] контролирует его состав до глубин ~100 км (давление порядка 3,0-3,5 ГПа) и имеет пологий наклон; ниже по давлению плавление носит более сложный характер [Presnall et al., 1978; Presnall et al., 1979]. В форстеритнормативной области CMAS-системы фазовая ассоциация (Fo+Cpx+Opx+Grt) сопоставима с парагенезисами таких пород, как гранатовые лерцолиты и гранатовые дуниты.

Из неинвариантной точки (L, Срх, Орх, Grt, Fo), расположенной при давлении ~ 2,5-2,6 ГПа и $T=1500$ °С, выходят: луч реакции с эвтектическим типом плавления $L= Fo+Cpx+Opx+Grt$ и два луча реакций с периктектическим типом плавления - $Opx+L=Cpx+Grt$ и $Opx+Fo+L=Cpx+Grt$ [Банушкина и др., 2017]. Состав жидкости в данной точке обогащен СаО (что свидетельствует о присутствии магнезиальных фаз - ортопироксен Орх, оливин ОI) и находится в плоскости En-Woll-Cor. Подобное смещение состава расплава на эвтектике от чистого оливина до данной плоскости полностью подтверждает данные [Herzberg, 1983; Herzberg, O'Hara, 1985; Kato, Kumazawa, 1985; Herzberg et al., 1990], а плавление ассоциаций клинопироксена и граната совпадает с результатами [O'Hara, Yoder, 1967].

В диапазоне давлений 0,8-2,6 ГПа существуют три неинвариантных равновесия [Банушкина и др., 2017а]. Диапазон давлений 1,6-2,6 ГПа характеризуется перитектическим типом плавления, а ниже 1,5-1,6 ГПа - эвтектическим типом плавления. Из точки (L, Fo, Sp, Срх, Grt, Орх), расположенной при $p=2,3-2,4$ ГПа, $T=1500-1510$ °С, выходят следующие лучи: в сторону высоких давлений - $Opx+Sp+L=Fo+Grt$, $Opx+Fo+L=Cpx+Grt$, $Fo+L=Sp+Cpx+Grt$; в сторону низких давлений - $Cpx+Opx+Sp=Fo+Grt$, $Opx+Sp+L=Cpx+Grt$ (имеет крутой положительный наклон), $Fo+L=Cpx+Opx+Sp$.

Из точки (L, An, Sp, Срх, Орх, Grt), расположенной при $p=1,5-1,6$ ГПа, $T=1400-1410$ °С, выходят лучи: в сторону высоких давлений - $Opx+Sp+L=Cpx+Grt$, $L+Opx=Cpx+Grt+An$, $L=Cpx+Grt+An+Sp$; в сторону низких давлений - $Opx+Sp+An=Cpx+Grt$, $L=Sp+An+Opx+Cpx$, $Grt+L=Cpx+Opx+Sp$.

И наконец, из третьей точки (L, An, Fo, Sp, Срх, Орх), расположенной при $p=0,8-0,9$ ГПа, $T=1330-1350$ °С, выходят лучи моновариантных реакций: в сторону высоких давлений - $Fo+L=Cpx+Opx+Sp$, $L=Sp+An+Opx+Cpx$; луч $Fo+An=Opx+Cpx+Sp$ выходит в

сторону низких температур и расположен практически вертикально относительно барической оси; в сторону низких давлений - $L=Fo+An+Orx+Cpx$, $Sp+L=Fo+An+Cpx$, $Orx+Sp+L=Fo+An$, которые были подробно исследованы О. Андерсеном, Е.Ф. Осборном и Д.Б. Тайтом при атмосферном давлении [Andersen, 1915; Osborn, Tait, 1952].

Реакция $L=Sp+An+Orx+Cpx$ совпадает с данными И. Куширо и Х.С.Дж. Йодера [Kushiro, Yoder, 1966]. Реакция $Fo+L=Cpx+Orx+Sp$ ранее была исследована Д.С. Пресналлом [Presnall et al., 1978], однако полученные им температуры оказались ниже на 50-70 °С, что, вероятно, связано с использованием Д.С. Пресналлом в своих опытах нагревательного устройства из водосодержащих фаз, что вызывает подплавление составов давлением водорода [Банушкина и др., 2017а], проникающим в ячейку.

Наличие в субсолидусе форстеритнормативной части CMAS-системы следующих моновариантных реакций - $Fo+An=Orx+Cpx+Sp$, $Orx+Sp+An=Cpx+Grt$, $Cpx+Orx+Sp=Fo+Grt$ - подтверждается данными [MacGregor, 1965; Kushiro, Yoder, 1966; Сурков, 1995; Сурков, Гартвич, 2012; Сурков, Гартвич, 2012а]; представленные реакции играют важную роль, поскольку регулируют порядок и смену парагенезисов при последовательном изменении давления [Журко и др., 2015; Журко и др., 2015а].

Реакции $Orx+Sp+An=Cpx+Grt$ отводится роль границы перехода гранат-содержащих в плагиоклаз-содержащие парагенезисы. Выше по давлению от данной реакции устойчивы эклогитоподобные породы, гранатовые пироксениты [Журко и др., 2015; Журко и др., 2015а].

Для составов с нормальным форстеритом характерно появление гранат-содержащих парагенезисов выше луча реакции $Cpx+Orx+Sp=Fo+Grt$. При этом данная реакция $Cpx+Orx+Sp=Fo+Grt$ (выступающая в качестве верхней границы по давлению) и реакция $Fo+An=Orx+Cpx+Sp$ (в качестве нижней границы) описывают поле устойчивости составов (Cpx , Orx , Sp) и, соответственно, ассоциаций, аналогичных парагенезисам шпинелевых лерцолитов и шпинель-плагиоклазовых-пироксенитов. Составы габброидов контролируются реакцией $Fo+An=Orx+Cpx+Sp$.

Согласно [Сурков, Зинчук, 2001] при давлениях 2,0-2,6 ГПа состав расплава соответствует гранатовым пироксенитам и биминеральным эклогитам, что связано с обогащением остаточного расплава Са и SiO_2 , в процессе осаждения магниезиальных фаз - оливина OI , шпинели Sp , ортопироксена Orx - в магматическом очаге. В интервале давлений 0,8-1,5 ГПа состав расплава контролируется эвтектической реакцией $L=Sp+An+Orx+Cpx$, ниже 0,8 ГПа - реакцией $L=Fo+An+Orx+Cpx$.

Таким образом, согласно [Сурков, 2014; Сурков и др., 2015; Сурков и др., 2017a] для форстеритнормативной области CMAS-системы характерна интенсивная эволюция первичного перидотитового магматического расплава при миграции к поверхности, начиная от давлений ~3,5 ГПа. Процесс осаждения и отделения оливина - тугоплавкого и высокоплотного минерала - приводит к тому, что состав остаточного расплава изменяется в сторону пироксенитов и эклогитов, а достигнув плоскости En-Woll-Cor (~2,6 ГПа), попадает в область кварцевых (коэситовых) эклогитов, т.е. становится кварцнормативным [Сурков, 2017]. Более того, продолжающийся процесс кристаллизационной дифференциации (с осаждением магнезиальных фаз – Ol, Орх, Sp) ведет к дальнейшему обогащению остаточного расплава не только кремнеземом, но также кальциевым компонентом (то есть состав расплава смещается в сторону анортита). Интенсивное отделение кальциевого плагиоклаза – анортита (ниже 1,6 ГПа), в свою очередь, смещает состав остаточного расплава в сторону повышенного содержания кремнезема, который при высокой степени дифференциации оказывается в Qtz-нормативной области составов [Сурков, 2014]. В процессе изменения состава расплава происходит смена субсолидусных парагенезисов, которые контролируются представленными выше лучами моновариантных реакций.

Для кварцнормативной области CMAS-системы, исследованной в настоящей работе, ключевым моментом является неинвариантная точка (Di, Cpx, An, Qtz, L, Grt), расположенная при 2,6 ГПа и $T \sim 1250$ °С, из которой выходят лучи моновариантных реакций: $An + Di = Cpx + Grt + Qtz$ - в сторону низких температур и давлений; $An + L = Cpx + Grt + Qtz$ - в сторону повышенных (p, T)-параметров. Данные реакции ограничивают по давлению поле существования фазовой ассоциации, соответствующей парагенезису кварц-содержащих эклогитов. Причем, выше по давлению линии распада анортита, которая имеет вид $An = Grt(Gross) + Ky + Qtz$, находится поле формирования кианит-содержащих эклогитов и гроспидитов, которые попадают в высокоглиноземистую область системы и контролируются моновариантной эвтектической реакцией вида $Ky + L = Cpx + Grt + Qtz$. Данный переломный момент имеет место примерно при 2,9 ГПа и $T = 1310$ °С (см. Рисунок 5.2).

В процессе подъема магматического кварцнормативного расплава к поверхности, гранат-содержащие парагенезисы сменяются плагиоклаз-содержащими. Подобная смена субсолидусных ассоциаций также контролируется моновариантной реакцией $An + Di = Cpx + Grt + Qtz$. Состав расплава, в свою очередь, на данном отрезке регулируется эвтектическими реакциями вида $L = Cpx + Di + Grt + Qtz$ и $L = An + Di + Cpx + Qtz$. При этом по мере дальнейшей кристаллизации твердых растворов клинопироксенов

Срх(ss), основного плагиоклаза, а также магнезиальной безглиноземистой фазы Di, состав расплава обедняется Al_2O_3 и MgO. В то же время, происходит его обогащение кальциевым компонентом и SiO_2 .

Ранее в работе [Соболев, 1979] было показано, что согласно экспериментальным исследованиям за счет оливин-содержащих пиролитов могут выплавляться достаточно кислые магмы, но лишь в присутствии высокого содержания воды. С другой стороны, магмы обладают высокой температурой, что установлено по расплавленным включениям, в связи с чем, можно сделать вывод о сухом характере расплавов. Поэтому предполагалось, что источником кислых магм являются кварцевые (коэситовые) эклогиты - безоливиновые породы, содержащие свободную кремнекислоту; при этом отмечалось, что такие эклогиты должны иметь низкие температуры солидуса [Соболев, Соболев, 1977; Соболев, 1979], а их формирование связано с погружением обычных базальтов на глубину (в область высоких давлений и температур). При этом в рамках данной гипотезы считалось, что в составе таких пород присутствуют нормальные пироксены, не содержащие избыточного SiO_2 .

В настоящей работе, по результатам экспериментального исследования сечения Di-CaEs, также получены низкие температуры солидуса (за счет сосуществования двух клинопироксенов) для ассоциации кварцевых эклогитов, что согласуется с предложенной гипотезой академика В.С. Соболева и др. [Соболев, Соболев, 1977; Соболев, 1979], а представленный кварцнормативный эвтектический тренд может рассматриваться в качестве варианта физико-химического механизма эволюции кварцнормативных составов к поверхности земли.

Таким образом, плавление в CMAS-системе контролируется тремя трендами эвтектической кристаллизации. *Лерцолитовый тренд* реализуется в области ультраосновных и основных составов и представлен реакцией $L = Fo + Cpx + Opx + Grt$. Состав жидкости смещается из обогащенного оливином поля при высоком давлении в сторону плоскости En-Woll-Cor; важную роль играет сингулярная точка (L, Cpx, Opx, Grt, Fo). Ниже по (p, T)-параметрам реализуется *щелочноземельный тренд*, который представлен серией контролирующих состав расплава эвтектик: $L = Cpx + Grt + An + Sp$, $L = Sp + An + Opx + Cpx$, $L = Fo + An + Opx + Cpx$; состав жидкости характеризуется повышенным содержанием CaO и Al_2O_3 . И наконец, *кварцнормативный тренд*, выведенный на основе экспериментального исследования сечения Di-CaEs, иллюстрирует смену эвтектических реакций по мере миграции расплава к поверхности: $L = Cpx + Di + Grt + Qtz$, $L = Cpx + Di + An + Qtz$, $L = Cpx + Di + An + Tr$; в составе жидкости отмечено повышенное содержание CaO и SiO_2 .

Физико-химическая модель, предложенная Н.В. Сурковым [Сурков, 2014; Сурков, 2017], позволяет преодолеть так называемый “эклогитовый барьер”, обозначенный в работах [Соболев, Соболев, 1977; Zharikov, 1984], и отражает непрерывную эволюцию остаточного расплава в сторону Qtz-нормативных составов, которая возникает в результате дифференциации “сухих” глубинных расплавов при плавном подъеме от горизонтов мантии к поверхности. Полученный же в настоящей работе кварцнормативный тренд не только корректно описывает область составов CMAS-системы с повышенным содержанием SiO₂, но и моделирует возможную эволюцию Qtz-нормативных составов, соответствующих кварцевым и кианитовым эклогитам и гроспидитам, и вполне согласуется с гипотезой В.С. Соболева о происхождении кислых магм.

5.4 Практическое значение результатов исследования

Помимо конкретизации по составу твердых растворов глиноземистых клинопироксенов Cpx(ss), в настоящем исследовании обнаружен фазовый объем с участием высокомагнезиального безглиноземистого диопсида Di. Выделение ассоциаций вида (Di+Cpx), где состав первой фазы представлен твердым раствором Di-En, а состав второй фазы – твердым раствором Di-En-CaTs-CaEs, как возможных парагенезисов в нижних частях земной коры и верхней мантии, имеет значение для их последующей диагностики среди горных пород и глубинных ксенолитов [Сурков и др., 2004; Сурков и др., 2007].

При этом в кварцнормативной области CMAS-системы ассоциации фаз идентичны “реальным” минеральным парагенезисам лишь частично. Однако их взаимоотношения, будучи простой моделью для Qtz- и Ky-содержащих парагенезисов из изверженных пород, могут служить необходимой основой для изучения влияния щелочей, железистого компонента, и т.д. на устойчивость Qtz-нормативных минеральных ассоциаций [Surkov, Gartvich, 1998].

Стабилизация диопсида Di к субсолидусным ассоциациям вида (Cpx+An+Qtz) и (Cpx+Grt+Qtz) вызывает появление дополнительной эвтектики, что приводит к понижению температуры плавления составов в кварцнормативной области CMAS-системы, которые согласно полученным экспериментальным данным на ~150-200 °C ниже, чем для форстерит- и корунднормативных областей. Понижение температур плавления составов логично может способствовать реализации химического

механизма накопления больших объемов алюмосиликатного расплава; в дальнейшем, полученные закономерности могут быть пригодны при разработке моделей происхождения крупных интрузивов.

Установленный тренд моновариантных эвтектических реакций представляет собой один из возможных путей эволюции кварцнормативных составов к поверхности, а в совокупности с лерцолитовым и щелочноземельным трендами, также реализуемыми в CMAS-системе, контролирует ее плавление.

Разумеется, стоит обратить внимание на следующий момент. В "реальных" породах, как известно, плагиоклаз представлен непрерывными твердыми растворами альбит-анортитового ряда; плавление описывается I типом диаграмм Розебума, а при высоких давлениях – II типом, усложненным инконгруэнтным плавлением анортита [Bowen, 1913; Lindsley, 1968]. Как было отмечено в наших работах [Сурков и др., 2015; Сурков и др., 2017а], в результате кристаллизации анортита в остаточном расплаве происходит накопление щелочей (натрового компонента). При низком исходном содержании щелочей эволюция по эвтектическому тренду приводит к формированию типичных габброидов и базальтов. Если же в природном расплаве высокое содержание Na-компонента, то при остывании он не остановится на фундаментальном эвтектическом (базитовом) тренде, а будет эволюционировать в сторону щелочных альбитовых составов. Массовое отделение анортита сместит состав остаточного расплава в сторону повышенного содержания щелочных компонентов; в итоге при высокой степени кристаллизационной дифференциации остаточный расплав попадет в область кварцнормативных, щелочных составов, близких к гранитоидам. И дальнейшая эволюция такого расплава будет происходить по котетическим равновесиям уже в системе Di-(An-Ab-Kfs)-Qtz согласно [Сурков и др., 2016].

Состав расплавов на выделенных по результатам нашего исследования эвтектических реакциях вида $L=Cpx+Di+Grt+Qtz$, $L=Cpx+Di+An+Qtz$, $L=Cpx+Di+An+Tr$ обогащен кальцием и кремнеземом. Плавление по реакциям происходит в довольно узком по соотношению Ca^{2+} и Mg^{2+} объеме составов; однако данный объем перекрывает области, которые соответствуют основным, средним и кислым породам. Дополнение CMAS-системы щелочными компонентами расширяет объем составов, в которых возможны представленные эвтектики. Использование полученных результатов в дополненной щелочными компонентами системе позволит глубже рассмотреть явления, сопутствующие образованию пород кварцнормативного состава, и аргументировано, с физико-химической точки зрения, трактовать их генезис.

Отдельно следует затронуть вопрос инконгруэнтного плавления диопсида. Температура плавления чистого диопсида составляет $1391,2 \pm 1,5$ °C (Geophysical Laboratory temperature scale), и, как известно, прежде использовалась в качестве реперной точки в Международной шкале температур (the 1948 international temperature scale).

Однако при анализе фазовых взаимоотношений в системе форстерит-диопсид-кварц (Fo-Di-SiO₂) при атмосферном давлении И. Куширо [Kushiro, 1972] было получено, что граница между твердыми растворами оливина Fo(ss) и твердыми растворами пироксена Px(ss) смещена к SiO₂-обогащенной стороне ближе, чем в работах [Schairer, Yoder, 1962; Kushiro, Schairer, 1963]. Стекло, образованное при T=1388,5 °C из смеси Di₈₉Fo₁₁, имеет дефицит по кремнию и выходит за пределы системы Fo-Di-Qtz. Граница ликвидуса между Fo(ss) и Di падает постоянно от максимума (при 1390 °C), смещенного в сторону SiO₂-обедненной части сечения Di-En, к инвариантной точке (Fo(ss), Di(ss), Ak, L) вдоль сечения Fo-Di. Жидкости при T=1388 °C лежат по обе стороны (обогащения и обеднения кремнием) относительно расплава при T=1390 °C.

Согласно анализам И. Куширо составы всех твердых растворов клинопироксенов смещены от сечения Di-En в сторону сечения Di-Fo [Kushiro, 1972], включая и формирующийся из чистого Di и сосуществующий со стеклом твердый раствор при T=1390 °C. При этом составы жидкостей обогащены SiO₂, а расплав, сформированный из чистого диопсида, богаче Woll, чем непосредственно диопсид, что согласуется с нашими данными.

Результаты И. Куширо послужили основанием считать, что диопсид плавится инконгруэнтно. Кривая нагрева диопсида не испытывает резкий разрыв в точке плавления [White, 1909], а показывает продолжающуюся линию над температурным диапазоном (более 20 °C), что нельзя объяснить лишь примесями в диопсиде [Kushiro, 1972].

Однако из представленных в нашей работе данных следует, что присутствие в сечении Di-CaEs или близко от него дополнительной диопсидовой фазы, состав которой очень близок к твердым растворам глиноземистых клинопироксенов, вызывает появление новой эвтектики. Фазовые взаимоотношения позволяют объяснить аномально низкие температуры плавления в этой области составов. Состав диопсида в данном сечении соответствует идеальному соотношению состава с сечением Di-En, содержит до 5 мол.% энстатитового компонента. Следовательно, исключение температуры плавления чистого диопсида как реперной точки из температурной шкалы

следует считать поспешным и требует ревизии полученных данных. Необходимо тщательное исследование характера плавления диопсида в сечениях модельной системы CMAS (в том числе ее трехкомпонентных составляющих типа CaO-MgO-SiO₂).

ГЛАВА 6. ВЯЗКОСТЬ ГОМОГЕННОГО РАСПЛАВА ДИОПСИДА И В СМЕСИ ЕГО С ОЛИВИНОМ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

6.1 Показатель вязкости магматического расплава

Разработка геодинамических моделей перемещения расплавов в мантии и земной коре невозможна без данных по оценке вязкости таких расплавов. Особого внимания заслуживает экспериментальное изучение реологических свойств субликвидусных гетерогенных (жидкость + твердая фаза + газ) сред, к которым и относится основная магма. Учитывая значительные расхождения в теоретических оценках вязкости гетерогенных сред, что обусловлено сложностью проведения расчетов, чрезвычайно важным является совершенствование экспериментальных методов для определения вязкости расплава на примере расплава диопсида, содержащего кристаллы минералов [Банушкина, Чепуров, 2020].

Известны основные причины, которые приводят к расхождению величин относительной вязкости, полученных в результате теоретического и экспериментального моделирования гетерогенных сред [Shaw, 1963; Pinkerton, Stevenson, 1992; Lejeune, Richet, 1995; Saar, Manga, 2002; Bouhifd et al., 2004; Caricchi et al., 2007; Giordano et al., 2008b; Castruccio et al., 2010; Hobiger et al., 2011]. К ним относятся количество твердых частиц в расплаве, их форма, ориентация и распределение в объеме, дисперсия размеров. Кроме того, твердые частицы могут перемещаться в расплаве (оседать или всплывать) в течение времени [Чепуров и др., 2011]. Существенную роль играют адгезионные свойства минералов, в частности, угол смачивания расплавом. В природных магмах твердые частицы - это ограниченные кристаллы, сростки, обломки минералов и пород. В основных магмах они часто представлены кристаллами оливина.

Необходимо отметить, что влияние химических факторов на вязкость расплава основного состава при высоком давлении еще недостаточно изучено. К ним относятся степень полимеризации расплава в зависимости от содержания SiO_2 , влияние летучих (H_2O и CO_2) и окислительно-восстановительные условия [Liebske et al., 2003; Bouhifd et al., 2004; Hobiger et al., 2011]. Общепринято, что содержание SiO_2 определяет вязкость силикатных расплавов, так как влияет на степень полимеризации магмы [Dingwell, Mysen, 1985; Romano et al., 2001; Giordano et al., 2004; Lacks et al., 2007]. Известно влияние H_2O на уменьшение вязкости расплавов [Richet et al., 1996; Ardia et al., 2008; Giordano et al., 2008a]. Магмы основного состава характеризуются

относительно невысоким содержанием SiO_2 , H_2O и CO_2 , но взаимное влияние этих особенностей состава на вязкость расплава не определено. На вязкость базальтового расплава существенное влияние оказывают температура [Hess, Dingwell, 1996; Vetere et al., 2006; Giordano et al., 2008b] и давление [Kushiro et al., 1976; Persikov, 1991; Poe et al., 2006], учитывая, что миграция магм к поверхности происходила при постоянно изменяющихся (p , T) параметрах.

Таким образом, определение вязкости гетерогенной, насыщенной летучими компонентами и находящейся при высоких (p , T) параметрах магм остается сложной теоретической задачей. В настоящем исследовании нами проведена экспериментальная оценка вязкости модельного состава на основе диопсида, содержащего кристаллы минералов (оливин), при давлении 4,0 ГПа и температуре 1800 °С.

6.2 Особенности анализа продуктов экспериментов

Методика проведенного экспериментального исследования вязкости расплава подробно описана в Главе 2. После экспериментов образцы были распилены вдоль вертикальной оси и шлифованы. Положение Pt шарика фиксировалось с помощью микроскопа МБС-10. Отмечено три основных положения Pt шарика в образце: 1) в центре, 2) между центром и нижним торцом образца, 3) внизу образца (Рисунок 6.1).

Одной из важнейших измеряемых характеристик в экспериментах по определению вязкости является время падения Pt шарика в расплаве с момента выхода на заданные (p , T) параметры до момента отключения электротока. Для низковязких силикатных расплавов фиксируемое время падения шарика не является достаточно точным [Чепуров и др., 2009], что обусловлено, главным образом, градиентом температуры в ячейке, так как плавление начинается в центре образца и затем распространяется к его торцам. Поскольку в опыте момент начала перемещения Pt шарика непосредственно не определяется, была проведена серия предварительных экспериментов по определению времени начала движения шарика в образце, которое составило 30 ± 5 секунд после момента выхода на заданную температуру. При вычислении времени движения Pt шарика указанное значение вычиталось из общего временного интервала с момента выхода на заданные (p , T) параметры до момента закалки.

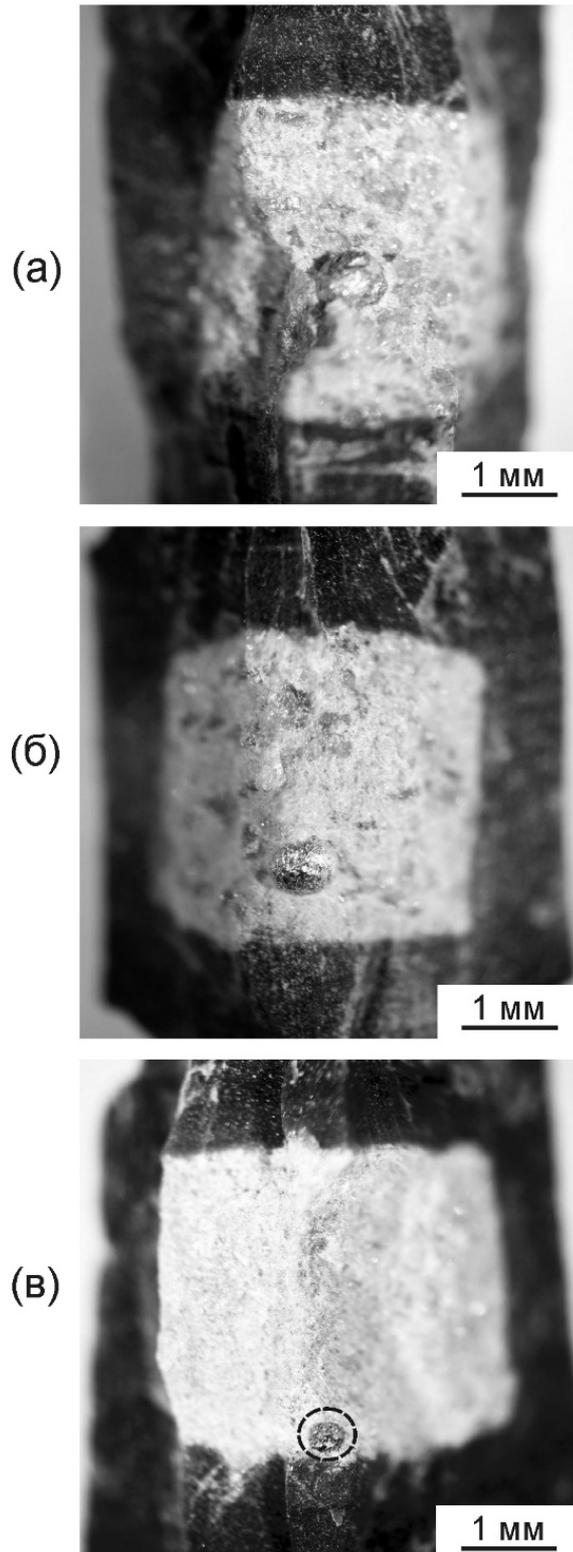


Рисунок 6.1 - Положение Pt шарика в образце после опытов: (а) – в центре образца в исходном положении (опыт № 4-23-10); (б) – в объеме образца (опыт № 4-75-10); (в) – на нижнем торце (опыт № 4-19-10), шарик вскрыт частично, пунктиром обозначен полный размер.

Время закалки образца, учитывая эффективное водяное охлаждение внутреннего блока пуансонов аппарата, было принято равным $2,5 \pm 0,5$ сек. Сложность определения скорости падения Pt шарика в гетерогенной среде, возможно, обусловлена также динамикой процесса, заключающейся в неравномерности движения шарика, которая не учитывалась в экспериментах.

Синтетический диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ при давлении 39,5 кбар плавится при температуре 1780°C [Boyd, England, 1963], а по данным [Reid et.al., 2003] температура плавления чистого диопсида при 3,5 ГПа составляет 1727°C , при 7,0 ГПа – 1927°C . Во всех наших опытах при 4,0 ГПа и 1800°C исходный порошок диопсида находился в расплавленном состоянии, что подтверждалось перемещением (падением) Pt-шарика. Плавления Pt-шарика не происходило, поскольку платина при атмосферном давлении плавится при 1772°C , а при 4,0 ГПа - при 1950°C [Strong, Bundy, 1959].

Экспериментально определенная плотность расплава диопсида при 7,0 ГПа и 1927°C составила $2,8 \pm 0,8$ г/см³ [Reid et.al., 2003].

6.3 Результаты экспериментальных исследований и расчетные данные

Результаты экспериментальных исследований при 4,0 ГПа и 1800°C приведены в Таблице 9.

Таблица 9 - Результаты экспериментов по определению относительной вязкости (η_r) расплава диопсида с зернами оливина при давлении 4,0 ГПа

№ опыта	сод. ОI, мас. %	r, см	r _a , см	h, см	t, с	l, см	V, см/с	K	η_r , Па·с
1	-	0,012	0,3	0,4	40	0,19	$>1,9 \cdot 10^{-2}$	0,92	$<2,5$
2	10	0,05	0,3	0,4	60	0,16	$>5,3 \cdot 10^{-3}$	0,65	$<8,9 \cdot 10^1$
3	20	0,05	0,3	0,4	60	0,13	$4,2 \cdot 10^{-3}$	0,65	$1,1 \cdot 10^2$
4	30	0,05	0,3	0,4	60	0,10	$3,3 \cdot 10^{-3}$	0,66	$1,4 \cdot 10^2$
5	50	0,04	0,3	0,4	60	-	$<3,3 \cdot 10^{-4}$	0,79	$>1,2 \cdot 10^3$

Примечание. Сод. ОI - содержание оливина (ОI) в мас.%; r - радиус Pt шарика; r_a - радиус ампулы; h - высота ампулы; t - время выдержки; l - длина перемещения шарика; V - скорость перемещения шарика; K - поправка на пристеночный эффект в ампуле.

Заметим, что при закалке низкокремниевых расплавов стекол не образуется, а происходит быстрая кристаллизация расплава с образованием тонкозернистой массы кристаллов, в которой фиксируется Pt шарик в момент закалки. Для расплава диопсидового состава закалочный матрикс состоит из закалочных кристаллов диопсида [Банушкина, Чепуров, 2020].

Исходя из полученных данных, были проведены расчеты вязкости, используя метод Стокса по известной формуле [Liebske et al., 2005]:

$$\eta = [2r^2 \cdot g(\rho_2 - \rho_1) / 9V(1 + 3,3r/h)] \cdot K; \quad (1)$$

где η - вязкость расплава; $g = 980 \text{ см/с}^2$ - гравитационная постоянная; r - радиус шарика; h - расстояние, на которое шарик переместился в ходе эксперимента; $\rho_2 - \rho_1$ - разность плотностей шарика и расплава; V - скорость падения шарика в расплаве; K - поправка на пристеночный эффект в ампуле, рассчитываемая по формуле

$$K = [1 - 2,104(r/r_a) + 2,09(r/r_a)^3 - 0,95(r/r_a)^5]; \quad r_a - \text{радиус ампулы с образцом.} \quad (2)$$

Величина плотности модельных расплавов была принята $2,8 \text{ г/см}^3$, что соответствует плотности перидотитового расплава с 5 мас. % H_2O при $p = 4,0 \text{ ГПа}$ и $T = 1700 \text{ }^\circ\text{C}$ [Sakamaki et al., 2009]. Плотность платины равна $21,45 \text{ г/см}^3$ [Ardia et al., 2008].

При введении 50 мас. % зерен оливина не удалось обнаружить перемещения Pt шарика при параметрах опытов длительностью до 1 ч. Это свидетельствует о высокой относительной вязкости расплавов с указанным содержанием твердого компонента. По нашим оценкам вязкость системы значительно превышает $1,2 \cdot 10^3 \text{ Па}\cdot\text{с}$ (см. Таблица 9).

С другой стороны, при содержании 10 мас. % зерен оливина и менее, перемещение Pt шарика происходило очень быстро. Шарик оказывался на дне ампулы в течение менее 10 с. При содержании 20 и 30 мас. % зерен оливина удалось получить более корректные величины вязкости исследованных систем (см. Таблица 9). Установлено ожидаемое снижение скорости перемещения Pt шариков и, соответственно, увеличение относительной вязкости таких гетерогенных сред, в отличие от расплавов, не содержащих твердых фаз.

Полагают, что при низком содержании кристаллов магмы могут рассматриваться как Ньютоновские жидкости [Pinkerton, Stevenson, 1992]. В таком

случае их относительная вязкость оценивается по уравнению Эйнштейна-Роско (Einstein-Roscoe) [Roscoe, 1952]:

$$\eta = \eta_0 \cdot (1 - \varphi/\varphi_m)^{-n}, \quad (3)$$

где η_0 – вязкость гомогенного расплава, φ – содержание кристаллов, φ_m – максимальное содержание кристаллов, n – устанавливаемая эмпирически константа.

Величина φ_m зависит также от размера, формы и распределения кристаллов, а n – от сил взаимодействия, влияющих на кристаллы [Lejeune, Richet, 1995]. Тем не менее, уравнение Эйнштейна-Роско в настоящее время является популярным для исследования реологических свойств природных мультифазных лав и магм в субликвидусных условиях [Petford, 2009]. Обычно при расчетах φ_m и n принимаются равными, соответственно, 0,6 и 2,5 [Marsh, 1981; Lejeune, Richet, 1995]. Поэтому уравнение приобретает следующий вид:

$$\eta = \eta_0 \cdot (1 - \varphi/0.6)^{-2.5} \quad (4)$$

Значительные расхождения между экспериментальными и расчетными данными получены, например, H.Sato для базальтового расплава в субликвидусных условиях при атмосферном давлении [Sato, 2005]. В указанной работе установлен рост вязкости при снижении температуры: 52 Па·с при 1230 °С, 350 Па·с при 1170 °С и 1950 Па·с при 1130 °С. Это связано с увеличением количества кристаллов в расплаве при его кристаллизации. Рассчитанные значения вязкости по уравнению Эйнштейна-Роско для частиц твердой фазы сферической формы имеют значительно более сглаженную зависимость. В данном случае убедительно продемонстрировано, что расхождения между измеренными и рассчитанными величинами относительной вязкости в мультифазной среде обусловлены морфологией твердых частиц.

Использование уравнения Эйнштейна-Роско для расчетов относительной вязкости мультифазных силикатных систем в субликвидусных условиях имеет значительные ограничения [Ishibashi, Sato, 2007; Petford, 2009].

6.4 Значение полученных экспериментальных данных

Геолого-петрологические наблюдения и экспериментальные исследования свидетельствуют о низкой вязкости собственно основной магмы. К геолого-петрологическим фактам относятся, например, следующие: лапилли обычно имеют довольно тонкие слои минералов основной массы, которые интерпретируются как закаленный расплав, а округлая форма лапиллей контролируется поверхностным натяжением; гипабиссальные интрузии образуют дайки мощностью около 1 м, а иногда - систему жил толщиной лишь в несколько сантиметров.

По экспериментальным данным вязкость диопсидового расплава при 4,0 ГПа и 1800 °С, рассчитанная методом Стокса, соответствует 0,63 Па·с, что хорошо согласуется с данными, полученными с использованием синхротронного излучения (0,31 Па·с при 3,5 ГПа и 1730 °С) [Reid et al., 2003]. Предполагается, что значительные пропорции кристаллов оливина в расплаве увеличивают вязкость в 10-100 и более раз [Pinkerton, Stevenson, 1992]. В работе [Персиков, Бухтияров, 2014] на основе собственной физико-химической модели приводятся расчетные прогнозные данные вязкости кимберлитовой магмы в процессе подъема из мантии к земной коре. Так, при 9,0 ГПа и 1400 °С вязкость кимберлитовой магмы соответствует 35 Па·с, а при 5,0 ГПа и 1200 °С уменьшается до 11 Па·с, несмотря на снижение температуры на 200 °С.

По нашим данным, вязкость расплава диоксида при 4,0 ГПа и 1800 °С составляет менее 2 Па·с. Интерес представляет то, что при содержании ксенокристаллов оливина в расплаве до 10 мас. % значения вязкости остаются низкими. С увеличением содержания ксенокристаллов вязкость прогрессивно растет: при 20-30 мас. % на 1-2 порядка, при 50 мас. % - на 3 порядка и более (см. Таблица 9).

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать важный вывод: высокое содержание кристаллов в расплаве указывает на невозможность сверхскоростного течения жидкости по узким трещинам, что объясняется уменьшением пропускной способности в трещине вследствие присутствия кристаллов и увеличением внутреннего трения при взаимодействии расплава и кристаллов [Банушкина, Чепуров, 2020]. Отсюда следует, что в магме количество твердой фазы должно быть достаточно низким (< 20-30 мас. %), в противном случае перемещение расплава было бы возможно исключительно при взрывных процессах. Отношение между твердыми фазами, жидкостью и газом может создавать эффузивный или взрывной тип извержений [Moss et al., 2009].

Измеренные в работе значения относительной вязкости расплава диопсида с твердыми фазами являются оценочным, несмотря на то, что воспроизводимость результатов была достаточно высокая. Это связано с рядом вышеуказанных причин. Однако даже приближенные оценки имеют большое значение при изучении процессов, происходящих в мантии и земной коре. Маловероятно существование в природных обстановках абсолютно гомогенных основных магм без твердых фаз. С изменением содержания, размера или формы твердых фаз в расплаве, величины относительной вязкости, определенные в экспериментах, могут варьировать от чрезвычайно малых до высоких значений. К тому же, проведенные нами исследования выполнены без учета появления фенокристаллов, кристаллизующихся непосредственно в расплаве, что, несомненно, также является одним из дополнительных факторов, влияющим на изменение вязкости реальных расплавов в природе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

1. **Детально исследовано** сечение диопсид ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) - кальциевая молекула Эскола ($\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$), принадлежащее кварц(Qtz)-нормативной области модельной системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CMAS). **Проведены** эксперименты с составами в широком диапазоне давлений и температур: $p = 10^{-3} - 3,0$ ГПа; $T = 966...1547$ °С. **Обнаружены** фазы: Crх(ss) - твердые растворы глиноземсодержащего клинопироксена; безглиноземистый Di; кальциевый плагиоклаз - анортит An (поле устойчивости находится в области давлений $10^{-3} - 2,0$ ГПа); твердые растворы граната Grт(ss) , характерные для области высоких давлений (2,6-3,0 ГПа); кварц Qtz; тридимит Tr (в экспериментах при давлении 10^{-3} ГПа согласно своему полю стабильности); расплав L.

2. **Уточнены** составы сосуществующих фаз. Составы Crх(ss) представлены серией Di-En-CaTs-CaEs. **Отмечено**, что составы Crх(ss) меняются не только от (p, T)-параметров, но и зависят от ассоциации сосуществующих с ними фаз. Состав Di находится в сечении Di-En (содержание энстатитового минала составляет ~5 мол. %), характеризуется отсутствием глинозема Al_2O_3 и преобладанием магнезиального компонента над кальциевым. Состав Grт(ss) принадлежит пироп-гроссуляровому ряду (количество пиропового компонента достигает 3-6 мол. %). Составы An, Qtz и Tr соответствуют стехиометрии. Состав расплава L в сечении Di-CaEs обогащен кальциевым компонентом и кремнеземом SiO_2 .

3. **Показаны** идентичность и однородность состава по всей площади шлифа, не зависимо от морфологической формы выделений фаз в солидусе. В рамках данной работы **дополнительно** был **проведен** отжиг диопсидового стекла с идеальной стехиометрией, чтобы разрешить вопрос возникновения специфических структур в образцах; **продемонстрировано**, что солидусные фазы в сечении Di-CaEs представляют собой остаточные структуры, являются следствием девитрификации стекла и характеризуют смену условий кристаллизации в области солидуса. Расплавы же, в свою очередь, в данном сечении хорошо закаливаются в стекла без следов раскристаллизации.

4. В кварцнормативной области CMAS-системы **выделены** следующие эвтектические моновариантные реакции: $L=\text{Crх}+\text{Di}+\text{An}+\text{Tr}$ для опытов при атмосферном давлении, температура плавления $T_{\text{пл}} \sim 1137$ °С; $L=\text{Crх}+\text{Di}+\text{An}+\text{Qtz}$ в интервале давлений от 1,0 ГПа до ~2,6 ГПа, $T_{\text{пл}}$ находится в диапазоне 1208...1250 °С; $L=\text{Crх}+\text{Di}+\text{Grт}+\text{Qtz}$ при давлениях выше 2,6 ГПа, $T_{\text{пл}} \sim 1300$ °С и выше. Подобное

понижение температур плавления (на ~ 200 °C), в сравнении с эвтектическими реакциями, которые реализуются в форстерит- и корунд-нормативных областях CMAS-системы, **предполагается**, вызвано стабилизацией фазы Di к субсолидным ассоциациям вида (Cpx+An+Qtz) и (Cpx+Grt+Qtz).

5. **Построены** фазовые (Т-х)-диаграммы сечения Di-CaEs. **Построена** диаграмма моновариантных эвтектических реакций в (p, T) - координатах. Изобарические проекции сечения Di-CaEs формируют эвтектический тренд, который существует в температурном диапазоне $1137...1317\pm 10$ °C, характеризует кварцнормативную область составов и смену полей устойчивости ассоциаций фаз (и, соответственно, минеральных парагенезисов). В частности, смена (Grt+Cpx) на (An+Cpx) соответствует переходу пород ультраосновного состава к породам основного состава с понижением давления. Линия тренда имеет положительный наклон dt/dp. Сформированный **кварцнормативный тренд**, в совокупности с выделенными ранее Н.В. Сурковым **лерцолитовым** и **щелочноземельным** трендами, контролирует плавление составов в CMAS-системе; **предложен** вариант фазовой (p, T)-диаграммы.

6. **Выделенный** кварцнормативный эвтектический **тренд** в рамках фундаментальной петрологии имеет немаловажное значение, поскольку **моделирует возможную** эволюцию кварцнормативных составов CMAS-системы, соответствующих кварцевым и кианитовым эклогитам и гроспидитам, к поверхности земли и вполне **согласуется** с гипотезой академика В.С. Соболева о происхождении кислых магм.

Полученные фазовые взаимоотношения могут быть основой для изучения влияния щелочей, железистого компонента, и т.д. на устойчивость Qtz-нормативных минеральных ассоциаций. Установленные фазовые объемы, включающие ассоциацию вида (Di+Cpx), важны для их последующей диагностики среди горных пород и глубинных ксенолитов. Использование выделенных закономерностей в дополненной щелочными компонентами CMAS-системе позволит глубже рассмотреть явления, сопутствующие образованию кварцнормативных пород, и аргументировано трактовать их генезис. Более того, обнаруженное в экспериментах понижение температур плавления может способствовать реализации механизма накопления больших объемов алюмосиликатного расплава, что в дальнейшем позволит с физико-химической точки зрения аргументировать генезис крупных интрузивов на поверхности земли.

7. **Экспериментально продемонстрировано**, что расплав диопсида с небольшим количеством твердой фазы в виде кристаллов оливина имеет довольно низкую относительную вязкость при 4,0 ГПа и 1800 °C, которая обеспечивает высокую

скорость продвижения таких магм даже сквозь узкие каналы. **Получено**, что вязкость чистого расплава составляет менее 2,5 Па·с; при содержании в расплаве до 10 мас. % твердой фазы вязкость существенно не меняется ($<8,9 \cdot 10^1$ Па·с), а с добавлением твердой фазы - прогрессивно увеличивается: при содержании 30 мас. % твердой фазы в своем составе расплав имеет вязкость порядка 100 Па·с; при 50 мас. % - значения, превышающие (экспериментально не фиксируется) 1000 Па·с, что, несомненно, будет препятствовать высокоскоростному продвижению расплава к поверхности Земли. Можно ожидать, что магмы с высоким содержанием твердой фазы (более 30 мас. %), ввиду резкого возрастания относительной вязкости системы, могут значительно замедлять свое продвижение, и вероятно, закупоривать подводящие каналы, либо перемещаться к поверхности по эксплозивному типу извержения.

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Ak	акерманит	$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$
An	анортит	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
CaEs	кальциевая молекула Эскола (минал)	$\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$
CaTs	кальциевая молекула Чермака (минал)	$\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$
Cd	кордиерит	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$
Coes	коэсит	SiO_2
Cor	корунд	Al_2O_3
Cpx / Al_2O_3 -Cpx	глинозем-содержащий клинопироксен диопсидового ряда	
Cpx(ss)	твердые растворы глиноземистых клинопироксенов	
Di	диопсид (группа клинопироксена)	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$
En	энстатит (группа ортопироксена)	MgSiO_3
Fo	форстерит (группа оливина)	Mg_2SiO_4
Gel	геленит	$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{SiAl})\text{O}_7$
Gross	гроссуляр	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
Grt	гранат пироп-гроссулярового ряда	$(\text{Ca}, \text{Mg})_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$
Grt(ss)	твердые растворы граната	
Jd	жадеит	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$
Kus	кушировит	$\text{CaTs}_{88}\text{Di}_{12}$
Ky	кианит	Al_2SiO_5
L	расплав (стекло)	
Lar	ларнит	$\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$
Mer	мервинит	$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$
Mon	монтичеллит	CaMgSiO_4
Ol	оливин	$(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$
Opx	ортопироксен	$(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$
Pi	безжелезистый пижонит	$(\text{Mg}, \text{Ca})\text{SiO}_3$
Px	пироксен (общее название для групп ортопироксена и клинопироксена)	
Pyр	пироп	$\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
Qtz	кварц	SiO_2
Sap	сапфирин	$\text{Mg}_4(\text{Mg}_3\text{Al}_9)\text{O}_4[\text{Si}_3\text{Al}_9\text{O}_{36}]$
Sil	силлиманит	Al_2SiO_5

Sp	шпинель	$MgAl_2O_4$
Tr	тридимит	SiO_2
Woll	волластонит	$CaSiO_3$
p	давление	[ГПа]
T	температура	[°C]
t	время	[час]
x (CaEs)	молекулярное количество CaEs-минала	[г/моль]
мкм	микрон	10^{-6} м
нм	наномикрон	10^{-9} м
мм	миллиметр	10^{-3} м
η_r	относительная вязкость	Па·с
SEM	scanning electron microscope	
EDS	energy-dispersive X-ray spectroscopy	
EMP	electron microprobe	

ЛИТЕРАТУРА

1. Банушкина, С.В. Экспериментальное исследование плавления в форстеритнормативной части системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в связи с существованием "эклогитового барьера" / С.В. Банушкина, Ю.Г. Гартвич, З.Ф. Голицына, Н.В. Сурков // Международный научно-исследовательский журнал. – 2017. - №11(65). - Ч. 3. - С. 173-180.
2. Банушкина, С.В. Экспериментальное исследование моновариантных реакций плавления в форстеритнормативной части системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в связи с образованием шпинелевых перидотитов / С.В. Банушкина, Ю.Г. Гартвич, З.Ф. Голицына, Н.В. Сурков // Международный научно-исследовательский журнал. - 2017а. - №12(66). - Ч. 2. - С. 152-161.
3. Банушкина, С.В. Особенности плавления фаз в сечении диопсид – кальциевая молекула Эскола в интервале давлений $1 \text{ кгс/см}^2 - 20 \text{ кбар}$ / С.В. Банушкина, Н.В. Сурков, З.Ф. Голицына // Вестник ЗабГУ. – 2019. – Т. 25. - №7. – С. 6-17. DOI: 10.21209/2227-9245-2019-25-7-6-17.
4. Банушкина, С.В. Экспериментальное изучение вязкости расплава диопсида при высоком давлении / С.В. Банушкина, А.И. Чепуров // Известия АлтГУ. Физика. - 2020. - № 4 (114). - С. 17-20. DOI 10.14258/izvasu(2020)4-02.
5. Банушкина, С.В. Клинопироксеновые твердые растворы в сечении $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ при высоких P-T параметрах / С.В. Банушкина, А.И. Туркин, А.И. Чепуров // Известия Иркутского государственного университета. Серия "Науки о Земле". - 2020. - Т. 34. - С. 37-54. DOI 10.26516/2073-3402.2020.34.37.
6. Батиева, И.Д. Гранитоидные формации Кольского полуострова / И.Д. Батиева, И.В. Бельков // В кн.: Очерки по петрологии, минералогии и минерагении гранитов Кольского полуострова. – Л. – 1968. – с. 5-144.
7. Бельков, И.В. Вулкано-плутонические комплексы первичной континентальной коры Балтийского щита / И.В. Бельков, И.Д. Батиева // В кн.: Древнейшие гранитоиды Балтийского щита. Апатиты. – 1979. – с. 5-18.
8. Брэгг, У.Л. Кристаллическая структура минералов: пер. с англ. В.Б. Александрова и др. / У.Л. Брэгг, Г.Ф. Кларингбулл; под ред. и с пред. д. г.-м. н. В.А. Франк-Каменецкого. - М.: МИР, 1967. - 391 с. [Bragg, W.L. Crystal structures of minerals / W.L. Bragg, G.F. Claringbull. - L.: G. Bell and sons LTD, 1965.].
9. Булах, А.Г. Руководство и таблицы для расчета формул минералов / А.Г. Булах. - М.: Недра, 1967. - 144 с.

10. Годовиков, А.А. Аппарат для создания давления до 40 кбар при температурах до 1700 °С / А.А. Годовиков, С.А. Смирнов, И.Ю. Малиновский, Э.Н. Ран, М.С. Паньков, Г.А. Росинский, Б.П. Токмин // Приборы и техника эксперимента. - 1971. - № 6. - С. 159-160.
11. Грин, Т.Х. Экспериментальные исследования генезиса анортозитов при высоких давлениях / Т.Х. Грин // Петрология верхней мантии: сб. научн. тр. - М.: МИР, 1968. - С. 228-255.
12. Добрецов, Н.Л. Породообразующие пироксены / Н.Л. Добрецов, Ю.Н. Кочкин, А.П. Кривенко, В.А. Кутолин. - М.: Наука, 1971. - 455 с.
13. Дорошев, А.М. Особенности процесса достижения равновесия между гранатами и клинопироксенами в системе $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ / А.М. Дорошев, И.Ю. Малиновский, Н.В. Сурков, А.А. Калинин // Проблемы эксперимента в твердофазной и гидротермальной аппаратуре высокого давления: сб. науч. тр.; под ред. И.И. Иванова, Ю.А. Литвина. - М.: Наука, 1982. - С. 97-111.
14. Евстропьев, К.С. Химия кремния и физическая химия силикатов / К.С. Евстропьев, Н.А. Торопов. - 2-е изд. - М.: ГИЗЛСМ, 1956. - 342 с.
15. Жариков, В.А. Экспериментальные исследования плавления изверженных пород щелочноземельной серии при давлении 35 кбар / В.А. Жариков, И.П. Иванов, Ю.А. Литвин, Р.А. Ишбулатов // Доклады академии наук СССР. - 1974. - Т. 219. - № 2. - С. 443-446.
16. Жариков, В.А. Проблемы происхождения магм островных дуг в свете экспериментальных исследований при высоких давлениях / В.А. Жариков, Р.А. Ишбулатов, Ю.А. Литвин // Проблемы петрологии Земной коры и верхней мантии: Тр. Ин-та геологии и геофизики СО АН СССР; под ред. Н.Л. Добрецова и др. - Новосибирск: Наука, 1978. - Вып. 403. - С. 8-18.
17. Жариков, В.А. Растворимость минала $\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ в клинопироксенах и проблема эклогитового барьера / В.А. Жариков, Р.А. Ишбулатов, Л.Т. Чудиновских, Ю.А. Литвин // Мантийные ксенолиты и проблема ультраосновных магм: Тез. докл. Всесоюз. симпоз., 27-29 окт. 1980 г., г. Новосибирск; редкол.: Ю.Р. Васильев (отв. ред.) и др. - Новосибирск: ИГИГ, 1980. - С. 88.
18. Жариков, В.А. Основы физической геохимии / В.А. Жариков; под ред. Сороколетовой С.П. - М.: Изд-во МГУ, 2005. - 654 с.
19. Журко, З.Ф. Фации метаморфизма высоких давлений и геотермобарометрия глубинных парагенезисов на основе экспериментального исследования фазовой диаграммы системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ / З.Ф. Журко, С.В.

Банушкина, Н.В. Сурков // XVII Всероссийское совещание по экспериментальной минералогии, Новосибирск, 7-9 сент. 2015 г. – Новосибирск: ИГМ СО РАН, 2015. - С. 18.

20. Журко, З.Ф. Геотермобарометрия глубинных парагенезисов на основе экспериментального исследования фазовой диаграммы системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ / З.Ф. Журко, С.В. Банушкина, Н.В. Сурков // Материалы Всероссийского совещания, посвященного 50-летию лаборатории петрологии, геохимии и рудогенеза ИЗК СО РАН: Флюидный режим эндогенных процессов континентальной литосферы, Иркутск, 6-9 окт. 2015. – Иркутск: Институт земной коры СО РАН, 2015. - С. 74-75

21. Заварицкий, А.Н. Введение в петрохимию изверженных горных пород / А.Н. Заварицкий. - М.: Изд-во АН СССР, 1944. - 323 с.

22. Заварицкий, А. Н. Физико-химические основы петрографии изверженных горных пород / А.Н. Заварицкий, В.С. Соболев. - М.: Госгеолтехиздат, 1961. - 385 с.

23. Ишбулатов, Р.А. Экспериментальные исследования плавления пород щелочноземельной серии при давлениях 25-45 кбар / Р.А. Ишбулатов // Очерки по физико-химической петрологии. - М.: Наука, 1977. - Вып. 6. - С. 97-167.

24. Ишбулатов, Р.А. Экспериментальные исследования растворимости минала $\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ в клинопироксенах при давлениях от 14 до 70 кбар / Р.А. Ишбулатов, Л.Т. Чудиновских, Е.К. Малиновская // Кристаллохимия минералов. Материалы XIII Конгресса Международной Минералогической Ассоциации ММА (ИМА), Варна 19-25 сент., 1982 г. - София: Бълг. АН, 1986. - С. 351-357.

25. Лаврентьев, Ю.Г. Электронно-зондовое определение состава минералов: микроанализатор или сканирующий электронный микроскоп? / Ю.Г. Лаврентьев, Н.С. Карманов, Л.В. Усова // Геология и геофизика. - 2015. - Т. 56. - № 8. - С. 1473-1482.

26. Малиновская, Е.К. Клинопироксены серии $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-CaAl}_2\text{SiO}_6\text{-Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ в ассоциации с анортитом, кварцем, коэситом и гранатом / Е.К. Малиновская, А.М. Дорошев, В.К. Булатов, Г. Брай // Геохимия. - 1991. - № 2. - С. 216-226.

27. Малиновский, И.Ю. Система $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при 1200 °С и 30 кбар / И.Ю. Малиновский, А.М. Дорошев // Экспериментальные исследования по минералогии (1972-1973): сб. научн. тр.; отв. ред. А.А. Годовиков, В.С. Соболев, ред. Б.А. Фурсенко. - Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1974. - С. 62-69.

28. Персигов, Э.С. Обобщенные закономерности динамических свойств магм (вязкость, диффузия воды) / Э.С. Персигов, П.Г. Бухтияров // Вестник СпбГУ. - 2013. - Сер. 7. – Вып. 3. - С. 50-64.

29. Персиков, Э.С. Влияние растворенной воды на динамику вязкости кимберлитовых и базальтовых магм в процессах их зарождения, эволюции и подъема из мантии в земную кору / Э.С. Персиков, П.Г. Бухтияров // Экспериментальная геохимия. - 2014. - Т. 2. - № 2. - С. 236-240.

30. Скрейнемакерс, Ф.А. Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия: пер. с англ. с доп. и изм. Н.В. Белова / Ф.А. Скрейнемакерс; под ред. акад. А.Н. Заварицкого. - М.: Гос. изд-во иностр. лит., 1948. - 215 с. [Schreinemakers, F.A. In-, mono- and divariant equilibria / F.A. Schreinemakers. - Amsterdam: Koninklijke Academie van Wetenschappen, 1915].

31. Соболев, В.С. Проблема синтеза минералов на сессии Международной минералогической ассоциации / В.С. Соболев // Проблемы геологии на XXI сессии Международного геологического конгресса: сб. научн. тр.; ред. А.Г. Афанасьев и др. - М.: Изд-во АН СССР, 1963. - С. 308-317.

32. Соболев, Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии / Н.В. Соболев. - Новосибирск: Наука, 1974. - 264 с.

33. Соболев, В.С. Состав глубинных пироксенов и проблема эклогитового барьера / В.С. Соболев, А.В. Соболев // Геология и геофизика. - 1977. - №12. - С. 46-59.

34. Соболев, В.С. Коэситовые (кварцевые) эклогиты как источник мантийных магм, богатых кремнеземом / В.С. Соболев // Проблемы глубинного магматизма: сб. научн. тр.; отв. ред. В.С. Соболев. - М.: Наука, 1979. - С. 7-11.

35. Сурков, Н.В. Экспериментальное исследование устойчивости клинопироксенов системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в связи с петрологией верхней мантии: дис ... канд. г.-м. наук: 04.00.08 / Сурков Никита Викторович. - Новосибирск, 1983. - 183 с.

36. Сурков, Н.В. Ячейка устройства для создания высокой температуры при сверхвысоком давлении. А.с. 1762458 СССР (51)5 В 01 J 3/06 / Н.В. Сурков (СССР). - № 4794360; заявлено 20.02.1990; опубл. 15.05.1992.

37. Сурков, Н.В. Экспериментальное исследование устойчивости и плавления дивариантных ассоциаций в форстеритнормативной части системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в связи с петрологией верхней мантии / Н.В. Сурков // Материалы по генетической и экспериментальной минералогии: сб. научн. тр.; редкол.: Н.В. Соболев (гл. ред.) и др. - Новосибирск: Изд-во СОРАН, НИЦ ОИГГМ СО РАН, 1995. - Т. 11. - С. 27-43.

38. Сурков, Н.В. Экспериментальное исследование устойчивости твёрдых растворов клинопироксенов в ассоциации $Cpx+Opx+Gr$ системы $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ / Н.В. Сурков, Г.Н. Кузнецов // Геология и геофизика. - 1996. - Т. 37. - № 12. - С. 18-25.

39. Сурков, Н.В. Фазовая диаграмма системы $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ при давлениях до 40 кбар / Н.В. Сурков, А.М. Дорошев // Геология и геофизика. - 1998. - Т. 39. - № 9. - С. 1254-1268.

40. Сурков, Н.В. Экспериментальное исследование фазовых равновесий в сечении пироп-гроссуляр при давлении 30 кбар / Н.В. Сурков, Ю.Г. Гартвич // Петрология. - 2000. - Т. 8. - № 1. - С. 95-107.

41. Сурков, Н.В. Устойчивость глубинных парагенезисов, процессы магмаобразования и происхождение кимберлитов / Н.В. Сурков, Н.Н. Зинчук // Проблемы алмазной геологии и некоторые пути их решения. - Воронеж: Изд-во ВГУ, 2001. - С. 101-135.

42. Сурков, Н.В. Особенности минерального состава глубинных кварцнормативных парагенезисов, экспериментальное исследование / Н.В. Сурков // Вестник Отделения наук о Земле РАН. Электронный научно-информационный журнал. - 2004. - №1(22). - Режим доступа: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/informbul-1/term-7.html (дата обращения 01.07.2004).

43. Сурков, Н.В. Экспериментальное исследование фазовой диаграммы сечения $CaMgSi_2O_6-CaAl_{0.5}Si_2O_6$ при давлении 3,0 ГПа / Н.В. Сурков, Ю.Г. Гартвич, Ю.В. Бабич // Доклады академии наук. - 2004. - Т. 398. - № 4. - С. 533-537.

44. Сурков, Н. В. Устойчивость и фазовые взаимоотношения нестехиометричных клинопироксенов в сечении диопсид - "Са-молекула Эскола" при высоких давлениях / Н.В. Сурков, Ю.Г. Гартвич, О.П. Изох // Геохимия. - 2007. - №6. - С. 632-642.

45. Сурков, Н.В. Моделирование глубинных высокоглинозёмистых парагенезисов на основе полей устойчивости корунд-, шпинельнормативных ассоциаций системы $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ / Н.В. Сурков, Ю.Г. Гартвич // Геология и геофизика. - 2012. - Т.53. - № 1. - С. 67-81.

46. Сурков, Н. В. Физико-химическая модель для кристаллизации пород щелочноземельной серии / Н.В. Сурков, Ю.Г. Гартвич // Геохимия. - 2012а. - № 10. - С. 891-908.

47. Сурков, Н.В. Особенности состава алюмосиликатного расплава в условиях динамического изменения давления. Преодоление эклогитового барьера / Н.В. Сурков // Граниты и эволюция Земли: граниты и континентальная кора: Материалы II

международной геологической конференции, Новосибирск, 17-20 авг. 2014 г.; редкол.: Н.Н. Крук и др. - Новосибирск: Изд-во СОРАН, 2014 - С. 197.

48. Сурков, Н.В. Физико-химическая модель эволюции состава магматических расплавов от ультраосновного до гранитного / Н.В. Сурков, З.Ф. Журко, И.А. Егонин, С.В. Банушкина // Потенциал современной науки. - №4. - 2015. - С. 74-82.

49. Сурков, Н.В. Эволюция магматического расплава от ультраосновных составов к гранитным, физико-химическая модель / Н.В. Сурков // Граниты и эволюция Земли: мантия и кора в гранитообразовании: Материалы III международной геологической конференции, Екатеринбург, 28-31 авг. 2017 г.; редкол.: Г.Б. Ферштатер (отв. ред.) и др. - Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2017. - С.287-290.

50. Сурков, Н.В. Эвтектические тренды как основной путь эволюции магматического расплава. По результатам экспериментальных исследований / Н.В. Сурков, Ю.Г. Гартвич, С.В. Банушкина // Материалы совещания, приуроченного к 60-летию Института геологии и геофизики СО АН СССР: Геология и минерагения Евразии, Новосибирск, 3-5 окт. 2017. – Новосибирск: ИГМ СО РАН, 2017а. - С. 223-224.

51. Сурков, Н.В. Особенности плавления ассоциаций с α - диопсидом в сечении $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ при атмосферном давлении / Н.В. Сурков, С.В. Банушкина, Ю.Г. Гартвич // Вестник ЗабГУ. - 2018. - Т. 24. - №7. - С. 51-59.

52. Френкель, Я.И. Кинетическая теория жидкостей / Я.И. Френкель; отв. ред. акад. Н.Н. Семенова, проф. А.Е. Глауберман; примеч. А.Е. Глаубермана. - Л.: Наука, Ленинградское отд., 1975. - 592 с.

53. Ханухова, Л.Т. Избыточный кремнезем в твердых растворах клинопироксенов высокого давления по данным экспериментального изучения системы $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ - SiO_2 при 35 кбар и 1200 °С / Л.Т. Ханухова, В.А. Жариков, Р.А. Ишбулатов, Ю.А. Литвин // Доклады академии наук СССР. - 1976. - Т. 229. - № 1. - С. 182-184.

54. Ханухова, Л.Т. Твердые растворы пироксенов в системе $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ - SiO_2 при 35 кбар и 1200 °С / Л.Т. Ханухова, В.А. Жариков, Р.А. Ишбулатов, Ю.А. Литвин // Доклады академии наук СССР. – 1976а. - Т. 231. - № 1. - С. 185-187.

55. Ханухова, Л.Т. Поверхность насыщения клинопироксенов кремнеземом в системе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ - SiO_2 при 35 кбар и 1200 °С / Л.Т. Ханухова, В.А. Жариков, Р.А. Ишбулатов, Ю.А. Литвин // Доклады академии наук СССР. - 1977. - №234(1). - С. 168-171.

56. Ханухова, Л.Т. Экспериментальное исследование системы $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-NaAlSi}_2\text{O}_6\text{-CaAl}_2\text{SiO}_6\text{-SiO}_2$ при 35 кбар и 1200 °С / Л.Т. Ханухова // Очерки физико-химической петрологии. - М: Наука, 1978. - Вып. 8. - С. 155-178.
57. Ходоревская, Л.И. Экспериментальное исследование гранитообразования по породам основного состава: дис ... д. г.-м. наук: 25.00.04 / Ходоревская Лилия Ивановна. – Черногловка, 2006. – 255 с.
58. Чепуров, А.И. Экспериментальные исследования образования алмаза при высоких P–T параметрах / А.И. Чепуров, И.И. Федоров, В.М. Сонин // Геология и геофизика. - 1998. - Т. 39. - № 2. - С. 234-244.
59. Чепуров, А.И. Использование беспрессового многопуансонного аппарата высокого давления типа “разрезная сфера” для измерения вязкости силикатных расплавов / А.И. Чепуров, В.М. Сонин, А.А. Кирдяшкин, Е.И. Жимулев // Прикладная механика и техническая физика. - 2009. - Т. 50. - № 5. - С. 115–120.
60. Чепуров, А.И. Экспериментальная оценка скорости гравитационного фракционирования ксенокристаллов в кимберлитовой магме при высоких P–T параметрах / А.И. Чепуров, Е.И. Жимулев, В.М. Сонин, А.А. Чепуров, А.А. Томиленко, Н.П. Похиленко // ДАН. - 2011. - Т. 440. - № 5. - С. 678–681.
61. Чепуров, А.И. Устойчивость ромбического и моноклинного пироксенов, оливина и граната в кимберлитовой магме / А.И. Чепуров, Е.И. Жимулев, Л.В. Агафонов, В.М. Сонин, А.А. Чепуров, А.А. Томиленко // Геология и геофизика. - 2013. - Т. 54. - № 4. - С. 533–544.
62. Andersen, O. The system anorthite-forsterite-silica / O. Andersen // American Journal of Science. - 1915. - Series 4. - Vol. 39. - No. 232. - P. 407-454.
63. Aranovich, L.Y. Dehydration melting and the relationship between granites and granulites / L.Y. Aranovich, A.R. Makhlof, C.E. Manning, R.C. Newton // Precambrian Research. – 2014. – Vol. 253. – P. 26-37.
64. Ardia, P. A model for the viscosity of rhyolite as a function of H₂O-content and pressure: A calibration based on centrifuge piston cylinder experiments / P. Ardia, D. Giordano, M.W. Schmidt // Geochimica et Cosmochimica Acta. - 2008. - Vol. 72. - P. 6103–6123.
65. Bouhifd, M.A. Redox state, microstructure and viscosity of partially crystallized basalt melt / M.A. Bouhifd, P. Richet, P. Besson, M. Roskosz, J. Ingrin // Earth and Planetary Science Letters. - 2004. - Vol. 218. - P. 31–44.
66. Bowen, N.L. The melting phenomena of the plagioclase feldspars / N.L. Bowen // American Journal of Science. - 1913. - 4th Series. - Vol. 35. - No. 10. - P. 577-599.

67. Bowen, N.L. The evolution of the igneous rocks / N.L. Bowen. - Princeton: Princeton University press, 1928. - 334 p.
68. Boyd, F.R. Apparatus for phase-equilibrium measurements at pressures up to 50 kilobars and temperatures up to 1750 °C / F.R. Boyd, J.L. England // Journal of Geophysical Research. - 1960. - Vol. 65. - No. 2. - P. 741-748.
69. Boyd, F.R. Effect of pressure on the melting of diopside, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, and albite, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, in the range up to 50 kilobars / F.R. Boyd, J.L. England // Journal of Geophysical Research. - 1963. - Vol. 68. - No. 1. - P. 311-323.
70. Boyd, F.R. The system $\text{CaSiO}_3\text{-MgSiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ / F.R. Boyd // Carnegie Institution of Washington, Year Book, 68. - Baltimore: Port City Press, 1969. - P. 214-221.
71. Boyd, F.R. Garnet peridotites and the system $\text{CaSiO}_3\text{-MgSiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ / F.R. Boyd // Mineralogical Society of America. - 1970. - Spec. pap. 3. - P. 63-75.
72. Brandelik, A. CALCMIN – an EXCEL™ Visual Basic application for calculating mineral structural formulae from electron microprobe analyses / A. Brandelik // Computer Geoscience. - 2009. - Vol. 35. - No. 7. - P. 1540-1551.
73. Brown, G. C. The production of granitic melts during ultrametamorphism // G.C. Brown and W.S. Fyfe // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1970. – Vol. 28. – P. 310-318.
74. Brown, M. Granite: From genesis to emplacement / M. Brown // Geological Society of America Bulletin. – 2013. – Vol. 125. – No. 7-8. – P. 1079-1113.
75. Bruno, M. Jadeite with the Ca-Eskola molecule from an ultra-high pressure metagranodiorite, Dora-Maira Massif, Western Alps / M. Bruno, R. Compagnoni, T. Hirajima, M. Rubbo // Contributions to Mineralogy and Petrology. - 2002. - No. 142. - P. 515-519.
76. Cann, J.R. Upward movement of granitic magma / J.R. Cann // Geological Magazine. – 1970. – Vol. 107. – Issue 4. – P. 335-340.
77. Caricchi, L. Non-Newtonian rheology of crystal-bearing magmas and implications for magma ascent dynamics / L. Caricchi, L. Burlini, P. Ulmer, T. Gerya, M. Vassalli, P. Papale // Earth and Planetary Science Letters. - 2007. - Vol. 264. - P. 402-419.
78. Castruccio, A. Rheology and flow of crystal-bearing lavas: Insights from analogue gravity currents / A. Castruccio, A.C. Rust, R.S.J. Sparks // Earth and Planetary Science Letters. - 2010. - Vol. 297. - P. 471-480.
79. Chappell, B.W. Two contrasting types of granites / B.W. Chappell, A.J.R. White // Pacific Geology. – 1974. – Vol. 8. – No. 2. – p. 173-174.
80. Chepurov, A.I. The project of experimental station of synchrotron radiation in VEPP-4M4 for research at high pressures and high temperatures on the multiple anvil

apparatus BARS / A.I. Chepurov, V.M. Sonin, N.V. Surkov, B.P. Tolochko, A.I. Ancharov, V.E. Panchenko, A.V. Kosov, A.Yu. Manokov // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. - 2009. - Vol. 603. - P. 105-107.

81. Clark, S.P. Phase relations in the system $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-CaAl}_2\text{SiO}_6\text{-SiO}_2$ at low and high pressure / S.P. Clark, J.F. Schairer, J. de Neufville // Carnegie Institution of Washington, Year Book, 61. - Baltimore: Garamond Press, 1962. - P. 59-69.

82. Cohen, L.H. Investigation of phase transformations at elevated temperatures and pressures by differential thermal analysis in piston-cylinder apparatus / L.H. Cohen, W.Jr. Klement, G.C. Kennedy // Journal of Physics and Chemistry of Solids. - 1966. - Vol. 27. - P. 179-186.

83. Cohen, L. H. Melting and phase relations in an anhydrous basalt to 40 kilobars / L.H. Cohen, K. Ito, G.C. Kennedy // American Journal of Science. - 1967. - Vol. 265. - No. 6. - P. 475-518.

84. Day, H. W. Excess silica in omphacite and the formation of free silica in eclogite / H.W. Day, S.R. Mulcahy // Journal of metamorphic Geology. - 2007. - No. 25. - P. 37-50.

85. Davis, B.T.C. System diopside-forsterite-pyropite at 40 kilobars / B.T.C. Davis // Carnegie Institution of Washington, Year Book, 63. - Baltimore: Garamond/Pridemark Press, 1964. - P. 165-171.

86. Davis, B.T.C. Melting relations in join diopside-forsterite-pyropite at 40 kilobars and one atmosphere / B.T.C. Davis, J.F. Schairer // Carnegie Institution of Washington, Year Book, 64. - Baltimore: Pridemark Press, 1965. - P.123-126.

87. Dingwell, D.B. Effects of water and fluorine on the viscosity of albite melts at high pressure: A preliminary investigation / D.B. Dingwell, D.O. Mysen // Earth and Planetary Science Letters. - 1985. - Vol. 74. - P. 266-274.

88. Eskola, P. On the eclogites of Norway / P. Eskola // Videnskaps Skr. J., Kristiania, I. Mat.-Naturw. K. - Oslo, 1921. - No. 8. - P. 163-170.

89. Fyfe, W.S. The generation of batholiths / W.S. Fyfe // Tectonophysics. - 1973. - Vol. 17. - P. 273-283.

90. Gardien, V. Experimental melting of biotite+plagioclase+quartz±muscovite assemblages and implications for crustal melting / V. Gardien, A.B. Thompson, D. Grujic, P. Ulmer // Journal of Geophysical Research. - 1995. - Vol. 100. - No. B8. - P. 15581-15591.

91. Gasparik, T. Phase equilibria at high pressure of pyroxenes containing monovalent and trivalent ions / T. Gasparik, D.H. Lindsley // Mineralogy Society of America. Review. - 1980. - Vol. 7. - P. 309-339.

92. Gasparik, T. Experimental study of subsolidus phase relations and mixing properties of pyroxene in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ / T. Gasparik // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. - 1984. - Vol. 48. - No. 12. - P. 2537-2545.
93. Gasparik, T. Experimental study of subsolidus phase relations and mixing properties of clinopyroxene in the silica-saturated system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ / T. Gasparik // *American Mineralogist*. - 1986. - Vol. 71. - No. 5-6. - P. 686-693.
94. Giordano, D. The combined effects of water and fluorine on the viscosity of silicic magmas / D. Giordano, C. Romano, D.B. Dingwell, B. Poe, H. Behrens // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. - 2004. - Vol. 68. - P. 5159-5168.
95. Giordano, D. Viscosity and glass transition temperature of hydrous melts in the system $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-CaMgSi}_2\text{O}_6$ / D. Giordano, M. Potuzak, C. Romano, D.B. Dingwell, M. Nowak // *Chemical Geology*. - 2008a. - Vol. 256. - P. 203-215.
96. Giordano, D. Viscosity of magmatic liquids: A model / D. Giordano, J.K. Russell, D.B. Dingwell // *Earth and Planetary Science Letters*. - 2008b. - Vol. 271. - P. 123-134.
97. Golitsyna, Z.F. Comparison of the composition of crystalline aluminosilicate rocks and their minerals in a planar triangular projection / Z.F. Golitsyna, S.V. Banushkina, N.V. Surkov // *Russian Geology and Geophysics*. - 2018. - Vol. 59. - No. 3. - P. 257-267.
98. Gonzaga, R.C. Eclogites and garnet pyroxenites: Similarities and differences / R.C. Gonzaga, D. Lowry, D.E. Jacob, A. LeRoex, D. Schulze, M.A. Menzies // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. Special Issue: Making and Breaking the Arc: A Volume in Honour of Professor John Gamble; ed. J. Marti. - 2010. - Vol. 190. - P. 235-247.
99. Green, T. H. Genesis of the calc-alkaline igneous rock suite / T.H. Green, A.E. Ringwood // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. - 1968. - Vol. 18. - P. 105-162.
100. Green, T. H. Crystallization of calc-alkaline andesite under controlled high-pressure conditions / T.H. Green // *Contributions to Mineralogy and Petrology* - 1972. - Vol. 34. - P. 150-166.
101. Hamilton, W. The nature of batholiths / W. Hamilton, W.B. Myers // *US Geological Survey Professional Paper*. 554-C. - 1967. - 30 p.
102. Hamilton, W. Mesozoic California and the underflow of Pacific mantle / W. Hamilton // *Geological Society of America Bulletin*. - 1969. - Vol. 80. - P. 2409-2430.
103. Hariya Y. Equilibrium study of anorthite under high pressure and high temperature / Y. Hariya, G.C. Kennedy // *American Journal of Science*. - 1968. - Vol. 266. - No. 3. - P. 193-203.
104. Hays, J.F. Stability and properties of the synthetic pyroxene $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ / J.F. Hays // *The American mineralogist*. - 1966. - Vol. 51. - No. 9-10. - P. 1524-1528.

105. Hensen, B.J. The stability of pyrope-grossular garnet with excess silica / B.J. Hensen // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. - 1976. - Vol. 55. - No. 3. - P. 279-292.
106. Hensen, B.J. The transition from pyroxene granulite facies to garnet clinopyroxene granulite facies. Experiment in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ / B.J. Hensen // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. - 1981. - Vol. 76. - No. 2. - P. 234-242.
107. Herzberg, C.T. Solidus and liquidus temperatures and mineralogies for anhydrous garnet-lherzolite to 15 GPa / C.T. Herzberg // *Physics of the Earth and Planetary interiors*. - 1983. - Vol. 32. - No. 2. - P.193-202.
108. Herzberg, C.T. Origin of mantle peridotite and komatiite by partial melting / C.T. Herzberg, M.J. O'Hara // *Geophysical Research Letters*. - 1985. - Vol. 12. - No. 9. - P.541-544.
109. Herzberg, C.T. Origin of mantle peridotite: constraints from melting experiments to 16,5 GPa / C.T. Herzberg, T. Gasparik, H. Sawamoto // *Journal of Geophysical Research*. - 1990. - Vol. 95. - No. 10. - P.15779-15803.
110. Hess, K.U. Viscosities of hydrous leucogranitic melts: A non-Arrhenian model / K.U. Hess, D.B. Dingwell // *American Mineralogist*. - 1996. - Vol. 81. - P. 1297-1300.
111. Hobiger, M. Viscosity characteristics of selected volcanic rock melts / M. Hobiger, I. Sonder, R. Buttner, B. Zimanowski // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. - 2011. - Vol. 200. - P. 27-34.
112. Ishibashi, H. Viscosity measurements of subliquidus magmas: Alkali olivine basalt from the Higashi-Matsuura district, Southwest Japan / H. Ishibashi, H. Sato // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. - 2007. - Vol. 160. - P. 223-238.
113. Ito, K. An experimental study of the basalt-garnet granulite-eclogite transition / K. Ito, G.C. Kennedy // *Geophysical Monograph 14: The Structure and Physical Properties of the Earth's Crust*; ed. J.G. Heacock. - Washington D.C.: American Geophysical Union, 1971. - P. 303-314.
114. Janak, M. First evidence for ultrahigh-pressure metamorphism of eclogites in Pohorje, Slovenia: Tracing deep continental subduction in the Eastern Alps / M. Janak, N. Froitzheim, B. Luptak, M. Vrabec and E.J. Krogh Ravna // *Tectonics*. - 2004. - Vol. 23. - TC5014. - P. 1-10.
115. Johannes, W. Beginning of melting in the granite system Qz-Or-Ab-An-H₂O / W. Johannes // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. - 1984. - Vol. 86. - P. 264-273.
116. Katayama, I. Inclusion study in zircon from ultrahigh-pressure metamorphic rocks in the Kokchetav massif: an excellent tracer of metamorphic history / I. Katayama, Sh. Maruyama // *Journal of the Geological Society*. - London, 2009. - Vol. 166. - P. 783-796.

117. Kato, T. Effect of high pressure on the melting relations in the system Mg_2SiO_4 - $MgSiO_3$. Part I. Eutectic relations up to 7 GPa / T. Kato, M. Kumazawa // *Journal of Physics of the Earth*. - 1985. - Vol. 33. - No. 6. - P.513-524.

118. Kennedy, C.S. The equilibrium boundary between graphite and diamond / C.S. Kennedy, G.C. Kennedy // *Journal of Geophysical Research*. - 1976. - Vol. 81(14). - P. 2467-2470.

119. Kimura, M. Kushiroite, $CaAlAlSiO_6$: A new mineral of the pyroxene group from the ALH 85085 CH chondrite, and its genetic significance in refractory inclusions / M. Kimura, T. Mikouchi, A. Suzuki, M. Miyahara, E. Ohtani, and A. El Goresy // *American Mineralogist*. - 2009. - Vol. 94. - P. 1479-1482.

120. Knapp, N. Incorporation of Ca-Eskola component in eclogitic clinopyroxene in CMAS and "natural" composition at upper mantle conditions / N. Knapp, A.B. Woodland, K. Klimm // *European Mineralogical Conference, Frankfurt-un-Main, Germany, 2-6 sept. 2012*. - Frankfurt-un-Main, 2012. - Vol. 1. - P. 719.

121. Knapp, N. Experimental constraints in the CMAS system on the Ca-Eskola content of eclogitic clinopyroxene / N. Knapp, A.B. Woodland, K. Klimm // *European Journal of Minerals*. - 2013. -No. 25. - P. 579-596.

122. Knapp, N. Experimental constraints on coesite abundances in eclogite and implications for the X seismic discontinuity / N. Knapp, A.B. Woodland, K. Klimm // *Journal of Geophysical Researches: Solid Earth*. - 2015. - Vol. 120. - P. 4917-4930.

123. Konzett, J. The Ca-Eskola component in eclogitic clinopyroxene as a function of pressure, temperature and bulk composition: an experimental study to 15 GPa with possible implications for the formation of oriented SiO_2 -inclusions in omphacite / J. Konzett, D.J. Frost, A. Proyer, P. Ulmer // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. - 2008. - No. 155. - P. 215-228.

124. Kushiro, I. New data on the system diopside-forsterite-silica / I. Kushiro, J.F. Schairer // *Carnegie Institution of Washington, Year Book*, 62. - Baltimore: Garamond/Pridemark Press, 1963. - P. 95-103.

125. Kushiro, I. Anortite-forsterite and anortite-enstatite reactions and their bearing on the basalt-eclogite transformation / I. Kushiro, H.S. Jr. Yoder // *Journal of Petrology*. - 1966. - Vol. 7. - No. 3. - P. 337-362.

126. Kushiro, I. Clinopyroxene solid solutions formed by reactions between diopside and plagioclase at high pressures/ I. Kushiro // *Mineralogy Society of America. Special*. - 1969. - No. 2. - P. 179-191.

127. Kushiro, I. Determination of liquidus relations in synthetic silicate system with electron probe analysis: the system forsterite-diopside-silica at 1 atmosphere / I. Kushiro // *American Mineralogist*. - 1972. - Vol. 57. - No. 7-8. - P. 1260-1271.

128. Kushiro, I. Viscosities of basalt and andesite melts at high pressures / I. Kushiro, J.R. Yoder, B.O. Mysen // *Journal of Geophysical Research*. - 1976. - Vol. 81(35). - P. 6351-6356.

129. Lacks, D.J. Molecular dynamics investigation of viscosity, chemical diffusivities and partial molar volumes of liquids along the MgO - SiO₂ join as functions of pressure / D.J. Lacks, D.B. Rear, J.A.V. Orman // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. - 2007. - Vol. 71. - P. 1312-1323.

130. Leake, B.E. Granite magmas: their sources, initiation and consequences of emplacement / B.E. Leake // *Journal of the Geological Society, London*. - 1990. - Vol. 147. - P. 579-589.

131. Lejeune, A.M. Rheology of crystal-bearing silicate melts: An experimental study at high viscosities / A.M. Lejeune, P. Richet // *Journal of Geophysical Research*. - 1995. - Vol. 100. - P. 4215-4229.

132. Liebske, C. The influence of pressure and composition on the viscosity of andesitic melts / C. Liebske, H. Behrens, F. Holtz, R.A. Lange // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. - 2003. - Vol. 67. - P. 473-485.

133. Liebske, C. Viscosity of peridotite liquid up to 13 GPa: Implications for magma ocean viscosities / C. Liebske, B. Schmickler, H. Terasaki, B.T. Poe, A. Suzuki, K. Funakoshi, R. Ando, D.C. Rubie // *Earth and Planetary Science Letters*. - 2005. - Vol. 240. - P. 589-604.

134. Lindsley, D.H. Melting relations of plagioclase at high pressures / D.H. Lindsley // *Origin of anorthosite and related Rocks, Memor. 18*; ed. Y.A. Isachen. - N.Y.: New York State Museum and Science Services, Albany, 1968. - P. 39-46.

135. Lindsley, D.H. Diopside-enstatite equilibria at 850 °C to 1400 °C, 5 to 35 kbar. The thermodynamics of the Mg₂Si₂O₆-CaMgSi₂O₆ join: A review and an improved model / D.H. Lindsley, S. Dixon // *American Journal of Science*. - 1976. - Vol. 276. - No. 10. - P. 1285-1301.

136. Maaloe, S. Water content of a granite magma deduced from the sequence of crystallization from the sequence of crystallization determined experimentally with water-undersaturated conditions / S. Maaloe, P.J. Wyllie // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. - 1975. - Vol. 52. - P. 175-191.

137. MacGregor, I.D. Stability fields of spinel and garnet peridotites in the synthetic system MgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂ / I.D. MacGregor // Carnegie Institute of Washington, Year Book, 64. - Baltimore: Garamond/Pridemark Press, 1965. - P.126-134.

138. Mao, H.K. The system jadeite (NaAlSi₂O₆)-anorthite (CaAl₂Si₂O₈) at high pressures / H.K. Mao // Carnegie Institution of Washington, Year Book, 69. - Baltimore: Port City Press, 1970. - P. 163-168.

139. Marsh, B.D. On the crystallinity, probability of occurrence, and rheology of lava and magma / B.D. Marsh // Contributions to Mineralogy and Petrology. - 1981. - Vol. 78. - P. 85-98.

140. McCormick, T.C. Crystal-chemical aspects of nonstoichiometric pyroxenes / T.C. McCormick // American Mineralogist. - 1986. - Vol. 71. - P. 1434-1440.

141. Milholland, Ch. S. Liquidus phase relations in the CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ system at 3.0 GPa: the aluminous pyroxene thermal divide and high-pressure fractionation of picritic and komatiitic magmas / Ch.S. Milholland, D.C. Presnall // Journal of petrology. - 1998. - Vol. 39. - No. 1. - P. 3-27.

142. Mirwald, P.W. Low-friction cell for piston-cylinder high-pressure apparatus / P.W. Mirwald, I.C. Getting, G.C. Kennedy // Journal of Geophysical Research. - 1975. - Vol. 80. - No. 11. - P. 1519-1525.

143. Morey, G.W. Chapter L. Phase-Equilibrium Relations of the Common Rock-Forming Oxides Expert Water / G.W. Morey // Data of Chemistry, Sixth Edition; tech. Ed. Michael Fleischer. - Geological Survey Professional Paper, Vol. 440-L. - Washington: United States Government Printing Office, 1964. - 159 p.

144. Moss, S. Spatial and temporal evolution of kimberlite magma at A154N, Diavik, Northwest Territories, Canada / S. Moss, J.K. Russell, R.C. Brett, G.D.M. Andrews // Lithos. - 2009. - Vol. 112. - P. 541-552. DOI: 10.1016/j.lithos.2009.03.025.

145. O'Hara, M. J. Formation and fractionation of basic magmas at high pressures / M.J. O'Hara, H.S. Jr. Yoder // Scottish Journal of Geology. - 1967. - Vol.3. - No. 1. - P. 67-117.

146. Osborn, E.F. The system diopside-forsterite-anorthite / E.F. Osborn, D.B. Tait // American Journal of Science. - 1952. - Bowen vol., part 2. - P. 413-433.

147. Pattison, D.R.M. Temperatures of granulite-facies metamorphism: constraints from experimental phase equilibria and thermobarometry corrected for retrograde exchange / D.R.M. Pattison, T. Chacko, J. Farquhar, C.R.M. McFarlane // Journal of Petrology. - 2003. - Vol. 44. - No. 5. - P. 867-900.

148. Perkins, D. The compositions of coexisting pyroxenes and garnet in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ at 900-1100 °C and high pressures / D. Perkins, R.C. Newton // Contributions to Mineralogy and Petrology. - 1980. - Vol. 75. - No. 3. - P. 291-300.

149. Persikov, E.S. The viscosity of magmatic liquids: experiment, generalized patterns. A model for calculation and prediction / E.S. Persikov // Applications, Advances in Physical Chemistry. - 1991. - Vol. 9. - P. 1-4.

150. Petford, N. Which effective viscosity? / N. Petford // Mineralogical Magazine. - 2009. - Vol. 73(2). - P. 167-191.

151. Pinkerton, H. Methods of determining the rheological properties of magmas at sub-liquidus temperatures / H. Pinkerton, R.J. Stevenson // Journal of Volcanology and Geothermal Research. - 1992. - Vol. 53. - P. 47-66.

152. Poe, B.T. High-temperature viscosity measurements of hydrous albite liquid using in-situ falling-sphere viscometry at 2,5 GPa / B.T. Poe, C. Romano, C. Liebske, D.C. Rubie, H. Terasaki, A. Suzuki, K. Funakoshi // Chemical Geology. - 2006. - Vol. 229. - P. 2-9.

153. Presnall, D.C. Liquidus phase relations on join diopside-forsterite-anorthite from 1 atm to 20 kbar: their bearing on the generation and crystallization of basaltic magma / D.C. Presnall, S.A. Dixon, J.R. Dixon et al. // Contributions to Mineralogy and Petrology. - 1978. - Vol. 66. - No. 2. - P. 203-220.

154. Presnall, D.C. Generation of mid-ocean-ridge tholeiites / D.C. Presnall, J.R. Dixon, T.H. O'Donnell et al. // Journal of Petrology. - 1979. - Vol. 20. -No. 1. - P. 3-35.

155. Ravna, E.J.K. Thermobarometric methodologies applicable to eclogites and garnet ultrabasites / E.J.K. Ravna, J. Paquin // EMU Notes in Mineralogy. - 2003. - Vol. 5. - Chapter 8. - P. 229–259.

156. Reid, J.E. The viscosity of CaMgSi₂O₆ liquid at pressures up to 13 GPa / J.E. Reid, A. Suzuki, K. Funakoshi, H. Terasaki, B.T. Poe, D.C. Rubie, E. Ohtani // Physics of the Earth and Planet. Interior. - 2003. - Vol. 139. - P. 45-54.

157. Revenaugh, J. Mantle layering from ScS reverberations: 3. The upper mantle / J. Revenaugh, T.H. Jordan // Journal of Geophysics Research. - 1991. - No. 96. - P. 19781-19810.

158. Richet, P. Water and the viscosity of andesite melts / P. Richet, A.M. Lejeune, F. Holtz, J. Roux // Chemical Geology. - 1996. - Vol. 128. - P. 185-197.

159. Ringwood, A.E. Experimental investigations bearing on the nature of the Mohorovicic discontinuity / A.E. Ringwood, D.H. Green // Nature. - 1964. - Vol. 201. - No. 4919. - P. 566-567.

160. Romano, C. The viscosity of dry and hydrous $X\text{AlSi}_3\text{O}_8$ ($X=\text{Li, Na, K, Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}$) melts / C. Romano, B.T. Poe, V. Mincione, K.U. Hess, D.B. Dingwell // *Chemical Geology*. - 2001. - Vol. 174. - P. 115-132.
161. Roscoe, R. The viscosity of suspensions of rigid spheres / R. Roscoe // *British Journal of Applied Physics*. - 1952. - Vol. 3. - P. 267-269.
162. Rudnick, R.L. The composition of the continental crust / R.L. Rudnick, S. Gao // *Treatise on Geochemistry*. - 2003. - Vol. 3. - P. 1-64.
163. Saar, M.O. Continuum percolation for random by oriented soft-core prisms / M.O. Saar, M. Manga // *Physical Review E*. - 2002. - Vol. 65. - P. 1-6.
164. Sakamaki, T. Measurement of hydrous peridotite magma density at high pressure using the X-ray absorption method / T. Sakamaki, E. Ohtani, S. Urakawa, A. Suzuki, Y. Katayama // *Earth and Planetary Science Letters*. - 2009. - Vol. 287. - P. 293-297.
165. Sato, H. Viscosity measurement of subliquidus magmas: 1707 basalt of Fuji volcano / H. Sato // *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*. - 2005. - Vol. 100. - P. 133-142.
166. Schairer, J.F. The system diopside-enstatite-silica / J.F. Schairer, H.S.Jr. Yoder // *Carnegie Institution of Washington, Year Book*, 61. - Baltimore: Garamond/Pridemark Press, 1962. - P. 75-82.
167. Schroeder-Frerkes, F. Ca-Eskola incorporation in clinopyroxene: limitations and petrological implications for eclogites and related rocks / F. Schroeder-Frerkes, A.B. Woodland, L. Uenver-Thiele, K. Klimm, N. Knapp // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. - 2016. - Vol. 171. - P. 100-118.
168. Shaposhnikov, V.V. Experimental study of model granite melting in the presence of alkali carbonate solution at 400 MPa / V.V. Shaposhnikov, L.Ya. Aranovich // *Geochemistry International*. - 2015. - Vol. 53. - No. 9. - P. 838-844.
169. Shaw, H.R. Obsidian - H_2O viscosities at 100 and 200 bars in the temperature range 700 to 900°C / H.R. Shaw // *Journal of Geophysical Research*. - 1963. - Vol. 68. - P. 6337-6342.
170. Sobolev, N.V. The petrology of grospydite xenoliths from the Zagadochnaya kimberlite pipe in Yakutia / N.V. Sobolev, I.K. Kuznetsova, N.I. Zyuzin // *Journal of Petrology*. - 1968. - Vol. 9. - No. 2. - P. 253-280.
171. Strong, H.M. Fusion curves of four group VIII metals to 100 000 atmospheres / H.M. Strong, F.P. Bundy // *Physical Review*. - 1959. - Vol. 115. - P. 278.
172. Surkov, N.V. Experimental study of the stability of divariant associations in forsterite-, corundum-, and quartz - normative parts of the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

under pressures to 30 kbar / N.V. Surkov // *Experiment in Geosciences*. - 1996. - Vol.5. - No. 1. - P. 35-36.

173. Surkov, N.V. Experimental study of phase interrelations in the enstatite-anortite facies in the CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ system / N.V. Surkov, Yu.G. Gartvich // *Experiment in Geosciences*. - 1998. - Vol.7. - No. 2. - P. 23-35.

174. Surkov, N.V. Experimental investigation of clinopyroxene stability in the section Di-CaTs-CaEs at pressure 30 kbar / N.V. Surkov, O.L. Darmenko // *Experiment in Geosciences*. - 2002. - Vol. 10. - No. 1. - P. 32-34.

175. Thomas, R. The competing models for the origin and internal evolution of granitic pegmatites in the light of melt and fluid inclusion research / R. Thomas, P. Davidson, H. Beurlen // *Mineralogy and Petrology*. – 2012. – Vol. 106. – No. 1-2. – p. 55–73.

176. Tuttle, O.F. Origin of granite in the light of experimental studies in the system NaAlSi₃O₈ – KAlSi₃O₈ – SiO₂ – H₂O / O.F. Tuttle and N.L. Bowen // *Geological Society of America Memoirs*. – 1958. – Vol. 74. – P. 1-146.

177. Vetere, F. Viscosity of andesite melts – new experimental data and a revised calculation modal / F. Vetere, H. Behrens, F. Holtz, D.R. Neuville // *Chemical Geology*. - 2006. - Vol. 228(4). - P. 233-245.

178. Wen, S. Quartz and clinoenstatite exsolutions in clinopyroxene of garnet-pyroxenolite from the North Dabie Mountains, eastern China / S. Wen, Y. Zhendong, W. Rucheng, L. Xianwen // *Chinese Science Bulletin*. - Sept. 2001. - Vol. 46. - No. 17. - P.1482-...

179. White, A.J.R. Ultrametamorphism and granitoid genesis / A.J.R. White, B.W. Chappell // *Tectonophysics*. – 1977. – Vol. 43. – No. 1-2. – P. 7-22.

180. White, A.J.R. Granite melt forming reactions / A.J.R. White // *The Ishihara symposium: Granites and Associated Metallogensis*. Geoscience Australia. – 2004. – P. 137-138.

181. White, W.P. Melting point determination: Melting point methods at high temperatures / W.P. White // *American Journal of Science*. - 1909. - Series 4. - Vol. 28. - No. 167. - P. 474-489.

182. Wickham, S.M. The segregation and emplacement of granitic magmas / S.M. Wickham // *Journal of the Geological Society, London*. – 1987. - Vol. 144. – P. 281-297.

183. Williams, Q. Ancient subduction, mantle eclogite, and the 300km seismic discontinuity / Q. Williams, J. Revenaugh // *Geology*. - 2005. - No. 33. - P. 1-4.

184. Wood, B.J. On the stoichiometry of clinopyroxene in the CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ system / B.J. Wood // Carnegie Institution of Washington, Year book, 75. - Baltimore: Champion Press Inc., 1976 - P. 741-743.
185. Wood, B.J. Mixing properties of tschermakitic clinopyroxenes / B.J. Wood // American Mineralogist. - 1976. - Vol. 61. - No. 7-8. - P. 599-602.
186. Wood, B.J. Reactions involving anorthite and CaAl₂SiO₆ pyroxene at high pressures and temperatures / B.J. Wood // American Journal of Science. - 1978. - Vol. 278. - No. 7. - P. 930-942.
187. Wood, B.J. Compositions and unit-cell parameters of synthetic non-stoichiometric tschermakitic clinopyroxenes / B.J. Wood, C.M.B. Henderson // American Mineralogist. - 1978. - Vol. 63. - No. 1-2. - P. 66-72.
188. Wyllie, P.J. Granitic magmas: possible and impossible sources, water content, and crystallization sequences / P.J. Wyllie, W.-L. Huang, C.R. Stern, S. Maaloe // Canadian Journal of Earth Sciences. - 1976. - Vol. 13. - No. 8. - P. 1007-1019.
189. Yoder, H.S.Jr. Change of Melting Point of Diopside with Pressure / H.S.Jr. Yoder // The Journal of Geology. - 1952. - Vol. 60. - No. 4. - P. 364-374.
190. Yoder, H.S.Jr. Origin of Basalt Magmas: An Experimental Study of Natural and Synthetic Rock Systems / H.S.Jr. Yoder, C.E. Tilley // Journal of Petrology. - 1962. - Vol. 3. - part 3. - P. 342-532.
191. Yoder, H.S. Jr. Anorthite-akermanite and albite-soda melilite reactions relations / H.S.Jr. Yoder // Carnegie Institution Washington of Year Book, 67. - Baltimore: Port City Press, 1968. - P. 105-108.
192. Zhao, S. Ca-Eskola component in clinopyroxene: Experimental studies at high pressures and high temperatures in multianvil apparatus / S. Zhao, P. Nee, H.W. Green, L.F. Dobrzhinetskaya // Earth and Planetary Science Letters. - 2011. - Vol. 307. - P. 517-524.
193. Zharikov, V.A. High-pressure clinopyroxenes and the eclogite barrier / V.A. Zharikov, R.A. Ishbulatov, L.T. Chudinovskikh // Geology and Geophysics. - 1984. - Vol. 25. - P. 54-63.