

УДК 549.07

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СЕЧЕНИЯ $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{--CaAl}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_6$ ПРИ ДАВЛЕНИИ 3.0 ГПа

© 2004 г. Н. В. Сурков, Ю. Г. Гартвич, Ю. В. Бабич

Представлено академиком Н.В. Соболевым 16.04.2004 г.

Поступило 06.05.2004 г.

Основными компонентами природных клинопироксенов являются стехиометричные миналы. Однако изучение составов природных клинопироксенов [1] и экспериментальные исследования показали наличие избыточного SiO_2 в виде жадеитоподобного минала $\text{Ca}_{0.5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$, названного “кальциевая молекула Эскола” [2, 3]. Особое внимание уделяли этому миналу в связи с обсуждением “эклогитового барьера” [4, 5]. Было выдвинуто предположение о возможности использования этого компонента как индикатора давления в породах эклогитового парагенезиса. Однако данные экспериментальных исследований по устойчивости нестехиометричных клинопироксенов не согласуются между собой [4–9]. Решение данной задачи возможно путем построения корректной фазовой диаграммы сечения $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{--Ca}_{0.5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ при высоких давлениях. С этой целью были проведены исследования сечений Di–CaTs при давлении 3.0 ГПа.

Экспериментальная часть работы выполнена на аппарате высокого давления типа поршень–цилиндр [10] по общепринятой методике. В качестве нагревательного устройства использована ячейка на основе хлорида натрия [11]. Исходные вещества приготовлены весовым методом из прокаленных (1100–1400°C, 5–6 ч) оксидов марки ОСЧ. Рабочие смеси были расплавлены в прозрачное стекло. Образец в платиновой ампуле просушивали при 500–600°C и герметизировали электросваркой. Из образцов изготавливали двусторонний полированный шлиф, который изучали обычными петрографическими методами. Для анализа фаз использовали рентгенофазовый, рентгеноструктурный методы, состав фаз определяли с помощью электронного микроанализатора. Условия и результаты экспериментов приведены в табл. 1. В тексте, в табл. 1 и на рис. 3 использованы следующие сокращения и обозначения:

CaTs – кальцийчермакитовый минал клинопироксена ($\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$), CaEs – “кальциевая молекула Эскола” ($\text{Ca}_{0.5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$), Gross – гроссуляровый компонент ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$), En – энстатитовый компонент ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$), Crx – твердые растворы клинопироксена, Gr – твердые растворы гранатов, Q – полиморфные модификации кварца, Ky – кинит, αDi – α -диопсид, L – жидкость.

Специфической особенностью фазовых взаимоотношений оказались необычно низкие температуры плавления в диопсидовой части исследованного сечения и наличие необычной фазы, которая первоначально была диагностирована как диопсид. Основной особенностью этой фазы является полное отсутствие в ее составе глинозема и содержание до 5 мол. % энстатитового компонента. Рентгеноструктурные исследования показали отсутствие каких-либо структурных отличий этой фазы от диопсида [12, 13] при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Оптическое изучение шлифов показывает, что диопсидовая фаза образует относительно крупные зерна (в два, три раза крупнее зерен других фаз), которые поперек удлинения имеют сечение, близкое к ромбическому, и неправильно шестоватую форму в сечениях вдоль удлинения (рис. 1, рис. 2). Все зерна испытывают тонкое полисинтетическое двойникование вдоль удлинения и довольно грубое двойникование поперек удлинения. Двойники хорошо видны только в двусторонне полированных шлифах и при больших увеличениях.

С учетом того, что клинопироксены диопсидового ряда образуют непрерывный ряд твердых растворов в сторону глиноземистого компонента, сосуществование высокоглиноземистого нестехиометричного клинопироксена и безглиноземистого диопсида невозможно. В связи с этим можно с достаточной уверенностью полагать, что данная фаза не относится к клинопироксенам диопсидового ряда, имеет структуру, отличную от клинопироксеновой, в каркасе которой кремнезем не может быть замещен на глинозем, и устойчива только при высоких давлениях и температурах. При понижении температуры и давления эта фаза (далее α -диопсид) не закаливается и превраща-

Институт минералогии и петрографии
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Новосибирск

Таблица 1. Результаты экспериментов в сечении $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{--Ca}_{0.5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ при давлении 3.0 ГПа

Условия эксперимента				Результат							
№ обр.	T, °C	τ	x_i	ассоциация	фаза	состав фаз, мас. %					
						CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	сумма	N
P454	1505	0.3	10	$\alpha\text{Di} + \text{Cpx} + \text{L}$	Cpx	22.38	6.38	10.50	62.94	102.21	4
					αDi	24.62	19.91	0.03	55.89	100.46	4
P457	1428	5	10	$\alpha\text{Di} + \text{Cpx} + \text{L} + \text{Q}$	Cpx	23.16	9.65	6.99	60.23	100.04	3
					αDi	24.84	19.50	0.08	56.21	100.64	6
P459	1408	7	10	$\alpha\text{Di} + \text{Cpx} + \text{Q}$	Cpx	23.68	1.39	14.36	60.85	100.3	3
					αDi	25.98	18.81	0.23	55.15	100.18	2
P42	1511	3	20	$\alpha\text{Di} + \text{Cpx} + \text{L}$	L	20.63	3.77	12.92	63.65	100.99	10
					Cpx	24.60	16.27	5.28	54.15	100.32	4
					αDi	25.04	19.15	0	56.37	100.57	3
P45	1456	5	20	$\alpha\text{Di} + \text{Gr} + \text{L} + \text{Gr}$	Gr	24.67	8.46	24.55	42.32	100.01	3
					L	20.29	1.68	19.54	57.23	98.74	2
					αDi	25.44	18.71	0.04	54.72	98.91	1
P48	1412	6	20	$\alpha\text{Di} + \text{Cpx} + \text{Gr} + \text{L}$	L	21.33	2.3	15.26	60.79	99.68	2
					Cpx	23.57	11.67	11.63	51.40	98.28	4
					αDi	25.71	18.86	0.01	56.18	100.75	1
P56	1358	6	20	$\alpha\text{Di} + \text{Gr} + \text{Cpx} + \text{L}$	Cpx	22.18	4.21	28.53	44.98	99.92	3
					Gr	34.15	2.31	21.80	42.01	100.28	3
					αDi	24.82	19.58	0.00	55.44	99.85	4
P451	1530	3	30	$\alpha\text{Di} + \text{Cpx} + \text{L}$	L	22.68	6.36	12.03	59.56	100.64	4
					Cpx	24.53	16.46	4.09	55.2	100.29	2
					αDi	24.41	19.15	0	55.72	99.29	2
P448	1507	3	30	$\alpha\text{Di} + \text{Cpx} + \text{L}$	L	20.4	4.73	12.89	57.62	95.64	1
					Cpx	23.41	15.91	4.6	50.32	94.24	1
					αDi	22.87	17.52	0.02	51.85	92.26	1
P439	1407	8	30	$\alpha\text{Di} + \text{Cpx} + \text{L} + \text{Gr}$	L	22.66	3.45	14.08	59.69	99.89	2
					Cpx	24.97	16.04	5.93	53.44	100.39	3
					αDi	24.91	18.21	0.10	55.13	98.36	2
P442	1306	18	30	$\alpha\text{Di} + \text{Cpx} + \text{L} + \text{Gr}$	L	22.69	3.25	12.81	61.38	100.13	1
					Cpx	24.79	14.60	6.98	53.36	99.74	4
					αDi	24.89	19.3	0	55.52	99.71	1
P445	1208	38	30	$\alpha\text{Di} + \text{Cpx} + \text{Gr} + \text{Q}$	Gr	29.69	3.26	24.43	40.54	97.92	1
					Cpx	24.75	14.82	14.73	46.2	100.50	2
					αDi	25.18	19.07	0.03	56.23	100.52	4
P450	1530	3	50	Cpx + L	L	19.12	7.80	15.01	59.97	101.90	7
					Cpx	23.50	15.37	7.52	52.95	99.36	3
P447	1507	3	50	Cpx + L	L	17.99	5.54	15.69	60.94	100.17	6
					Cpx	23.38	14.86	8.92	52.48	99.66	7
P458	1428	5	50	Cpx + Gr + L	L	19.21	7.58	15.70	59.85	102.35	3
					Cpx	23.63	15.82	8.4	52.06	99.91	3
P438	1407	8	50	Cpx + Gr + L	L	17.70	5.54	16.48	61.46	101.18	4
					Cpx	23.61	14.55	10.12	51.28	99.56	3
P441	1306	18	50	Cpx + Gr + Q	Cpx	23.51	14.60	9.67	51.97	99.75	4
P444	1208	38	50	Cpx + Gr + Q + Ky	Gr	32.03	3.9	22.81	41.11	99.86	2
					Cpx	24.54	13.71	11.66	49.84	99.76	4
P461	1408	7	70	Cpx + L	Cpx	22.97	7.96	22.81	46.32	100.07	4

Примечание. τ – время, час, x_i – мол. % CaEs, N – число усредняемых анализов.

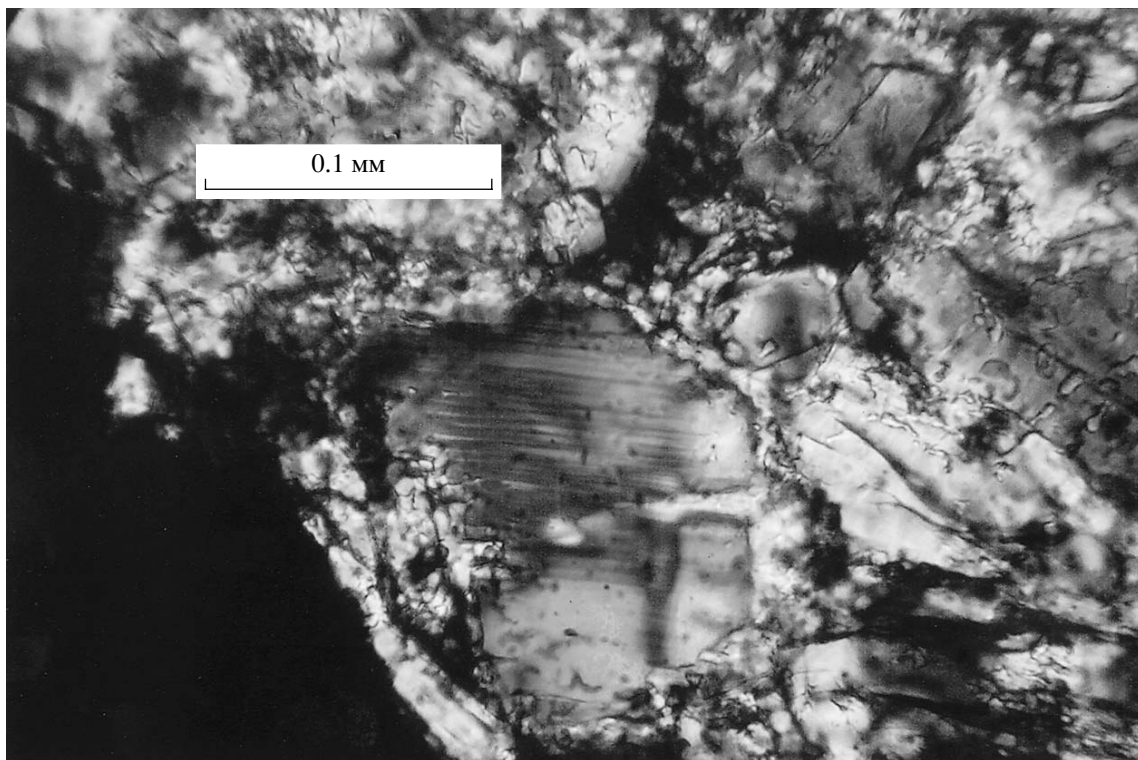


Рис. 1. Полисинтетическое двойникование α -диопсида в сечении поперек удлинения зерна.

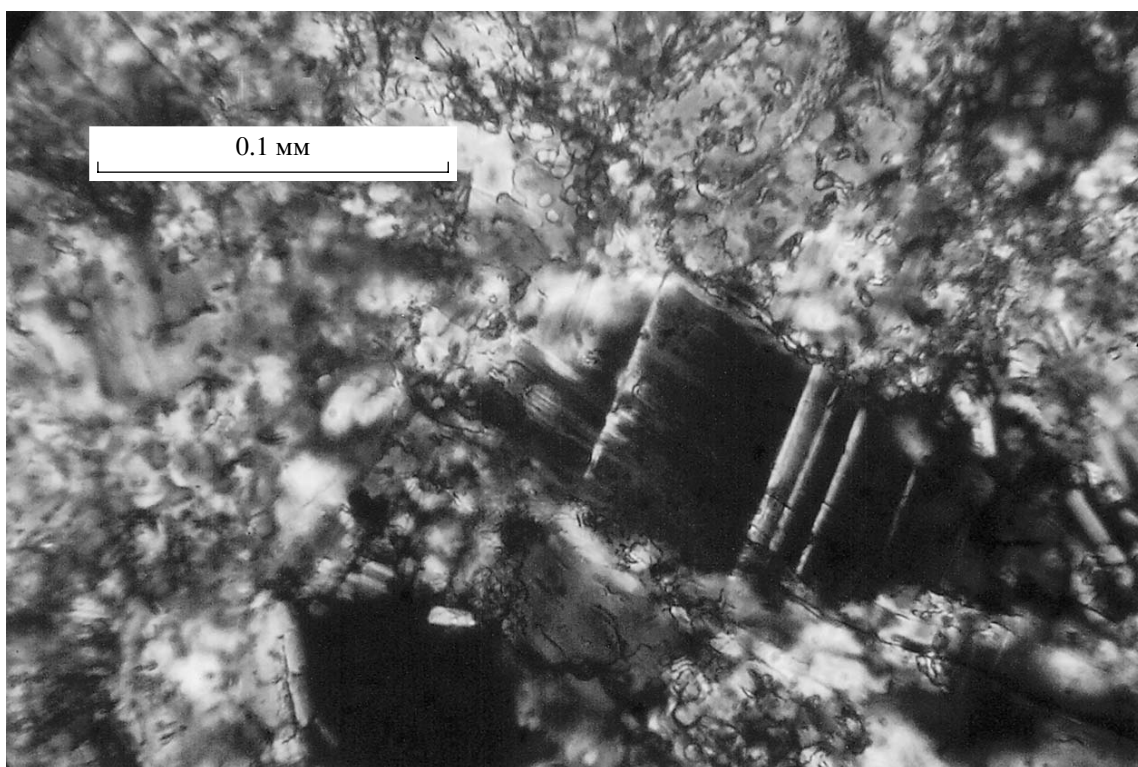


Рис. 2. Двойникование α -диопсида в сечении вдоль удлинения зерна.

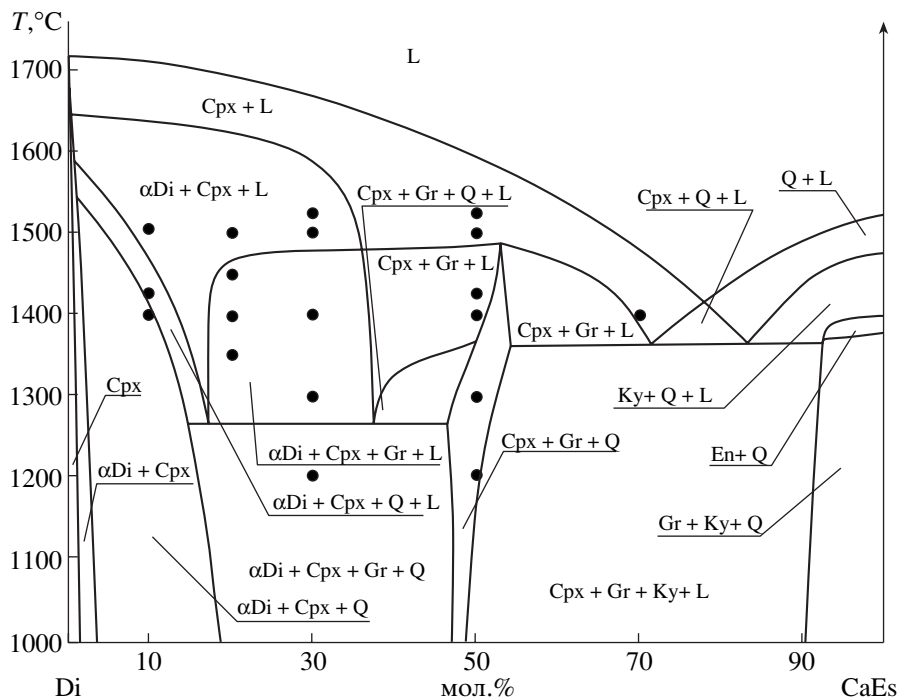


Рис. 3. Фазовая диаграмма сечения Di–CaEs при давлении 3.0 ГПа. Темные кружки – условия проведения экспериментов.

ется в диопсид, в фазу, наиболее близкую по составу. Свидетельством подобного превращения является полисинтетическое двойникование.

Существование α -диопсида в качестве самостоятельной фазы увеличивает количество фаз в солидусе системы до четырех, что дает возможность интерпретировать низкие температуры в диопсидовой части сечения $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ – $\text{CaAl}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_6$, при которых появляется жидкость за счет появления эвтектики с участием α -диопсида – типа $\alpha\text{Di} + \text{Cpx} + \text{Gr} + \text{Q} = \text{L}$. В результате фазовая диаграмма сечения диопсид–“кальциевая молекула Эскола” ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ – $\text{CaAl}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_6$) приходит в соответствие с правилом фаз, что является дополнительным аргументом для выделения α -диопсида как самостоятельной фазы.

На основании полученных результатов построен вариант фазовой диаграммы сечения $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ – $\text{CaAl}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_6$ при давлении 3.0 ГПа (рис. 3). Температура плавления диопсида указана согласно данным [14]. Фазовые соотношения со стороны “кальциевой молекулы Эскола” показаны по данным [9].

В солидусе сечения в направлении от диопсида к компоненту “кальциевая молекула Эскола” происходит последовательная смена фазовых объемов Cpx, $\alpha\text{Di} + \text{Cpx}$, $\alpha\text{Di} + \text{Cpx} + \text{Q}$, $\alpha\text{Di} + \text{Cpx} + \text{Gr} + \text{Q}$, Cpx + Gr + Q, Cpx + Gr + Ky + Q, Gr + Ky + Q. В области ликвидуса в диопсидовой части прослеживается плавление по эвтектической реакции

$\alpha\text{Di} + \text{Cpx} + \text{Gr} + \text{Q} = \text{L}$, в кальциевой части – по реакции $\text{Cpx} + \text{Gr} + \text{Ky} + \text{Q} = \text{L}$ [9]. Нестехиометричные клинопироксены образуют ограниченные твердые растворы с содержанием минала кальций-молекула Эскола до 23 мол. %, которое зависит от температуры и ассоциации. При высоких температурах в присутствии жидкости составы твердых растворов клинопироксенов нельзя выразить в обычных пироксеновых миналах, но в большинстве случаев они представлены трехкомпонентными твердыми растворами серии $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ – $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ – $\text{Ca}_{0.5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$.

На основе установленных фазовых взаимоотношений можно выделить фазовые объемы, соответствующие не только корундовым, кварцевым (коэситовым) и кианитовым эклогитам, но и ассоциации с α -диопсидом, типа $\alpha\text{Di} + \text{Cpx} + \text{Q} + \text{Gr}$. Аномально низкие температуры плавления ассоциаций с участием α -диопсида имеют большое значение для магматической петрологии, так как позволяют объяснить появление огромных объемов базальтовых расплавов, излившихся в процессе образования траппов.

Выводы: 1) изучены фазовые взаимоотношения диопсид–“кальциевая молекула Эскола” и построен вариант фазовой диаграммы сечения диопсид–кальций-молекула Эскола при давлении 3.0 ГПа; 2) установлено присутствие новой фазы (α -диопсид), которая при закалке испытывает фазовое превращение, переходя в диопсид; 3) существование α -диопсида приводит к появлению

новых реакций, что вызывает понижение температур плавления в сечении диоксид-кальций-молекула Эскола почти на 200°C.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 02-05-65394) и НШ-93-2003.5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Соболев Н.В.* Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1974. 264 с.
2. *Соболев В.С., Соболев А.В.* // Геология и геофизика. 1977. № 12. С. 46–59.
3. *Жариков В.А., Ишбулатов Р.А., Чудиновских Л.Т.* // Геология и геофизика. 1984. № 12. С. 54–63.
4. *Ханухова Л.Т., Жариков В.А., Ишбулатов Р.А., Литвин Ю.А.* // ДАН. 1976. Т. 229. № 1. С. 182–184.
5. *Ишбулатов Р.А.* Очерки по физико-химической петрологии. М.: Наука, 1977. В. 6. С. 97–167.
6. *Малиновская Е.К., Дорошев А.М., Булатов В.К., Брай Г.* // Геохимия. 1991. № 2. С. 216–226.
7. *Gasparik T., Lindsley D.H.* // Rev. Miner. 1980. V. 7. P. 309–339.
8. *Wood B.J.* // Amer. J. Sci. 1978. V. 278. № 7. P. 930–942.
9. *Сурков Н.В., Дорошев А.М.* // Геология и геофизика, 1998. Т. 39. № 9. С. 1254–1268.
10. *Годовиков А.А., Смирнов С.А., Малиновский И.Ю. и др.* // Приборы и техника эксперимента. 1971. № 6. С. 159–160.
11. *Сурков Н.В.* А. с. СССР № 1762458 // Бюл. изобр. 1992. № 34. С. 213.
12. *Дорошев А.М., Сурков Н.В., Малиновский И.Ю.* // Зап. ВМО. 1981. Ч. 110. В. 5. С. 629–632.
13. *Дорошев А.М., Малиновская Е.К., Сурков Н.В., Булатов В.К.* // Геохимия. 1986. № 12. С. 1755–1764.
14. *Boyd F.R., England J.K.* // J. Geophys. Res. 1963. V. 68. № 1. P. 311–323.
15. *Surkov N.V., Gartych Ju.G.* // Exp. in Geosci. 1998. V. 7. № 2. P. 24–25.