



УДК 549.07

DOI <https://doi.org/10.26516/2073-3402.2020.34.37>

## 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

*Институт геологии и минералогии СО РАН им. В. С. Соболева, г. Новосибирск, Россия*

**Аннотация.** Представлены результаты экспериментального исследования сечения диопсид  $\text{Di}$  ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) – кальциевая молекула Эскола  $\text{CaEs}$  ( $\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ ) системы  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (CMAS) в диапазоне давлений  $P = 10^{-4}$ –3,0 ГПа и температур  $T = 966$ –1525 °С. Эксперименты при атмосферном давлении проведены на вертикальной шахтной электропечи сопротивления; высокобарические эксперименты – на аппарате типа «поршень – цилиндр». В полученных образцах в зависимости от  $P$ - $T$ -условий установлены следующие фазы: анортит  $\text{An}$ , гранат  $\text{Grt}$ , диопсид  $\text{Di}$ , клинопироксен  $\text{Cpx}$ , кварц  $\text{Qtz}$ , тридимит  $\text{Trd}$ , стекло  $\text{L}$ . Обобщен и дополнен массив данных по составу клинопироксенов, кристаллизующихся в данном сечении наряду с диопсидом в различных ассоциациях. Установлено, что клинопироксены образуют четверные твердые растворы диопсид  $\text{Di}$  ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) – энстатит  $\text{En}$  ( $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ) – кальциевая молекула Чермака  $\text{CaTs}$  ( $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ ) – кальциевая молекула Эскола  $\text{CaEs}$  ( $\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ ). Содержание миналов  $\text{CaTs}$  и  $\text{CaEs}$  положительно коррелируется с количеством алюминия в клинопироксене, при этом для  $\text{CaTs}$  эта зависимость выражается особенно отчетливо. Подтверждено, что кристаллизующиеся в исследованном сечении клинопироксены могут содержать избыток кремнезема как при атмосферном, так и при высоком давлении. Тем не менее однозначной связи состава  $\text{Cpx}$  с температурой и давлением установить не удалось, поскольку он связан также как с исходным составом шихты, так и с минеральной ассоциацией. Для обоснования какой-либо геотермобарометрической зависимости необходимо проведение дальнейших экспериментов.

**Ключевые слова:** твердые растворы клинопироксенов, нестехиометричный клинопироксен, диопсид, кальциевая молекула Эскола, высокобарический эксперимент.

**Для цитирования:** Банушкина С. В., Туркин А. И., Чепуров А. И. 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 // Известия Иркутского государственного университета. Серия Науки о Земле. 2020. Т. 34. С. 37–54. <https://doi.org/10.26516/2073-3402.2020.34.37>

### Введение

Пироксены являются одними из главнейших породообразующих минералов и обычно описываются миналами, в которых формульное количество кремния равно сумме других катионов. Тем не менее возможность существования минала  $\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ , имеющего избыточное содержание кремнезема, предполагалась уже очень давно [Eskola, 1921].

Последующие природные наблюдения подтвердили это предположение. Так, Н. В. Соболев с соавторами [Sobolev, Kuznetsova, Zyuzin, 1968] показали значительный дефицит катионов в высокоглиноземистых омфаци-

тах из гроспидитов Якутии. В работе [Smyth, 1977] в клинопироксенах из гроспидитовых ксенолитов зафиксирован избыток кремнезема – свыше 17 мол. % компонента  $\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$  (кальциевая молекула Эскола, CaEs). Близкое содержание этого минала установлено в высокоглиноземистых клинопироксенах из псевдотахилитов [Wenk, Weiss, 1982]. Многочисленные находки ориентированных игольчатых включений кварца или коэсита, иногда совместно с кальциевым амфиболом, флогопитом или фенгитом, в метаморфических комплексах высокобарических пород [Supersilicic clinopyroxene and ... , 2000; Zhu, Ogasawara, 2002; Page, Essene, Mukasa, 2005] описаны в различных регионах проявления высокобарического метаморфизма. Появление таких включений связывали с реакцией  $2\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6 = \text{CaAl}_2\text{SiO}_6 + 3\text{SiO}_2$ , происходящей при эксгумации и, соответственно, декомпрессии глубинных пород [Smyth, 1980; Supersilicic clinopyroxene and ... , 2000; Relict coesite exsolution ... , 2005].

Экспериментальные исследования, проведенные в модельных системах CMAS [Избыточный кремнезем в твердых ... , 1976a; Wood, Henderson, 1978; Gasparik, 1986; Millholland, Presnall, 1998; Клинопироксены серии  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  ... , 1991] и CMAS+Na [Mao, 1971; Твердые растворы пироксенов ... , 1976; Жариков, Ишбулатов, Чудиновских, 1984; Knapp, Woodland, Klimm, 2013], показывают, что при высоких *P-T*-параметрах клинопироксены отклоняются от стехиометрической формулы  $\text{M}(1)\text{M}(2)\text{T}_2\text{O}_6$  и имеют суммарное количество катионов менее 4 на 6 атомов кислорода.

Wood, Henderson [1978] показали, что вакансии могут присутствовать в структуре пироксена на позициях M(1) и M(2) согласно реакциям катионного замещения, таким как  $\text{Ca}(\text{M}2) + 2\text{Al}(\text{T}) = [ ](\text{M}2) + 2\text{Si}(\text{T})$  и  $\text{Mg}(\text{M}1) + 2\text{Al}(\text{T}) = [ ](\text{M}1) + 2\text{Si}(\text{T})$ . В природных омфацитах из ксенолитов в кимберлитах вакансии приурочены к позициям M(2) и связаны с вхождением минала  $\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$  [McCormick, 1986]. Похожий механизм появления вакансий на позиции M(2) за счет реакции замещения  $\text{Na}(\text{M}2) + \text{R}^{2+}(\text{M}1) = [ ](\text{M}2) + \text{R}^{3+}(\text{M}1)$  предложен в работе [Oberti, Caronuscio, 1991]. Чистый минал  $\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$  до настоящего времени не синтезирован. Известно только, что глиноземистый клинопироксен содержит до 29 мол. % этого минала при 3,2 ГПа и 1350 °С, при этом количество минала  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$  (кальциевая молекула Чермака, CaTs) в нем составляет 55 мол. % [Gasparik, 1986].

Результаты детальных экспериментальных исследований сечения диопсид – кальциевая молекула Эскола (Di-CaEs) в модельной системе CMAS при умеренных (1,0–3,0 ГПа) и атмосферном ( $10^{-4}$  ГПа) давлениях, проведенных позднее под идейным руководством Н. В. Суркова, представлены в работах [Surkov, Dargmenko, 2002; Сурков, Гартвич, Бабич, 2004; Сурков, Гартвич, Изох, 2007; Сурков, Банушкина, Гартвич, 2018; Банушкина, Сурков, Голицына, 2019].

В интервале указанных давлений и температур 960–1550 °С установлены минеральные ассоциации, кристаллизующиеся в этом сечении, и проанализированы составы фаз. При этом особый упор сделан на определение составов клинопироксенов. В результате выполненного цикла работ получен

большой массив экспериментальных данных, на основании которых сформулированы выводы, представляющиеся нам в некоторой степени не вполне согласованными. Так, при давлении 3,0 ГПа говорится о максимальном содержании 14 мол. % компонента CaEs в клинопироксене [Surkov, Dargmenko, 2002] и о 23 мол. % – при этом же давлении [Сурков, Гартвич, Бабич, 2004]. В то же время в последней работе постулируется наличие гипотетической новой фазы  $\alpha$ -диоксида. В работе [Сурков, Гартвич, Изох, 2007] утверждается существование нестехиометричных клинопироксенов при давлениях 2,0 и 3,0 ГПа, тогда как в [Банушкина, Сурков, Голицына, 2019] отрицается наличие таковых в интервале  $10^{-4}$ –2,0 ГПа.

В связи с этим в представленной работе мы провели анализ массива данных по составам клинопироксенов сечения Di-CaEs системы CMAS, ранее опубликованных вышеупомянутыми авторами и дополненных новыми аналитическими определениями. Проведены уточняющие эксперименты в  $P$ - $T$ -диапазоне  $10^{-4}$ –3,0 ГПа, 966–1525 °С.

### Методы исследования

Исходные вещества приготовлены весовым методом из прокаленных оксидов Ca, Mg, Al, Si марки ОСЧ. Каждые 10–12 ч прокаливание вещества в платиновом тигле в интервале температур 1100–1550 °С чередовали с растиранием вещества в твердосплавной ступке и продолжали вплоть до полного исчезновения исходных оксидов. В результате получены смеси ряда  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ , которые были подвержены полному плавлению при температурах 1500–1620 °С. Закалка образца производилась опусканием платинового тигля в дистиллированную воду. В конечном итоге были получены прозрачные стекла.

Эксперименты при атмосферном давлении проведены на вертикальной шахтной электропечи сопротивления с нагревателями из карбида кремния. В пространстве между нагревателями подвешивается платиновый тигель, в который помещаются ампулы с исследуемыми образцами. Температура измерялась платина-платинородиевой термопарой Pt-PtRh10. Интервал колебания температуры от заданного значения не превышал  $\pm 1$  °С. Закалка образцов производилась путем быстрого извлечения платинового тигля из печи и опускания его в дистиллированную воду. Продолжительность процесса закалки не превышала 3–5 с.

Высокобарические эксперименты проведены на аппарате высокого давления типа «поршень – цилиндр» методом закалки [Сурков, Гартвич, Изох, 2007]. В рабочий объем аппарата, представляющий собой цилиндрический канал, помещается нагревательное устройство, материал которого служит средой, передающей давление. Наружная часть устройства является электроизоляционной и теплозащитной оболочкой и изготавливается из пластичного материала – прессованного NaCl. Использование такого материала позволяет проводить длительные опыты при высокой температуре, реализовывать гидростатическую передачу давления с меньшими потерями на трение, а также исключать попадание летучих в ячейку. Платиновая ам-

пула (толщина стенки 0,5 мм) с образцом помещается в середину трубчатого графитового нагревателя.

Для измерения температуры сверху ампулы устанавливается платино-родиевая термопара PtRd6-PtRd30. Регулировка температуры производилась с помощью высокоточного терморегулятора ВРТ-3.

Давление создается передачей усилия нижнего цилиндра пресса через систему штоков и пят на твердосплавный поршень – верхний цилиндр, зажимающий рабочую камеру. Точность поддержания давления в ходе экспериментов составляет  $\pm 0,03$  ГПа [Сурков, Гартвич, Изох, 2007]. Интервал колебания температуры в ходе экспериментов составлял  $\pm 1$  °С. При выводе опыта в режим использовался метод двухстадийного сжатия. Закалка производилась путем выключения напряжения на нагревателе. Продолжительность процесса закалки не превышала 5–7 с.

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.

Продукты опытов изучались на поляризационном петрографическом микроскопе ПОЛАМ Л-211 и Olympus BX51 с фотоприставкой.

Анализ состава фаз проведен 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, Карманов, Усова, 2015].

Дополнительная диагностика фаз проведена по КР-спектрам на спектрометре LabRAM HR800 (Horiba Jobin Yvon). Эталоны спектров фаз взяты из базы данных: Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals<sup>1</sup>.

### Результаты исследования

Эксперименты проведены в интервале давлений  $10^{-4}$ –3,0 ГПа и температур 966–1525 °С. Условия и результаты представлены в табл. 1. Там же показаны результаты анализа состава клинопироксенов в различных ассоциациях. Причем были отобраны только те анализы, которые пересчитываются на клинопироксеновые миналы – диопсид Di, энстатит En, кальциевая молекула Чермака CaTs, кальциевая молекула Эскола CaEs, волластонит Wo, без отрицательных их количеств.

В образцах в зависимости от *P-T*-условий установлены анортит An, гранат Grt, диопсид Di, клинопироксен Cpx, кварц Qtz, тридимит Tr, стекло L. Полученные результаты по фазовому составу продуктов опытов подтверждают ранее опубликованные данные [Сурков, Гартвич, Бабич, 2004; Сурков, Гартвич, Изох, 2007; Сурков, Банушкина, Гартвич, 2018; Банушкина, Сурков, Голицына, 2019].

<sup>1</sup> <http://rruff.info>



Продолжение табл. 1

N	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Опыт	A117	A115	A109	A105	A107	A108	A110	A111	A104
P, ГПа	10 <sup>-4</sup>								
T, °C	1114	1114	1137	1137	1137	1137	1137	1137	1208
t, ч	173,5	173,5	149,0	149,0	149,0	149,0	149,0	149,0	75,0
Исходный CaEs, mol. %	50	70	5	10	15	20	30	50	5
Фазы*	C,T, A?,D?	C,T, A?,D?	A,C, T						
CaO, wt. %	22,08	22,32	23,84	22,51	21,36	22,02	23,43	23,66	23,62
MgO, wt. %	12,10	14,87	17,39	15,93	15,46	15,53	15,36	15,95	19,39
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , wt. %	11,17	7,27	3,49	9,08	12,22	10,85	5,66	7,39	1,87
SiO <sub>2</sub> , wt. %	54,20	55,24	54,60	52,00	50,57	51,16	55,44	54,25	54,98
Total	99,55	99,70	99,32	99,52	99,61	99,56	99,89	101,25	99,86
Ca, f. c.	0,836	0,847	0,919	0,862	0,814	0,841	0,892	0,891	0,907
Mg, f. c.	0,637	0,785	0,932	0,849	0,820	0,826	0,814	0,836	1,035
Al, f. c.	0,465	0,303	0,148	0,382	0,512	0,456	0,237	0,306	0,079
Si, f. c.	1,915	1,957	1,964	1,858	1,799	1,825	1,970	1,907	1,970
сумма	3,853	3,892	3,963	3,951	3,945	3,948	3,913	3,940	3,991
Di, mol. %	60,3	69,5	84,5	67,1	55,8	61,4	77,3	73,8	86,7
En, mol. %	1,7	4,5	4,4	8,9	13,1	10,6	2,0	4,9	8,4
CaTs, mol. %	8,5	4,4	3,7	14,2	20,1	17,6	3,0	9,3	3,0
CaEs, mol. %	29,5	21,6	7,5	9,8	11,0	10,5	17,6	12,0	1,8
Wo, mol. %									

N	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Опыт	A103	A102	A101	A140	P510	P554	P567	P568	P561
P, ГПа	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
T, °C	1208	1208	1208	1238	1208	1261	1281	1281	1293
t, ч	75,0	75,0	75,0	53,0	17,5	7,5	7,0	7,0	7,5
Исходный CaEs, mol. %	10	15	20	5	20	30	50	60	50
Фазы*	A,C, T	A,C, T	A,C, T	A,C, T	C,D, L	C,D, L	A,D, L	A,D, L	A,D, L
CaO, wt. %	22,98	22,47	20,61	24,47	20,72	23,70	24,91	23,24	24,88
MgO, wt. %	17,87	16,57	16,20	18,57	12,97	15,07	16,17	15,20	17,37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , wt. %	6,42	10,24	11,90	2,46	16,63	6,43	4,23	7,86	4,02
SiO <sub>2</sub> , wt. %	52,25	50,47	50,27	54,96	50,47	55,73	53,33	53,01	55,20
Total	99,52	99,75	98,98	100,46	100,79	100,93	98,64	99,31	101,47
Ca, f. c.	0,884	0,861	0,790	0,936	0,775	0,892	0,971	0,892	0,941
Mg, f. c.	0,956	0,883	0,863	0,988	0,675	0,790	0,877	0,812	0,913
Al, f. c.	0,272	0,431	0,501	0,103	0,684	0,266	0,181	0,332	0,167
Si, f. c.	1,876	1,804	1,797	1,961	1,762	1,959	1,940	1,899	1,948
Сумма	3,988	3,979	3,951	3,988	3,896	3,907	3,969	3,935	3,969
Di, mol. %	74,8	64,5	53,9	88,4	43,3	75,9	87,5	72,6	85,7
En, mol. %	10,4	11,9	16,2	5,2	12,1	1,5		4,3	2,8
CaTs, mol. %	12,4	19,6	20,3	3,9	23,8	4,1	6,0	10,1	5,2
CaEs, mol. %	2,4	4,0	9,6	2,5	20,8	18,5	6,1	13,0	6,2
Wo, mol. %							0,3		

Продолжение табл. 1

N	37	38	39	40	41	42	43	44	45
Опыт	P481	P555	P565	P564	P523	P522	P526	P525	P524
$P$ , ГПа	1,0	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,3	1,3	1,3
$T$ , °C	1300	1301	1335	1335	1208	1208	1208	1208	1208
$t$ , ч	7,5	8,5	7,0	7,0	19,0	19,0	16,0	16,0	16,0
Исходный CaEs, mol. %	30	30	30	50	10	20	10	20	30
Фазы*	C,D, L	C,D, L	C,D, L	D,L	A,C	A,C	A,C	A,C	A,C, D,Q
CaO, wt. %	24,72	23,85	24,31	24,03	22,28	19,69	22,65	20,19	24,56
MgO, wt. %	15,63	16,18	18,45	17,88	15,67	13,41	17,16	13,23	16,66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , wt. %	6,14	5,55	2,40	3,90	8,98	16,49	7,79	16,97	4,67
SiO <sub>2</sub> , wt. %	53,74	55,25	55,26	54,06	53,00	49,60	51,96	50,25	53,67
Total	100,23	100,83	100,42	99,87	99,93	99,19	99,56	100,64	99,56
Ca, f.c.	0,945	0,902	0,929	0,923	0,847	0,747	0,869	0,755	0,947
Mg, f.c.	0,831	0,851	0,980	0,955	0,829	0,708	0,916	0,689	0,894
Al, f.c.	0,258	0,231	0,101	0,165	0,375	0,688	0,329	0,698	0,198
Si, f.c.	1,918	1,950	1,970	1,937	1,881	1,756	1,861	1,754	1,931
Сумма	3,952	3,934	3,980	3,980	3,932	3,899	3,975	3,896	3,970
Di, mol. %	81,6	78,7	87,8	84,0	65,9	40,3	70,5	40,6	84,8
En, mol. %	0,8	3,2	5,1	5,8	8,5	15,3	10,6	14,1	2,3
CaTs, mol. %	8,2	5,0	3,0	6,3	11,9	24,4	13,9	24,6	6,9
CaEs, mol. %	9,4	13,1	4,1	4,0	13,7	20,1	5,1	20,7	6,0
Wo, mol. %									

N	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Опыт	P536	P535	P498	P468	P470	P471	P475	P438	P459
$P$ , ГПа	1,4	1,4	1,5	2,0	2,0	2,0	2,0	3,0	3,0
$T$ , °C	1208	1208	1222	1218	1218	1367	1470	1420	1422
$t$ , ч	12,0	12,0	12,0	38,0	38,0	9,5	5,5	6,0	4,0
Исходный CaEs, mol. %	10	20	20	30	50	20	50	50	10
Фазы*	A,C	A,C	A,C	A,C, Q	A,C, D, Q	C,D, L	C,L	C,G, L	C,D, Q
CaO, wt. %	22,68	19,15	21,25	25,84	23,89	24,82	24,66	23,88	24,50
MgO, wt. %	16,14	15,45	14,85	14,08	11,45	15,99	17,94	14,89	11,89
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , wt. %	8,80	16,31	15,15	9,96	15,67	6,91	3,13	9,33	13,94
SiO <sub>2</sub> , wt. %	52,96	49,89	48,82	48,84	48,56	52,42	54,38	51,45	48,99
Total	100,58	100,80	100,07	98,72	99,57	100,14	100,11	99,55	99,32
Ca, f. c.	0,858	0,715	0,807	1,013	0,917	0,953	0,947	0,918	0,945
Mg, f. c.	0,850	0,803	0,785	0,768	0,611	0,854	0,958	0,797	0,638
Al, f. c.	0,366	0,670	0,633	0,430	0,662	0,292	0,132	0,394	0,592
Si, f. c.	1,871	1,739	1,730	1,787	1,740	1,878	1,948	1,847	1,764
Сумма	3,945	3,927	3,955	3,998	3,930	3,977	3,985	3,956	3,939
Di, mol. %	67,5	38,0	49,1	75,7	58,6	80,7	88,1	72,1	63,5
En, mol. %	8,8	21,1	14,7		1,3	2,4	3,9	3,8	
CaTs, mol. %	12,9	26,1	27,0	21,0	26,0	12,2	5,2	15,3	23,4
CaEs, mol. %	10,8	14,7	9,2	0,4	14,1	4,8	2,9	8,8	12,0
Wo, mol. %				3,0					1,1

Окончание табл. 1

N	55	56	57
Опыт	P457	P454	P429
<i>P</i> , ГПа	3,0	3,0	3,0
<i>T</i> , °С	1441	1518	1525
<i>t</i> , ч	5,0	0,3	6,0
Исходный CaEs, mol. %	10	10	20
Фазы*	C,D, Q,L	C,D, L	C,D, G,L
CaO, wt. %	25,07	25,29	24,46
MgO, wt. %	17,43	18,38	16,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , wt. %	2,57	1,57	4,98
SiO <sub>2</sub> , wt. %	54,34	55,63	54,73
Total	99,41	100,87	100,20
Ca, f. c.	0,970	0,965	0,934
Mg, f. c.	0,939	0,975	0,852
Al, f. c.	0,109	0,066	0,209
Si, f. c.	1,963	1,981	1,950
Сумма	3,981	3,987	3,945
Di, mol. %	91,6	93,2	82,9
En, mol. %	1,2	2,2	1,1
CaTs, mol. %	3,7	2,0	5,0
CaEs, mol. %	3,6	2,7	11,0
Wo, mol. %			

*Примечание.* Условные обозначения: wt. % – полученные результаты анализа образцов в весовых процентах; mol. % – содержание окислов в молекулярных процентах; f. c. – пересчет результатов анализа на формульные коэффициенты (formula coefficients).

\*А – An, С – Сpx, D – Di, G – Grt, T – Tr, Q – Qtz.

Кристаллизующиеся в исследованном *P-T*-диапазоне клинопироксены, за редким исключением, содержат избыточное содержание кремнезема, и их составы могут быть выражены совокупностью четырех миналов – диопсида Di, энстатита En (или волластонита Wo), кальциевой молекулы Чермака CaTs и кальциевой молекулы Эскола CaEs. Это показано на рис. 1. На нем же для сравнения приведены данные анализа из серии работ [Сурков, Гартвич, Бабич, 2004; Сурков, Гартвич, Изох, 2007; Сурков, Банушкина, Гартвич, 2018; Банушкина, Сурков, Голицына, 2019], которые согласуются с полученными нами результатами.

На рисунках 2 и 3 показаны точки в координатах Al/(Al+Si) в Сpx – мольная доля CaTs и CaEs соответственно. Как видно из рисунков, прослеживается положительная корреляция этих величин, причем для CaTs она более отчетлива. Это соответствует опубликованным ранее подобным зависимостям, построенным по данным большого списка различных авторов [Knapp, Woodland, Klimm, 2013].

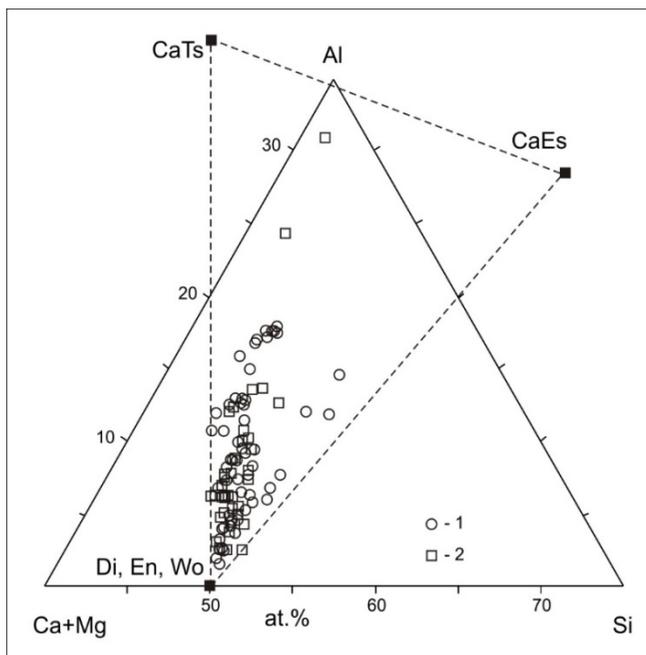


Рис. 1. Составы клинопироксенов в композиционном треугольнике (Ca+Mg) – Al – Si. 1 – наши данные, 2 – данные из работ [Сурков, Гартвич, Бабич, 2004; Сурков, Гартвич, Изох, 2007; Сурков, Банушкина, Гартвич, 2018; Банушкина, Сурков, Голицына, 2019]. Пунктирными линиями соединены точки, соответствующие диопсиду Di (энстатиту En, волластониту Wo), кальциевым молекулам Чермака (CaTs) и Эскола (CaEs)

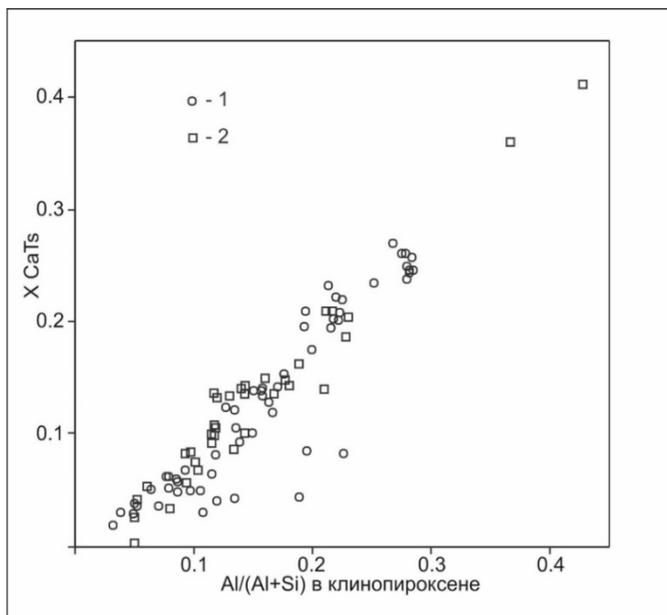


Рис. 2. Соотношение мольной доли CaTs компонента и величины  $Al/(Al+Si)$  в клинопироксенах. Обозначения точек – см. рис. 1

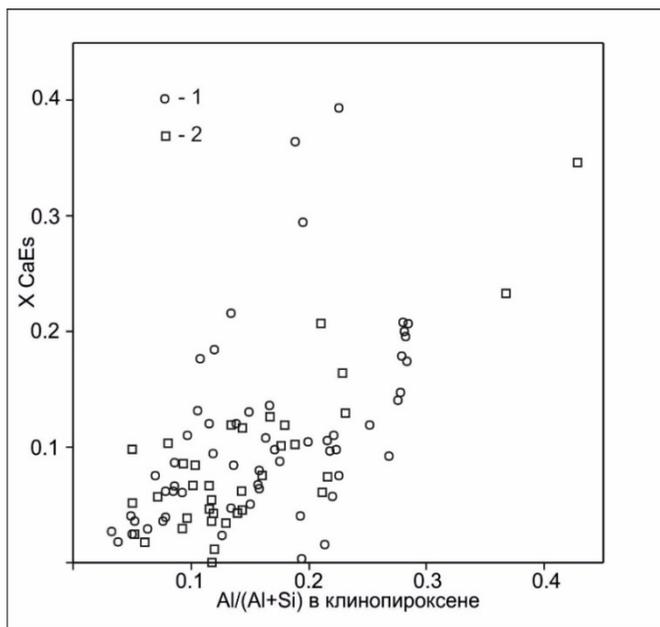


Рис. 3. Соотношение мольной доли CaEs компонента и величины Al/(Al+Si) в клинопироксенах. Обозначения точек – см. рис. 1

Нам не удалось установить однозначной связи состава клинопироксена с температурой и давлением, поскольку очевидно, что он связан также как с исходным составом шихты, так и с минеральной ассоциацией. Количество экспериментов, в которых при различных *P-T*-условиях последние два параметра оставались бы неизменными, невелико. Для обоснования какой-либо геотермобарометрической зависимости необходимо проведение дальнейших экспериментов.

### Обсуждение результатов

Известно, что для нестехиометричных пироксенов характерен меньший объем элементарной ячейки, чем для стехиометричных. Так, у стехиометричного  $\text{Ca}_{1,00}(\text{Mg}_{0,30}\text{Al}_{0,70})(\text{Si}_{1,30}\text{Al}_{0,70}) - 426,361(114) \text{ \AA}^3$ , тогда как у близкого по составу нестехиометричного  $\text{Ca}_{0,95}(\text{Mg}_{0,28}\text{Al}_{0,68})(\text{Al}_{0,49}\text{Si}_{1,51}) - 422,10(8) \text{ \AA}^3$  [Wood, Henderson, 1978]. Процитированные авторы полагают, что по этой причине повышение давления способствует появлению нестехиометричных клинопироксенов. Такое заключение подтвердилось многими экспериментальными исследованиями [Gasparik, 1986; Клинопироксены серии CaMg-Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ... , 1991; Millholland, Presnall, 1998; The Ca-Eskola component in eclogitic ... , 2008].

В то же время существуют данные по синтезу нестехиометричных клинопироксенов при атмосферном давлении с существенно большим размером ячейки –  $436,8 \text{ \AA}^3$ . В связи с чем авторы предполагают, что низкобарические нестехиометричные клинопироксены структурно отличаются от таковых,

образующихся при высоком давлении. Главным образом за счет различного перераспределения Mg, Al, вакансий между M1-, M2-позициями и количества алюминия в тетраэдрической координации, напрямую связанного с количеством кремния [Okui, Sawada, Marumo, 1998].

Как показали наши эксперименты и анализ состава клинопироксенов из работ [Сурков, Гартвич, Бабич, 2004; Сурков, Гартвич, Изох, 2007; Сурков, Банушкина, Гартвич, 2018; Банушкина, Сурков, Голицына, 2019], клинопироксены могут содержать избыток кремнезема как при атмосферном, так и при высоких давлениях. Вполне возможно, что эти клинопироксены имеют структурные различия [Okui, Sawada, Marumo, 1998]. По поводу новой фазы –  $\alpha$ -диопсида, предположенной впервые в работе Н. В. Суркова с соавторами [Сурков, Гартвич, Бабич, 2004], мы полагаем, что ее наличие в сечении Di-CaEs пока не обосновано прямыми доказательствами. Структура диопсида хорошо изучена в широком интервале  $P$ - $T$ -параметров *in situ* методами анализа [High-temperature crystal chemistry ... , 1973; Levien, Prewitt, 1981; The elastic properties of diopside ... , 2011]. Фазовых переходов в нем не установлено. Тем не менее нельзя полностью отрицать наличие пироксенов в изученном сечении, отличающихся пространственной группой от диопсида, т. е. от C2/c.

Известно, что многие пироксены, например клиноэнстатит, клиноферросиллит, пижонит  $(\text{Mg,Fe,Ca})\text{SiO}_3$ , каноит  $(\text{MnMgSi}_2\text{O}_6)$ ,  $\text{ZnSiO}_3$  и др., демонстрируют сложный полиморфизм при изменении  $P$ - $T$ -условий [Cameron, Papike, 1981; Arlt, Angel, 2000; The high-temperature P2<sub>1</sub>/c-C2/c phase ... , 2002]. При повышении температуры они испытывают фазовый переход с изменением симметрии от P2<sub>1</sub>/c к C2/c – так называемой HT-C2/c. Эта трансформация обратима и протекает достаточно быстро для невозможности фиксировать ее признаки в образцах, полученных методом закалки. Ее возможно установить только *in situ* методами диагностики [Cameron, Papike, 1980]. При высоком давлении P2<sub>1</sub>/c – клинопироксены также могут трансформироваться в более плотные полиморфы со структурой HP-C2/c [Angel, Chupelas, Ross, 1992]. HT-C2/c и HP-C2/c структуры сходны по своей топологии и различаются только степенью искажения цепочек SiO<sub>4</sub>-тетраэдров. Высказывалось мнение, что HT- и HP-C2/c-клинопироксены являются фактически разными фазами [Christy, Angel, 1995; High-pressure P2<sub>1</sub>/c –C2/c phase ... , 1998; Arlt, Angel, 2000]. Отметим, что граница фазовых переходов в тех или иных клинопироксенах коррелируется со средним размером их катионов [High-pressure P2<sub>1</sub>/c-C2/c phase ... , 1998]. В отношении Ca-Al-клинопироксенов показательно исследование структуры и кристаллохимии кальциевой молекулы Чермака CaTs – CaAl<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub> [Okamura, Chose, Ohashi, 1974]. Авторы установили, что при 1300 °C и 1,8 ГПа CaTs имеет симметрию C2/c при полном разупорядочивании Al ↔ Si в тетраэдрических позициях, но не исключают при этом возможности ближнего (short-range) упорядочивания этих катионов. Такое упорядочивание, по их мнению, делает возможным проявление симметрии C2, P2<sub>1</sub>/n, C $\bar{1}$  и P2<sub>1</sub>/n. Более того, уже после принятия работы в печать авторы внесли специальное добавление в текст о

том, что при исследовании другого образца CaTs обнаружены признаки Ca-Al-упорядочивания, свидетельствующие о C2-симметрии.

Информация о возможности синтеза чистого минерала CaEs ( $\text{Ca}_{0,5}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$ ) нам неизвестна, но его количество в пироксенах из наших опытов достигает 39 мол. % (см. табл.1), что сопоставимо с данными, полученными в системе CMAS + 1,78 вес. %  $\text{Na}_2\text{O}$  при высоком давлении – 38 мол. % [Ca-Eskola component in clinopyroxene..., 2011]. Возможно, что наличие в структуре пироксена катионной вакансии вносит свой вклад в процессы упорядочивания-разупорядочивания и из валовых составов сечения Di-CaEs, наряду с диопсидом (C2/c-симметрия), могут кристаллизоваться пироксены с другой структурой. На данный момент этот вопрос остается открытым, и для его решения необходимы дальнейшие исследования.

С учетом вышесказанного предположения топология фазовых диаграмм сечения Di-CaEs, приведенная ранее [Сурков, Гартвич, Бабич, 2004; Сурков, Гартвич, Изох, 2007; Сурков, Банушкина, Гартвич, 2018; Банушкина, Сурков, Голицына, 2019], может служить предварительной основой для последующих экспериментальных уточнений.

### Выводы

1. Из исходных валовых составов, отвечающих сечению Di-CaEs в *P-T*-диапазоне  $10^{-4}$ –3,0 ГПа и 966–1525 °С, наряду с чистым диопсидом кристаллизуются клинопироксены состава Di-En-CaTs-CaEs. Содержание минералов CaTs и CaEs положительно коррелирует с количеством алюминия в клинопироксене.

2. Фазовые диаграммы сечения Di-CaEs, приведенные в ряде работ [Сурков, Гартвич, Бабич, 2004; Сурков, Гартвич, Изох, 2007; Сурков, Банушкина, Гартвич, 2018; Банушкина, Сурков, Голицына, 2019], можно считать предварительной основой для последующих экспериментальных уточнений.

*Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН им. В. С. Соболева при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.*

### Список литературы

Банушкина С. В., Сурков Н. В., Голицына З. Ф. Особенности плавления фаз в сечении диопсид – кальциевая молекула Эскола в интервале давлений 1 кгс/см<sup>2</sup> – 20 кбар // Вестник ЗабГУ. 2019. Т. 25, № 7. С. 6-17.

Жариков В. А., Ишбулатов Р. А., Чудиновских Л. Т. Эклогитовый барьер и клинопироксены высоких давлений // Геология и геофизика. 1984. № 12. С. 54–63.

Избыточный кремнезем в твердых растворах клинопироксенов высокого давления по данным экспериментального изучения системы  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ – $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ – $\text{SiO}_2$  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.

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.

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

Сурков Н. В., Гартвич Ю. Г., Бабич Ю. В. Экспериментальное исследование фазовой диаграммы сечения  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$  при давлении 3,0 Гпа // Доклады Академии наук. 2004. Т. 398, № 4. С. 533–537.

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

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

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

Angel R. J., Chupelas A., Ross N. L. Stability of high-density clinoenstatite at upper-mantle pressures // Nature. 1992. Vol. 358. P. 322–324.

Arlt T., Angel R. J. Displacive phase transition in C-centred clinopyroxenes: spodumene,  $\text{LiScSi}_2\text{O}_6$  and  $\text{ZnSiO}_3$  // Physics and Chemistry of Minerals. 2000. Vol. 27, N 10. P. 719–731.

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.

Cameron M., Papike J. J. Crystal chemistry of silicate pyroxenes // Mineralogical Society of America. Reviews in Mineralogy / Prewitt C. T. ed. 1980. Vol. 7 : Pyroxenes. P. 5–92.

Cameron M., Papike J. J. Structural and chemical variations in pyroxenes // American Mineralogist. 1981. Vol. 66. P. 1–50.

Christy A., Angel R. J. A model for the origin of the cell-doubling phase transition in clinopyroxene and body centered anorthite // Physics and Chemistry of Mineral. 1995. Vol. 22. P. 129–135.

Eskola P. On the eclogites of Norway // Videnskaps Skr. J. Kristiania. 1. Mat. Nat. kl. 1921. Vol. 8. P. 163–170.

Gasparik T. Experimental study of subsolidus phase relations and mixing properties of clinopyroxene in the silica-saturated system  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  // American Mineralogist. 1986. Vol. 71. P. 686–693.

High-pressure P21/c – C2/c phase transitions in clinopyroxenes: Influence of cation size and electronic structure / T. Arlt, R. J. Angel, R. Miletich, T. Armbruster, T. Peters // American Mineralogist. 1998. Vol. 83. P. 1176–1181.

High-temperature crystal chemistry of acmite, diopside, hedenbergite, jadeite, spodumene, and ureyite / M. Cameron, S. Sueno, C. T. Prewitt, J. J. Papike // American Mineralogist. 1973. Vol. 58. P. 594–618.

Knapp N., Woodland A. B., Klimm K. Experimental constraints in the CMAS system on the Ca-Eskola content of eclogitic clinopyroxene // European Journal of Minerals. 2013. N 25. P. 579–596.

Levien L., Prewitt C. T. High-pressure structural study of diopside // American Mineralogist. 1981. Vol. 66. P. 315–323.

Mao H. K. The system jadeite ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ )-anorthite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) at high pressures // Carnegie Institution of Washington. Year Book 69. Baltimore : Port City Press, 1970. P. 163–168.

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

*Millholland C. S., Presnall D. C.* Liquidus phase relations in the CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system at 3.0 GPa; the aluminous pyroxene thermal divide and high-pressure fractionation of picritic and komatiitic magmas // *Journal of Petrology*. 1998. Vol. 39. P. 3–27.

*Oberti R., Caporuscio F. A.* Crystal chemistry of clinopyroxenes from mantle eclogites: a study of the key role of the M2 site population by means of crystal-structure refinement // *American Mineralogist*. 1991. Vol. 76. P. 1141–1152.

*Okamura F. P., Chose S., Ohashi H.* Structure and crystal chemistry of calcium Tschermak's pyroxene, CaAlAlSiO<sub>6</sub> // *American Mineralogist*. 1974. Vol. 59. P. 549–557.

*Okui M., Sawada H., Marumo F.* Structure refinement of a nonstoichiometric pyroxene synthesized under ambient pressure // *Physics and Chemistry of Minerals*. 1998. Vol. 25, N 5. P. 318–322.

*Page F. Z., Essene E. J., Mukasa S. B.* Quartz exsolution in clinopyroxene is not proof of ultrahigh pressures: evidence from eclogites from the Eastern Blue Ridge, Southern Appalachians, U.S.A // *American Mineralogist*. 2005. Vol. 90. P. 1092–1099.

Relict coesite exsolution in omphacite from Western Tianshan eclogites, China / L. Zhang, S. Song, J. G. Liou, Y. Ai, X. Li // *American Mineralogist*. 2005. Vol. 90, P. 181–186.

*Smyth J. R.* Peraluminous omphacite: cation vacancies in mantle derived pyroxene (abstr.) // *Transactions American Geophysical Union*. 1977. Vol. 58. P. 523.

*Smyth J. R.* Cation vacancies and the crystal chemistry of breakdown reactions in kimberlitic omphacites // *American Mineralogist*. 1980. Vol. 65. P. 1185–1191.

*Sobolev N. V., Kuznetsova I. K., Zyuzin N. I.* The petrology of grosspyroxite xenoliths from the Zagadochnaya kimberlite pipe in Yakutia // *Journal of Petrology*. 1968. N 9, part 2. P. 253–280.

*Surkov N. V., Darmenko O. L.* Experimental investigation of clinopyroxene stability in the section Di-CaTs-CaEs at pressure 30 kbar // *Experiment in Geosciences*. 2002. Vol. 10, N 1. P. 32–34.

Supersilicic clinopyroxene and silica exsolution in UHPM eclogite and pelitic gneiss from the Kokchetav massif, Kazakhstan / I. Katayama, C. D. Parkinson, K. Okamoto, Y. Nakajima, S. Maruyama // *American Mineralogist*. 2000. Vol. 85. P. 1368–1374.

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<sub>2</sub>-inclusions in omphacite / J. Konzett, D. J. Frost, A. Proyer, P. Ulmer // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2008. N 155. P. 215–228.

The elastic properties of diopside, CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> // L. Sang, C. B. Vanpeteghem, S. V. Sinogeikin, J. D. Bass // *American Mineralogist*. 2011. Vol. 96. P. 224–227.

The high-temperature P21/c-C2/c phase transition in Fe-free pyroxene (Ca<sub>0.15</sub>Mg<sub>1.85</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>): Structural and thermodynamic behavior // M. Tribaudino, F. Nestola, F. Cámara, M. C. Domeneghetti // *American Mineralogist*. 2002. Vol. 87, N 5–6. P. 648–657.

*Wenk H. R., Weiss L. E.* Al-rich calcic pyroxene in pseudotachylite: an indicator of high pressure and temperature? // *Tectonophysics*. 1982. Vol. 84, N 2–4. P. 329–341.

*Wood B. J., Henderson C. M. B.* Composition and unit-cell parameters of synthetic non-stoichiometric tschermakitic clinopyroxenes // *American Mineralogist*. 1978. Vol. 63. P. 66–72.

*Zhu Y., Ogasawara Y.* Phlogopite and coesite exsolution from super-silicic clinopyroxene // *International Geology Review*. 2002. Vol. 44. P. 831–836. <https://doi.org/10.2747/0020-6814.44.9.831>.

## Clinopyroxene Solid Solutions in the $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ Cross-Section at High P-T Parameters

S. V. Banushkina, A. I. Turkin, A. I. Chepurov

*V. S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation*

**Abstract.** Clinopyroxenes (Cpx) are one of the main rock-forming minerals, but stoichiometry of their compositions was called into question. In particular, an idea of hypothetical calcium molecule Eskola ( $\text{CaEs}$ ,  $\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ ) existence was expressed. This mineral has structure vacancy and silica excess. Numerous experimental investigations in CMAS-system ( $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) have showed that the question of non-stoichiometric Cpx existence remains open. This paper presents the results of an experimental study of the diopside Di ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) – calcium molecule Eskola  $\text{CaEs}$  ( $\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ ) cross-section in the CMAS-system. The experiments were carried out in the following pressure and temperature range:  $P=10^{-4} - 3,0$  GPa;  $T=966 - 1525$  °C. Experiments at atmospheric pressure ( $10^{-4}$  GPa) were performed on a vertical shaft electric resistance furnace; high-pressure ones were performed on a «piston-cylinder» type apparatus. Samples obtained were analyzed using electron microprobe (EMP), scanning electron microscope (SEM) and Raman spectrometer. Depending on the P-T conditions, the samples contain the following phases: anorthite An, garnet Grt, diopside Di, clinopyroxene Cpx, quartz Qtz (tridymite Tr – for experiments at atmospheric pressure), and glass L. The data array on the composition of clinopyroxenes crystallized in this cross-section with diopside in various associations is generalized and supplemented. Clinopyroxenes were found to form quaternary solid solutions of diopside Di ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) – enstatite En ( $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ) – calcium molecule Tschermak CaTs ( $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ ) – calcium molecule Eskola  $\text{CaEs}$  ( $\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ ). The CaTs and CaEs mineral contents are positively correlated with the amount of aluminum in clinopyroxene, and this relationship is particularly pronounced for CaTs. It is confirmed that clinopyroxenes in this cross-section can contain an excess of silica at both atmospheric and high pressures. Apparently, the cation vacancy that exists in pyroxene structure can participate in ordering processes. As a result the pyroxenes of another structure (not diopside – C2/c-symmetry) can be crystallized from total compositions in the Di-CaEs cross-section. Additional research is needed to support this hypothesis. Besides, at present investigation it was not possible to establish an unambiguous relationship between the Cpx composition and P-T-parameters, since it is also associated with both the mixture initial composition and the mineral association. Further experiments are required to justify any geothermobarometric dependence.

**Keywords:** Clinopyroxene solid solutions, non-stoichiometric clinopyroxene, diopside, calcium molecule Eskola, high-pressure experiment.

**For citation:** Banushkina S.V., Turkin A.I., Chepurov A.I. Clinopyroxene Solid Solutions in the  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$  Cross-Section at High P-T Parameters. *The Bulletin of Irkutsk State University. Series Earth Sciences*, 2020, vol. 34, pp. 37-54. <https://doi.org/10.26516/2073-3402.2020.34.37> (in Russian)

### References

- Banushkina S.V., Surkov N.V., Golitsyna Z.F. Osobennosti plavleniya faz v sechenii diopside – kal'tsievaya molekula Eskola v intervale davlenii 1 kgs/sm<sup>2</sup> – 20 kbar [Features of phase melting in the diopside – Calcium molecule of Eskola cross-section in pressure range 1 kgs/sm<sup>2</sup> – 20 kbar]. *Vestnik ZabGU* [Bulletin of ZabSU], 2019, vol. 25, no. 7, pp. 6-17. (in Russian)
- Zharikov V.A., Ishbulatov R.A., Chudinovskikh L.T. Eklogitovyi bar'er i klinopirokseny vysokikh davlenii [Eclogitic barrier and clinopyroxenes of high pressures]. *Geologiya i Geofizika* [Russian Geology and Geophysics], 1984, no. 12, pp. 54-63. (in Russian)
- Khanukhova L.T., Zharikov V.A., Ishbulatov R.A., Litvin Yu.A. Izbytochnyi kremnezem v tverdykh rastvorakh klinopiroksenov vysokogo davleniya po dannym eksperimen-

mental'nogo izucheniya sistemy  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-CaAl}_2\text{SiO}_6\text{-SiO}_2$  pri 35 kbar i 1200 °S [Excess silica in solid solutions of high pressure clinopyroxenes according to data of experimental investigation of  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-CaAl}_2\text{SiO}_6\text{-SiO}_2$  system at 35 kbar and 1200 °C]. *Dokladi Akademii nauk SSSR* [Reports of the Academy of Sciences USSR], 1976, vol. 229, no. 1, pp. 182-184. (in Russian)

Malinovskaya E.K., Doroshev A.M., Bulatov V.K., Brai G. Klinopirokseny serii  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-CaAl}_2\text{SiO}_6\text{-Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$  v assotsiatsii s anortitom, kvartsem, koesitom i granatom [Clinopyroxenes of series  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-CaAl}_2\text{SiO}_6\text{-Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$  in the association with anorthite, quartz, coesite and garnet]. *Geokhimiya* [Geochemistry], 1991, no. 2, pp. 216-226. (in Russian)

Lavrent'ev, Yu.G., Karmanov N.S., Usova L.V. Elektronno-zondovoe opredelenie sostava mineralov: mikroanalizator ili skaniruyushchii elektronnyi mikroskop? [Electron probe determination of mineral composition: microanalyzer or scanning electron microscope?]. *Geologiya i Geofizika* [Russian Geology and Geophysics], 2015, vol. 56, no. 8, pp. 1473-1482. (in Russian)

Surkov N.V., Gartvich Yu.G., Babich Yu.V. Eksperimental'noe issledovanie fazovoi diagrammy secheniya  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$  pri davlenii 3,0 GPa [Experimental investigation of phase diagram of  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$  section at pressure 3.0 GPa]. *Dokladi Akademii nauk* [Reports of the Academy of Sciences], 2004, vol. 398, no. 4, pp. 533-537. (in Russian)

Surkov N.V., Gartvich Yu.G., Izokh O.P. Ustoichivost' i fazovye vzaimootnosheniya nestekhiometrichnykh klinopiroksenov v sechenii diopsid-»Ca-molekula Eskola« pri vysokikh davleniyakh [Stability and phase relationships of non-stoichiometric clinopyroxenes in the diopside – “Calcium molecule of Eskola” section at high pressures]. *Geokhimiya* [Geochemistry], 2007, no. 6, pp. 632-642. (in Russian)

Surkov N.V., Banushkina S.V., Gartvich Yu.G. Osobennosti plavleniya assotsiatsii s  $\alpha$  – diopsidom v sechenii  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$  pri atmosfernom davlenii [Melting features of association with  $\alpha$  – diopside in the section  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$  at atmospheric pressure]. *Vestnik ZabGU* [Bulletin of ZabSU], 2018, vol. 24, no. 7, pp. 51-59. (in Russian)

Khanukhova L.T., Zharikov V.A., Ishbulatov R.A., Litvin Yu.A. Tverdye rastvory piroksenov v sisteme  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6\text{-CaAl}_2\text{SiO}_6\text{-SiO}_2$  pri 35 kbar i 1200 °S [Solid solutions of pyroxenes in the system  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6\text{-CaAl}_2\text{SiO}_6\text{-SiO}_2$  at 35 kbar and 1200 °C]. *Dokladi Akademii nauk SSSR* [Reports of the Academy of Sciences USSR], 1976, vol. 231, no. 1, pp. 185-187. (in Russian)

Angel R.J., Chupelas A., Ross N.L. Stability of high-density clinoenstatite at upper-mantle pressures. *Nature*, 1992, vol. 358, pp. 322-324.

Arlt T., Angel R.J. Displacive phase transition in C-centred clinopyroxenes: spodumene,  $\text{LiScSi}_2\text{O}_6$  and  $\text{ZnSiO}_3$ . *Physics and Chemistry of Minerals*, 2000, vol. 27, no. 10, pp. 719-731.

Zhao S., Nee P., Green H.W., Dobrzhinetskaya L.F. Ca-Eskola component in clinopyroxene: Experimental studies at high pressures and high temperatures in multianvil apparatus. *Earth and Planetary Science. Letters*, 2011, vol. 307, pp. 517-524.

Cameron M., Papike J.J. Crystal chemistry of silicate pyroxenes. *Prewitt C.T. (ed.). Mineralogical Society of America. Reviews in Mineralogy*, 1980, vol. 7: Pyroxenes, pp. 5-92.

Cameron M., Papike J.J. Structural and chemical variations in pyroxenes. *American Mineralogist*, 1981, vol. 66, pp. 1-50.

Christy A., Angel R.J. A model for the origin of the cell-doubling phase transition in clinopyroxene and body centered anorthite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1995, vol. 22, pp. 129-135.

Eskola P. On the eclogites of Norway. *Videnskaps Skr. J. Kristiania. I. Mat. Nat. kl.*, 1921, vol. 8, pp. 163-170.

Gasparik T. Experimental study of subsolidus phase relations and mixing properties of clinopyroxene in the silica-saturated system  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . *American Mineralogist*, 1986, vol. 71, pp. 686-693.

Arlt T., Angel R.J., Miletich R., Armbruster T., Peters T. High-pressure P21/c  $\rightarrow$  C2/c phase transitions in clinopyroxenes: Influence of cation size and electronic structure. *American Mineralogist*, 1998, vol. 83, pp. 1176-1181.

Cameron M., Sueno S., Prewitt C.T., Papike J.J. High-temperature crystal chemistry of acmite, diopside, hedenbergite, jadeite, spodumene, and ureyite. *American Mineralogist*, 1973, vol. 58, pp. 594-618.

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

Levien L., Prewitt C.T. High-pressure structural study of diopside. *American Mineralogist*, 1981, vol. 66, pp. 315-323.

Mao H.K. The system jadeite ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ )-anorthite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) at high pressures. *Carnegie Institution of Washington, Year Book*, 69. Baltimore: Port City Press, 1970, pp. 163-168.

McCormick T.C. Crystal-chemical aspects of nonstoichiometric pyroxenes. *American Mineralogist*, 1986, vol. 71, pp. 1434-1440.

Millholland C.S., Presnall D.C. Liquidus phase relations in the  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system at 3.0 GPa; the aluminous pyroxene thermal divide and high-pressure fractionation of picritic and komatiitic magmas. *Journal of Petrology*, 1998, vol. 39, pp. 3-27.

Oberti R., Caporuscio F.A. Crystal chemistry of clinopyroxenes from mantle eclogites: a study of the key role of the M2 site population by means of crystal-structure refinement. *American Mineralogist*, 1991, vol. 76, pp. 1141-1152.

Okamura F.P., Chose S., Ohashi H. Structure and crystal chemistry of calcium Tschermak's pyroxene,  $\text{CaAlAlSiO}_6$ . *American Mineralogist*, 1974, vol. 59, pp. 549-557.

Okui M., Sawada H., Marumo F. Structure refinement of a nonstoichiometric pyroxene synthesized under ambient pressure. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1998, vol. 25, no. 5, pp. 318-322.

Page F.Z., Essene E.J., Mukasa S.B. Quartz exsolution in clinopyroxene is not proof of ultrahigh pressures: evidence from eclogites from the Eastern Blue Ridge, Southern Appalachians, U.S.A. *American Mineralogist*, 2005, vol. 90, pp. 1092-1099.

Zhang L., Song S., Liou J.G., Ai Y., Li X. Relict coesite exsolution in omphacite from Western Tianshan eclogites, China. *American Mineralogist*, 2005, vol. 90, pp. 181-186.

Smyth J.R. Peraluminous omphacite: cation vacancies in mantle derived pyroxene (abstr.). *Transactions American Geophysical Union*, 1977, vol. 58, p. 523.

Smyth J.R. Cation vacancies and the crystal chemistry of breakdown reactions in kimberlitic omphacites. *American Mineralogist*, 1980, vol. 65, pp. 1185-1191.

Sobolev N.V., Kuznetsova I.K., Zyuzin N.I. The petrology of grosspyrite xenoliths from the Zagadochnaya kimberlite pipe in Yakutia. *Journal of Petrology*, 1968, no. 9, part 2, pp. 253-280.

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

Katayama I., Parkinson C.D., Okamoto K., Nakajima Y., Maruyama S. Supersilicic clinopyroxene and silica exsolution in UHPM eclogite and pelitic gneiss from the Kokchetav massif, Kazakhstan. *American Mineralogist*, 2000, vol. 85, pp. 1368-1374.

Konzett J., Frost D.J., Proyer A., Ulmer P. 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  $\text{SiO}_2$ -inclusions in omphacite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2008, no. 155, pp. 215-228.

Sang L., Vanpeteghem C.B., Sinogeikin S.V., Bass J.D. The elastic properties of diopside,  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ . *American Mineralogist*, 2011, vol. 96, pp. 224-227.

Tribaudino M., Nestola F., Cámara F., Domeneghetti M.C. The high-temperature P21/c-C2/c phase transition in Fe-free pyroxene ( $\text{Ca}_{0.15}\text{Mg}_{1.85}\text{Si}_2\text{O}_6$ ): Structural and thermodynamic behavior. *American Mineralogist*, 2002, vol. 87, no. 5-6, pp. 648-657.

Wenk H.R., Weiss L.E. Al-rich calcic pyroxene in pseudotachylite: an indicator of high pressure and temperature? *Tectonophysics*, 1982, vol. 84, no. 2-4, pp. 329-341.

Wood B.J., Henderson C.M.B. Composition and unit-cell parameters of synthetic non-stoichiometric tschermakitic clinopyroxenes. *American Mineralogist*, 1978, vol. 63, pp. 66-72.

Zhu Y., Ogasawara Y. Phlogopite and coesite exsolution from super-silicic clinopyroxene. *International Geology Review*, 2002, vol. 44, pp. 831-836. <https://doi.org/10.2747/0020-6814.44.9.831>

**Банушкина Софья Викторовна**

младший научный сотрудник  
Институт геологии и минералогии  
им. В. С. Соболева СО РАН  
Россия, 630090, г. Новосибирск,  
просп. Академика Коптюга, 3/1  
e-mail: banushkinasv@igm.nsc.ru

**Banushkina Sofya Victorovna**

Junior Researcher  
V. S. Sobolev Institute of Geology  
and Mineralogy SB RAS  
3/1, Akademik Koptyug av., Novosibirsk,  
630090, Russian Federation  
e-mail: banushkinasv@igm.nsc.ru

**Туркин Александр Иванович**

доктор геолого-минералогических наук,  
старший научный сотрудник  
Институт геологии и минералогии  
им. В. С. Соболева СО РАН  
Россия, 630090, г. Новосибирск,  
просп. Академика Коптюга, 3/1  
e-mail: turkin@igm.nsc.ru

**Turkin Alexandre Ivanovich**

Doctor of Sciences (Geology  
and Mineralogy), Senior Researcher  
V. S. Sobolev Institute of Geology  
and Mineralogy SB RAS  
3/1, Akademik Koptyug av., Novosibirsk,  
630090, Russian Federation  
e-mail: turkin@igm.nsc.ru

**Чепуров Анатолий Ильич**

доктор геолого-минералогических наук,  
старший научный сотрудник  
Институт геологии и минералогии  
им. В. С. Соболева СО РАН  
Россия, 630090, г. Новосибирск,  
просп. Академика Коптюга, 3/1  
e-mail: chepurov@igm.nsc.ru

**Chepurov Anatoliy Il'ich**

Doctor of Sciences (Geology  
and Mineralogy), Senior Researcher  
V. S. Sobolev Institute of Geology  
and Mineralogy SB RAS  
3/1, Akademik Koptyug av., Novosibirsk,  
630090, Russian Federation  
e-mail: chepurov@igm.nsc.ru

Код научной специализации: 25.00.04

Дата поступления: 15.10.2020