

Факультет Биологии, Химии и Наук о Земле
Университета города Байройт (Германия)

На правах рукописи

Гавриленко Полина Георгиевна

Растворимость воды в диопсиде

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Байройт (Германия), 2008

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данная диссертационная работы была выполнена в Баварском Геоинституте (Байройт, Германия) в период с мая 2005 по июнь 2008 г. Защита проводилась на факультете химии, биологии и естественных наук университета города Байройт (Германия). По результатам защиты на оценку «отлично» была присвоена степень доктора естественных наук (Dr. rer. nat.), что является эквивалентом российской степени кандидата наук.

Первоначальный текст диссертации написал на английском языке. Защита проводилась в виде закрытого экзамена, включающего в себя 20 минутный доклад по выполненной работе и 1 часовой экзамен по различным теоретическим вопросам в исследуемой области. Экзаменационная комиссия состояла из пяти человек:

проф. доктор Фалько Лангенхорст, Университет г. Байройт (председатель)
проф. доктор Ханс Кепплер, Университет г. Байройт (первый рецензент)
проф. доктор Дэйвид Руби, Университет г. Байройт (второй рецензент)
приватдоцент Доктор Леонид Дубровинский, Университет г. Байройт
проф. доктор Йозеф Брой, Университет г. Байройт

День подачи работы на рассмотрение:

5 июня 2008

День защиты диссертации:

16 октября 2008

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	5
1.1. Вода в мантии Земли	5
1.2. Глобальный цикл воды на Земле	14
1.2.1. Циркуляция воды в зоне субдукции	14
1.2.2. Глобальные изменения уровня воды	18
1.3. Вода в клинопироксенах	20
1.3.1. Кристаллохимия клинопироксенов	20
1.3.2. Состав мантийных клинопироксенов	22
1.3.3. Растворимость воды в клинопироксенах	27
1.3.4. Влияние воды на уравнение состояния клинопироксенов	30
1.4. Основные цели и задачи работы	31
2. Методика экспериментов	32
2.1. Эксперименты при высоких давлениях по измерению растворимости воды в диопсиде	32
2.1.1. Исходные материалы	32
2.1.2. Приготовление образцов и капсул	33
2.1.3. Аппараты высокого давления	35
2.1.3.1. Камера типа цилиндр-поршень	35
2.1.3.2. Многопуансонный аппарат	37
2.1.4. Аналитические методы исследования полученных продуктов экспериментов	40
2.1.4.1. Химический анализ	40
2.1.4.2. Инфракрасная спектроскопия	40
2.1.4.3. Порошковая рентгеновская дифрактометрия	49
2.1.4.4. Монокристалльная рентгеновская дифрактометрия	49
2.2. Рентгеновские эксперименты при высоких давлениях	50
2.2.1. Ячейка с алмазными наковальнями	50
2.2.2. Четырехкружный монокристалльный рентгеновский дифрактометр	53
3. Полученные результаты	54
3.1. Растворимость воды в клинопироксене	54
3.1.1. Растворимость воды в чистом диопсиде	54

3.1.1.1.	Первичные исследовательские эксперименты	54
3.1.1.2.	Влияние активностей компонентов в системе на инфракрасные спектры	60
3.1.1.3.	Ориентировка гидроксильной группы	63
3.1.1.4.	Растворимость воды в диопсиде при избытке SiO ₂	70
3.1.1.5.	Термодинамическая модель растворимости воды	75
3.1.2.	Влияние Al на растворимость воды в диопсиде	77
3.1.2.1.	Описание полученных продуктов эксперимента	77
3.1.2.2.	Инфракрасные спектры	79
3.1.2.3.	P-T зависимость растворимости воды	81
3.1.2.4.	Механизм замещения водорода	83
3.1.2.5.	Ориентация гидроксильных групп в алюминиевом диопсиде	85
3.2.	Влияние воды на уравнение состояния диопсида	89
3.2.1.	Описание образцов	89
3.2.2.	Уравнение состояния и сжимаемость	93
3.2.2.1.	Теория уравнения состояния	93
3.2.2.2.	Монокристаллическая рентгеновская дифрактометрия при высоких давлениях	95
3.2.2.3.	Графики F_E - f_E и параметры уравнения состояния	99
3.2.3.	Обсуждение результатов	102
3.3.	Уточнение кристаллической структуры водонасыщенного диопсида	104
3.3.1.	Рентгеновский эксперимент и уточнение структуры	104
3.3.2.	Геометрия полиэдров и обсуждение	107
4.	Геохимические и геофизические интерпретации настоящих исследований	115
4.1.	Роль клинопироксенов при сохранении воды в верхней мантии	115
4.2.	Вода в клинопироксенах и рециклинг воды в зонах субдукции	121
4.3.	Дистанционные измерения воды в мантии	123
5.	Заключение	125
6.	Список использованной литературы	127
	Приложения	141

1. ВВЕДЕНИЕ

1.1. Вода в мантии Земли

Летучие компоненты, такие как H_2O , CO_2 , Cl , F , S , играют важную роль в формировании нашей планеты. Происхождение воды на Земле является предметом дискуссий уже длительное время. Так [Drake, 2005] описывает две совершенно противоположные возможности появления воды. Первая предполагает “влажную” аккрецию вещества в процессе роста планеты, а именно присутствие среди различного материала, как водных, так и безводных силикатов. Другой вариант появления воды на Земле говорит о том, что температура внутри Солнечной Системы, внутри аккреционного диска, была слишком высокой для существования водных фаз [Boss, 1998]. Следовательно, необходим был внешний источник воды, такой, например, как кометы или астероидный материал. [Nutman, 2006] предположил существование жидкой воды уже во время ранней истории Земли и собрал доказательства того, что океаны и континентальная кора существовали уже четыре миллиона лет назад. [Marty and Yokochi, 2006] в своей недавней работе показали, что изотопный состав земного водорода и азота предполагает, что летучие компоненты на Земле имеют хондритовое происхождение. Наиболее вероятно, таким образом, что большая часть воды дегазировала из земных недр, и что вклад комет в общее количество воды ограничен. На данный момент появляется все больше доказательств того, что и сегодня и в геологическом прошлом, вода не только дегазирует из мантии. Вода также может возвращаться обратно в мантию, предполагая внутренний цикл воды на Земле, связывая океаны и глубинные недра Земли [например, Rüpke et al., 2004; Wolfan-Casanova, 2005].

Вода контролирует все биологические и геологические процессы на земной поверхности. Вода также играет важную роль при различных мантийных процессах. Присутствие воды в мантийных минералах, даже на уровне миллионных долей, очень сильно меняет их физические и химические свойства. А именно, транспортные свойства, такие как электропроводность [Karato, 1990], диффузия, механизмы деформации и вязкость [Chopra and Paterson, 1984; Karato et al., 1986], а так же скорости сейсмических волн [Karato and Jung, 1998]. Например, экспериментальные результаты [Hirth and

Kohlstedt, 1996] показали, что вязкость оливиновых агрегатов снижается в 140 раз, при наличие в них воды при ограниченном давлении в 300 МПа.

Вода в мантии может присутствовать в нескольких различных состояниях. Вода в свободном жидком состоянии находится в зонах субдукции, и жидкие включения способны транспортировать воду на глубину в мантию [Peacock, 1990; Schmidt and Poli, 1998]. Водные фазы могут являться очень важным переносчиком воды, но только в необычно холодных или водонасыщенных областях мантии [Rüpke et al., 2004]. Наибольшая часть воды, вероятно, встречается в виде гидроксильных точечных дефектов в номинально безводных фазах [Bell and Rossman, 1992; Smyth et al. 1991].

Вся информация о присутствии воды в мантии получена как из полевых наблюдений (или прямых методов) так и из экспериментальных данных.

Анализы номинально безводных минералов (Nominally Anhydrous Minerals, далее сокращенно NAMs) из мантийных ксенолитов показывают, что они содержат в себе следы растворенной воды в виде гидроксильных точечных дефектов. Большое количество исследований наличия воды в природных образцах NAMs [Bell and Rossman, 1992; Ingrin and Skogby, 2000] демонстрируют, что они могли бы быть главным резервуаром воды в мантии Земли (Табл. 1.1-1).

Таблица 1.1-1. Содержание воды в номинально безводных минералах из мантийных ксенолитов

Минерал	Содержание воды (ppm* H ₂ O by weigh)	Ссылка
Оливин	1-140 0-140 49-392 50 0-419 45-262	Bell and Rossman, 1992 Ingrin and Skogby, 2000 Koch-Müller et al., 2006 Mosenfelder et al., 2006 Matsyuk and Langer, 2004 Bell et al., 2004
Ортопироксен	50-460 60-650 215-263	Bell and Rossman, 1992 Ingrin and Skogby, 2000 Bell et al., 2004
Клинопироксен	150-1080 250-1840 100-1300 195-620 450-1650	Bell and Rossman, 1992 Smyth et al., 1991 Ingrin and Skogby, 2000 Bell et al., 2004 Katayama et al., 2006
Гранат	4-200 200 15-74 2-163 50-150	Bell and Rossman, 1992 Ingrin and Skogby, 2000 Bell et al., 2004 Matsyuk et al., 1998 Katayama et al., 2006

* ppm – частей на миллион (parts per million)

Содержание воды, измеренное на природных образцах в лабораторных условиях, может оказаться на много ниже чем изначальное содержание в мантии. Большая часть воды в ксенолитах, возможно, высвобождается в процессе поднятия на поверхность из мантии. [Mackwell and Kohlstedt, 1990] измерили довольно высокую диффузионную способность Н в оливине, что позволяет Н высвободиться из минерала в процессе поднятия из верхней мантии. Следовательно, анализ кинетики диффузии водорода в NAMs является очень важным [Hercule and Ingrin, 1999; Carpenter Woods et al., 2000]. Механизмы и скорости диффузии контролируются различными типами дефектов, связанными с внедрением водорода в безводные минералы [Ingrin and Skogby, 2000]. Скорость дегидротации, измеренная для пироба приблизительно на один порядок ниже [Wang et al., 1996; Blanchard and Ingrin, 2004] нежели для оливина [Mackwell and Kohlstedt, 1990] или диопсида [Hercule and Ingrin, 1999]. Таким образом, более медленная кинетика высвобождения водорода для пироксенов и пироба говорит о том, что, скорее всего, эти минералы способны сохранять больше воды, приобретенной в области верхней мантии, нежели оливин. Основываясь на экспериментальных данных по диффузионной способности водорода [Demouchy et al., 2006] установили скорость поднятия ксенолитов гранатовых лерцолитов из Пили-Айке в Чили, которая примерно составляет 6 ± 3 м/с.

Экспериментальные исследования по водной растворимости в NAMs проводились при различных условиях и для широкого диапазона минералов по химическому составу [Kohlstedt et al., 1996; Lu and Keppeler, 1997; Rauch and Keppeler, 2002; Bromiley and Keppeler, 2004; и многие другие]. Все эти эксперименты могут быть выполнены либо путем обжига кристаллов или за счет синтеза новой фазы в процессе эксперимента. Несмотря на это, подобные эксперименты не способны полностью отразить реальное количество воды в мантии. Они определяют только верхний предел того количества воды, которое может вместить тот или иной минерал при условии водонасыщенной мантии.

Присутствие воды определенно влияет на плавление горных пород. Оно понижает солидус, повышает степень частичного плавления и изменяет химический состав расплава [Green, 1973; Hirose and Kawamoto, 1995; Kushiro, 1972; Inoue, 1994]. Таким образом, содержание воды в мантии может быть выявлено из исследования содержания воды в мантийных расплавах. Содержание воды в исходной области может быть восстановлено, если известны распределение воды между расплавом и первоначальной фазой, а также степени плавления.

Захваченные и изолированные включения в примитивные расплавы используются для установления первоначального содержания воды в исходной области. Например, [Sobolev and Chaussidon, 1996], основываясь на анализах содержания воды в расплавных включениях фенокристаллов оливина, опубликовали среднее значение 1200 ppm H₂O для базальтов срединно-океанических хребтов. Это подразумевает содержание воды около 130-240 ppm H₂O в исходной мантии, при 10-20 % частичного плавления. [Saal et al., 2002] проанализировали расплавные включения в оливине из подводных базальтов срединно-океанических хребтов из разлома Сикуерос (Восточное Тихоокеанское поднятие), которые содержат до 1220 ppm H₂O, что преобразуется в приблизительно 142 ppm H₂O для источника данных базальтов.

Для определения водорода в мантии могут быть использованы следующие геофизические методы наблюдения:

- Внедрение водорода в мантийные минералы изменяет скорости сейсмических волн. Работа [Jacobsen, 2006] обобщает результаты различных авторов по влиянию воды на модуль объёмной упругости для номинально безводных минералов. При нормальных условиях, 0.2 wt% H₂O вызывает заметное снижение модуля эластичности примерно на 2% (см. Рис. 1.1-1). [Karato, 1995, 2006] предположил, что направленный эффект воды на снижение скоростей сейсмических волн является важным только при очень больших содержаниях воды ~0.1-1 wt%. Однако, как предположил [Karato, 1995], косвенные эффекты, такие как увеличение неупругости в распространение сейсмических волн или влияние воды на сейсмическую анизотропию, скорее всего, являются более значимыми. В процессе конвекции в верхней мантии, деформации вызывают предпочтительную ориентацию ячейки в оливине (lattice-preferred orientation – далее LPO). Из-за высокой эластической анизотропии кристаллов оливина, LPO оливина ответственна за сейсмическую анизотропию в мантийных горных породах [Nicolas and Christensen, 1987; Mainprice and Silver, 1993]. [Karato, 1995] предположил, что вхождение водорода в структуру оливина влияет на его LPO. Экспериментальные работы нескольких авторов [Jung and Karato, 2001; и Jung et al., 2006] показали, что при добавлении большого количества воды в оливин, изменяется соотношение между геометрией течения и сейсмической анизотропией. Эти экспериментальные данные согласуются с, например,

исследованиями образцов природного оливина из перидотитов Хагаши-Акаиши на юго-западе Японии [Mizukami et al., 2004], а так же с исследованиями образцов оливина из гранатовых перидотитов из Кима ди Ганьоне в Центральных Альпах [Frese et al., 2003]. Более того, существует несколько загадочных наблюдений сейсмической анизотропии в областях зон субдукции, которые могут быть отнесены к тому, что эти области очень водонасыщены [Long and van der Hilst, 2005; Nakajima and Hasegawa, 2004; Smith et al., 2001].

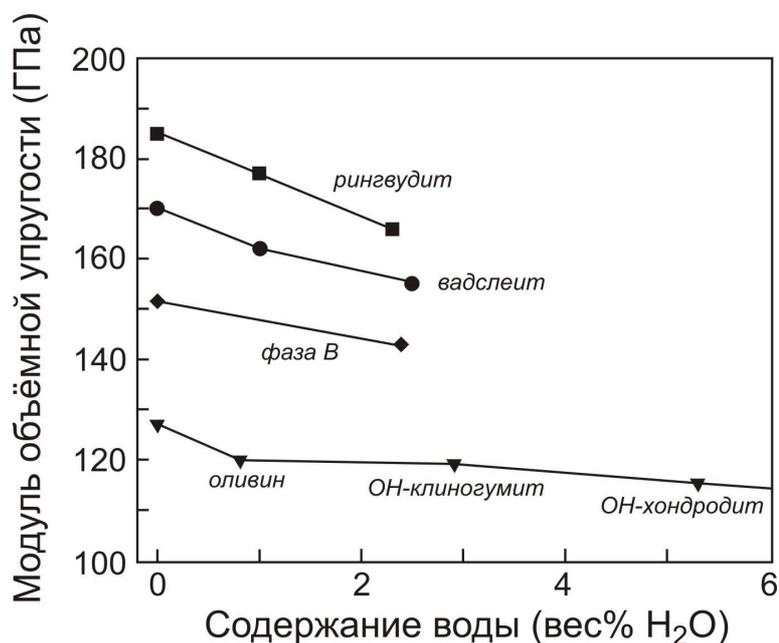


Рисунок 1.1-1. График зависимости модуля объёмной упругости от содержания воды для различных номинально безводных минералов (перерисовано из [Jacobsen, 2006])

- Вода способна изменять стабильность фазы и, следовательно, расположение сейсмических границ раздела в мантии. Например, [Wood, 1995] предположил, что наличие воды расширило бы область стабильности вадслеита до более низких давлений и увеличило бы диапазон давлений в области, где сосуществуют оливин и вадслеит. Он подсчитал, что вода в количестве 500 ppm (parts per million – частей на миллион) расширила бы эту переходную зону от 7 км для безводной системы до 22 км. Следовательно, наблюдаемая отчетливость границы на глубине

410 км будет ограничивать максимальное количество воды в оливине из верхней мантии, а именно до 200 ppm. Экспериментальная работа [Smyth and Frost, 2002] показала, что в присутствии воды давление снижается в переходе оливин-вадслеит, а что ширина зоны сосуществования двух этих фаз расширяется от 0.4 ГПа (12 км) до 1.3 ГПа (40 км). Эти данные могут быть преобразованы в количество воды в оливине верхней мантии, которое на много превышает то, что было посчитано по модели Вуда [Wood, 1995]. Тем не менее, существует и множество других параметров, которые могли бы влиять на переход оливин-вадслеит. Такие, например, как повышение температуры или увеличение содержания граната, что сделало бы границу более узкой, в то время как добавление воды расширило бы этот переход [Frost, 2003]. Сейсмические наблюдения группы авторов [Van der Meijde et al., 2003] приводят доказательства, что под Средиземным морем толщина переходной зоны на глубине около 410 км составляет 20-35 км. Такую толщину они интерпретировали как содержание 700 ppm H₂O, растворенной в оливине.

[Schmerr and Garnero, 2007] недавно провели сейсмические наблюдения около границ 410 км и 670 км под Южной Америкой и интерпретировали их совершенно по другому, нежели предыдущие исследователи, включая и Вуда [Wood, 1995]. Они обнаружили смещение на большую глубину границы в 410 км, которое они представляют как переходную границу между водным и менее водным вадслеитом. При гидратации водный вадслеит остается на поверхности транзитной зоны, так как он химически более плавучий, нежели безводный вадслеит. Этот переход между двумя фазами вадслеита и является причиной углубления 410-километровой зоны.

- Изменения в электропроводимости в мантии может означать наличие в ней воды. [Karato, 1990] рассуждает о возможных изменениях в электропроводимости оливина в зависимости от содержания воды. Его подсчеты предполагают, что электропроводимость оливина сильно возрастает в присутствии водорода. Результаты экспериментов, проведенных [Wang et al., 2006], в действительности показали, что электрическая проводимость очень сильно зависит от содержания воды и только немного зависит от температуры (Рис. 1.1-2 А). Недавняя работа [Yoshino et al., 2006] так же показала, что электропроводимость оливина увеличивается с возрастанием содержания воды. Однако электрическая

проводимость оливина является анизотропной с наибольшим значением вдоль направления кристаллографической оси [100]. Эти авторы так же обнаружили, что анизотропия электрической проводимости оливина снижается при увеличении температуры (Рис. 1.1-2 В). Другая работа, [Tarits et al., 2004], основываясь на измерениях электропроводимости, говорит о том что, на глубине 200-400 км под Французскими Альпами в оливине растворено около 1000-1500 ppm H_2O . [Yoshino et al., 2006] сравнивают свои экспериментальные данные с электромагнитными исследованиями под Тихим океаном. Они говорят о том, что высокие значения электропроводимости не могут быть объяснены одной лишь гидратацией оливина. Значения электропроводимости возле Восточного Тихоокеанского поднятия соответствовали бы довольно большим значениям содержания воды в оливине, которое в свою очередь превысило бы предел растворимости. Кроме того, они отмечают, что слабая анизотропия, наблюдаемая на Восточном Тихоокеанском поднятии, не соответствует разнице в проводимости между направлениями вдоль и перпендикулярно хребту.

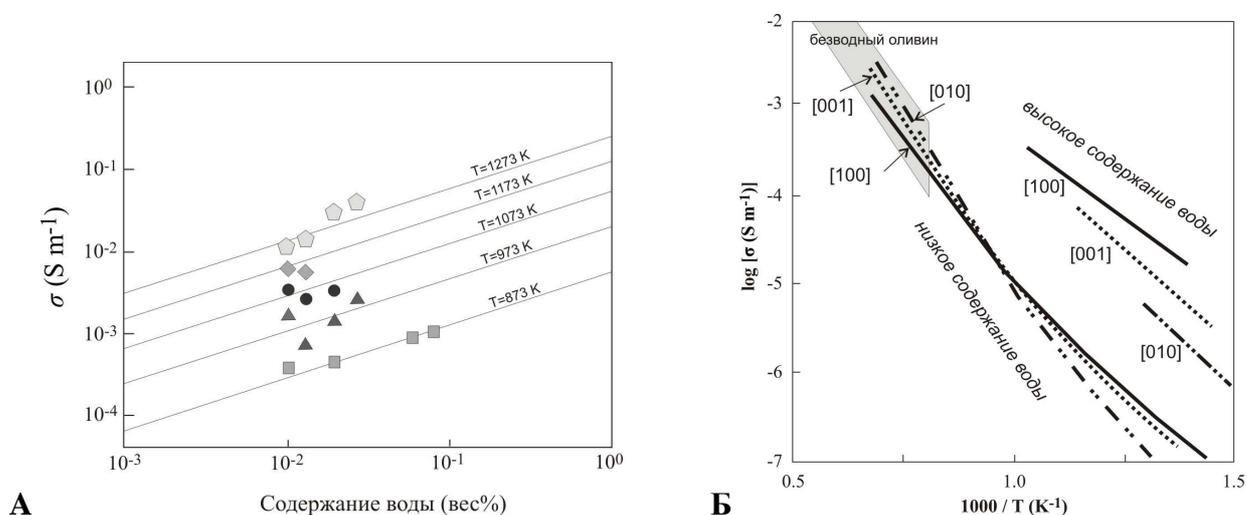


Рисунок 1.1-2. Экспериментальные данные влияния воды на электропроводимость оливина: **А)** работа [Wang et al., 2006]). Электропроводимость в зависимости от содержания воды. Каждый символ соответствует данным при данной температуре (в К). График перерисован с [Wang et al., 2006]; **Б)** работа [Yoshino et al., (2006)]. Электропроводимость оливина как функция обратной величины температуры. График перерисован с работы [Yoshino et al., 2006].

1. Введение

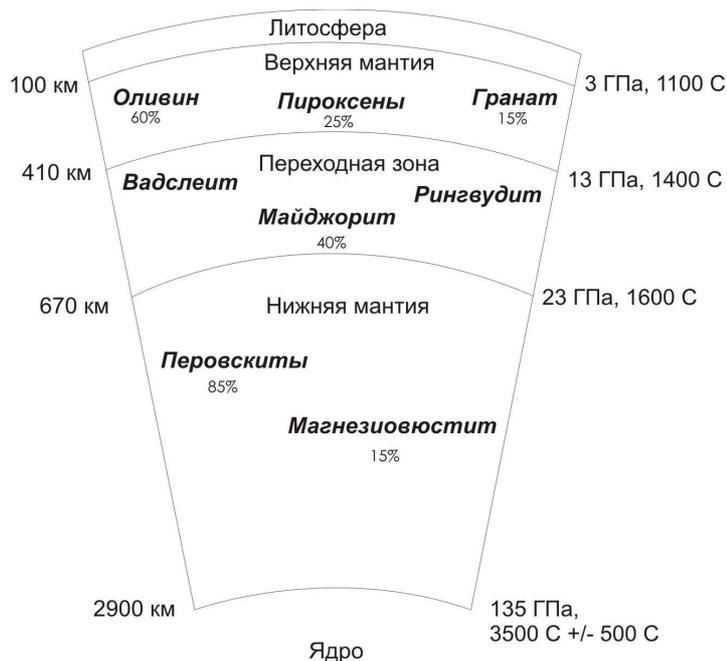


Рисунок 1.1-3. Схематическое изображение мантии Земли с содержащимися в ней основными минеральными фазами. Перерисовано с [Volfan-Casanova, 2000a]

На распределение воды в мантии влияют различные свойства минералов, стабильных в верхней мантии, переходной зоне и нижней мантии (Рис. 1.1-3).

Существует множество экспериментальных работ по измерению содержания воды и ее растворимости в основных минералах верхней мантии. Содержание воды, измеренное на природных образцах оливина, который является главной фазой в верхней мантии, достаточно низкое по сравнению с пироксенами (Табл. 1.1-1). Однако количество воды, которое может вместить в себя оливин, сильно возрастает с фугитивностью H_2O и соответственно с глубиной до значений 1300 ppm на глубине 410 км [Kohlstedt et al., 1996]. [Mosenfelder et al., 2006] измерили железосодержащий оливин, используя калибровку инфракрасных спектров, и определили растворимость воды до 5000 ppm H_2O . Ортопироксены [Rauch and Keppler, 2002; Mierdel and Keppler, 2004; Stalder and Skogby, 2002; Mierdel et al., 2007] и возможно клинопироксены [Skogby, 1994; Bromiley and Keppler, 2004; Bromiley et al., 2004] способны вмещать в своей структуре намного больше воды, чем оливин. Растворимость воды в ортопироксенах возрастает при вхождении алюминия в их структуру (Rauch and Keppler, 2002; Mierdel et al., 2007). Способность запасать воду у гранатов менее изучена, чем для других минералов. [Lu and Keppler, 1997]

показали, что максимальная растворимость воды в пиропе составляет 200 ppm. В природных гранатах из мантийных ксенолитов определены примерно такие же значения водной растворимости [Bell and Rossman, 1992; Ingrin and Skogby, 2000].

Переходная зона состоит в основном из майжоритового граната, вадслеита и рингвудита. Две последние фазы представляют собой β и γ полиморфные фазы оливина высокого давления $(Mg,Fe)_2SiO_4$. Эти минералы растворяют в себе на много больше воды, нежели минералы верхней мантии. [Smyth, 1987] в своей работе пишет, что из-за своей уникальной структуры β модификация $(Mg,Fe)_2SiO_4$ может являться самым важным резервуаром воды в мантии. Экспериментальная работа [Young et al., 1993] показывает до 0.4 wt% воды в вадслеите и работа [Kohlstedt et al., 1996] описывает почти 3 wt% воды в структурах вадслеита и рингвудита. Опираясь на эти данные о растворимости воды в полиморфах $(Mg,Fe)_2SiO_4$ можно говорить о том, что наибольшая часть воды в мантии сконцентрирована в переходной зоне.

Растворимость воды в нижней мантии изучена на много меньше. В Таблице 1.1-2 показаны значения растворимостей воды в основных минеральных фазах нижней мантии по [Murakami et al., 2002] и [Bolfan-Casanova et al., 2000b, 2002, 2003]. Высокое содержание воды в образцах [Murakami et al., 2002] могли быть вызваны водонасыщенными включениями или включениями водных минералов (суперводная фаза В), которые были на самом деле обнаружены авторами работы [Bolfan-Casanova et al., 2003] в схожих экспериментах. Таким образом, если основные фазы нижней мантии растворяют лишь небольшое количество воды, то нижняя мантия может считаться «сухой».

Таблица 1.1-2. Экспериментально полученные значения растворимости воды для основных фаз нижней мантии

<i>Мг-перовскит</i>	<i>Са-перовскит</i>	<i>Мг-вюстит</i>	<i>Ссылки</i>
62 ppm H ₂ O			Meade et al., 1994
1900-2400 ppm H ₂ O	3700-3800 ppm H ₂ O	1900 ppm H ₂ O	Murakami et al., 2002
Ниже определяемого предела			Bolfan-Casanova et al., 2000b
		20 ppm H ₂ O	Bolfan-Casanova et al., 2002
2 ppm H ₂ O		20-75 ppm H ₂ O	Bolfan-Casanova et al., 2003

1.2. Глобальный цикл воды на Земле

В процессе субдукции океанической литосферы, огромные массы воды могут возвращаться обратно в глубинные недра Земли. В это же время, при дегазации магмы в срединных океанических хребтах и на океанических островах вода снова выходит на поверхность. Следовательно, такие тектонические процессы могут заметно влиять на колебания уровня мирового океана.

1.2.1. Циркуляция воды в зоне субдукции

Благодаря тектонике литосферных плит, рециклинг океанической коры, литосферы и осадного чехла потенциально может транспортировать большие объемы воды обратно в мантию.

Насыщение океанической коры водой происходит при различных процессах. При осаждении осадки насыщаются поровой водой, а также они содержат молекулы воды в кристаллической структуре глинистых минералов и других фаз. [Plank and Langmuir, 1998] подсчитали среднее содержание воды в океанических осадках – 7.29 wt.% H₂O. Содержание воды в океанической коре под осадочным чехлом увеличивается по средствам высоко- и низкотемпературных гидротермальных процессов. Среднее содержание воды в верхнем слое океанической коры составляет 1.3-2.8 wt.% H₂O, а в более глубоких ее слоях – 1.5-0.2 wt.% H₂O, в зависимости от возраста и степени измененности коры [Wallmann, 2001; Ito et al., 1983].

Степень гидратации литосферной мантии под океанами определена в меньшей степени. В процессе субдукции океаническая литосфера изгибается с образованием разломов. Эти разломы обеспечивают проникновение водного флюида в более глубокие слои. Морская вода может просачиваться вниз через такие разломы, достигая литосферной мантии и взаимодействуя с ней, образуя серпентин, который в свою очередь может вмещать в себя огромное количество воды [Ranero et al., 2003; Schmidt and Poli, 1998]. Однако каких-либо определенных разумных подсчетов серпентинизации мантии в зоне субдукции не существует. Кроме того, нет доказательств того, что такая серпентинизация имеет место во всех зонах субдукции. Хотя пониженные скорости сейсмических Р-волн, возможно являющиеся индикатором серпентинизации, были обнаружены в некоторых областях [Berhorst et al., 2003; Sallares and Ranero, 2003].

[Ito et al., 1983] предположили, что приблизительно 8.8×10^{14} г воды в год субдуцируется в мантию через измененную кору. Однако не весь субдуцированный объем воды достигает мантию. Океаническая кора вместе с вышележащими осадками теряют воду в процессе непрерывных процессов дегидратации, изменяя содержание воды в субдуцированной коре с глубиной.

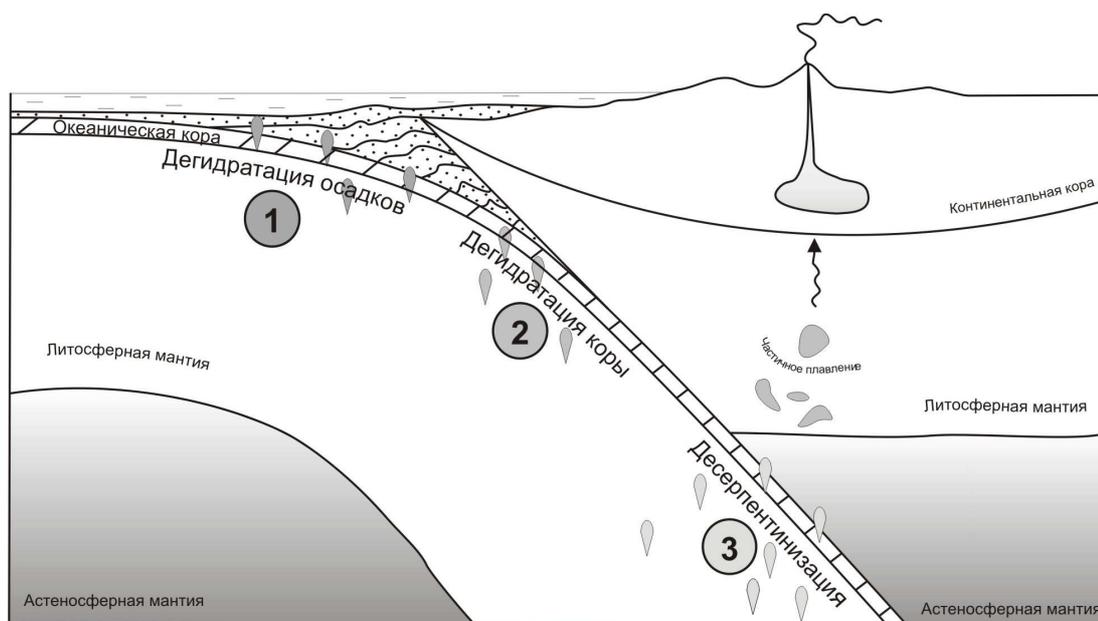


Рисунок 1.2-1. Схематичное изображение водного цикла в зоне субдукции
(рисунок изменен с [Rürke et al., 2004])

Дегидратации субдуцированной коры может протекать в несколько стадий. Например, [Rürke et al., 2004] описывают этот процесс следующим образом (см. Рис. 1.2-1): (1) освобождение воды из осадков на неглубоких уровнях (< 20 км) в результате выталкивания больших объемов жидкой воды; (2) высвобождение воды из осадков и океанической коры (20-100 км) когда большинство водных фаз уже становятся не стабильными; (3) глубинное высвобождение водного флюида (>100км) из океанической коры из десерпентинизированной мантии.

Сначала осадки дегидратируют на малых глубинах. В соответствии с моделью [Rürke et al., 2004] на глубине ~50 км осадки теряют уже более 50 % воды, а на глубине ~100 км в них остается лишь 25 % от ее первоначального содержания. [Ito et al., 1983] описывают, что в процессе дегидратации осадков сначала вода выталкивается из них на

глубине около 18 км. Эта вода просачивается вдоль разломов и трещин и возвращается на поверхность. Глинистые минералы транспортируют воду до глубин 20-50 км, и в конце, на глубинах 30-70 км вода уходит из некоторых уже метаморфизованных осадков.

Дегидратация в глубинной субдуцированной литосфере контролируется комплексом реакций включающих в себя различные минеральные водные фазы. Такие водные фазы могут быть разделены на три главные группы, основываясь на диапазоне их стабильности: [см. Kawamoto, 2006]: (1) водные минералы низких давлений, такие как хлорит, тальк и амфиболы; (2) водные фазы высоких давлений такие как DHMS (dense hydrous magnesium silicates), К-рихтерит и фаза А; (3) водные фазы средних давлений такие как флогопит, антигорит, Mg-сурсассит и 10Å-фаза. Дегидратация водных фаз происходит постоянно во время субдукции, и степень дегидратации зависит от их стабильности при возрастающих P-T условиях в субдуцированной плите. Например, устойчивость Mg-сурсассита перекрывается со стабильностью водных фаз, таких как хлорит в направлении низких давлений и с фазой А при высоких давлениях [Bromiley and Rawley, 2002]. Похожая область стабильности описана [Fumagalli et al., 2001] для 10Å-фазы. Следовательно, группа (3) водных минералов может являться важным поставщиком воды из водных минералов низких давлений к минералам высоких давлений.

Термическая структура зоны субдукции зависит от многих параметров, включая термические параметры входящей литосферы, ее скорости, геометрии субдукции, радиоактивного нагрева, конвекции вышележащего мантийного клина, а также количества сдвигового тепла вдоль смещения в зоне субдукции [Peacock, 1996]. [Rüpke et al., 2004] смоделировали потерю воды в процессе субдукции. Их модель подчеркивает значимость серпентина при транспортировке воды на глубину в мантию. Чем старше и холоднее субдуцированная плита, тем больше воды может сохраняться в серпентинизированной мантии на одной и той же глубине (Рис. 1.2-2).

Однако, на самом деле не понятно, достаточно ли аккуратно данная модель описывает рециклинг воды в мантию. Во-первых, не известно, присутствует ли на самом деле серпентин в достаточно больших количествах в литосферной мантии во всех субдукционных плитах. Во-вторых, даже в присутствии серпентина, он разрушится раньше, чем достигнет области стабильности других водных фаз, если только субдукционная плита не следует очень холодной траектории. Это подразумевает, что на ранних этапах развития Земли, когда геотермальный градиент мог быть выше, модель, предложенная [Rüpke et al., 2004] не подразумевает рециклинг воды в мантию.

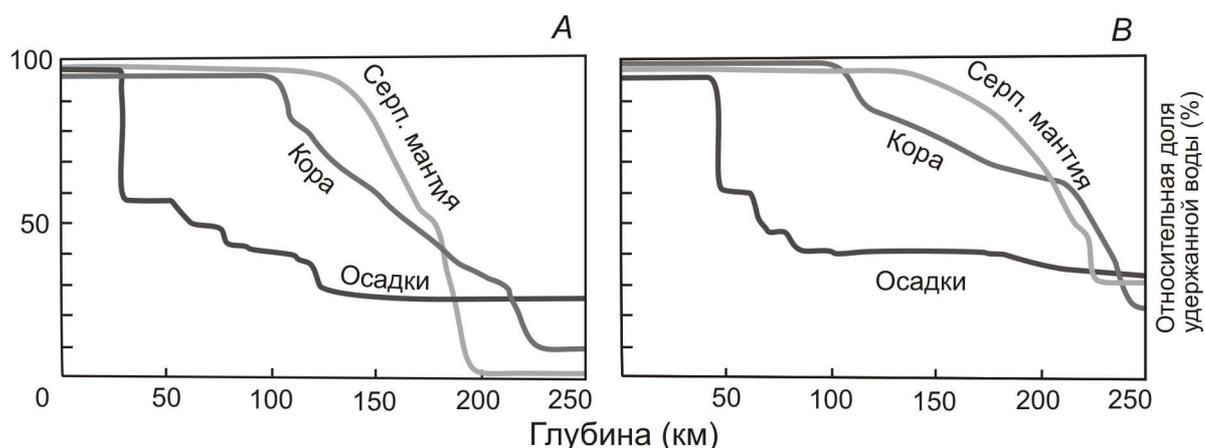


Рисунок 1.2-2. Модель потери воды при субдукции (перерисовано с [Rürke et al., 2004]), Показана относительная степень удержанной воды при 8ГПа для трех различных пород: А – для плиты возраста 40 млн лет; В – для плиты 120 млн лет.

Существует два важных момента, которые не были учтены в описанной выше модели: (1) после всех реакций дегидратации, остаточные количества воды все еще могут присутствовать в NAMs, таких как оливин, гранат и пироксены, и, следовательно, вода может быть перемещена глубже в верхнюю мантию и переходную зону [Bell and Rossman, 1992; Smyth et al., 1991; Ingrin and Skogby, 2000; Katayama et al., 2006; и т.д]; (2) даже если вода уходит из субдукционной плиты, она будет проникать в вышележащий мантийный клин, где она может быть растворена в минералах, таких как оливин. Адвективные течения в мантийном веществе параллельные субдуцированной плите могут также транспортировать большую часть такой воды глубже в мантию.

Предполагается, что перенос воды из мантии в поверхностный резервуар осуществляется за счет магматической активности океанических хребтов (1.1×10^{14} г воды в год), горячих точек (0.13×10^{14} г воды в год) и вулканических дуг (1.0×10^{14} г воды в год) [Ito et al., 1983].

1.2.2. Глобальные изменения уровня воды

Эвстатические колебания уровня моря – это вертикальные движения поверхности моря относительно центра Земли [Reading and Levell, 1996]. Они отражают изменения в объеме океанической воды или основания океана. В противоположность этому, вертикальные движения поверхности моря, относительно движущейся опорной точки (океаническая кора или вышележащие осадки), называются относительными колебаниями уровня моря. Процессы, которые влияют на объем воды, могут делиться по скорости и амплитуде (Рис. 1.2-3). Процессы с высокой скоростью и маленькой амплитудой – это осушение, термическое расширение и изменения в накоплении подземных вод и озер. Изменение объема воды в большей степени зависит от роста и таяния континентального льда, которое приводит к эвстатическим колебаниям с высокой амплитудой и высокой скоростью. Изменения в объеме океанического дна вызвано, главным образом, медленными изменениями скоростей спрединга океанического дна или длины океанических хребтов, а так же седиментацией [Miller et al., 2005].

Распознавание колебаний уровня моря с помощью горных пород обычно основано на сохранившихся трехмерных образцах трансгрессивных, регрессивных, приливных и отливных осадочных комплексов [Eriksson, 1999]. [Newell, 1967] и [Hallam and Wignall, 1999] предположили, что эвстатические колебания уровня моря связаны с пятью крупными массовыми вымираниями (в конце ордовика, перми, триаса, мела и в позднем девоне) и с несколькими более мелкими событиями вымираний.

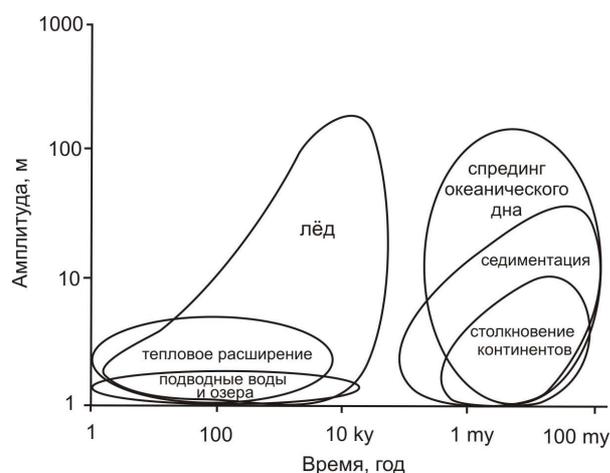


Рисунок 1.2-3. *Время и амплитуда геологических механизмов эвстатических колебаний (перерисовано с [Miller et al., 2005])*

Недавние эвстатические колебания могут быть установлены по измерениям со спутника, оценке приливов и отливов, по маркерам береговой линии, рифам и атоллам, изотопам кислорода и истории затоплений континентальных окраин и кратонов [Miller et al., 2005].

Определение изменений спрединга в прошлом рассматривается как альтернативный метод для определения глобальных эвстатических колебаний уровня моря. Например, как было показано в [Haas and Pitman, 1973], меловая трансгрессия имела место приблизительно в то же время, что и увеличение скорости спрединга океанических плит. Возрастание скорости спрединга плит увеличивает объем океанических хребтов, и, следовательно, уменьшает объем океанического дна. Такой тип литосферной модели не учитывает субдукцию океанической коры. Следовательно, [Gurnis, 1990] показал, что изменения в скорости плит ведет к изменениям скорости субдукции литосферы в мантию, и, что этот процесс ведет к флуктуациям уровня моря, которое фундаментально отличается от просто литосферной модели.

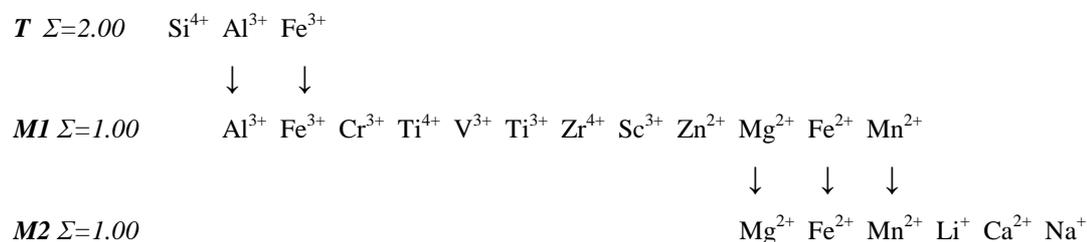
Предыдущие модели обычно предполагали, что медленные эвстатические колебания уровня моря являются результатом изменений объема океанического дна, в то время как общее количество воды на земной поверхности остается неизменным. Только в последние годы, ученые стали серьезно рассматривать возможность изменения количества воды на земной поверхности за счет обмена с резервуаром в мантии Земли.

[Rüpke et al., 2004] установили, что глобальный уровень моря мог сильно упасть на несколько сотен метров из-за субдукции воды со времен Кембрия. Их подсчеты основаны на предположении о всеобщей серпентинизации субокеанической мантии, которая описана выше в разделе 1.2.1. В соответствии с их моделью рециклинг воды происходит (уже ~2-2.5 Ga) в основном за счет серпентинизации мантии, даже при учете небольшой доли серпентинизации. Однако, номинально безводные минералы (NAMs) могут играть очень важную роль в транспорте воды в мантию, что тоже может влиять на уровень моря. Экспериментальными результатами по растворимости воды в пиропе [Lu and Keppler, 1997] показали, что довольно большая часть всей воды в гидросфере уже подверглась рециклингу в мантию со времен Протерозоя.

1.3. Вода в клинопироксенах

1.3.1. Кристаллохимия клинопироксенов

Пироксены представляют собой цепочечные силикаты, которые принадлежат к ромбической и моноклинной сингонии. Моноклинные пироксены называются клинопироксенами. Их пространственные группы – $C2/c$, $P2_1/c$ и $P2/n$, в зависимости от их кристаллохимии и истории генезиса. Кристаллическая структура клинопироксена показана на Рисунке 1.3-1. Она состоит из цепочек вытянутых вдоль кристаллографической оси c , состоящих из тетраэдров и соединенных по вершинам, и октаэдров, соединенных по ребрам. Октаэдрические цепочки соединяются с тетраэдрическими за счет общих вершин. Общая химическая формула для всех пироксенов следующая: $M2M1T_2O_6$. $M2$ это искаженный 6 или 8 угольник, $M1$ – октаэдр и T – тетраэдр [Morimoto, 1988]. Следующие химические элементы могут занимать ту или иную позицию:



Омфациит представляет собой твердый раствор между крайними членами жадеитом (Jd) $NaAlSi_2O_6$ и диопсидом (Di) $CaMgSi_2O_6$. Природные омфацииты обычно имеют более сложный состав, включая такие члены как геденбергит (Hd) $CaFe^{2+}Si_2O_6$, эгерин (Ae) $NaFe^{3+}Si_2O_6$, Ca-Чермак компоненту (CaTs) $CaAlAlSiO_6$, и Ca-Эскола компоненту (Ca-Es) $Ca_{0.5}\square_{0.5}AlSi_2O_6$.

1. Введение

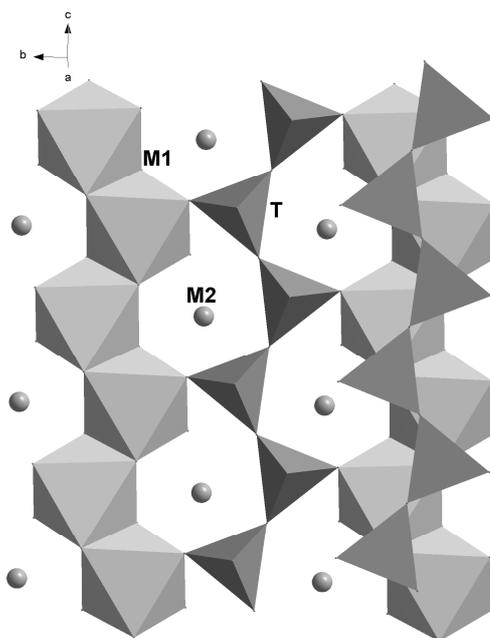


Рисунок 1.3-1. Кристаллическая структура клинопироксена с простр. группой $C2/c$

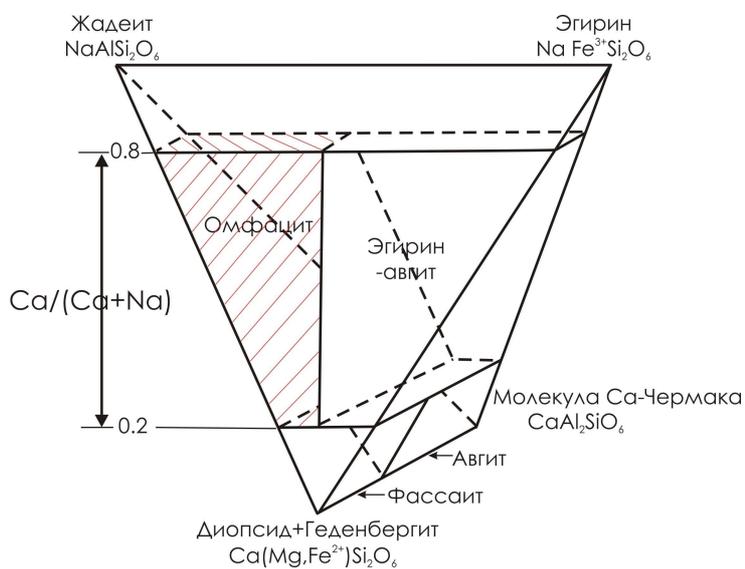


Рисунок 1.3-2. Номенклатура клинопироксенов в системе $NaAlSi_2O_6$ (*Jd*) – $NaFe^{3+}Si_2O_6$ (*Ae*) – $CaMgSi_2O_6$ (*Di*) – $CaFeSi_2O_6$ (*Hd*) – $CaAl_2SiO_6$ (*CaTs*), показывающая область составов омфациита, эгерин-авгита, фассаита и авгита (перерисовано с [Clark and Papike, 1968])

[Clark and Papike, 1968] определяют омфациит по химическому составу в системе Di-Hd-Jd-Ac-CaTs ограниченной областью $0.2 \leq \text{Na} / (\text{Na} + \text{Ca}) \leq 0.8$, и соотношением $[\text{Al}]^6 / ([\text{Al}]^6 + \text{Fe}^{3+}) \geq 0.5$ (Рис. 1.3-2). Крайние члены принадлежат к пространственной группе $C2/c$. В то же время природные омфациитовые пироксены из эклогитовых ассоциаций, имеющие состав близкий к бинарному жадеит-диопсиду, могут трансформироваться из $C2/c$ в $P2/n$ пространственные группы при промежуточном составе, что соответствует упорядочению катионов Ca/Na и Al/Mg.

1.3.2. Состав мантийных клинопироксенов

Обычно составы мантийных клинопироксенов различаются в зависимости от их парагенезиса. Например, [Smulikowski, 1968] дает максимальные, минимальные и средние значения весовых процентов главных оксидов в омфациитовых пироксенах из гранатовых перидотитов, обычных эклогитов и омфациитовых эклогитов. Различия между группами довольно значимые, особенно по отношению к оксидам Na_2O , Al_2O_3 и MgO .

Перидотиты являются доминирующими породами в верхней мантии. Это ультрамафические породы, состоящие из обогащенного магнием оливина и пироксенов, обычно как Ca-Mg-клинопироксена, так и Mg-ортопироксена без Ca.

В зависимости от давления, перидотиты также могут содержать некоторое количество плагиоклаза, шпинели или граната [Best, 2003]. Образцы мантийных перидотитов могут быть отобраны только из ксенолитов (инородные включения породы) из щелочных базальтов и кимберлитовых пород [Nixon, 1987]. Такие ксенолиты классифицируются по типам клинопироксенов, входящих в их состав: Cr-диопсид, Al-Fe-Ti-клинопироксены. Перидотиты с Cr-диопсидом являются наиболее распространенными ксенолитами, принесенными из мантии. В зависимости от пропорции оливина и обоих пироксенов, перидотиты могут быть классифицированы на лерцолиты и гарцбургиты. Клинопироксен здесь в основном представлен диопсидом ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), который содержит небольшое количество оксидов Al, Fe и несколько десятых весовых процентов Cr_2O_3 , что придает ему изумрудно-зеленый цвет [Best, 2003; Smulikowski, 1968].

Вместе с пироповым гранатом, омфациит это главный составляющий минерал эклогитов. Эклогиты приблизительно являются эквивалентом базальтов, но они перекристаллизовываются при высоких давлениях и, следовательно, минералогически

отличны от базальтов. В эклогитах с относительно высоким содержанием Са и Na может присутствовать немного кианита. Основные акцессорные фазы в мантийных эклогитах включают коэзит, корунд, санидин, рутил, флогопит, амфибол, графит и алмаз [Ragland, 1989; Hall, 1996]. В литературе встречается довольно много данных по P-T условиям образования эклогитов. На Рисунке 1.3-3 показан наиболее обобщенный и широкий P-T диапазон для эклогитов. Этот диапазон посчитал в своей работе [Peacock, 2000] для японской зоны субдукции.

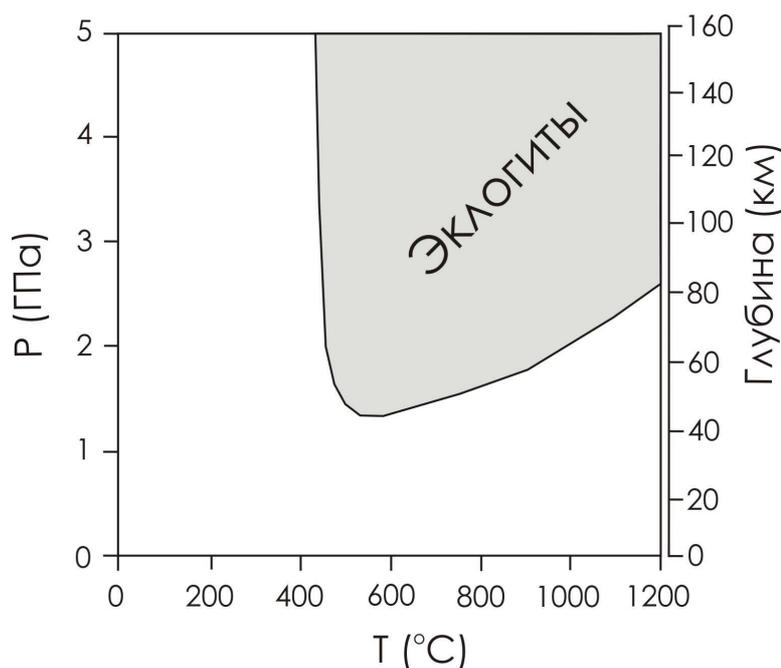


Рисунок 1.3-3. P-T диапазон для образования эклогитов в японской зоне субдукции из [Peacock, 2000]

1. Введение

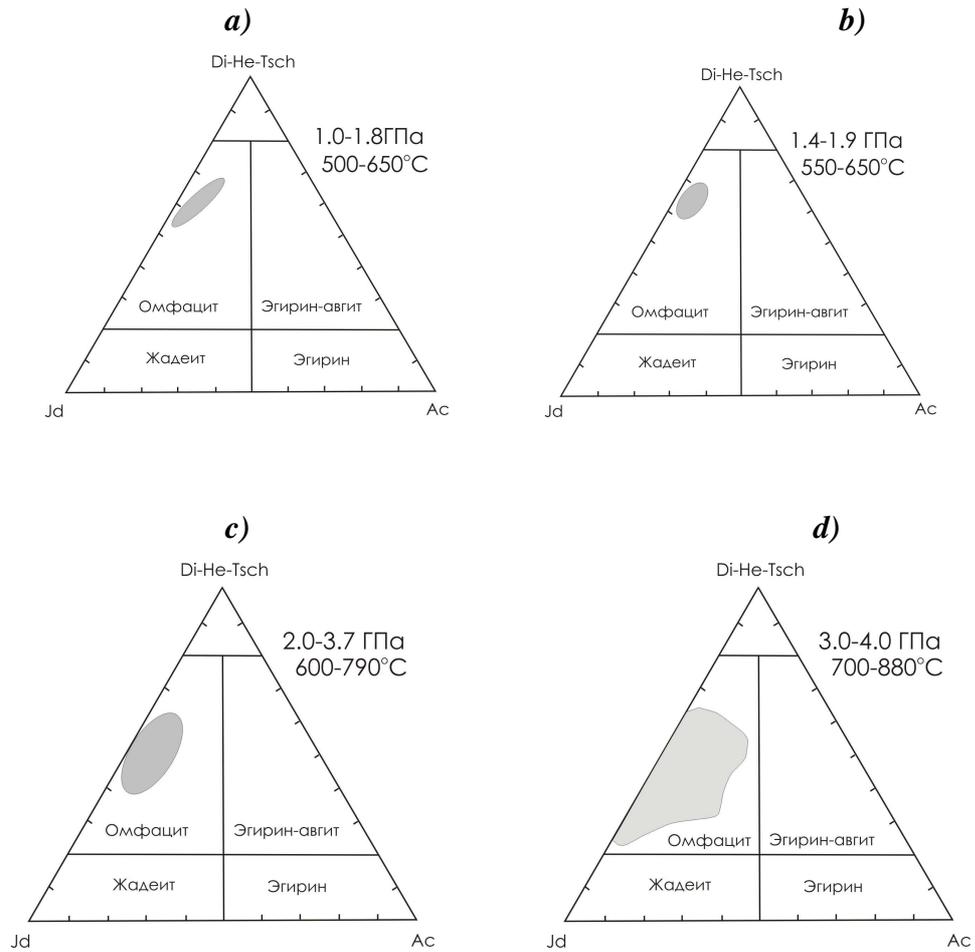


Рисунок 1.3-4. Химический состав некоторых омфациитов из эклогитов различного местонахождения:

- a) Эклогиты из Хонган, Восточный Китай [Eide and Liou, 2000];
- b) Северо-Восточная Сардиния, Италия [Giacomoni et al., 2005];
- c) Дора-Маура, Западные Альпы [Nowlan et al., 2000];
- d) Донгхай, Восточный Китай [Zhang et al., 2000].

Жадеитовый пироксен, образованный при высоких давлениях, является характерной чертой глаукофансланцевой или эклогитовой фации метаморфизма. Клинопироксены в эклогитовых породах имеют общий состав от $Jd_5Di_{80}Hd_{15}$ до $Jd_{70}Di_{25}Hd_5$ [Smyth, 1980]. Эгирин и Са-Чермак компоненты также могут присутствовать в эклогитовых омфацитах [например, Smulikowski, 1968]. На Рисунке 1.3-4 показаны примеры составов омфацитов из эклогитов различных регионов. В некоторых регионах наблюдается небольшая систематическая зависимость составов от температуры и давления. Если обобщить, то получается, что жадеитовая компонента возрастает с давлением.

[Smyth, 1980] в своей работе показал, что в большинстве анализов эклогитовых омфацитов наблюдается значительное превышение Al в октаэдрической координации над Al в тетраэдрической координации. В большинстве образцов достаточно кремнезема для того, чтобы заполнить тетраэдрическую позицию, таким образом, количество Al^{IV} достаточно мало, и избыток Al не может быть приписан Са-Чермак молекуле. Этот факт согласуется с диаграммой из [White, 1964], на которой жадеитовая компонента в процентном соотношении нанесена в противовес процентному содержанию Чермаковой компоненты (Рис. 1.3-5). На диаграмме мы видим четкое деление между пироксенами эклогитовой и гранулитовой фаций. Некоторые омфациты не всегда обогащены натрием, как часто предполагают, но в них также и низкое содержание Чермаковой компоненты. Теоретическим обоснованием такого деления на две четкие группы может служить следующее объяснение: предполагается, что количество алюминия в четверной координации возрастает с температурой, в то время как количество Al в шестерной координации возрастает с давлением. Следовательно, в пироксенах эклогитовой фации Al концентрируется в позиции с шестерной координацией, а в пироксенах гранулитовой фации Al приблизительно поделен поровну между позициями с четверной и шестерной координацией.

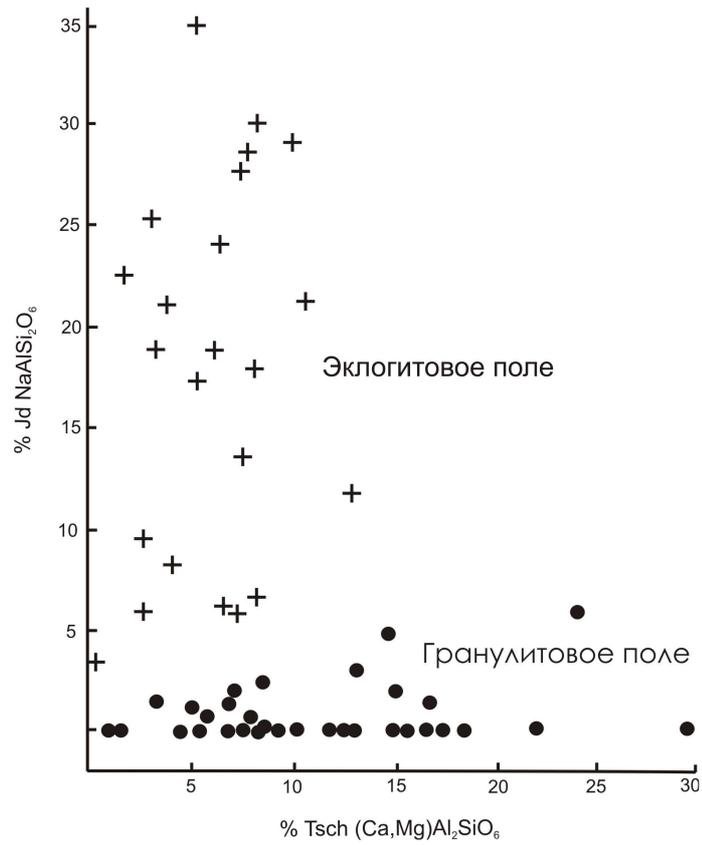


Рисунок 1.3-5. График зависимости жадеитовой компоненты от Чермак компоненты (в мол.%), показывающий четкое деление между эклогитовыми и гранулитовыми клинопироксенами (перерисовано с [White, 1964])

1.3.3. Растворимость воды в клинопироксенах

В природных мантийных клинопироксенах, в частности из эклогитов, наблюдается самое высокое содержание гидроксила в их структуре, среди других номинально безводных минералов (NAMs). Из экспериментальных работ [например, Skogby, 1994; Bromiley and Keppler, 2004] и работ с природными образцами [Bell and Rossman, 1992; Smyth et al., 1991; Skogby et al., 1990] известно, что клинопироксены способны вместить в свою структуру до 2 тысяч ppm H₂O (Табл. 1.3-1). [Bromiley and Keppler, 2004] предложили, что наиболее важным фактором, контролирующим растворимость воды, даже более важным, чем температура и давление, является общий химический состав омфациита. Это согласуется с относительно небольшой водной растворимостью в чистом диопсиде (59-557 ppm при 2 ГПа и 1100-1330°C), определенной в работе [Stalder and Ludwig, 2007].

Таблица 1.3-1. Содержание воды в некоторых клинопироксенах из эклогитов мантийных ксенолитов

Местонахождение	Содержание воды, ppm H ₂ O	Ссылка
Ритфонтин, Южная Африка	1080	Bell and Rossman, 1992
Роберт Виктор, Южная Африка	1200	Smyth et al., 1991
Рудник Боббеджаан	1840	Smyth et al., 1991
Рудник Дан-Карл	1055	Smyth et al., 1991
Мексико и Симкое, США	140-528	Peslier et al., 2002

Существует несколько возможностей для вхождения гидроксильной группы в структуру. В чистом диопсиде (CaMgSi₂O₆) может быть вакансия в тетраэдрической позиции Si, 4H⁺ = Si⁴⁺ (гидрогранатовый дефект), или вакансия в октаэдре с Mg, 2H⁺ = Mg²⁺. Другой вариант, когда имеет место двойное изоморфное замещение водорода вместе с другим катионом, для соблюдения баланса валентностей. Например, как было показано в [Rauch and Keppler, 2002] для ортопироксена, Al вместе с водородом могут заместить Si в тетраэдрической позиции (Al³⁺ + H⁺ = Si⁴⁺) или Mg в октаэдрической (Al³⁺ + H⁺ = 2Mg²⁺). Конечно же, возможно и несколько механизмов одновременно.

Главными химическими составляющими в омфациите, которые предположительно влияют на растворимость воды, являются жадеит, Са-Эскола компонент и Са-Чермак компонент. Низкое содержание катионов в некоторых природных образцах может быть связано с вхождением водорода в омфациите. Увеличение количества вакансий предположительно приводит к увеличению вместимости омфациита для входящей в ее структуру воды в процессе субдукции [Smyth, 1980]. Нехватка катионов коррелирует с появлением ориентированных прожилок кварца в омфациите при ультравысоких давлениях [Krogh Rayna and Paquin, 2003]. Такое может возникнуть в результате растворения бывшего нестехиометричного омфациита по реакции: $\text{CaEs} = \text{CaTs} + 3\text{Qtz}$ [Smyth, 1980]. [Smyth et al., 1991] обнаружили, что образцы с высоким содержанием Са-Эскола компонента содержат наибольшие из всех пироксенов концентрации ОН. Более того, экспериментальная работа [Bromiley and Keppeler, 2004] показывает, что небольшое количество Са-Эскола компоненты заметно увеличивает количество вовлекаемого ОН в синтетическом жадеите. [Gatzemeier and Wright, 2006] посчитали для чистого безводного диопсида и безводного жадеита, что наиболее выгодной является вакансия катиона $M2$ (Са в диопсиде и Na в жадеите). С другой стороны, для обеих чистых фаз наиболее энергетически выгодным для вхождения водорода будет формирование гидрогранатового дефекта ($\text{Si}^{4+} = 4\text{H}^+$). Растворимость воды в клинопироксене может возрастать с количеством Al в тетраэдрической координации. Компьютерное моделирование [Gatzemeier and Wright, 2006] подтверждает, что такой вид замещения способствует вхождению водорода в диопсид. Растворимость и механизмы вхождения воды в синтетическом жадеите были изучены [Bromiley and Keppeler, 2004]. Они также установили важность катионной вакансии в $M2$ позиции для обеспечения механизма вхождения водорода в структуру. Кроме того, их результаты предполагают, что замещение катионов с низкой валентностью в позиции $M1$ может быть также очень важным.

Так как гидроксильная группа в клинопироксене может располагаться в различных дефектах кристаллической структуры, это приводит к появлению нескольких абсорбционных линий в инфракрасном диапазоне между 3200 и 3700 cm^{-1} . В образцах природных клинопироксенов линии поглощения обычно находятся в районе 3355, 3460, 3535 и 3640 cm^{-1} [Smyth et al., 1991; Skogby et al., 1990; Ingrin et al., 1989]. [Smyth et al., 1991] обнаружили, что интенсивность линии 3460 cm^{-1} коррелирует с количеством Са-Эскола компоненты. Следовательно, эта линия может быть приписана к вакансии в позиции $M2$, что и было подтверждено экспериментальной работой на синтетическом

диопсиде [Stalder and Ludwig, 2007]. Природные омфациты, исследуемые в [Koch-Müller et al., 2004], показали три группы линий поглощения: 3445-3465, 3500-3540 и 3600-3624 cm^{-1} . [Koch-Müller et al., 2004] присвоили первую группу к вакансии катиона $M2$, вторую группу к замещению Si на Al^{3+} в тетраэдрической позиции, а третья группа имеет пока что неопределенное происхождение. [Stalder and Ludwig, 2007] показали, что в синтетическом чистом диопсиде одна линия поглощения OH на 3357 cm^{-1} , что связано с Mg-вакансией. В тоже время появляются дополнительные линии в диопсидах с примесью Al, Fe и Cr на 3462, 3443 и 3432 cm^{-1} соответственно. Линии в диапазоне 3600 cm^{-1} предположительно определяются вакансией в позиции Si или другим тетраэдрическим дефектом. Следовательно, они заключили, что их инфракрасные спектры могут определять активность кремнезема, в которых кристаллизовался пироксен. Более того, отсутствие линий поглощений в районе $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ может являться признаком высокой активности кремнезема и отсутствием Si-вакансии в структуре клинопироксена. Все вышеописанные наблюдения говорят о том, что отдельно взятые линии поглощения инфракрасных спектров являются индикаторами различных катионных дефектов в структуре пироксенов.

[Skogby et al., 1990]) и [Bromiley et al., 2004] анализировали поляризационные спектры природных диопсидов, что дает местонахождение OH группы и ее ориентацию внутри кристаллической структуры. Они выявили, что дипольная группа OH вызывающая колебания на $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ в диопсиде, присоединяется к кислородной позиции O2 и направлена к другой кислородной позиции O3. Хотя [Bromiley et al., 2004] предположил второй возможный механизм: присоединения водорода к позиции O2 и вибрацией OH диполя по направлению к O1 или O2. Позиция O2 является наиболее благоприятной для OH группы, так как она не насыщена связями [Cameron and Papike, 1980]. Если Al замещает Si, это более увеличит ненасыщенность позиции O2, что приведет к тому, что она будет еще более благоприятна для подсоединения OH группы [Skogby et al., 1990]. В соответствии с работой [Skogby et al., 1990], гидроксильные группы, которые инициируют появление линий поглощения в районе низких длин волн на ИК спектрах, также вызваны замещением их на O2 позицию, но они направлены в другом направлении. Такое заключение противоречит работе [Smyth et al., 1991], которая предполагает, что линии и на высоких и на низких длинах волн отвечают за гидроксильные диполи, направленные в одном направлении. Результаты компьютерного моделирования из [Gatzemeier and Wright, 2006] также предлагают, что дефекты вызванные замещением типа $\text{Al}^{3+} + \text{H}^+ = \text{Si}^{4+}$ принадлежат O2 атому кислорода. Они показали, что для диопсида наиболее

благоприятная кислородная вакансия O_2 , а для жадеита – O_3 . И эти дефекты будут сбалансированы скорее вакансией в $M2$ позиции нежели в $M1$.

Несмотря на все предыдущие работы, мы все еще не имеем систематических исследований растворимости воды в клинопироксенах в широком диапазоне давлений, температур и присутствия Al.

1.3.4. Влияние воды на уравнение состояния клинопироксенов

Присутствие гидроксила в главных мантийных минералах вызывает дефекты их структуры и, следовательно, может значительно изменять упругие характеристики и скорости сейсмических волн. Для определения воды в мантии с помощью сейсмических наблюдений, нам необходимо знать, какое влияние оказывает вода на модули упругости главных мантийных минералов.

Некоторыми авторами [Nestola et al., 2006a; Nestola et al., 2006b; Nestola et al., 2008; и т.д.] были проведены кристаллохимические работы по поведению клинопироксенов в условиях высоких давлений и температур, а также различного химического состава. В этих работах были установлены некоторые корреляции между изоморфными замещениями различных катионов в пироксенах и их уравнениями состояния. Например, [Nestola et al., 2006a] изучили структуры при высоких давлениях в ряду жадеит $NaAlSi_2O_6$ – эгирин $NaFeSi_2O_6$. Они получили, что модуль объемной упругости уменьшается с 134 ГПа для чистого жадеита до 116 ГПа у чистого эгирина. Однако совсем немного известно о том, как влияет вода в структуре на упругие свойства пироксенов. Несмотря на то, что были проведены работы по вхождению воды в ортопироксены [Rauch and Keppler, 2002; Mierdel and Keppler, 2004; и др.], совсем нет работ по упругим свойствам водонасыщенных ортопироксенов. Для клинопироксенов, в работе [McCormic et al., 1989] была измерена сжимаемость двух омфацитов с одинаковой жадеитовой составляющей $Jd_{58}Di_{42}$, но с разной концентрацией вакансий, за которую отвечает Са-Эскола компонент $(Ca_{0.5}\square_{0.5}AlSi_2O_6)$. Омфацит с небольшим количеством вакансий значительно менее сжимаем, нежели пироксен с высоким содержанием вакансий. [Jacobsen, 2006] предположил, что даже несмотря на то, что не был проведен анализ на воду, возможно, что омфацит с большим содержанием вакансий из работы [McCormic et al., 1989], содержит воду в виде $HAlSi_2O_6$, что является подобием Са-Эскола компоненты, $Ca_{0.5}\square_{0.5}AlSi_2O_6$.

1.4. Основные цели и задачи работы

Цель данной работы – изучение роли клинопироксенов в удержании, хранении и транспортировке воды в мантию Земли. Сформулированы следующие вопросы:

- 1) Какой вклад клинопироксены вносят в удержание и хранение воды в верхней мантии?
- 2) Какова роль клинопироксенов в рециклинге воды из океанов обратно в мантию?
- 3) Может ли наличие воды в верхней мантии быть установлено с помощью сейсмических наблюдений?

Для того чтобы определить количество воды, которое может вместить в себя клинопироксены в верхней мантии или субдущонной плите, было проведено две серии экспериментов:

а) Определение воды в чистом диопсиде. Эти эксперименты практически полезны для того, чтобы установить структурную и термодинамическую модели растворимости воды, потому что в такой химически простой системе довольно просто определить зависимость между линиями инфракрасных спектров и определенными дефектами структуры, а также термодинамический анализ данных.

б) Установление влияния содержания Al на растворимость воды в диопсиде.

Для тестирования возможности установления наличия воды в недрах земли с помощью сейсмических наблюдений, были проведены дифракционные рентгеновские исследования при высоких давлениях на влияние воды на упругие свойства клинопироксенов. В дополнение, для лучшего понимания механизма вхождения гидроксидов в структуру диопсида, были проведены уточнения структуры водного и безводного диопсидов.

2. Методика экспериментов

2.1. Эксперименты при высоких давлениях по измерению растворимости воды в диопсиде

2.1.1. Исходные материалы

В качестве исходного материала при синтезе чистого диопсида использовалась смесь $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ и SiO_2 в присутствии избытка воды. Смесь была почти стехиометрической в соответствии со следующей реакцией с 10% избытком кремнезема:



Для определения влияния активностей различных компонентов в системе в процессе кристаллизации, была проведена отдельная серия экспериментов. Исходные материалы для этих экспериментов были приготовлены с избытком или недостатком $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ или SiO_2 (Табл. 2.1-1).

Таблица 2.1-1. Смеси химических веществ для синтеза диопсида

Диопсид (Di)	Недостаток оксида / гидроксида	Избыток оксида / гидроксида
$Ca(OH)_2 + Mg(OH)_2 + 2SiO_2 = CaMgSi_2O_6 + 2H_2O$	5 wt.% $Ca(OH)_2$ 5 wt.% $Mg(OH)_2$ 5 wt.% SiO_2	15 wt.% $Ca(OH)_2$ 15 wt.% $Mg(OH)_2$ 30 wt.% SiO_2

Исходным материалом для синтеза алюминесодержащих клинопироксенов являлись смеси $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Al(OH)_3$ и SiO_2 в присутствии воды. Состав исходных материалов лежит в пределах составов диопсид ($CaMgSi_2O_6$) – Ca-Чермак компонента ($CaAl_2SiO_6$) с различными пропорциями эти двух крайних членов (Табл. 2.1-2).

2. Методика экспериментов

**Таблица 2.1-2. Смеси для синтеза клинопироксенов твердого раствора
диопсид–Са-Чермак**

Компоненты	Диопсид (Di)	Са-Чермак компонента (CaTs)
Реакции	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{SiO}_2 = \text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{SiO}_2 = \text{CaAl}_2\text{SiO}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$
Смеси	Di90-CaTs10 Di85-CaTs15 Di80-CaTs20 Di75-CaTs25 Di70-CaTs30	

Исходные смеси растирались в агатовой ступке в присутствии этанола в течение примерно 1 часа и затем сушились в печи при 150 °С.

2.1.2. Приготовление образцов и капсул

Для экспериментов в камере типа цилиндр-поршень мы использовали 120-140 mg исходной смеси, которая была помещена в платиново-родиевую капсулу ($\text{Pt}_{95}\text{Rh}_5$) вместе с 30-35 mg дистиллированной воды и запаяна. Капсулы сделаны из $\text{Pt}_{95}\text{Rh}_5$ трубки с внешним диаметром 5 mm и внутренним диаметром 4.6 mm. Дно такой трубки было запаяно небольшой крышечкой сделанной также из $\text{Pt}_{95}\text{Rh}_5$. Для того, чтобы предотвратить испарение воды в процессе запаивания, капсула охлаждалась с помощью жидкого азота. Кроме того, для облегчения запаивания, верхняя часть стенки капсулы была подточена до толщины 0.2 mm и закрывалась крышечкой из чистой Pt, толщиной 0.2 mm (Рис. 2.1-1).

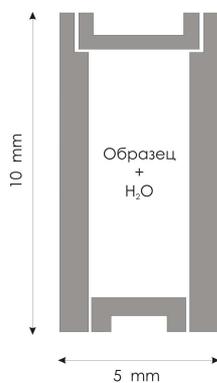


Рисунок 2.1-1. Схематичное изображение PtRh капсулы используемой для экспериментов в системе цилиндр-поршень

2. Методика экспериментов

Капсулы для экспериментов в многопуансонном аппарате были также сделаны из Pt₉₅Rh₅ трубочек с внешним диаметром 2 mm и внутренним диаметром 1.6 mm. 12-13 mg исходной смеси вместе с 2.5-3.5 mg дистиллированной воды запаивались в капсулу, края которой сначала загибались, а только потом запаивались. Для предотвращения потери воды в процессе запаивания капсулы охлаждалась жидким азотом. Размер капсулы для экспериментов в многопуансонном аппарате составлял около 2 mm в диаметре и длиной до 3.5 mm.

Основной экспериментальной проблемой является синтез чистых монокристаллов не содержащих включений, и чтобы эти кристаллы были достаточно крупными для того чтобы их отполировать и сориентировать для измерений методами инфракрасной спектроскопии. Следовательно, для получения крупных кристаллов хорошего качества иногда мы использовали исходный материал, заложенный в капсулу слоями, как показано на Рисунке 2.1-2. Такая закладка исходного материала обеспечивает снижение скорости образования центров кристаллизации, что помогает увеличить размер кристаллов. Однако такой метод имеет и недостаток в том, что активности различных компонентов более не контролируются в процессе роста кристалла.

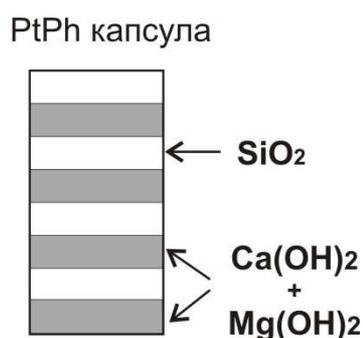


Рисунок 2.1-2. Схема PtRh капсулы с исходным материалом, заложенным слоями, для экспериментов в системе цилиндр-поршень

2.1.3. Аппараты высокого давления

Эксперименты при высоких давлениях и высоких температурах для измерения растворимости воды в диопсиде выполнялись в камере типа цилиндр-поршень и в многопуансонном аппарате.

2.1.3.1. Камера типа цилиндр-поршень

Большинство экспериментов проводились на аппарате типа цилиндр-поршень. Аппарат состоит из сосуда высокого давления из карбида вольфрама, который окружен стальным кольцом (бомба) [Boyd and England, 1960]. Сосуд высокого давления нагружен на одном конце в процессе эксперимента, с упором за счет гидравлического пресса (см. Рис. 2.1-3). Давление на образец происходит за счет увеличения давления от малой величины на крупном поршне, к большей величине на маленьком поршне, за счет движения второго гидравлического пресса. Нагрузка перераспределяется от толкающего механизма к WC поршню, который заталкивается в бомбу и подает давление на образец.

Эксперименты проводились с помощью высокобарной сборки сделанной из талькового цилиндра как передающей среды, графитового нагревателя, цилиндра из Пирекса для электроизоляции и оксида алюминия (Рис. 2.1-4). Графитовый нагреватель немного скошен под конус, для того чтобы минимизировать температурный градиент вдоль всей длины капсулы. Для того чтобы снизить потерю воды из капсулы при эксперименте, вокруг капсулы мы использовали пиррофиллитовую оболочку [Bromiley et al., 2004]. При синтезе чистого диопсида, такая оболочка вокруг капсулы была из MgO для предотвращения попадания примеси Al в образец.

Температура контролировалась за счет использования Pt₁₀₀ - Pt₉₀Rh₁₀ термопары (тип S) ($\varnothing=0.25$ mm) вместе с оболочкой для нее из Al₂O₃ с двумя отверстиями. В данной работе, образец сначала задавливался до 90 % нужного значения давления, потом нагревался до конечной температуры со скоростью 100°C в минуту. Когда температура была стабильна, давление поднималось до заданного конечного его значения. В процессе эксперимента давление поддерживалось автоматически гидравлическим насосом. Каждый эксперимент продолжался 2.5-3 дня.

Закалка эксперимента происходила изобарически, путем отключения напряжения. Закалка с 1000°C до комнатной температуры занимает примерно 15 секунд.

2. Методика экспериментов

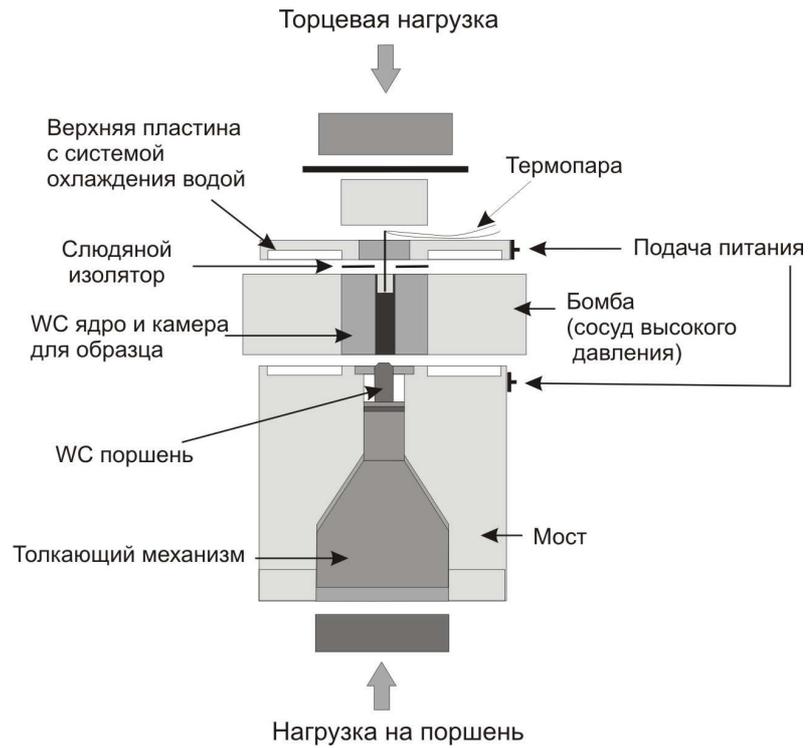


Рисунок 2.1-3. Схематическое изображение аппарата с торцевой нагрузкой типа цилиндр-поршень. Перерисовано из [Mierdel, 2006]

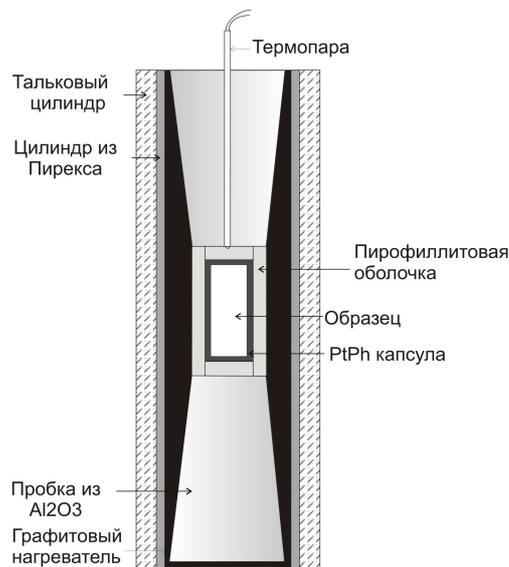


Рисунок 2.1-4. Детали полудюймовой сборки для экспериментов в системе цилиндр-поршень

2.1.3.2. Многопуансонный аппарат

Для изучения зависимости водной растворимости от температуры и давления была также проведена серия экспериментов на многопуансонном прессе. Все эксперименты выполнены на многопуансонном аппарате 6-8 Каваи типа [Kawai and Endo, 1970] в Баварском Геологическом Институте (BGI). Детали этого прессы и процедура эксперимента подробно описана в [Rubie, 1999]. Схематично, детали такого многопуансонного аппарата показаны на Рисунке 2.1-5.

Сборка для эксперимента октаэдрической формы, размером 18/11 (длина ребра октаэдра/скос усеченной вершины WC-куба в mm) использовалась в 1200 тонном прессе вместе с 32-mm WC кубами. Октаэдрическая сборка состоит из ступенчатого цилиндрического LaCrO_3 нагревателя (Рис. 2.1-6). В нагревателе такого типа, стенки центральной части тоньше, чем две крайние секции. Эта форма обеспечивает относительно низкое сопротивление центральной части нагревателя, что минимизирует термический градиент по всей длине образца. Цилиндрическая оболочка из оксида циркония вокруг нагревателя обеспечивает термоизоляцию [Rubie, 1999]. Оболочка из MgO изолирует капсулу от нагревателя для предотвращения примесей хрома из него. Капсула помещалась внутрь октаэдра из MgO с примесью 5% Cr_2O_3 для снижения потери тепла от излучения. Термопара из $\text{W}_3\text{Re}_{97}\text{-W}_{25}\text{Re}_{75}$ ($\text{Ø}=0.25$ mm) с оболочкой из Al_2O_3 с 4 отверстиями помещалась в верхней части капсулы и отделялась от нее диском из Re. Для всех экспериментов в этой работе в многопуансонном прессе сначала поднималось давление до 100% значения и далее медленно нагревалось со скоростью примерно 100°C в минуту. По окончании эксперимент закалялся изобарически за счет отключения напряжения.

2. Методика экспериментов

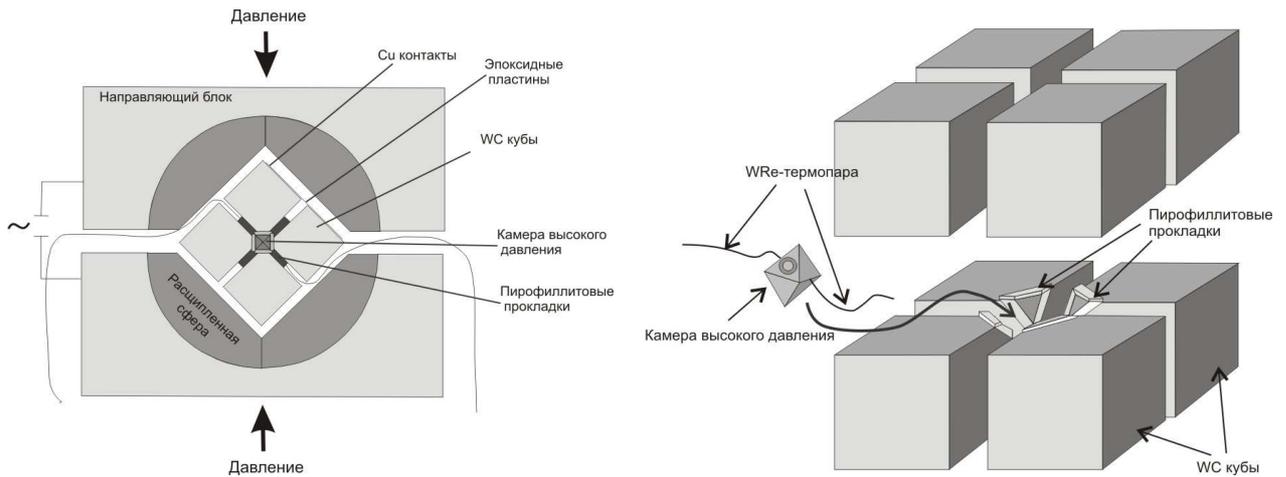


Рисунок 2.1-5. Детали многоансонного аппарата. Слева: два направляющих блока окружают шесть сегментов расщепленной сферы формирующих квадратную полость. Справа: восемь WC кубов с усеченными вершинами образуют октаэдрическую полость. Перерисовано с [Stoyanov, 2006].

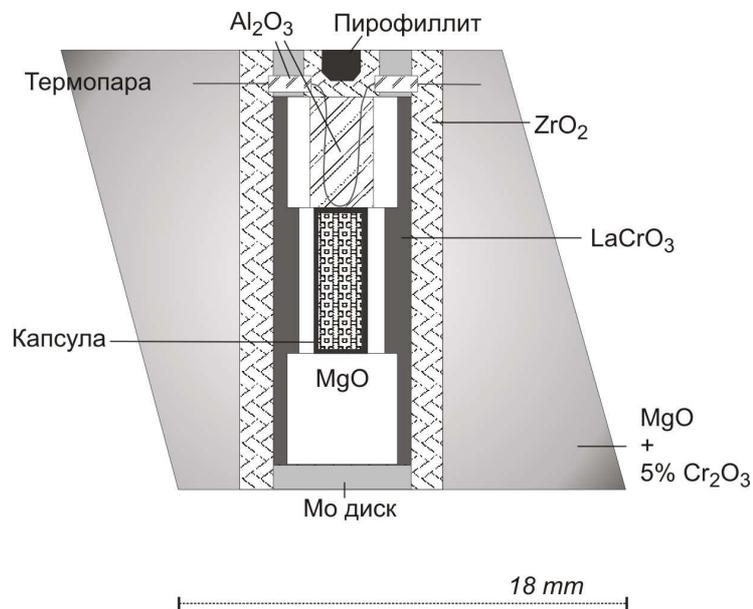


Рисунок 2.1-6. Детали сборки размера 18/11 для многоансонного аппарата. Рисунок изменен из [Rubie, 1999].

2. Методика экспериментов

Октаэдрическая сборка с образцом внутри окружалась комплектом из восьми кубов из карбида вольфрама с усеченными вершинками (наковальни первой стадии). Между кубами прокладывались пиррофиллитовые прокладки (гаскеты). Кубы упаковывались вместе, используя пластинки из спрессованного стекловолнока пропитанного эпоксидным составом. Они обеспечивают электроизоляцию с шестью направляющими сегментами. Такой набор кубов далее сдавливается шестью внешними сегментами расщепленной сферы (вторая стадия), которые приводятся в движения гидравлическим прессом в одном направлении (см. Рис. 2.1-5).

При такой двухстадийной конфигурации пресса Каваи-типа одной из проблем является измерение давления на образец. Оно может быть достигнуто калибровкой. При комнатной температуре, давление может калиброваться измерениями *in situ* электрического сопротивления стандартного материала при фазовом переходе. При высоких температурах на давление влияет множество различных факторов. Одним из них является то, что при повышении температуры происходит термическое расширение октаэдрической ячейки с образцом и давление возрастает. К тому же, прокладки начинают течь, что приводит к снижению давления. В этом случае давление калибруется для диапазона температур, используя известные равновесия, такие как кварц-коэзит [Bohlen and Boettcher, 1982], коэзит-стишовит [Zhang et al., 1996], оливин-вадслеит [Morishima et al., 1994], вадслеит-рингвудит [Suzuki et al., 2000]. Калибровка для сборки размера 18/11 основана на калибровочной кривой, разработанной в работе [Frost et al., 2004].

2.1.4. Аналитические методы исследования полученных продуктов экспериментов

После каждого эксперимента, как в случае с системой цилиндр-поршень, так и в случае многопуансонного пресса, капсулы проверялись на наличие избытка воды. Для этого капсула взвешивалась, потом прокалывалась и помещалась в печь на пару часов. После нагревания капсула снова взвешивалась, и наличие воды определялось разницей в весе. В некоторых случаях вода выходила из капсулы сразу же после ее прокалывания. Это показывает насыщенность водой системы в процессе кристаллизации. Далее капсула открывалась путем срезания ее дна.

2.1.4.1 Химический анализ

Химический состав кристаллических продуктов экспериментов измерялся электронным зондом JEOL JXA-8200 (EMPA) в Баварском Геологическом Институте. Ускоряющее напряжение во всех случаях составляло 15kV и ток электронного пучка 15nA. Определялись концентрации Ca, Mg, Si (стандарт диопсид) and Al (стандарт шпинель) и концентрации кислорода были посчитаны за счет разницы. Размер электронного пучка был сфокусированным и составлял примерно 1-2 μm в диаметре. Время измерения в одной точке во всех случаях составляло 20 секунд. Для каждого образца было измерено около 50-100 точек.

2.1.4.2. Инфракрасная спектроскопия

В инфракрасном Фурье спектрометре из ИК источника излучается луч полихроматического инфракрасного луча, и его интенсивность модулируется в интерферометре. Свет проходит через образец и частично поглощается за счет взаимодействия с характеристическими вибрациями материала и в итоге фиксируется в ИК детекторе [Libowitzky and Beran, 2004].

Валентные колебания гидроксильных групп обычно располагаются в диапазоне частот около 3000-3600 cm^{-1} (Рис. 2.1-7). В этом диапазоне инфракрасное излучение поглощает только протоносодержащие частицы, что делает ИК спектроскопию очень чувствительным методом для определения гидроксила. Гидроксильная группа способна

поглощать инфракрасное излучение, только если компонента вектора электрического поля идущей волны параллельна направлению ОН диполя. Для количественного выражения содержания ОН в анизотропном кристалле необходимо провести поляризованные измерения. При этом вектор электрического поля должен быть параллелен трем осям индикатрисы кристалла (Рис. 2.1-7) [Libowitzky and Beran, 2004].

Инфракрасные спектры измерялись на Фурье-спектрометре высокого разрешения Bruker IFS 120 HR, соединенным с инфракрасным микроскопом Bruker. Принцип Фурье-спектрометра основанного на интерферометре Михельсона показан на Рисунке 2.1-8. Он состоит из двух перпендикулярных зеркал, одно из которых стационарно, а другое движется с постоянной скоростью в указанном направлении. Между этими зеркалами располагается полупрозрачный светоделитель, в котором входящий луч делится и позднее соединяется вновь, что дает разность хода между двумя лучами. Это вводит понятие характеристической модуляции интенсивности для каждой частоты луча. После этого модулированный луч света проходит сквозь образец на детектор [из Kawata, 2002]. Далее интенсивность отдельной частоты луча может быть подсчитана с помощью преобразования Фурье из модуляции интенсивности луча на детекторе. Перед измерением образца необходимо сначала измерить спектр интенсивности относительно частоты без образца в пучке (измерение бэкграунда). Реальный абсорбционный спектр рассчитывается из сравнения двух полученных спектров с образцом в пучке и без него.

Измерения в ближнем ИК диапазоне проводились с использованием вольфрамового источника света, Si-напыленного CaF_2 светоделителя и высокочувствительного детектора (Hg-Cd-Te), который охлаждался жидким азотом. Поляризованное инфракрасное излучение генерировалось с использованием Al поляризатора на KRS-5 подложке.

2. Методика экспериментов

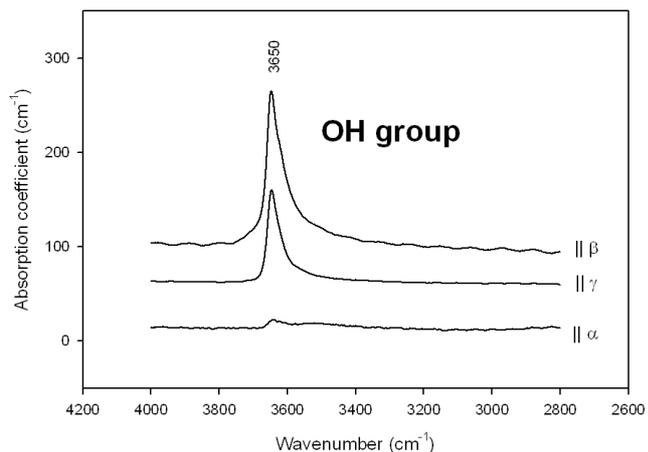


Рисунок 2.1-7. Пример поляризованного ИК спектра диопсида с линиями абсорбции, в области характерной для гидроксила

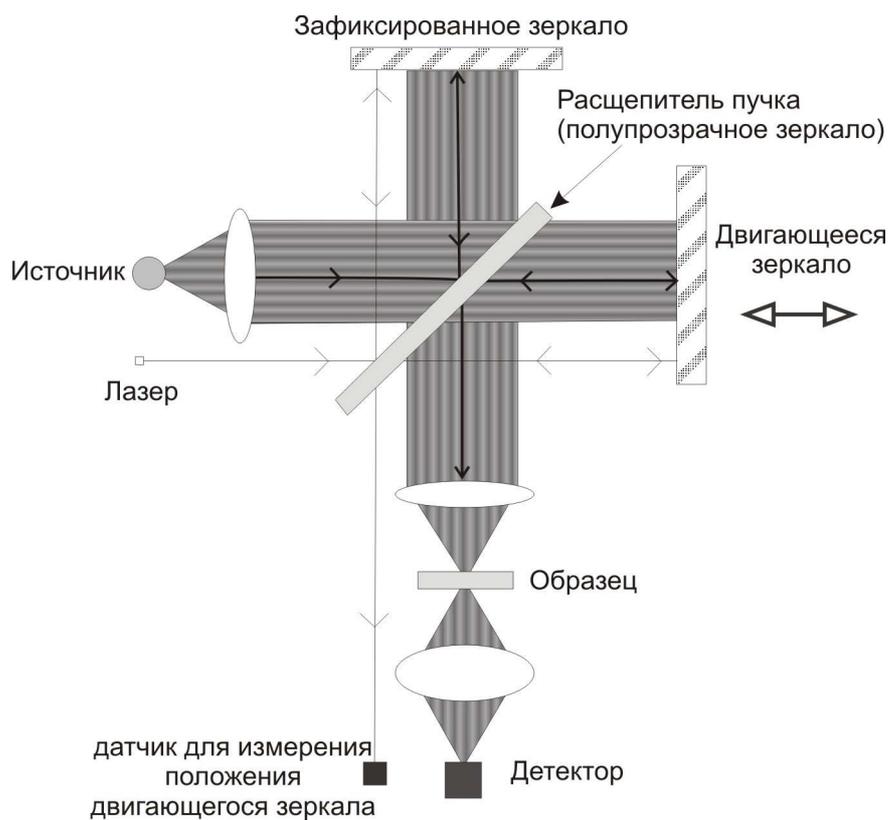


Рисунок 2.1-8. Схематичное изображение Фурье спектрометра основанного на интерферометре Мичельсона (перерисовано с [Kawata, 2002])

2. Методика экспериментов

Абсорбционные ИК спектры измерялись с помощью микроскопа с оптически чистых областей полированных с двух сторон кристаллов. Для одного измерения было накоплено несколько сотен сканов. При каждом измерении образец помещался в специальное масло (polytrichlorofluoroethylene oil) на CaF_2 подложке для того, чтобы снизить интерференционные кольца в спектре, возникающие от многочисленных отражений ИК луча от поверхности образца. Место и размер области измерения определялись с помощью отверстия в задней фокусной области объектива.

Расчет количества воды

Измерения содержания воды с помощью ИК спектроскопии основаны на законе Бэра-Ламберта, где абсорбция (поглощение) света зависит от толщины образца и концентрации поглощающих частиц:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

где **A** поглощение [$A = \log I_0/I$]

ε коэффициент молярной экстинкции [$\text{cm}^{-1}/(\text{mol/l})$]

c концентрация абсорбента [mol/l]

d толщина образца [cm].

Значение коэффициента экстинкции определяется калибровкой независимым методом. В данной работе использовались два типа калибровки коэффициента экстинкции: [Paterson, 1982] и [Bell et al., 1995].

В соответствии с калибровкой предложенной Патерсоном [Paterson, 1982], существует систематическое соотношение между коэффициентом экстинкции и частотой валентных колебаний ОН группы:

$$C_{OH} = \frac{Xi}{150\xi} \int \frac{K(\bar{\nu})}{(3780 - \bar{\nu})} d\bar{\nu}$$

где C_{OH} концентрация гидроксила (в ppm H_2O)

ξ ориентировка равная 1/3 для неполяризованных измерений

$K(\bar{\nu})$ коэффициент поглощения (в cm^{-1}) для данной длины волны $\bar{\nu}$.

2. Методика экспериментов

X_i фактор плотности, выраженный соотношением: $X_i = \frac{18}{2 \times d} 10^6$, где d плотность минерала (в g/l); для чистого диопсида $d = 3283 g/l$.

Калибровка Патерсона определена по различным материалам, включая силикатные стекла, кварц и воду в разных состояниях. Эта корреляция представляет собой линейную зависимость коэффициента экстинкции от длины волны с исходной точкой в 3780 cm^{-1} , как показано на Рисунке 2.1-9. Калибровка, предложенная Либовицким и Россманом [Libowitzky and Rossman, 1997], имеет похожий наклон с исходной точкой в 3780 cm^{-1} , но имеет небольшое расхождение с калибровкой Патерсона.

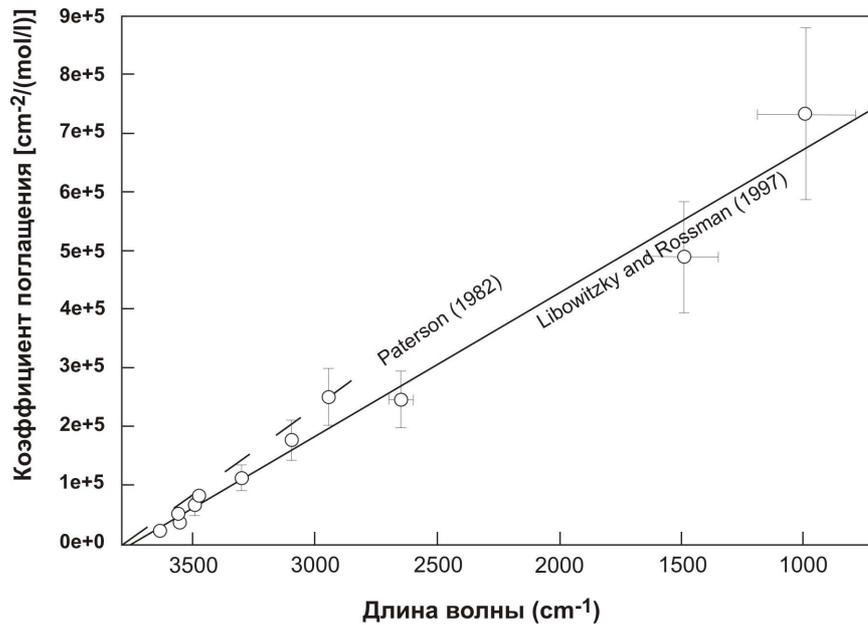


Рисунок 2.1-9. Корреляционная зависимость коэффициента экстинкции от длины волны частот валентных колебаний ОН групп. Перерисовано из [Libowitzky and Rossman, 1997]

2. Методика экспериментов

Кроме калибровки Патерсона в данной работе использовалась калибровка по Бэллу [Bell et al., 1995]:

$$C_{OH} = \frac{1}{I'} \int K(\nu) d\nu$$

где C_{OH} концентрация гидроксила

$K(\nu)$ коэффициент абсорбции (абсорбция на единицу толщины) OH группы как функция длины волны

I' интегральный коэффициент экстинкции.

[Bell et al., 1995] получили результаты калибровки, которые приблизительно сравнимы с Патерсоном [Paterson, 1982], но с довольно сильными отклонениями для отдельных минералов. Они использовали вытяжку газа H_2 в вакууме и манометрию для измерения содержания воды в гранатах и пироксенах. Интегральный коэффициент экстинкции (I') для клинопироксенов в их работе равен 7.09 ± 0.32 [$1/(\text{ppm} \cdot \text{cm}^2)$], который и был использован для расчетов в данной работе.

Концентрации гидроксильных групп во всех экспериментах рассчитывались из ИК спектров, путем интегрирования линий поглощения в диапазоне $4000-2500 \text{ cm}^{-1}$. При обработке полученного спектра проводилась корректировка фона (бэкграунда) и толщины образца. Используемый метод для коррекции фона представлял собой подгонку кривой сглаженной линией, которая отрисовывалась через выбранные точки. Такие точки для фона выбирались под линиями поглощения как показано на Рисунке 2.1-10.

2. Методика экспериментов

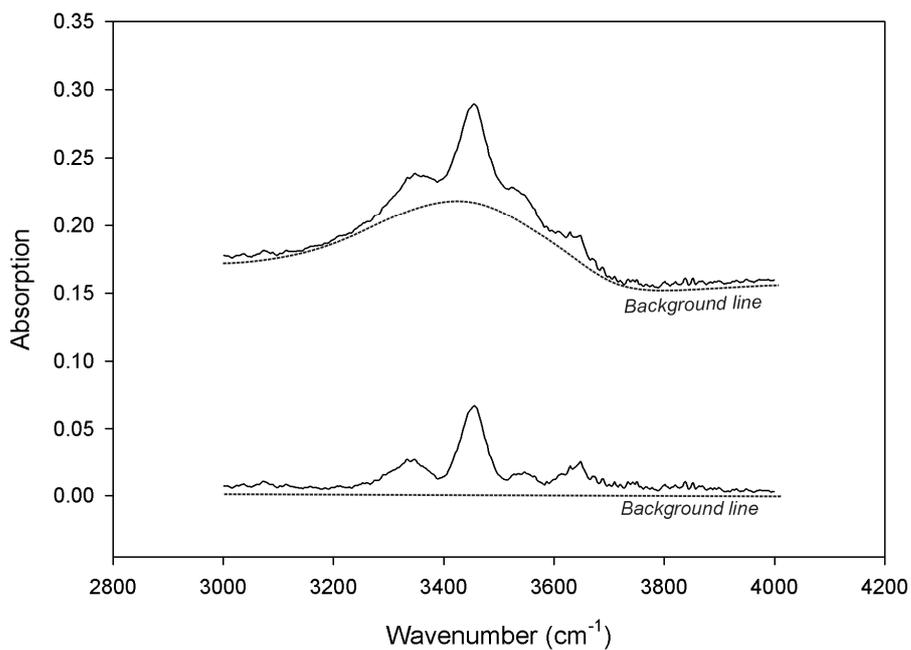


Рисунок 2.1-10. Принцип коррекции фона ИК спектров диоксида

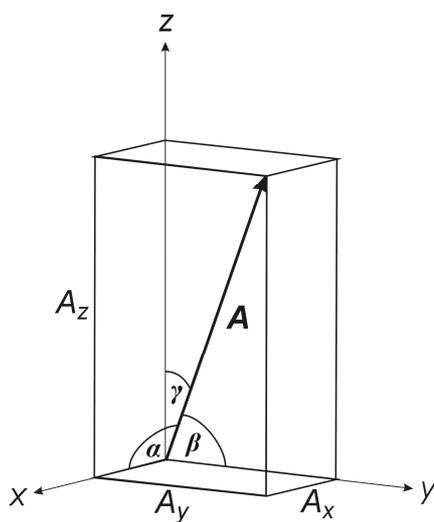


Рисунок 2.1-11. Ориентировка и интенсивность абсорбера внутри кристалла
(взято из [Libowitzky and Rossman, 1996])

Поляризованные измерения

Принцип измерений поглощения в анизотропных кристаллах подробно описан в работе [Libowitzky and Rossman, 1996].

Инфракрасный свет, поляризованный параллельно одной из осей индикатрисы, поглощается в соответствии с проекцией абсорбера на вектор напряженности электрического поля поляризованного света равен:

$$A(\theta) = A \cos^2 \theta$$

$A(\theta)$ – проекция A на \mathbf{E} (электрический вектор). θ – угол между \mathbf{E} и осью индикатрисы. В соответствии с этой формулой Поглощение вдоль оси индикатрисы описывается как (Рис. 2.1-11):

$$A_x = A \cos^2 \alpha \quad A_y = A \cos^2 \beta \quad A_z = A \cos^2 \gamma$$

где α , β и γ описывают отклонения абсорбера относительно трех ортогональных осей (x , y , z) и соотносятся между собой как:

$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$$

Итоговая величина поглощения равна:

$$A_{tot} = A_x + A_y + A_z$$

В случае моноклинного диопсида (Рис. 2.1-12) поляризованные ИК спектры измерялись вдоль трех осей индикатрисы (x , y , z). Сначала монокристалл ориентировался и полировался с двух сторон перпендикулярно плоскостям (100), (010) или (001). Далее с помощью поляризационного микроскопа оптически в одной из плоскостей определялись оси индикатрисы. Для этого использовались значения углов погасания между скрещенными поляризаторами. В дополнение к этому использовались добавление или вычитание интерференционных цветов с применением компенсатора.

2. Методика экспериментов

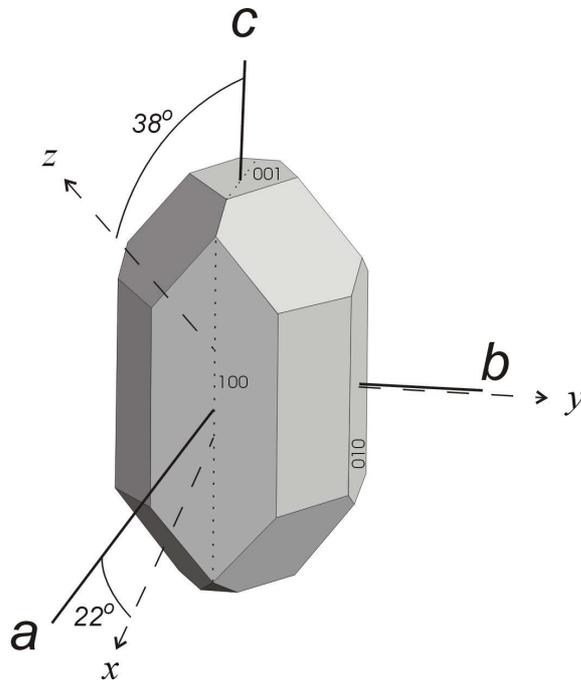


Рисунок 2.1-12. Кристалл диопсида с осями моноклинной ячейки (a , b , c)
и осями индикатрисы (x , y , z)

2.1.4.3. Порошковая рентгеновская дифрактометрия

Для определения фазового состава полученных продуктов экспериментов для каждого образца снималась порошковая рентгенограмма. Для этого использовался дифрактометр Siemens D5000 в Баварском Геоинституте, с CuK_α излучением в диапазоне углов 2θ от 20° до 120° . В некоторых случаях проводилось полнопрофильное уточнение продуктов экспериментов, используя программу GSAS (General Structure Analysis System, [Larson and Von Dreele, 1994]) с интерфейсом EXPGUI [Toby, 2001].

2.1.4.4. Монокристалльная рентгеновская дифрактометрия

Значения интенсивностей рефлексов для структурного уточнения диоксида определялись с помощью дифрактометра Xcalibur (при 50 kV и 40 mA, оснащен CCD детектором), с использованием MoK_α излучения (графитовый монохроматор) и с кристаллом, закрепленным на стеклянном капилляре. Для того чтобы охватить полусферу обратного пространства сканировались углы ω и ϕ до значений $2\theta_{max} = 80^\circ$. Время экспозиции равнялось 20 s/frame для образца срх_1 , 15 s/frame для срх_2 , 20 s/frame для срх_3 и 10 s/frame для срх_4 . Расстояние от образца до детектора составляло 50 mm. При корректировке интенсивностей учитывались также фактор Лоренца и поляризационный фактор с помощью пакета программ CrysAlis [Oxford Diffraction, 2006]. Аналитическая поправка на поглощение основана на форме кристалла, когда степень поглощения зависит от расстояния, которое проходит луч через образец и от химического состава образца (коэффициент поглощения). Поправка также проводилась с помощью пакета CrysAlis [Oxford Diffraction, 2006].

Метод монокристалльной рентгеновской дифракции также использовался при отборе подходящего кристалла хорошего качества для дальнейших экспериментов при высоких давлениях для определения упругих свойств водонасыщенного диоксида. Более того кристаллы диоксида ориентировались для дальнейших ИК измерений при помощи монокристалльного четырехкружного дифрактометра Huber (MoK_α излучение, при 50 kV и 40 mA).

2.2. Рентгеновские эксперименты при высоких давлениях

Одной из задач данной работы являлось определение влияния воды на упругие свойства диоксида. Для этого мы провели рентгеновские монокристалльные эксперименты при высоких давлениях с помощью ячейки с алмазными наковальнями (diamond anvil cell DAC).

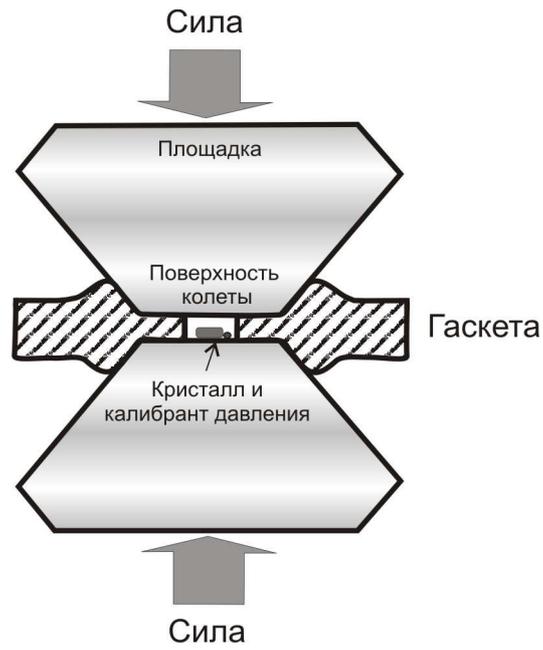
2.2.1. Ячейка с алмазными наковальнями

Принцип экспериментов с алмазными ячейками заключается в использование двух алмазов ювелирного качества для генерации давления на образец. Размер колеты алмазы (рабочая поверхность ячейки) определяет максимальное давление, которое может быть достигнуто в процессе эксперимента. Полное описание ячейки с алмазными наковальнями можно найти в работе [Miletich et al., 2000]. Образец и калибрant давления помещаются в камеру высокого давления, созданную между плоскими параллельными гранями (колеты) противоположных алмазных наковален и гasket (металлическая фольга с просверленным посередине отверстием). Свободное пространство камеры заполняется средой передачи давления. Такая среда должна быть жидкостью, которая оказывает гидростатическое давление на образец (Рис. 2.2-1).

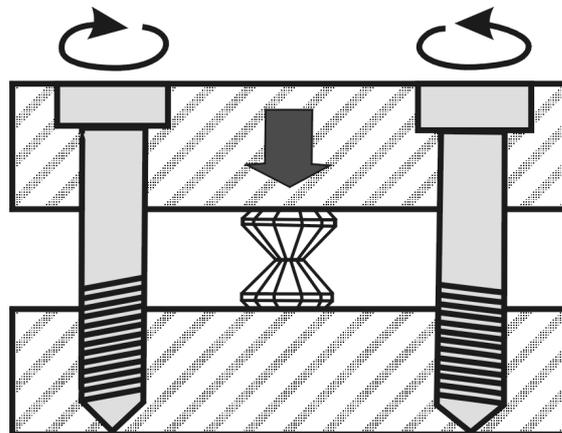
Давление генерируется за счет сдавливания вместе противоположных алмазных наковален. Механизм, обеспечивающий сдавливание, в большинстве ячеек для рентгеновских экспериментов состоит из двух пластин, на которых закреплены алмазы, и нескольких винтов, которые помогают сблизить эти пластины вместе (Рис. 2.2-2).

Рубин является наиболее используемым калибрantom давления в алмазных ячейках. Рубин, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с примесью Cr^{3+} , известен как стабильная фаза до давлений в диапазоне мегабара. Рубин имеет ярко выраженные спектры люминесценции, которые зависят от давления. Спектр состоит из двух острых линий на 694.2 nm ($R1$) и 692.8 nm ($R2$). При компрессии, линии $R1$ и $R2$ сдвигаются на большие значения длины волны (Рис. 2.2-3).

2. Методика экспериментов



*Рисунок 2.2-1. Принцип генерации давления в ячейке с алмазными наковальнями
(перерисовано с [Miletich et al., 2000])*



*Рисунок 2.2-2. Схематическое изображение механизма генерации давления
(перерисовано с [Miletich et al., 2000])*

2. Методика экспериментов

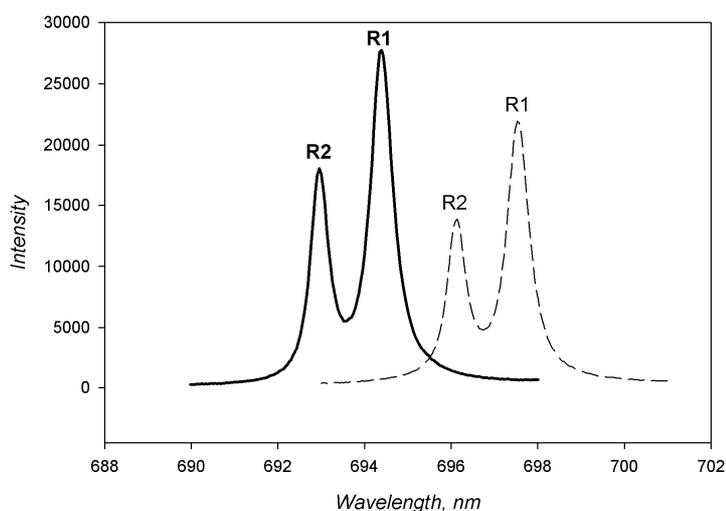


Рисунок 2.2-3. Линии на спектре люминесценции рубина и его сдвиг с давлением, измеренном рамановской спектроскопией; сплошной линией показан спектр снятый при комнатных условиях, пунктиром – при 9.3 ГПа.

Давление может быть рассчитано в соответствие с [Mao et al., 1986] по формуле:

$$P = A / B \{ [1 + (\Delta\lambda / \lambda_0)]^B - 1 \}$$

где P давление в мегабарах;

λ длина волны линии R рубина;

$$A = 19.04 \quad B = 7.665$$

Рентгеновские монокристалльные дифракционные эксперименты в данной работе проводилось при помощи ячейки с алмазными наковальнями дизайна Баварского Геоинститута (BGI diamond-anvil cell) (Рис.2.2-4). Она включала в себя алмазы Типа I (0.3 карата) с размером колеты 600 μm , стальную гasketу, сдавленную до толщины 90 μm с отверстием 300 μm в диаметре. Смесь метанола и этанола в пропорции 4:1 использовалась в качестве среды передачи давления. Рубиновая крошка использовалась в качестве калибранта давлений. Спектры люминесценции рубина измерялись на спектрометре Jobin Yvon LABRAM.

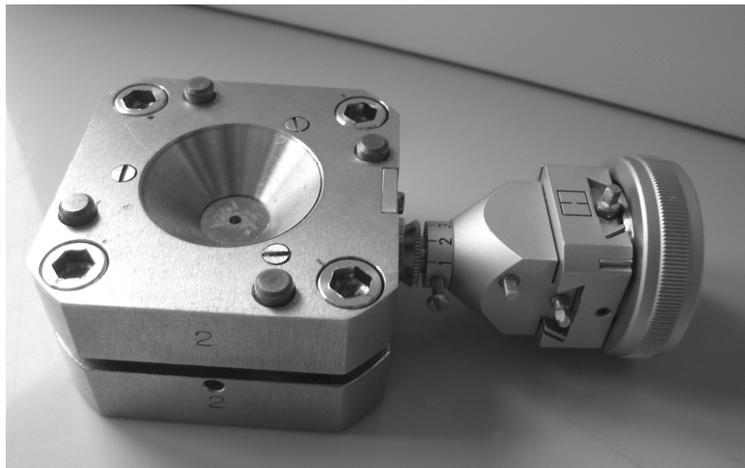


Рисунок 2.2-4. Ячейка с алмазными наковальнями дизайна Баварского Геоинститута, используемая для рентгеновских экспериментов при высоких давлениях

2.2.2. Четырехкружный монокристалльный рентгеновский дифрактометр

После того как ячейка загружена, с монокристаллов диопсида снимали рентгенограмму используя четырехкружный дифрактометр Huber (MoK α излучение, 50 kV и 40 mA, комнатная температура). Для каждого дифракционного пика применялась процедура центрирования с восьми позиций [King and Finger, 1979]. Такой метод представляет собой центрировку отдельного рефлекса с восьми эквивалентных позиций дифрактометра. В результате экспериментальных ошибок набор углов отдельного рефлекса всегда отклоняется от его реального значения [Angel et al., 2000]. Такие ошибки могут включать в себя сдвиг кристалла из центрального положения гониометра, поглощение кристаллом и ряд других ошибок дифрактометра (неверное положение нуля). Следовательно, применение метода центрирования с восьми позиций дает более точные результаты. Все детали дифрактометрии при высоких давлениях описаны в работе [Angel et al., 2000].

Для управления дифрактометром использовалась программа SINGLE04 написанная Россом Энжелом (Ross Angel). Эта программа производит необходимые расчеты для контролирования дифрактометра Huber. В нее включены все геометрические условия, характеристики ячейки и алгоритмы для центрирования пиков с восьми позиций.

3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Растворимость воды в клинопироксене

3.1.1. Растворимость воды в чистом диопсиде

3.1.1.1. Первичные исследовательские эксперименты

В некоторых первичных экспериментах монокристаллы диопсида были синтезированы при 20-30 и 100 kbar и 800-1100°C. Исходным материалом являлась смесь из оксидов и гидроксидов (см. раздел 2.1.1), содержащая 10 % избытка кремнезема. Продолжительность каждого эксперимента составляла 2.5 – 3 дня. Большинство экспериментов выполнялись в камере типа цилиндр-поршень с пирофиллитовой оболочкой вокруг капсулы. Два эксперимента выполнены в многопуансонном аппарате при 100 kbar и 1000°C и 1100°C, в течение 8-10 часов. После каждого эксперимента капсула проверялась на наличие в ней избытка воды (Табл. 3.1-1).

Из капсулы извлекались бесцветные образцы в виде кристаллической массы с небольшим количеством отдельных крупных монокристаллов диопсида. Чистые кристаллы, не содержащие включений, были отобраны для дальнейших исследований.

Размер кристаллов достигал 50-100 μm , а в некоторых случаях и 200 μm . Некоторые из таких кристаллов показаны на Рисунке 3.1-1. Из-за маленького размера кристаллов, для дальнейших измерений ИК спектров использовались только некоторые из них.

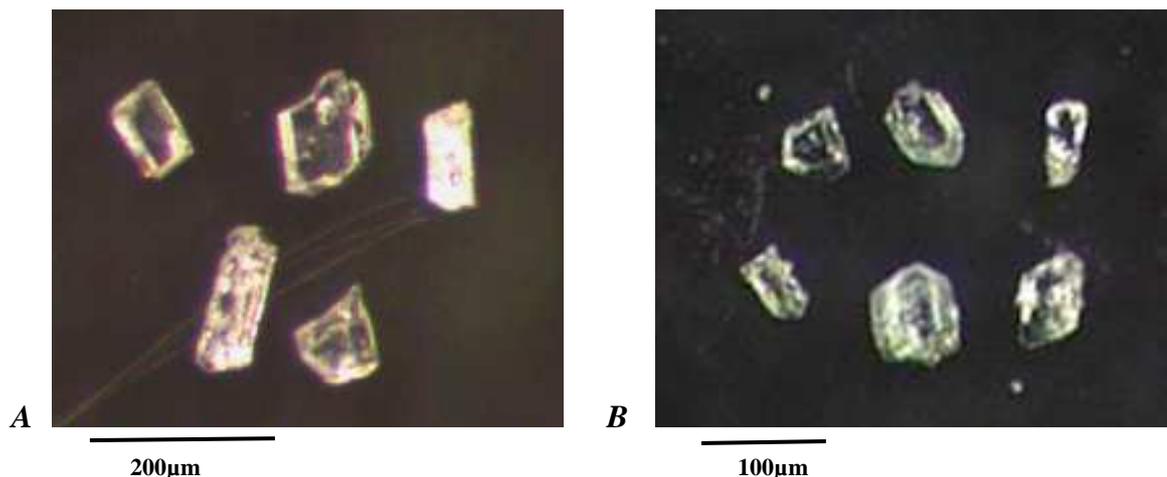


Рисунок 3.1-1. Кристаллы диопсида, синтезированные при 30 kbar, 1100 °C (A) и при 25 kbar, 800 °C (B)

Для фазового анализа продуктов каждого эксперимента применялась порошковая рентгенография. В некоторых случаях проводилось полнопрофильное уточнение методом Ритвелда. Было отмечено, что продукты некоторых экспериментов слегка различались. В большинстве образцов продуктами являлись диопсид с небольшим количеством коэзита (или кварца). В нескольких капсулах (#4, #19) присутствовал оливин в форме крупных (до 100μm) бесцветных кристаллов, которые были идентифицированы при помощи рамановской спектроскопии. Это может являться индикатором высокой активности MgO в эксперименте. Присутствие оливина в некоторых капсулах может быть из-за преимущественного растворения кремнезема в водном флюиде. Другим объяснением может служить химически негомогенный исходный материал. Между продуктами экспериментов, проведенными в многопуансонном аппарате и в системе типа цилиндр-поршень, не было замечено разницы. Детали и условия экспериментов, их продукты и рассчитанное количество воды приведены в Таблице 3.1-1.

Большинство кристаллов диопсида были химически чистыми, в соответствие с идеальной его формулой $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. Химические анализы для каждого эксперимента сведены в таблицу в Приложение 1. Для кристаллов чистого диопсида были проанализированы содержания Ca, Mg, Si и Al. Небольшое количество примеси Al не может полностью контролироваться, не смотря на то, что измеренное содержание Al было близко к пределу обнаружения.

Таблица 3.1-1. Детали экспериментов, их продукты и содержание воды, рассчитанное из ИК спектров чистого диопсида из первичных исследовательских экспериментов

№ эксп.	Условия		Послойная (L) или гомогенная (H) закладка исходного материала*	Вода в капсуле после эксперимента	Потеря воды из капсулы после просушки (%)**	Продукты	n и тип спектра	Содержание воды (ppm H ₂ O)	
	P (kbar)	T (°C)						Paterson (1982)	Bell et al. (1995)
# MP-2	100	1100	H	нет	56	диопсид	1 (p), I	251	300
# MP-1	100	1000	H	нет	74	диопсид, коэзит	2 (u), I	164 ± 22	138 ± 17
# 4	30	1100	L	нет	65	диопсид, оливин	1 (p), II	169	201
# 24	30	1000	L	да	54	диопсид, коэзит ^a	1 (p), II	665	728
# 21	30	900	L	нет	66	диопсид, коэзит	1 (p), I	300	397
# 22	30	800	L	да	20	диопсид	1 (p), I	189	208
# 17	25	1100	L	да	65	диопсид	2 (u), I	55 ± 5	63 ± 5
# 20	25	1000	H	нет	60	диопсид, кварц ^a	3 (u), II	151 ± 22	166 ± 43
# 42	25	900	H	да	59	диопсид	2 (u), I	167 ± 28	180 ± 35
# 23	25	800	L	да	10	диопсид, кварц ^a	1 (p), I	358	395
# 43	20	1100	H	нет	69	диопсид, кварц	3 (u), II	125 ± 38	153 ± 22
# 19	20	800	H	да	60	диопсид, оливин ^b	3 (u), II	143 ± 8	119 ± 13

* исходный материал для синтеза диопсида содержит 10% избытка SiO₂ для каждого эксперимента;

** в % от общего загруженного количества воды, что составляло для экспериментов в камере цилиндр-поршень 0.030-0.035 g и для экспериментов в многопуансонном аппарате – 0.0035 g.

n – количество измерений; (p) – расчет проведен с помощью поляризованных измерений; (u) – неполяризованных.

a – минерал идентифицирован из анализов микронзонда; b – рамановской спектроскопией.

Все инфракрасные спектры, измеренные с кристаллов чистого диопсида, показывают несколько линий абсорбции в диапазоне между 3000 и 3500 см⁻¹, что соответствует валентным колебаниям O-H. Во всех кристаллах чистого диопсида содержание воды оказалось сравнительно невысоким, порядка нескольких сотен ppm H₂O. Содержание воды в чистом диопсиде варьирует от 63 ppm H₂O при 25 kbar и 1100°C до 728 ppm H₂O при 30 kbar и 1000°C. Неполяризованные спектры, измеренные на кристаллах чистого диопсида из каждого эксперимента, показаны на Рисунке 3.1-2. Рассчитанное содержание воды для каждого эксперимента и продукты экспериментов представлены в Таблице 3.1-1.

3.Результаты: Растворимость воды в чистом диоксиде

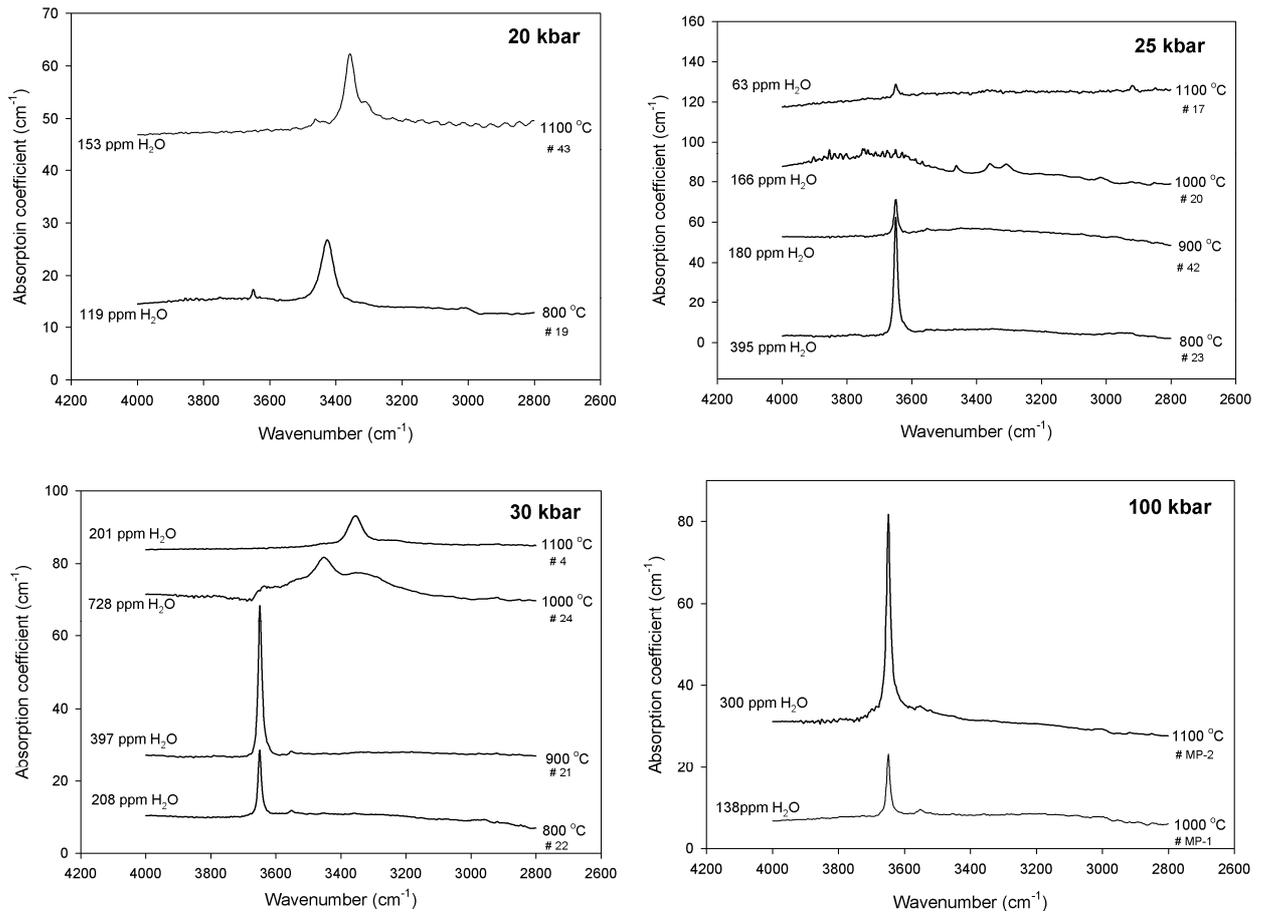


Рисунок 3.1-2. Неполаризованные ИК спектры чистого диоксида, синтезированного при различных условиях

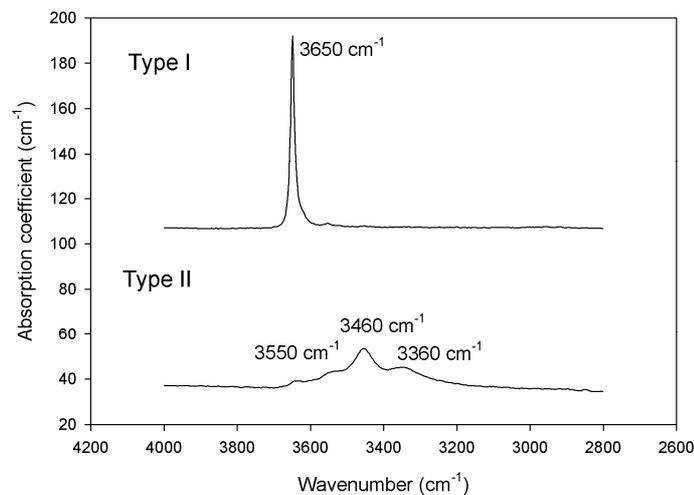


Рисунок 3.1-3. Два типа ИК спектров измеренные для диоксида

3. Результаты: Растворимость воды в чистом диопсиде

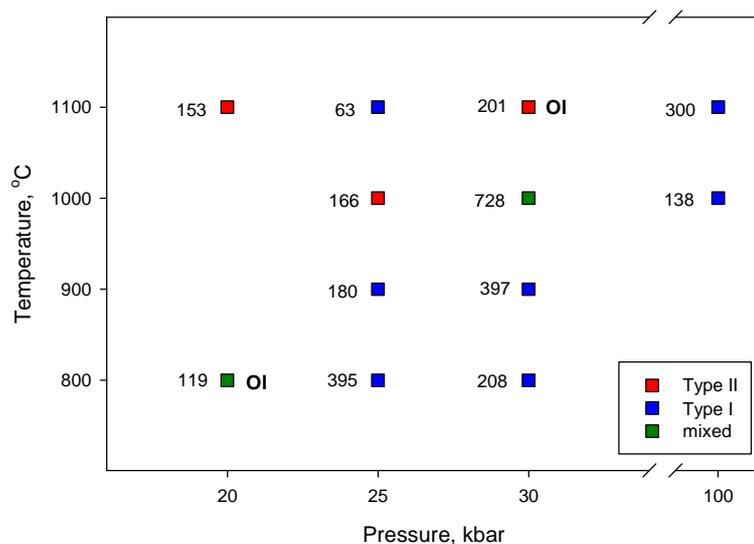


Рисунок 3.1-4. Экспериментальные условия для синтеза диопсида.

Рассчитанное количество воды (в ppm H_2O) показано цифрой рядом с каждой точкой. Типы ИК спектров обозначены различными цветами: синий – спектры с линией поглощения на 3650 cm^{-1} , красный – на 3357 cm^{-1} и зеленый – с несколькими линиями включающие в себя как на 3650 , так и на 3357 cm^{-1} . **OI** – показывает наличие оливина в продуктах эксперимента.

Для образцов чистого диопсида на инфракрасных спектрах было определено два типа линий поглощения. Первая группа (Тип I) располагается на более высоких значениях длин волн, на 3650 cm^{-1} ; вторая группа (Тип II) на более низких значениях длин волн, на $3480\text{-}3280\text{ cm}^{-1}$ (Рис. 3.1-2 и 3.1.3). Спектры первого типа определены для кристаллов диопсида синтезированных при 25 kbar и 800, 900, 1100°C, при 30 kbar и 800, 900°C, при 100 bar и 1000, 1100°C. Спектры второго типа были измерены на диопсиде из экспериментов, проведенных при 20 kbar и 800, 1100°C, при 25 kbar и 1000°C, при 30 kbar и 1000, 1100°C. Условия экспериментов, типы линий поглощения и рассчитанное количество воды представлены на Рисунке 3.1-4.

3. Результаты: Растворимость воды в чистом диопсиде

Инфракрасные спектры Типа I выглядят одинаково во всех случаях, показывая только одну довольно острую линию поглощения на 3650 cm^{-1} и иногда одну дополнительную линию на 3550 cm^{-1} имеющую очень низкую интенсивность. Спектры Типа II более изменчивы. В некоторых случаях на них мы видим только одну линию поглощения на 3350 cm^{-1} (например, 30 kbar и 1100°C). В других случаях спектры Типа II показывают несколько линий поглощения, с наиболее интенсивными на 3357 и 3460 cm^{-1} (например, 25 kbar, 1000°C ; 20 kbar и 1100°C).

На Рисунке 3.1-5(A) показаны поляризованные спектры кристаллов диопсида синтезированных при 25 kbar и 800°C (Тип I). Здесь видно, что есть только одна главная линия поглощения на 3650 cm^{-1} для трех различных направлений. Рисунок 3.1-5(B) показывает поляризованные спектры диопсида Типа II (30 kbar, 1100°C) с линией поглощения на 3356 cm^{-1} . Из двух типов спектров было определено, что гидроксильная группа О-Н располагается в основном между кристаллографическими плоскостями (010) и (001).

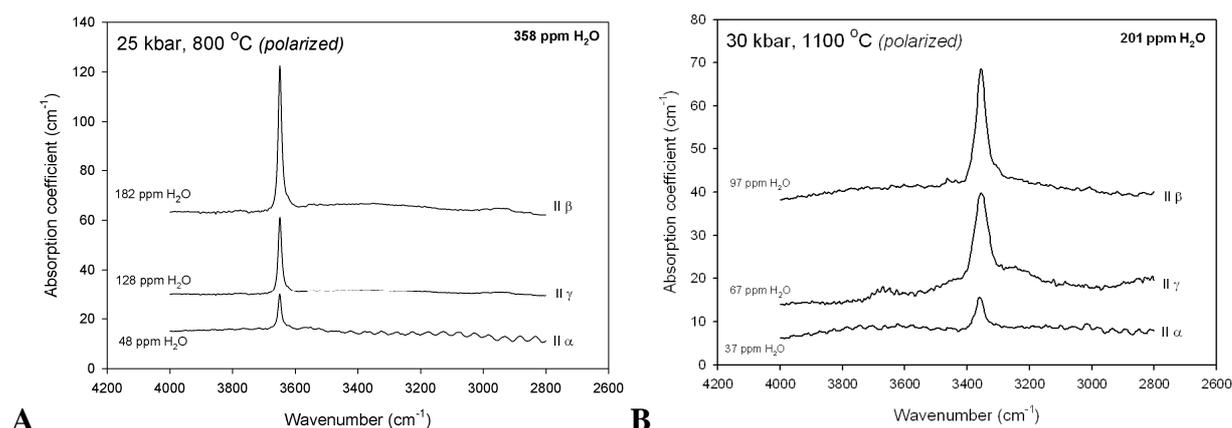


Рисунок 3.1-5. Поляризованные ИК спектры с различной ориентацией вектора электрического поля E для диопсида, синтезированного при 25 kbar, 800°C (A) и при 30 kbar, 1100°C (B)

Из вышеописанных первичных экспериментов не представлялось возможным установить систематическую зависимость растворимости воды от давления или температуры. Более того, появление спектров Типа I и Типа II никак не коррелирует ни с температурой, ни с давлением, ни с присутствием той или иной фазы в продуктах экспериментов (диопсид плюс оливин или коэзит). Однако возможно, что при закалке эксперимента коэзит выкристаллизовался из флюида в качестве закаленной фазы. Такая фаза может быть нестабильной при данных условиях. Возможным объяснением таких несистематических результатов также может являться незначительные примеси глинозема в некоторых образцах из пиррофиллитовой оболочки вокруг капсулы.

3.1.1.2. Влияние активностей компонентов в системе на ИК спектры

Различие в инфракрасных спектрах указывает нам на различные типы вакансий вместе со своими замещающими механизмами. Это в свою очередь может являться результатом влияния различных активностей компонентов в исходной смеси. Для того чтобы рассмотреть эту гипотезу была проведена другая серия экспериментов. Исходные смеси для данных экспериментов были приготовлены с большим избытком или дефицитом $Mg(OH)_2$ или SiO_2 . Детали химического состава исходного материала представлены в Таблице 2.1-1 (см. в разделе 2.1). Все эксперименты проводились с помощью камеры типа цилиндр-поршень при 30 kbar и $900^\circ C$, с продолжительностью каждого эксперимента 3 дня. Вокруг капсулы использовалась оболочка из MgO , для предотвращения попадания примесей Al в образец.

Результаты экспериментов представлены в Таблице 3.1-2 и на Рисунке 3.1-6. Продуктами экспериментов был диопсид с небольшим количеством коэзита в экспериментах #55 и #56, с избытком и дефицитом SiO_2 в исходных смесях. В эксперименте #56 коэзит может являться закаленной фазой. В эксперименте #57 (с избытком $Mg(OH)_2$ в исходной смеси) обнаружен диопсид вместе с оливинном. Электронно-зондовый анализ (см. Приложение 1) показал, что в эксперименте #55, где в исходной смеси использовался избыток кремнезема, вакансии могут быть как в позиции Ca, так и в позиции Mg. В эксперименте #57 (избыток Mg) обнаружен некоторый дефицит в позиции Si.

Таблица 3.1-2. Детали экспериментов, их продукты и среднее содержание воды, рассчитанное из ИК спектров кристаллов чистого диопсида

№ эксп.	Условия		Исходный материал *	Вода в капсуле после эксперимента	Потеря воды из капсулы после просушки (%)**	Продукты	n и тип спектра	Содержание воды (ppm H ₂ O)	
	P (kbar)	T (°C)						Paterson (1982)	Bell et al. (1995)
# 55	30	900	30 wt.% избыток SiO ₂ (H) 5 wt.%	нет	98	диопсид, коэзит	1 (p), II	208	293
# 56	30	900	недостаток SiO ₂ (H)	да	57	диопсид, коэзит	1 (p), I	342	397
# 57	30	900	15 wt.% избыток Mg(OH) ₂ (H)	нет	84	диопсид, оливин ^a	1 (p), I	289	308

* исходный материал был гомогенным для каждого эксперимента (H);

** в % от общего загруженного количества воды, что составляло для экспериментов в камере цилиндр-поршень 0.033-0.037 g;

n – количество измерений; (p) – данные рассчитаны на основе поляризованных ИК спектров;

a – минерал идентифицировался с помощью рамановской спектроскопии.

В зависимости от избытка или недостатка SiO₂ и MgO, инфракрасные спектры имеют различные типы линий поглощения. Исходный материал для синтеза диопсида с низким содержанием кремнезема приводит к линиям Типа I, на длине волны 3650 см⁻¹. В работе [Stalder and Ludwig, 2007] авторы приписывают линию поглощения в данном диапазоне к вакансии Si в тетраэдрической T позиции или к любому другому тетраэдрическому дефекту. Они предложили это как метод диагностирования низкой активности кремнезема. При использовании исходных смесей с избытком SiO₂, на ИК спектрах появились линии поглощения на длинах волн 3650, 3540, 3460, 3360 см⁻¹ (Тип II). В соответствии с [Stalder and Ludwig, 2007] линия на 3360 см⁻¹ может отвечать за Mg-вакансию в позиции M1 в структуре диопсида. В работе [Smyth et al., (1991)] предлагается, что линия на 3460 см⁻¹ коррелирует с Ca-Эскола компонентой (вакансия в позиции M2).

Основываясь на таких наблюдениях, мы предположили, что спектры Типа II, с обеими линиями на 3357 and 3460 см⁻¹, могут указывать на комбинацию протонированных вакансий в позиции Mg (M1) и Ca (M2) в структуре диопсида. Наличие единственной линии на 3357 см⁻¹ (тоже Тип II) может указывать на протонированную вакансию в позиции Mg (M1).

3. Результаты: Растворимость воды в чистом диопсиде

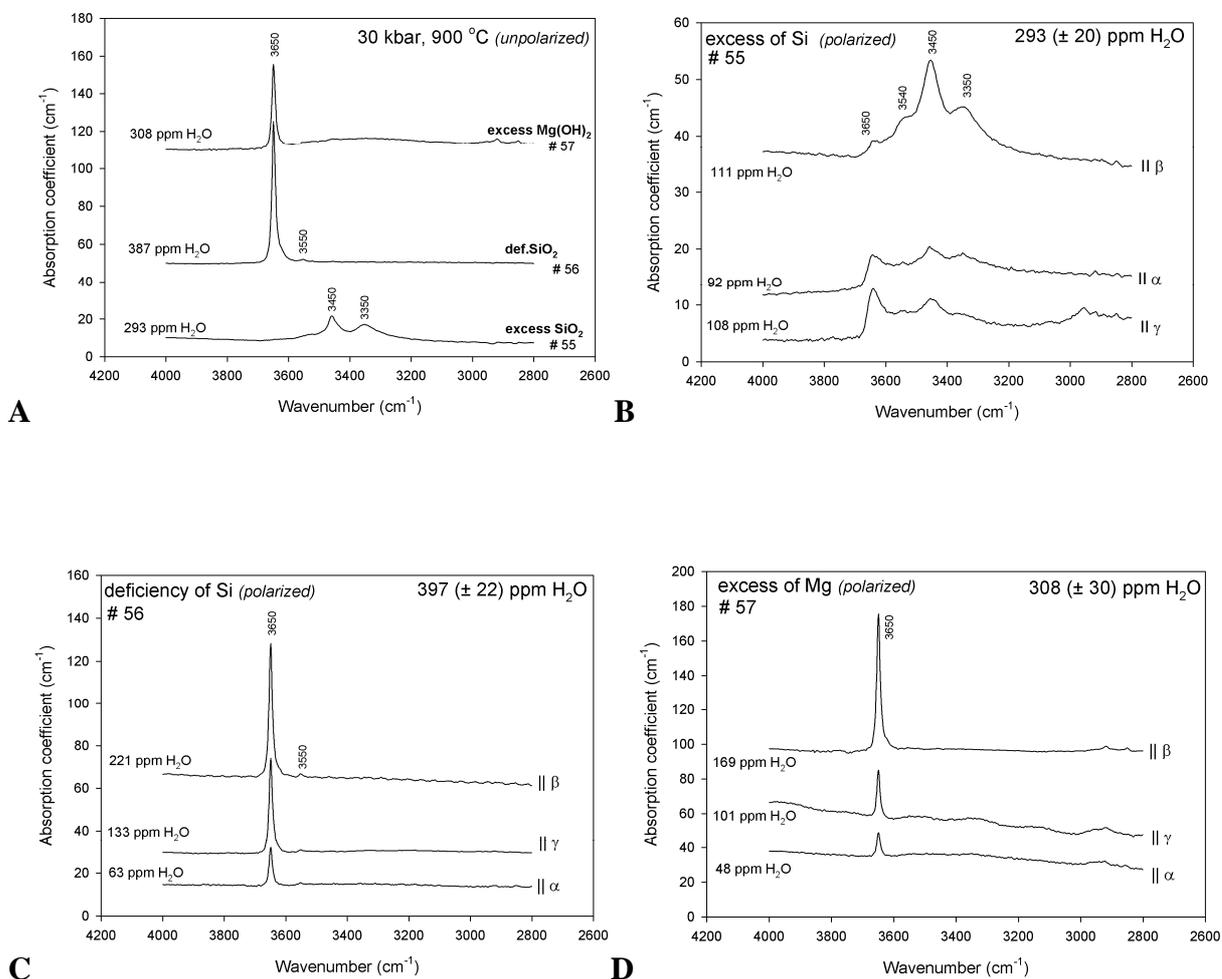


Рисунок 3.1-6. ИК спектры кристаллов диопсида синтезированных при 30 kbar и 900°C с различными составами исходного материала. **A** – неполяризованные спектры для каждого эксперимента; **B** – поляризованные спектры диопсида синтезированного с исходным материалом с 30 wt.% избытком SiO₂; **C** – с 5wt.% дефицитом SiO₂; **D** – 15 wt.% избытком Mg(OH)₂.

3.1.1.3. Ориентировка гидроксильной группы

Местоположение протона в кристаллической структуре диопсида возможно определить с помощью измеренных ранее инфракрасных спектров. Частота валентных колебаний О-Н контролируется силой водородной связи. В соответствии с работой [Libowitzky, 1999] в минералах существует зависимость валентных колебаний О-Н от длин связей О...О и Н...О (Рис. 3.1-7). Следовательно, длина связи ОН может быть определена из данной зависимости. Более того, группа ОН может поглощать инфракрасное излучение, только если вектор электрического поля (E) излучаемой волны параллелен направлению ОН диполя. Из этого следует, что ориентировку ОН группы возможно определить из поляризованных инфракрасных измерений.

Во-первых, из уравнений, описанных в [Libowitzky and Rossman, 1996] (см. также раздел 2.1.4.2) были рассчитаны углы между вектором ОН-диполя и тремя осями индикатрисы. Вследствие того, что в диопсиде оси индикатрисы не совпадают с кристаллографическими осями (см. Рис. 2.1-12 в разделе 2.1.4.2), эти данные были преобразованы в углы между вектором ОН-диполя и кристаллографическими осями a , b и c .

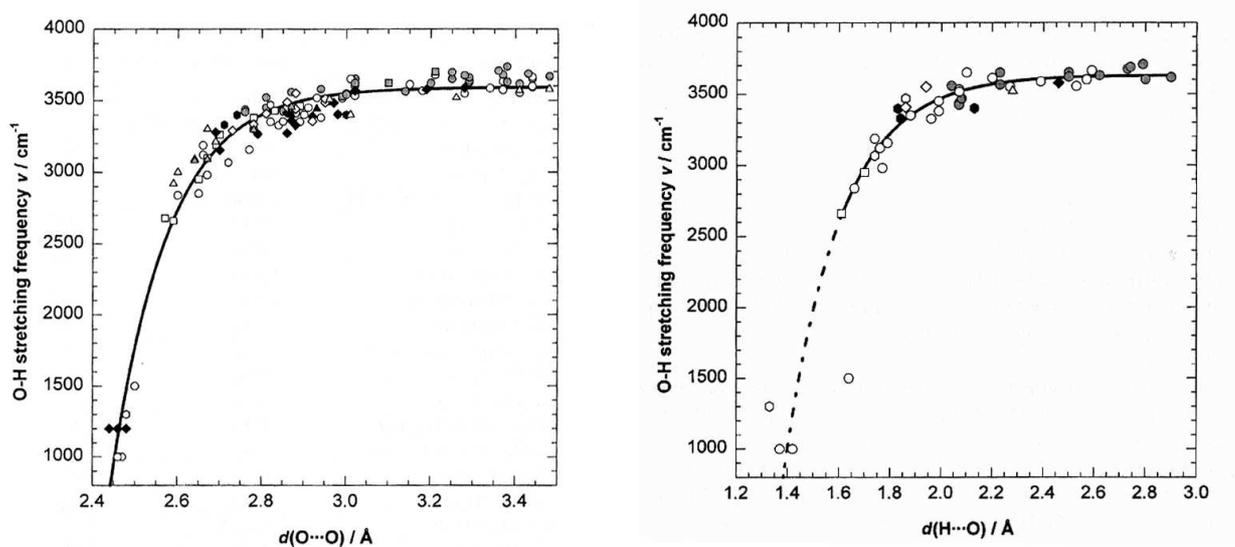


Рисунок 3.1-7. Корреляция между длиной волны ОН-колебаний и расстояниями О-Н...О (слева) и Н...О (справа) (взято из [Libowitzky, 1999])

Как обсуждалось ранее во введении (раздел 1.3.3), позиция O2 является наиболее предпочтительной для замещения OH в клинопироксенах [Cameron and Papike, 1980; Skogby et al., 1990; Gatzemeier and Wright, 2006]. [Bromiley et al., 2004] предложили три основных механизма для вхождения водорода в структуру диопсида. При первом механизме водород прикрепляется к атому O2. При этом диполь OH колеблется в направлении атома O3 (вдоль ребра полиэдра M2). При механизме 2 водород также соединен с атомом O2 и OH диполь направлен в сторону позиции O1, а именно, вдоль ребра которое делят полиэдры M1 и M2. Механизм 3 имеет место, когда протон прикрепленный к кислороду O2 направлен от него в сторону другого кислорода O2, вдоль ребра октаэдра M1.

Для поляризованных инфракрасных спектров Типа I, с одной линией поглощения на 3650 cm^{-1} , было предположено наличие вакансии Si в тетраэдрической позиции (для примера Рис. 3.1-5 А). Для данных валентных колебаний O-H на 3650 cm^{-1} , длина связи кислород-кислород составляет примерно $\sim 3.0\text{-}3.4\text{ \AA}$ (см. Рис. 3.1-7 левый). Углы между вектором OH-диполя и тремя осями индикатрисы составляют: 70° с осью α , 36° с осью β и 62° с осью γ (Табл. 3.1-3). Углы диполя OH относительно кристаллографических осей составляют: 61° с осью a , 36° с осью b и 81° с осью c (Табл. 3.1-3). Используя эти данные, были рассчитаны векторы ориентации $[u, v, w]$ OH группы. Эти векторы (синего цвета) с началом из атома кислорода O2 направлены к примерному расположению атома водорода, как показано на Рисунке 3.1-9. Далее, в соответствии с тремя механизмами, предложенными в работе [Bromiley et al., 2004] и двумя дополнительными возможностями (см. Рис. 3.1-9), были рассчитаны углы между векторами O-O и осями a , b и c кристаллической структуры. В Таблице 3.1-3 показаны рассчитанные углы только для трех главных механизмов [Bromiley et al., 2004], так как два других сильно отклоняются от наблюдаемого направления OH-диполя. Следовательно, на основании корреляции из работы [Libowitzky, 1999], которая предполагает, что расстояния O-O составляет $\sim 3.0\text{-}3.4\text{ \AA}$, и сравнении рассчитанных и измеренных углов из Таблицы 3.1-3 были сделаны выводы, что ИК спектры Типа I предполагают: а) вакансию Si в тетраэдрической позиции; б) первый механизм, при котором водород присоединяется к кислороду O2 и диполь O-H направлен в сторону кислорода O3 с соответствующим расстоянием O2-H...O3 равным 3.072 \AA (см. Рис. 3.1-10). Более того, так как угол водородной связи O-H...O в кристаллической структуре минералов обычно равен менее чем 180° (см. схему на Рис.

3. Результаты: Растворимость воды в чистом диопсиде

3.1-8), допускается небольшое отклонение от вектора ОН-диполя и вектора между атомами О2 и О3.

Таблица 3.1-3. Измеренные и рассчитанные значения углов между направлением диполя ОН и осями моноклинной решетки структуры диопсида для ИК спектров Типа I

Измеренные значения углов (на основе поляризованных ИК спектров)	Рассчитанные значения углов для различных направлений О-О		
	1. вдоль ребра M2 О2-О3 равно 3.072 Å	2. вдоль общего ребра M1-M2 О2-О1 равно 2.975 Å	3. вдоль ребра M1 О2-О2 равно 2.984 Å
$\psi \alpha$ 70° ψa 61°	58°	47°	13°
$\psi \beta$ 36° ψb 36°	48°	61°	90°
$\psi \gamma$ 62° ψc 81°	69°	70°	61°

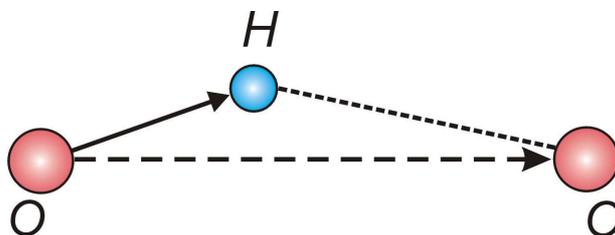


Рисунок 3.1-8. Схематическое изображение водородной связи, что является донорно-акцепторным взаимодействием, включая атом водорода по типу О-Н...О

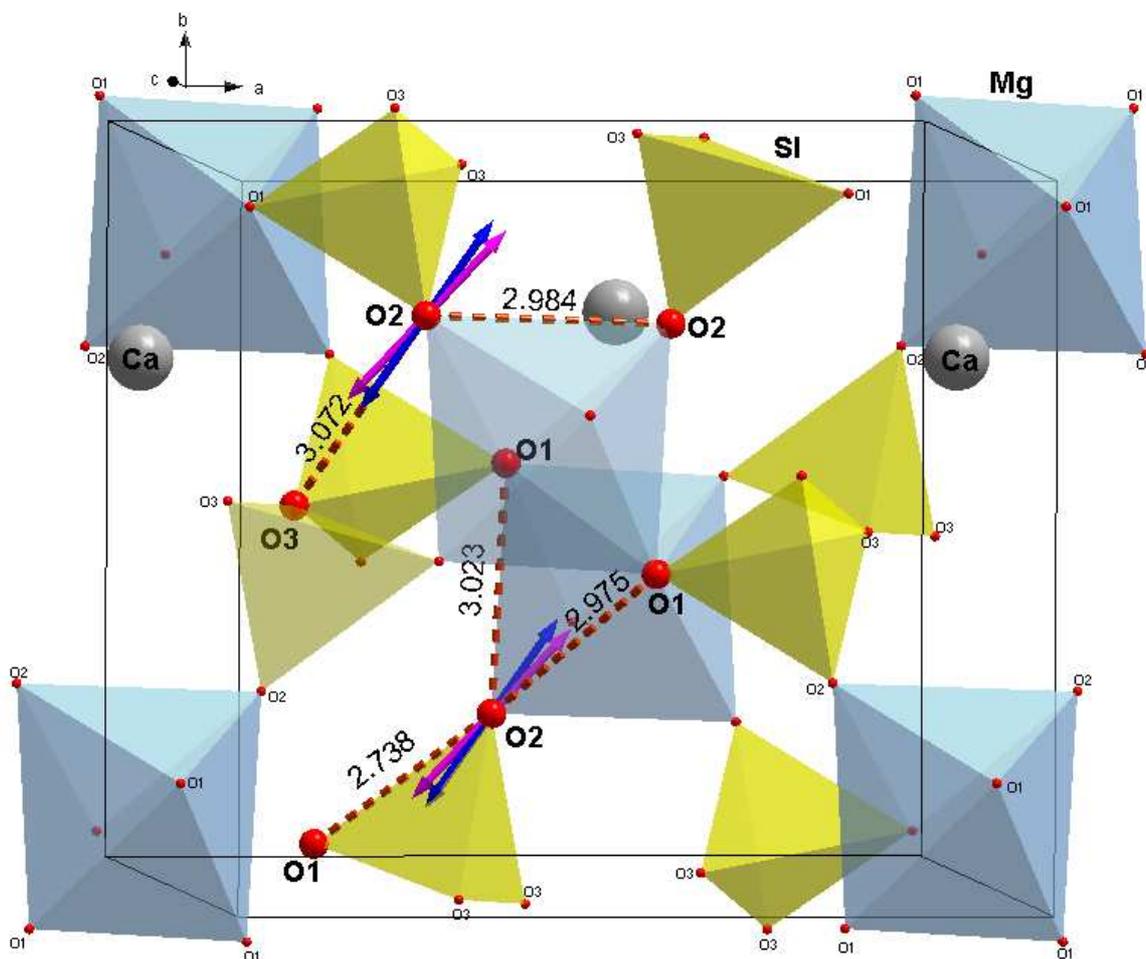


Рисунок 3.1-9. Фрагмент кристаллической структуры диопсида. Возможные позиции водорода и направления связей для обоих типов спектров: Тип I (синие векторы) and Тип II (розовые векторы). Пунктирные линии O-O связей с их длиной (в Å) показывают различные возможности для направлений колебаний OH диполя.

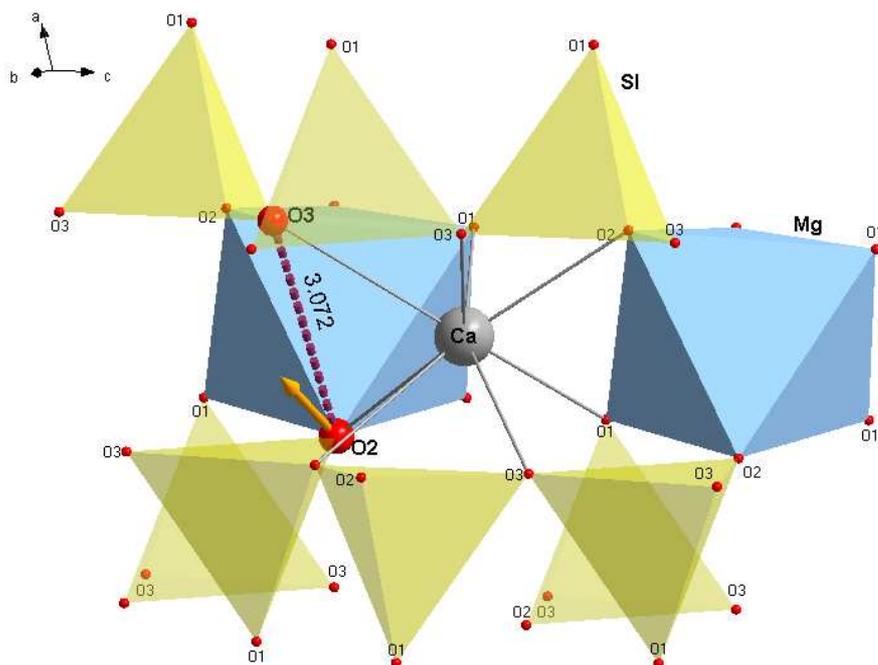


Рисунок 3.1-10. Фрагмент кристаллической структуры диопсида, показывающий направление водородной связи с протоном присоединенным к кислороду O2 и диполем OH направленным к атому O3 (механизм 1). Вектор с началом в O2 указывает своим концом на возможное местонахождение протона. Такой механизм отвечает ИК спектрам Типа I.

Инфракрасные спектры Типа II с лишь одной интенсивной линией поглощения на 3357 cm^{-1} предположительно указывают на вакансию Mg в октаэдрической позиции (см. Рис. 3.1-5 В). Расстояние О-О может меняться для наблюдаемых валентных колебаний ОН на длине волны 3357 cm^{-1} от ~ 2.6 до 3.0 \AA (см. Рис. 3.1-7 левый). В соответствие с поляризацией линий поглощений, диполь ОН отклоняется от оси a на 56° , на 46° от оси b и на 77° от оси c (Табл. 3.1-4). Из значений данных углов были определены векторы ориентации диполя $[u, v, w]$. Эти векторы (розового цвета) выходят из позиции кислорода O2 и направлены к примерному расположению атома водорода, как показано на Рисунке 3.1-9. Далее, основываясь на трех типах механизмов из работы [Bromiley et al., 2004] и двух дополнительных возможностях (см. Рис. 3.1-9), были рассчитаны углы между связями О-О и осями a , b и c кристаллической структуры диопсида, таким же способом что и для спектров Типа I. Таблица 3.1-4 представляет рассчитанные углы только для трех основных механизмов [Bromiley et al., 2004], так как два других сильно отклоняются от наблюдаемого направления ОН-диполя. Следовательно, на основании корреляции из работы [Libowitzky, 1999], которая предполагает, что расстояния О-О составляет $\sim 2.6-3.0\text{ \AA}$, и сравнении рассчитанных и измеренных углов из Таблицы 3.1-4 были сделаны выводы, что ИК спектры Типа I предполагают: а) вакансию Mg в октаэдрической позиции; б) второй механизм, при котором водород присоединяется к кислороду O2 и диполь О-Н направлен в сторону кислорода O1 с соответствующим расстоянием O2-Н...O1 равным 2.975 \AA (см. Рис. 3.1-11). Реальное местонахождение протона может быть внутри позиции M1.

Таблица 3.1-4. Измеренные и рассчитанные значения углов между направлением диполя ОН и осями моноклинной решетки структуры диопсида для ИК спектров Типа II

Измеренные значения углов (на основе поляризованных ИК спектров)	Рассчитанные значения углов для различных направлений О-О		
	1. вдоль ребра M2 O2-O3 равно 3.072 Å	2. вдоль ребра M1-M2 O2-O1 равно 2.975 Å	3. вдоль ребра M1 O2-O2 равно 2.984 Å
$\psi \alpha$ 68° ψa 56°	58°	47°	13°
$\psi \beta$ 46° ψb 46°	48°	61°	90°
$\psi \gamma$ 52° ψc 77°	69°	70°	61°

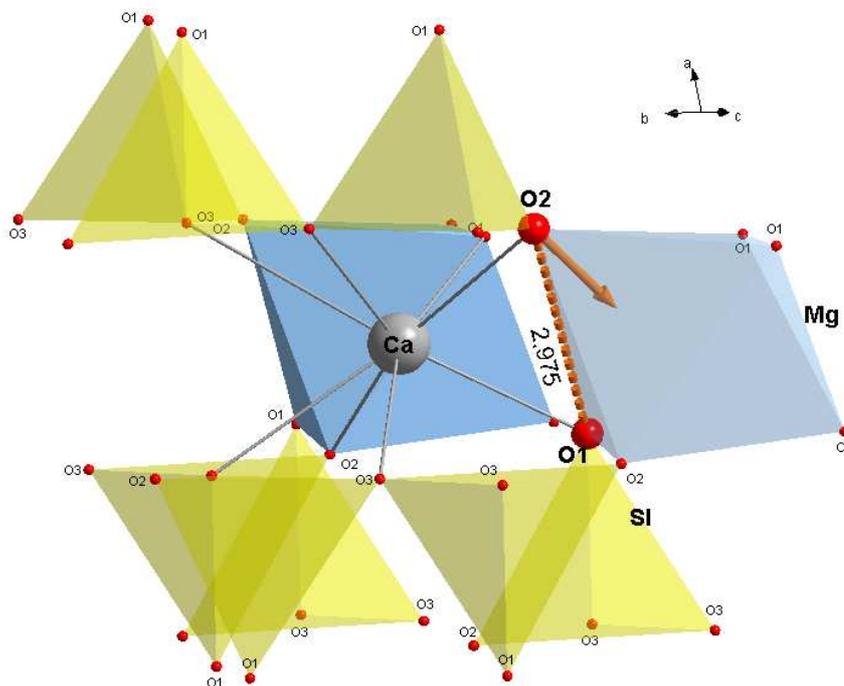


Рисунок 3.1-11. Фрагмент кристаллической структуры диопсида, показывающий направление водородной связи с протоном присоединенным к кислороду O2 и диполем ОН направленным к атому O1 (механизм 2). Вектор с началом в O2 указывает своим концом на возможное местонахождение протона. Такой механизм отвечает ИК спектрам Типа II.

3.1.1.4. Растворимость воды в диопсиде при избытке SiO_2

На основании того, что спектры Типа I с единственной линией поглощения на 3650 cm^{-1} могут указывать на вакансию Si в T позиции или на какой-либо другой тетраэдрический дефект, нами была проведена дополнительная серия экспериментов по синтезу диопсида, используя камеру типа цилиндр-поршень и многопуансонный аппарат. Для предотвращения попадания любых примесей, которые могут вызвать дефекты в тетраэдрической позиции (например, Al может попасть из пиррофиллитовой оболочки капсулы), мы использовали оболочку из MgO. Условия экспериментов варьировали от 20 до 100 kbar и от 700 до 1100°C . Как и в предыдущей серии экспериментов (см. Табл.3.1-1), в продуктах присутствовали диопсид и коэзит. За исключением эксперимента #77, проводимый при 30 kbar и 900°C , в котором присутствовали диопсид и коэзит, хотя в предыдущем случае при тех же условиях присутствовали диопсид с оливином. Спектры с диопсида из обоих экспериментов имеют Тип II с единственной линией поглощения на 3357 cm^{-1} . Условия экспериментов, продукты и рассчитанное из ИК спектров количество воды представлены в Таблице 3.1-5. Присутствие оливина в эксперименте #M9 может быть из-за локальной неомогенности в исходном материале.

Все инфракрасные спектры, измеренные с кристаллов чистого диопсида из данных экспериментов, показывают одну главную линию поглощения на 3357 cm^{-1} . Содержание воды оказалось довольно незначительным, порядка нескольких сотен ppm H_2O . Количество воды варьирует от 121 ppm H_2O при 100 kbar и 900°C до 568 ppm H_2O при 30 kbar и 1000°C (см. Табл. 3.1-5).

В большинстве случаев, возможно измерить только два из трех поляризованных спектров. Содержание воды по третьему направлению индикатрисы было реконструировано при предположении, что отношения поглощений для трех направлений всегда постоянно для одного типа спектров. Полный поляризованный спектр для диопсида, синтезированного при 60 kbar и 900°C , показан на Рисунке 3.1-12. В этом случае, количество воды, измеренное параллельно оси индикатрисы β , равняется 47.5% от общего количества воды. Для некоторых других кристаллов из данных экспериментов такое процентное соотношение равнялось: α 15-23%, β 44-48%, γ 33-37%. Спектры, измеренные только параллельно оси индикатрисы β для каждого эксперимента, представлены на Рисунке 3.1-13.

3. Результаты: Растворимость воды в чистом диопсиде

Таблица 3.1-5. Условия экспериментов, продукты экспериментов и среднее содержание воды, рассчитанное из ИК спектров кристаллов чистого диопсида

№ эксп.	Условия		Вода в капсуле после эксперимента	Потеря воды из капсулы после просушки (%)**	Продукты	n и тип спектра	Содержание воды (ppm H ₂ O)	
	P (kbar)	T (°C)					Paterson (1982)	Bell et al. (1995)
# M5	100	900	нет	78	диопсид, коэзит ^a	1 (p), II	108	121
# M7	80	900	нет	74	диопсид, коэзит	1 (p), II	155	170
# M9	60	900	нет	100	диопсид, оливин ^a	1 (p), II	225	242
# 77	30	900	нет	82	диопсид, коэзит	1 (p), II	389	402
# 78	20	900	да	54	диопсид	1 (p), II	240	259
# 84	30	1100	да	60	диопсид, коэзит	1 (p), II	370	408
# 83	30	1000	да	68	диопсид	1 (p), II	487	568
# 81	30	700	нет	40	диопсид, коэзит	1 (p), II	229	248

* исходный материал для синтеза диопсида содержит 10% избытка SiO₂ для каждого эксперимента;

** в % от общего загруженного количества воды, что составляло для экспериментов в камере цилиндр-поршень 0.030-0.035 г и для экспериментов в многопуансонном аппарате – 0.0035 г.

n – количество измерений; (p) – расчет проведен с помощью поляризованных измерений;

a – минерал идентифицирован из анализов микрозонда;

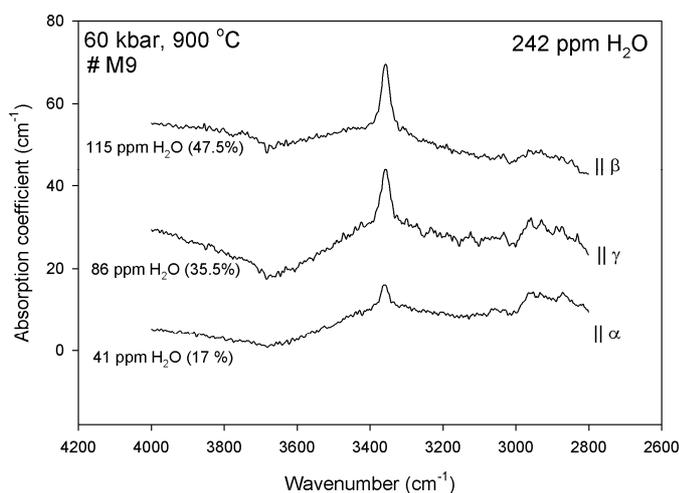


Рисунок 3.1-12. Поляризованные ИК спектры диопсида синтезированного при 60 kbar и 900°С. Количество воды для спектров измеренных параллельно каждой оси индикатрисы дано вместе с процентным их отношением к общему количеству воды в кристалле.

3.Результаты: Растворимость воды в чистом диопсиде

Рисунок 3.1-14 показывает, что растворимость воды при 30 kbar возрастает от 700 до 1000°C. Выше 1000°C, растворимость снова падает. Такой спад может быть отнесен к возрастающей концентрации силиката во флюиде, который снижает активность воды. При 900°C, растворимость воды сначала возрастает с давлением до 25 kbar и далее убывает при более высоких давлениях (Рис. 3.1-15).

3. Результаты: Растворимость воды в чистом диопсиде

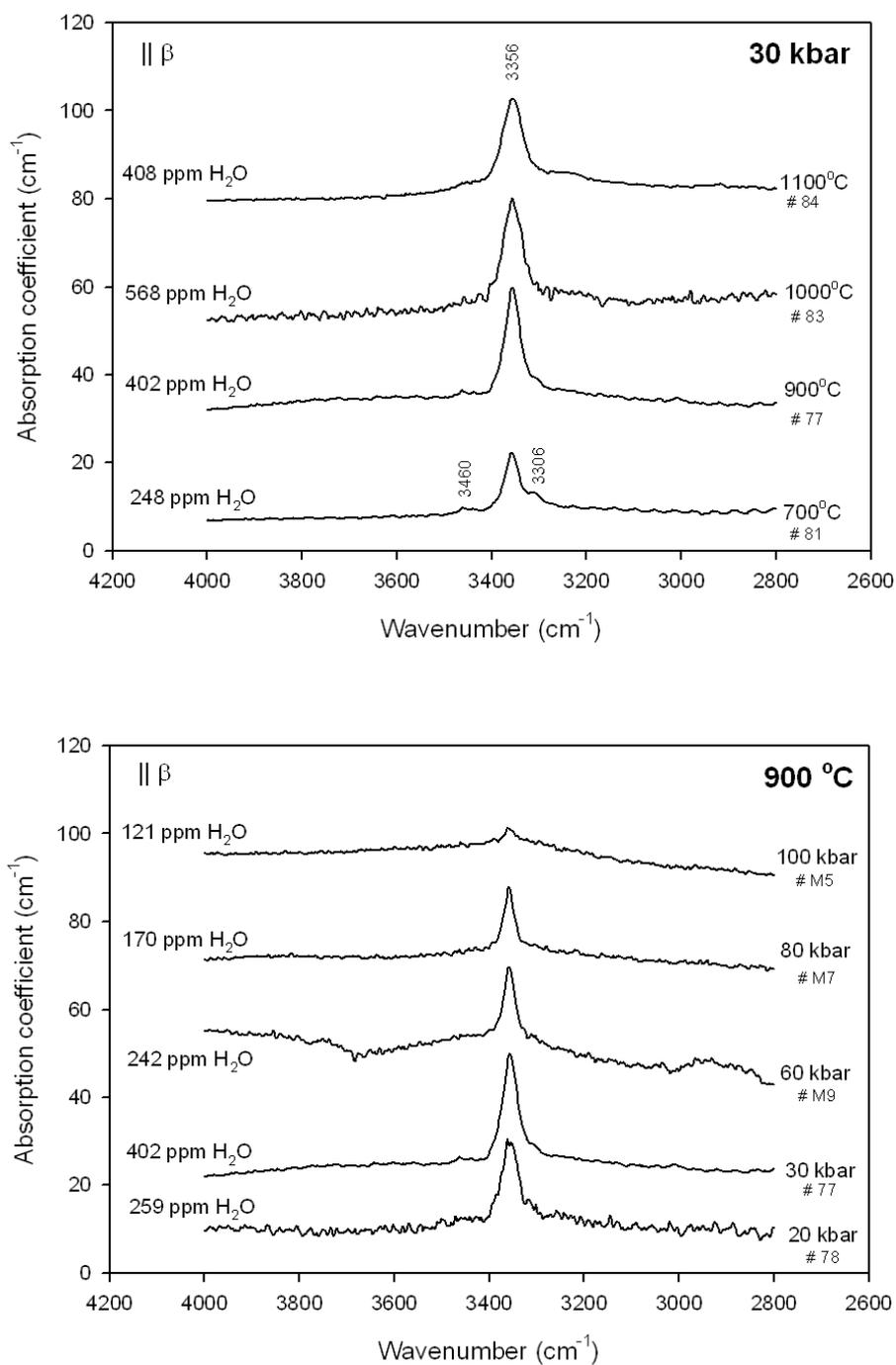


Рисунок 3.1-13. Поляризованные ИК спектры для чистого диопсида, синтезированного в различных условиях. Спектры, представленные на этом рисунке, были измерены только параллельно оси индикатрисы β . Общее количество воды дано слева от каждого спектра.

3.Результаты: Растворимость воды в чистом диопсиде

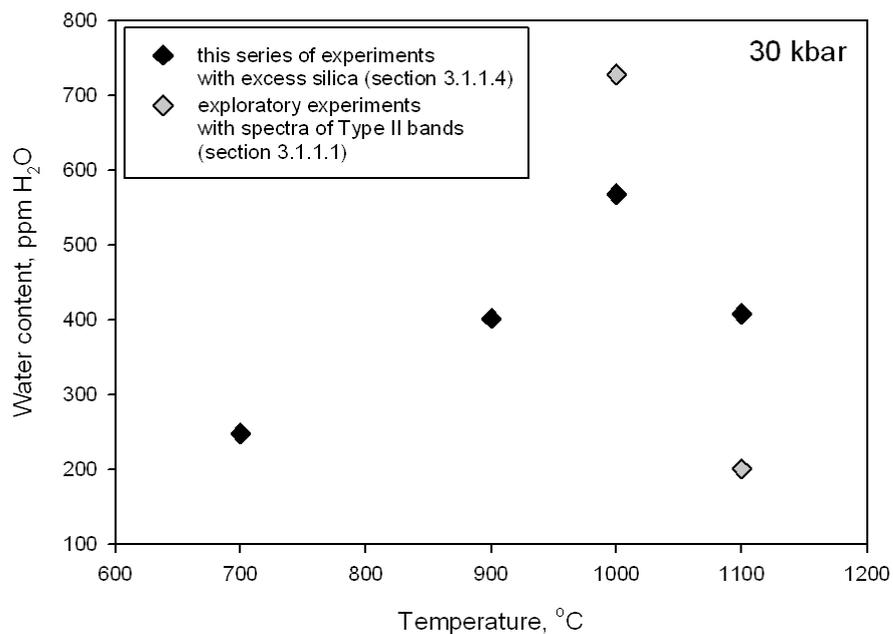


Рисунок 3.1-14. Растворимость воды в диопсиде как функция температуры при постоянном давлении 30 кбар. Черные ромбы означают эксперименты с избытком кремнезема (из раздела 3.1.1.4), серые ромбы – эксперименты с типом II линий поглощения из раздела 3.1.1.1

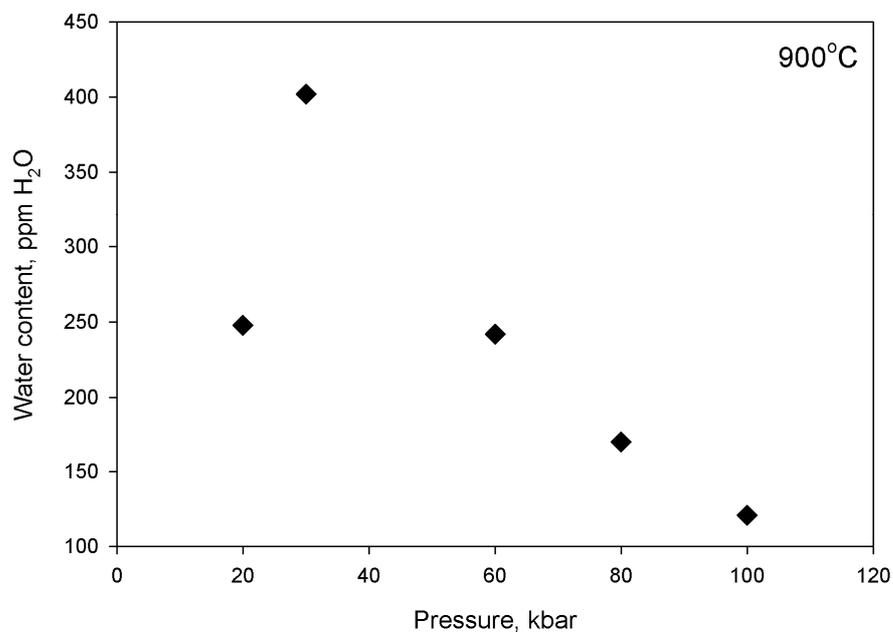
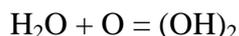


Рисунок 3.1-15. Растворимость воды в диопсиде как функция давления при постоянной температуре 900 °C

3.1.1.5. Термодинамическая модель растворимости воды

По причине того, что все инфракрасные спектры, измеренные с кристаллов диопсида в последней серии экспериментов, показали одну главную линию поглощения на 3357 cm^{-1} , был предположен следующий механизм растворения воды: пары OH для валентного баланса компенсируются вакансиями Mg^{2+} или Ca^{2+} . Это может быть записано как:



где “O” –непротонированный атом кислорода.

Константа равновесия для такой реакции равна:

$$K = \frac{a(\text{OH})_2}{a_{\text{H}_2\text{O}}a_{\text{O}}}$$

Предположим, что $a_{\text{H}_2\text{O}}$ равняется 1, так как в равновесии с диопсидом присутствует чистая вода. Активность непротонированного атома кислорода a_{O} предположительно является константой. Следовательно, K напрямую пропорциональна содержанию воды в весовых частях ppm.

В термодинамическом выражении K может быть записана как:

$$-RT \ln K = \Delta G = \Delta H^{1\text{bar}} - T \Delta S^{1\text{bar}} + \Delta V^{\text{solid}} (P - 1\text{bar}) - RT \ln (f / f_0)_{\text{H}_2\text{O}}$$

где $\Delta H^{1\text{bar}}$ и $\Delta S^{1\text{bar}}$ – энтальпия и энтропия реакции при 1 bar;

ΔV^{solid} – изменение объема пироксена при вхождение в него воды;

$f_{\text{H}_2\text{O}}$ – летучесть воды (фугитивность);

T – температура, в К;

P – давление, в барах (bars);

R – газовая постоянная

f_0 по определению равна 1 bar, в выражение $(P-1\text{bar})$ значением 1 bar можно пренебречь, относительно высоким значениям давлений в нашем случае. Упрощая выражение можно прийти к следующей его форме:

3.Результаты: Растворимость воды в чистом диопсиде

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = A f_{\text{H}_2\text{O}} \exp(-\Delta H^{\text{1bar}} / RT) \exp(-P\Delta V^{\text{solid}} / RT)$$

где $C_{\text{H}_2\text{O}}$ – растворимость воды, в ppm H_2O ;

A – константа, зависящая от температуры;

Методом подгонки множественной регрессии значений водной растворимости (коэффициент поглощения по [Bell et al., 1995]) из Таблицы 3.1-5 были рассчитаны следующие параметры для вышеописанного выражения:

$$A = 0.0185 (\pm 0.00174) \text{ ppm/bar}$$

$$\Delta H^{\text{1bar}} = -11117 (\pm 994) \text{ J/mol}$$

$$\Delta V^{\text{solid}} = 14.62 \pm (0.59) \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Значения фугитивности воды рассчитывались, используя выражение $RT \ln f(\text{H}_2\text{O})$ (kJ/mol) и базу данных [Holland and Powell, 1998]. На Рисунке 3.1-16 показано сравнение рассчитанных содержаний воды с моделью по измеренным данным. В основном, данные согласуются довольно хорошо.

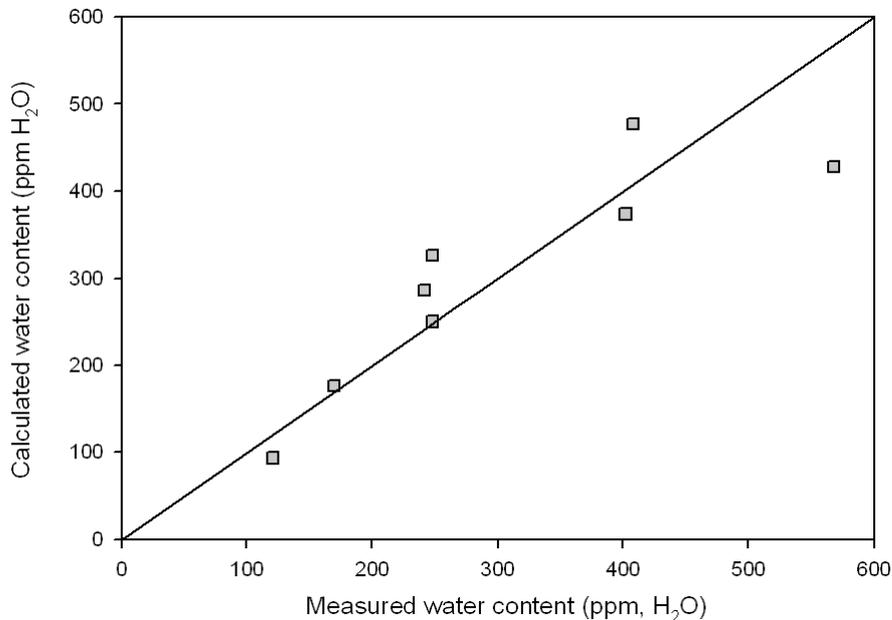


Рисунок 3.1-16. Сравнение измеренных растворимостей воды в диопсиде и теми же значениями, предсказанными в рамках термодинамической модели

3.1.2. Влияние Al на растворимость воды в диопсиде

3.1.2.1. Описание полученных продуктов эксперимента

Монокристаллы Al-содержащего диопсида синтезировались в камере типа цилиндр-поршень при давлениях 15 и 25 kbar и температурах 900-1100°C. Длительность каждого эксперимента составляла от 2.5 до 3-х дней. Состав исходных материалов лежит в пределах составов диопсид ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) – Ca-Чермак компонента ($\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$) с различными пропорциями эти двух крайних членов (см. раздел 2.1.1). После каждого эксперимента, капсулы проверялись на наличие избытка воды (Табл. 3.1-6).

Из капсулы извлекались бесцветные образцы в виде кристаллической массы с небольшим количеством отдельных крупных монокристаллов диопсида. Чистые кристаллы, не содержащие включений, были отобраны для дальнейших исследований. Размер кристаллов обычно достигал 50-100 μm .

Для фазового анализа продуктов каждого эксперимента применялась порошковая рентгенография. В большинстве образцов продуктом являлся только Al-содержащий диопсид. В двух экспериментах были обнаружены монокристаллы корунда. Они были найдены лишь с помощью электронно-зондового анализа, и не были отражены на рентгенограммах. На рентгенограммах присутствуют в основном только дифракционные пики диопсида. Однако несколько пиков в некоторых образцах не были однозначно определены. Порошковая рентгенограмма с эксперимента #36, синтезированного при 15 kbar и 1000°C показывает один довольно интенсивный пик, который не был идентифицирован (Рис. 3.1-17). Дифракционные пики диопсида во всех образцах были довольно широкими, что говорит о негомогенном распределении алюминия в диопсиде.

Детали экспериментов, их условия и продукты, а так же рассчитанное количество воды представлены в Таблице 3.1-6.

Химические анализы кристаллов для каждого эксперимента представлены в Приложение 2. Содержания Al в диопсиде иногда слегка не гомогенны. Составы всех измеренных Al-содержащих диопсидов даны в Таблице 3.1-6. В основном, составы крупных кристаллов использованных для ИК измерений оказались менее «алюминиевыми» чем исходный материал (Рис. 3.1-18). Возможно, меньшие по размеру кристаллы диопсида имели более высокие концентрации алюминия, или же небольшое количество глинозема представлено в виде отдельной фазы, такой например как корунд.

3. Результаты: Влияние Al на растворимость воды в диопсиде

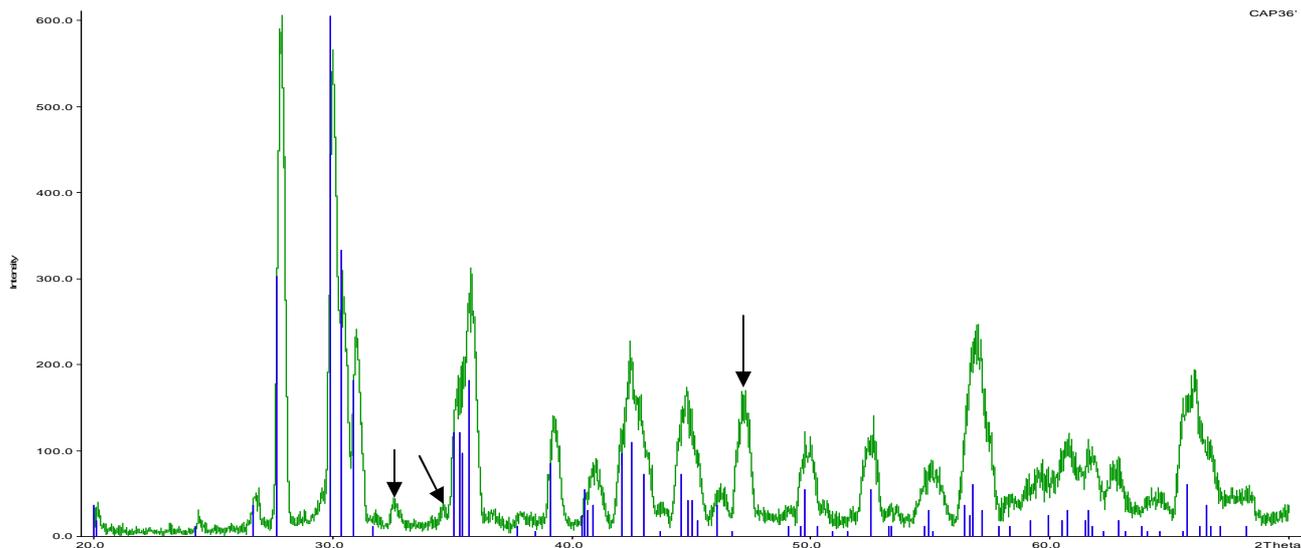


Рисунок 3.1-17. Порошковая рентгенограмма (CuKα-излучение) с эксперимента # 36 проводимого при 15 kbar и 1000°C. Все дифракционные пики (синего цвета) отвечают структуре чистого диопсида, но сдвинуты к большим значениям углов 2θ из-за присутствия алюминия. Черные стрелки указывают на пики, которые не были идентифицированы.

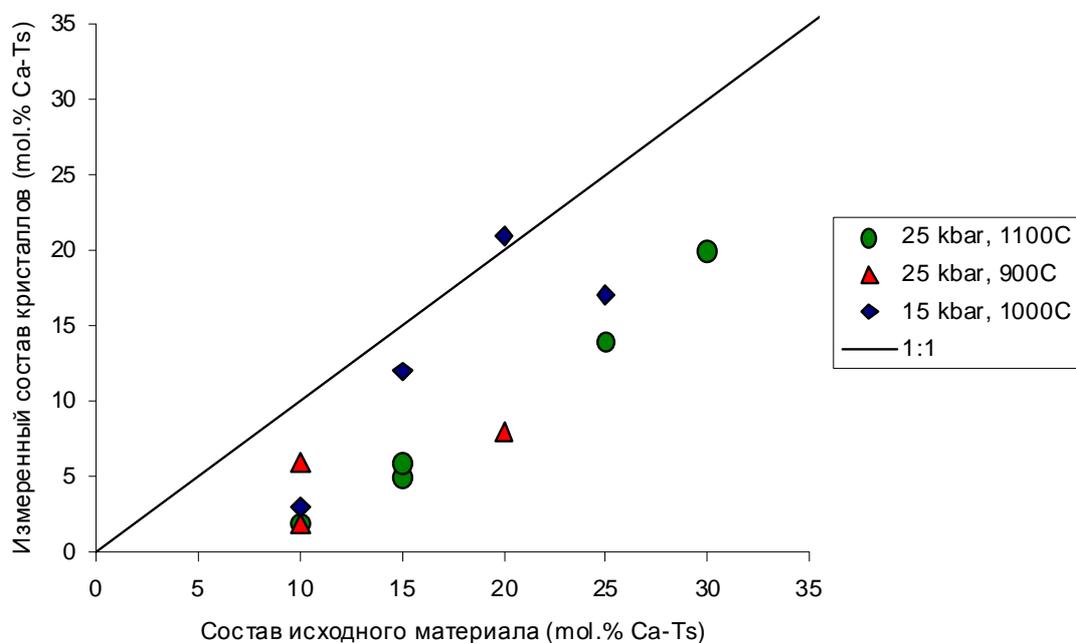


Рисунок 3.1-18. Сравнение измеренного состава монокристаллов с общим составом исходного материала в mol. % Ca-Чермак компоненты

3. Результаты: Влияние Al на растворимость воды в диопсиде

Таблица 3.1-6. Детали экспериментов, их продукты и среднее содержание воды, рассчитанное из ИК спектров кристаллов Al-содержащего диопсида

№ эксп	Условия		Исходный материал *	Полученный состав кристаллов	Вода в капсуле после эксперимента	Потеря воды из капсулы после сушки (%)**	Продукты	n и тип спектра	Содержание воды (ppm H ₂ O)	
	P (kbar)	T (°C)							Paterson (1982)	Bell et al. (1995)
# 38	25	1100	Di ₉₀ CaTs ₁₀	Di ₉₈ CaTs ₂	нет	46	Di	1 (p), l	504	573
# 40	25	1100	Di ₈₅ CaTs ₁₅	Di ₉₅ CaTs ₅	нет	92	Di	1 (p), l	560	636
# 44	25	1100	Di ₈₅ CaTs ₁₅	Di ₉₄ CaTs ₆	нет	70	Di	2 (p), l	798 ± 79	869 ± 83
# 47	25	1100	Di ₇₅ CaTs ₂₅	Di ₈₆ CaTs ₁₄	нет	57	Di	2 (p), l	966 ± 99	1054 ± 119
# 49	25	1100	Di ₇₀ CaTs ₃₀	Di ₈₀ CaTs ₂₀	нет	63	Di	2 (p), l	1865 ± 202	2591 ± 241
# 61	25	900	Di ₉₀ CaTs ₁₀	Di ₉₄ CaTs ₆	да	53	Di	1 (p), l	1278	1722
# 63	25	900	Di ₈₀ CaTs ₂₀	Di ₉₂ CaTs ₈	нет	73	Di	1 (p), l	1322	1995
# 66	25	900	Di ₉₀ CaTs ₁₀	Di ₉₈ CaTs ₂	нет	48	Di	1 (p), l	651	825
# 28	15	1000	Di ₉₀ CaTs ₁₀	Di ₉₇ CaTs ₃	да	73	Di	2 (p), l	833 ± 57	901 ± 98
# 32	15	1000	Di ₈₅ CaTs ₁₅	Di ₈₈ CaTs ₁₂	да	24	Di, Crn	2 (p), l	955 ± 120	1181 ± 194
# 35	15	1000	Di ₈₅ CaTs ₁₅	Di ₈₈ CaTs ₁₂	да	20	Di	2 (p), l	1220 ± 101	1797 ± 118
# 39	15	1000	Di ₇₅ CaTs ₂₅	Di ₈₃ CaTs ₁₇	да	27	Di, Crn	2 (p), l	1776 ± 187	2060 ± 211
# 36	15	1000	Di ₈₀ CaTs ₂₀	Di ₇₉ CaTs ₂₁	да	20	Di	2 (p), l	1641 ± 135	2510 ± 156

* исходный материал был гомогенным для каждого эксперимента (H);

** в % от общего загруженного количества воды, что составляло для экспериментов в камере цилиндр-поршень 0.033-0.037 g;

n – количество измерений; (p) – расчет проведен с помощью поляризованных измерений;

Di – Al-содержащий диопсид; Crn – монокристаллы корунда, идентифицированные из анализов электронного зонда.

3.1.2.2. Инфракрасные спектры

Все инфракрасные спектры, снятые с образцов Al-содержащего диопсида, имеют только одну основную линию поглощения на 3650 cm^{-1} (спектры Типа I). Следовательно, в алюминиевом диопсиде доминирует только один тип механизма замещения ОН. Для всех экспериментов наблюдалось сильное увеличение растворимости воды с ростом содержания Al до 2500 ppm H₂O. Самое маленькое значение содержания воды составляло 573 ppm H₂O для эксперимента #38, синтезированного при 25 kbar и 1100°C с содержанием Al₂O₃ 1.54 wt.%. Самое большое содержание воды измерено для эксперимента #49, синтезированного при 25 kbar и 1100°C с содержанием 8.37 wt.% Al₂O₃. Рассчитанное содержание воды для каждого эксперимента представлено в Таблице 3.1-6. Поляризованные ИК спектры для каждого эксперимента, измеренные параллельно оси индикатрисы β показаны на Рисунке 3.1-19.

3. Результаты: Влияние Al на растворимость воды в диопсиде

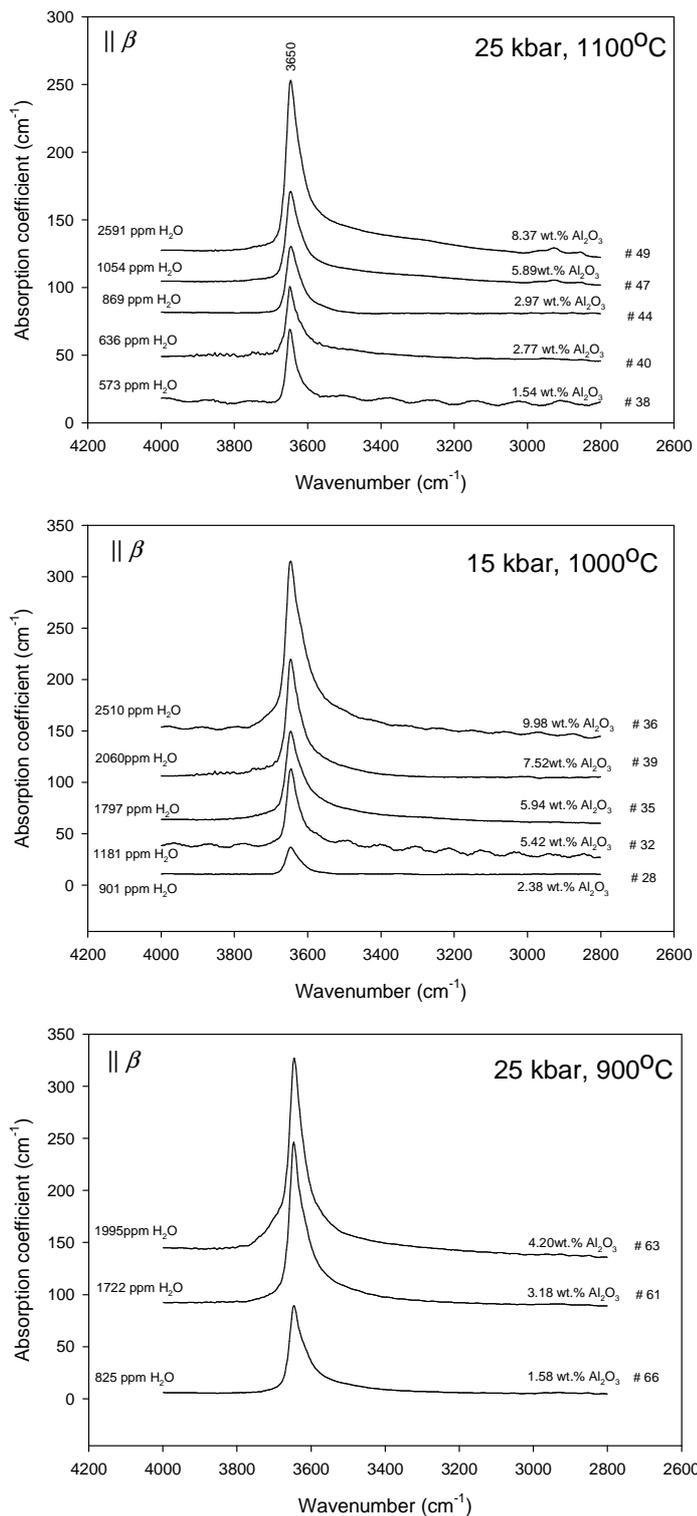


Рисунок 3.1-19. Поляризованные ИК спектры Al-содержащего диопсида, синтезированного при различных условиях. Спектры, представленные на этом рисунке, были измерены только параллельно оси индикатрисы β . Общее количество воды и концентрации Al (в wt.%) указаны рядом с каждым спектром.

3. Результаты: Влияние Al на растворимость воды в диопсиде

Для каждого эксперимента были измерены поляризованные спектры. Среди всех трех осей индикатрисы одной главной является линия поглощения на 3650 cm^{-1} (Рис. 3.1-20 А). Линия поглощения на этой частоте, скорее всего, связана с дефектом в позиции Si. Для некоторых экспериментов были обнаружены дополнительные слабые пики на частоте 3360 и 3460 cm^{-1} , измеренные вдоль оси индикатрисы α (Рис. 3.1-20 В). Данное наблюдение предполагает незначительный дополнительный механизм вхождения водорода в структуру Al-содержащего диопсида. Линии поглощения на 3360 и 3460 cm^{-1} возможно указывают на вакансии (или другие дефекты) в кристаллографических позициях Mg ($M1$) и Ca ($M2$) соответственно. Все спектры показывают почти одинаковое поведение поляризации с самой интенсивной линией по направлению β , с немного меньшим поглощением параллельно γ , и с наименьшим поглощением вдоль α ($A_\beta \geq A_\gamma > A_\alpha$).

3.1.2.3. P-T зависимость растворимости воды

При всех примененных P-T условиях растворимость воды линейно возрастает с присутствием Al (Рис. 3.1-21). На Рис. 3.1-21 показано как растворимость воды в Al-содержащем диопсиде возрастает с уменьшением температуры с 1100 до 900°C при 25 kbar . Влияние давления на растворимость воды не было еще однозначно установлено, так как эксперименты при 15 kbar были проведены при отличной температуре от экспериментов при 25 kbar (Рис. 3.1-22). Однако влияние давления определенно довольно незначительно.

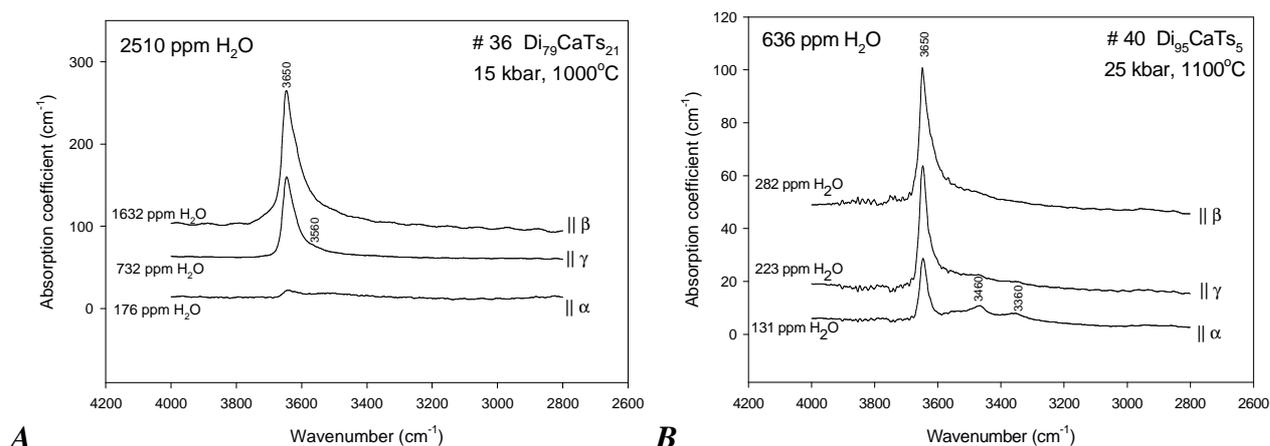


Рисунок 3.1-20. Поляризованные ИК спектры с различной ориентацией вектора электрического поля E для Al-содержащего диопсида, синтезировано при 15 kbar , 1000°C (A) и при 25 kbar , 1100°C (B).

3. Результаты: Влияние Al на растворимость воды в диопсиде

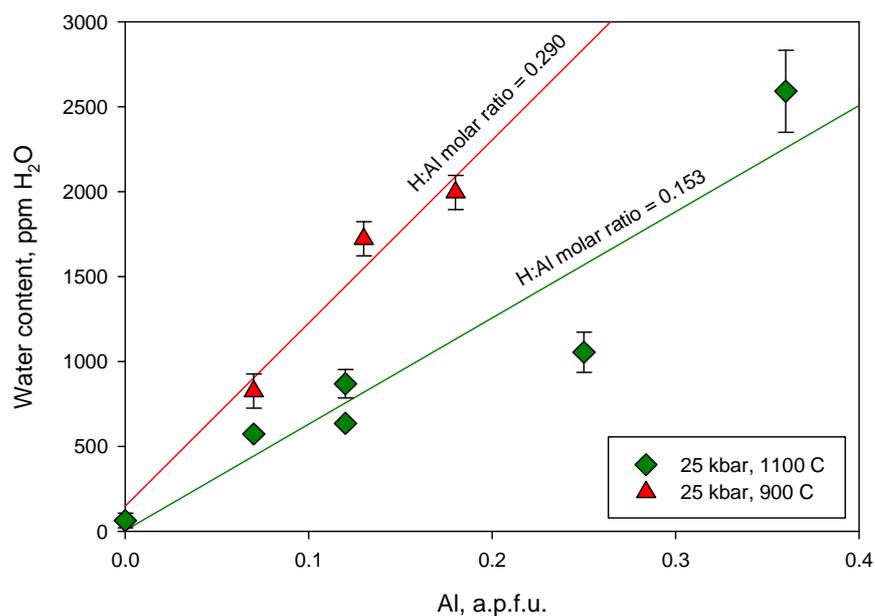


Рисунок 3.1-21. Корреляция между количеством воды и концентрацией Al в диопсиде, синтезированном при 25 kbar и 1100 и 900°C. График показывает, что растворимость воды возрастает при снижении температуры.

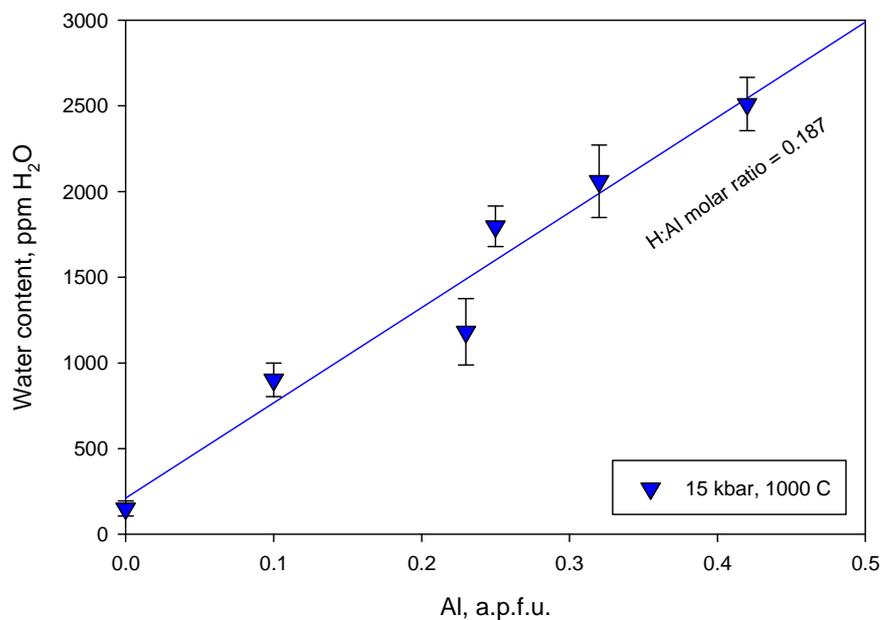


Рисунок 3.1-22. Корреляция между количеством воды и концентрацией Al в диопсиде, синтезированном при 15 kbar и 1000°C

3.1.2.4. Механизм замещения водорода

Замещающий механизм по средствам Са-Чермак компоненты в клинопироксенах включает в себя двойное замещение двух катионов Al^{3+} вместо Mg^{2+} и Si^{4+} , с учетом равного количества как октаэдрического, так и тетраэдрического Al^{3+} :



При условии водонасыщенности среды возможны два дополнительных механизма: $Al^{3+} + H^+ = Si^{4+}$ и $Al^{3+} + H^+ = 2Mg^{2+}$. На основании анализа электронного зонда может быть определен тип механизма замещения. Для механизма $Al^{3+} + H^+ = Si^{4+}$, в химическом составе наблюдался бы недостаток Si в тетраэдрической позиции. Сумма катионов по данным электронного зонда составляла бы > 4 (рассчитано на 6 кислородов). Механизм $Al^{3+} + H^+ = 2Mg^{2+}$ показывал бы недостаток Mg в октаэдрической позиции. Сумма катионов составляла бы менее 4.

Например, на Рисунке 3.1-23 показана корреляция между концентрацией Al и недостатком Si, Mg и Ca, а также суммы катионов в диопсиде из эксперимента #47, синтезированного при 25 kbar и 1100°C. Сплошные линии соответствуют механизму по типу Са-Чермак молекулы, пунктирная линия – замещению Al-H для Si, и линия точка-пунктир – Al-H для 2Mg. Следовательно, эти графики предполагают комбинацию замещения по типу Са-Чермак молекулы вместе с замещением $Al^{3+}H^+$ для Si^{4+} . Это также согласуется с тем, что линия на 3650 cm^{-1} характеризует дефект в тетраэдрической позиции. Недостаток Ca в M2 коррелирует с концентрацией Mg в M1. Возможно, также, что некоторое количество Mg занимает позицию M2.

Заполнение позиций можно проверить на соответствие с предложенным механизмом замещения непосредственно из анализов электронного зонда. Клинопироксены можно описать как твердый раствор следующих трех компонентов:



Во-первых, было рассчитано количество атомов H (в а.р.ф.у.) основываясь на значениях количества воды измеренных ИК спектроскопией. Из молярных соотношений Al:H было рассчитано относительное содержание трех компонентов: $CaMgSi_2O_6$, $CaAl_2SiO_6$ и $CaMg(AlH)SiO_6$, что напрямую дает нам ожидаемое распределение Al среди тетраэдрической и октаэдрической позиций (Табл. 3.1-7). Распределение атомов Al по

3. Результаты: Влияние Al на растворимость воды в диопсиде

кристаллографическим позициям было рассчитано независимо от данных анализов электронного зонда для всех Al-содержащих диопсидов. Среди трех образцов в Табл. 3.1-7 с содержанием воды более 2000 ppm, в двух наблюдается превышение тетраэдрического Al над октаэдрическим, в то время как в третьем образце Al равномерно распределен по обеим позициям. В образцах с более низким содержанием воды эффект распределения является незначительным в пределах возможной аналитической погрешности.

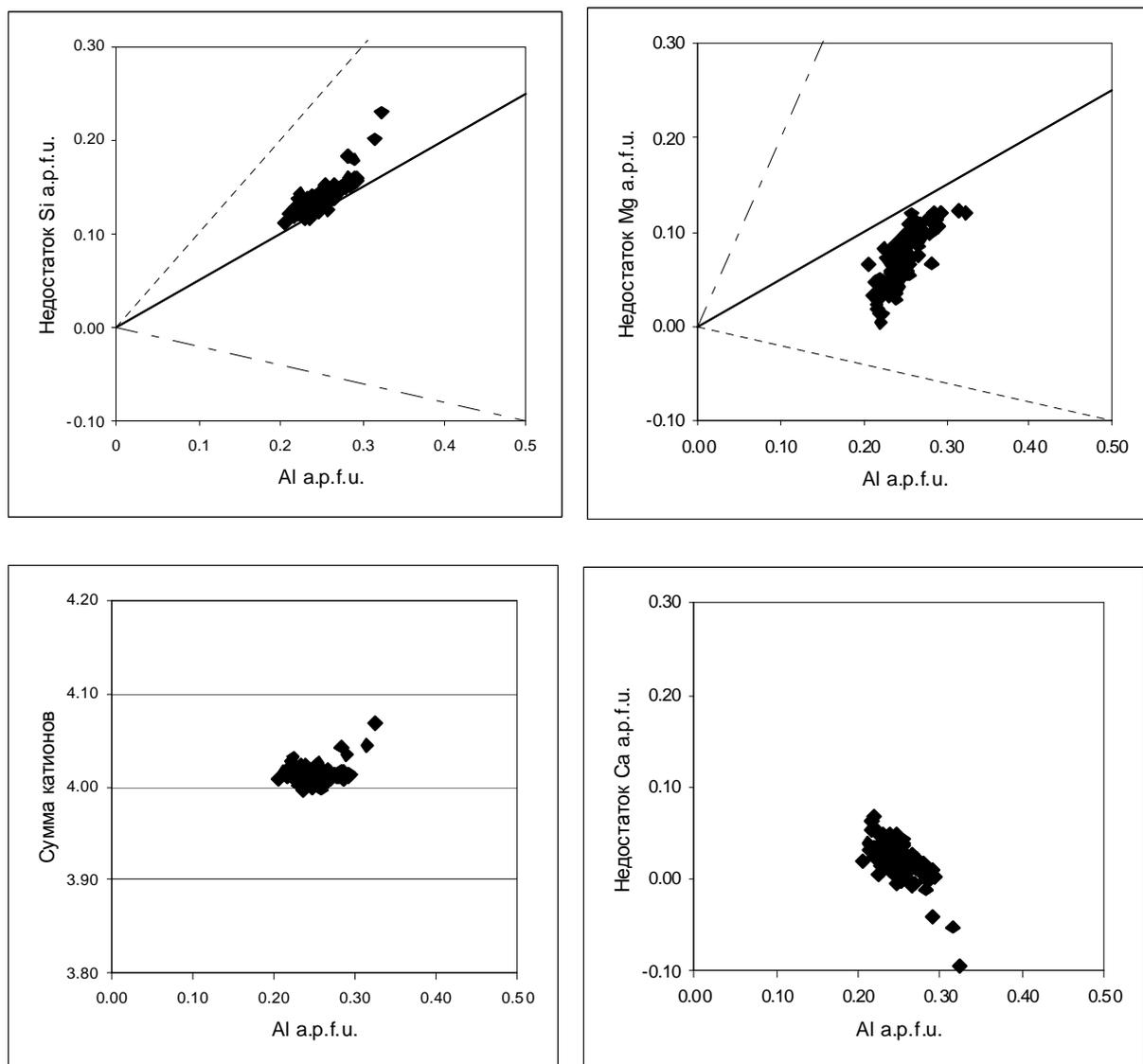


Рисунок 3.1-23. Влияние механизма замещения на анализы микрозонда для алюминесодержащего диопсида из эксперимента # 47 (25 kbar и 1100°С). Сплошные линии на двух верхних графиках отвечают механизму замещения по Ca-Чермак компоненте, пунктирные линии соответствуют $Al^{3+} + H^+ = Si^{4+}$ и пунктирно-точечные линии соответствуют $Al^{3+} + H^+ = 2Mg^{2+}$.

3. Результаты: Влияние Al на растворимость воды в диопсиде

Таблица 3.1-7. Химические анализы Al-содержащего диопсида (в а.р.ф.и). Концентрации атомов H рассчитаны на основе ИК измерений. Распределение Al по кристаллографическим позициям в Al-содержащем диопсиде (в а.р.ф.и) было определено с предположением, что тетраэдрическая позиция занята полностью.

экса	T (°C)	P (kbar)	H ₂ O (ppm)	Si	Al	Mg	Ca	Сумма катионов	H	H:Al молярное отношение	Предполагаемое из измерений воды		Рассчитанное из эл.зондового анализа	
											Al in T	Al in M1	Al in T	Al in M1
# 28	1000	15	901	1.97 ± 0.02	0.10 ± 0.04	1.04 ± 0.02	0.88 ± 0.04	3.99 ± 0.02	0.021	0.214	0.06	0.04	0.03	0.07
# 32	1000	15	1181	1.88 ± 0.02	0.23 ± 0.03	0.94 ± 0.03	0.96 ± 0.03	4.01 ± 0.01	0.028	0.123	0.13	0.10	0.12	0.11
# 35	1000	15	1797	1.88 ± 0.02	0.25 ± 0.03	0.92 ± 0.02	0.96 ± 0.01	4.00 ± 0.01	0.042	0.171	0.15	0.10	0.12	0.13
# 39	1000	15	2060	1.83 ± 0.04	0.32 ± 0.07	0.87 ± 0.03	1.0 ± 0.01	4.01 ± 0.01	0.050	0.155	0.18	0.14	0.17	0.15
# 36	1000	15	2510	1.79 ± 0.02	0.42 ± 0.03	0.83 ± 0.02	0.97 ± 0.01	4.00 ± 0.01	0.060	0.142	0.24	0.18	0.21	0.21
# 61	900	25	1722	1.94 ± 0.06	0.13 ± 0.02	0.98 ± 0.05	0.95 ± 0.04	4.00 ± 0.03	0.041	0.306	0.09	0.05	0.06	0.07
# 63	900	25	1995	1.92 ± 0.02	0.18 ± 0.03	0.94 ± 0.02	0.96 ± 0.01	4.00 ± 0.02	0.047	0.269	0.11	0.06	0.08	0.10
# 66	900	25	825	1.98 ± 0.01	0.07 ± 0.01	1.05 ± 0.01	0.89 ± 0.01	3.99 ± 0.01	0.020	0.296	0.04	0.02	0.02	0.05
# 38	1100	25	573	1.98 ± 0.01	0.07 ± 0.02	1.05 ± 0.02	0.89 ± 0.02	3.99 ± 0.03	0.014	0.211	0.04	0.03	0.02	0.05
# 40	1100	25	636	1.95 ± 0.02	0.12 ± 0.01	0.98 ± 0.04	0.95 ± 0.02	4.00 ± 0.02	0.015	0.130	0.06	0.05	0.05	0.07
# 44	1100	25	869	1.94 ± 0.01	0.12 ± 0.01	0.98 ± 0.02	0.95 ± 0.02	3.99 ± 0.01	0.021	0.166	0.07	0.05	0.06	0.06
# 47	1100	25	1054	1.86 ± 0.02	0.25 ± 0.04	0.93 ± 0.03	0.98 ± 0.02	4.01 ± 0.03	0.025	0.101	0.14	0.11	0.14	0.11
# 49	1100	25	2591	1.80 ± 0.06	0.36 ± 0.07	0.87 ± 0.03	0.99 ± 0.01	4.02 ± 0.05	0.062	0.175	0.21	0.15	0.20	0.16

Следовательно, как данные инфракрасных спектров, так и данные анализов электронного зонда алюминесодержащего диопсида предполагают, что механизм типа $Al^{3+} + H^+ = Si^{4+}$ является главным механизмом растворения воды в данном диопсиде.

3.1.2.5. Ориентация гидроксильных групп в алюминиевом диопсиде

Процедура определения местонахождения протона и направления гидроксильного О-Н диполя была идентичной с той, что в деталях описана для чистого диопсида в разделе 3.1.1.3.

На основе поляризованных ИК спектров (Рис. 3.1-20 А для эксперимента #36) диполь О-Н имеет отклонение на: 66° от кристаллографической оси *a*, 39° от оси *b* и 69° от оси *c*. Для данной частоты колебаний О-Н на 3650 см^{-1} ожидаемая длина связи кислород-кислород составляет $\sim 3.0\text{-}3.4\text{ \AA}$ (см. Рис. 3.1-7 левый).

3. Результаты: Влияние Al на растворимость воды в диопсиде

Используя данные углы, были рассчитаны векторы ориентации ОН группы $[u, v, w]$. Векторы имеют свое начало в позиции кислорода O2 и направлены к примерному местонахождению атома водорода, как показано на Рисунке 3.1-24. В соответствие с тремя типами механизмов вхождения водорода описанных в работе [Bromiley et al., 2004] и двумя дополнительными возможностями (см Рис. 3.1-24) рассчитывались углы между связями О-О и тремя осями a , b и c из кристаллической структуры диопсида. В Таблице 3.1-8 показаны рассчитанные углы только для трех главных механизмов [Bromiley et al., 2004], так как два других сильно отклоняются от наблюдаемого направления ОН-диполя. Сравнение измеренных углов (из ИК спектров) и углов рассчитанных на основе кристаллической структуры (Табл. 3.1-8) указывает на то, что наиболее вероятным механизмом для вхождения водорода в структуру Al-содержащего диопсида является механизм 1, предложенный [Bromiley et al., 2004]. Более того, может быть принят во внимание и второй тип механизма, который предполагает ориентацию ОН-диполя вдоль общего ребра $M1-M2$. Однако по двум причинам такой механизм был отклонен. Такой механизм скорее соответствовал бы вакансией Mg в позиции $M1$ и расстояния О-О довольно коротки для данной частоты. Даже при сдвоенном типе замещения, таком как $2Mg^{2+} = Al^{3+} + H^+$, маловероятно, что протон находился бы внутри позиции $M1$.

Следовательно, из поляризованных ИК измерений Al-содержащего диопсида было предложено, что водород присоединяется к кислороду O2 и ОН диполь направлен в сторону атома кислорода O3 (механизм 1) и соответствующие длины водородных связей O2-H...O3 равны 3.042 Å (Рис. 3.1-25).

Таблица 3.1-8. Измеренные и рассчитанные значения углов между направлением диполя ОН и осями моноклинной решетки структуры алюминиевого диопсида

Измеренные значения углов (на основе поляризованных ИК спектров)	Рассчитанные значения углов для различных направлений О-О		
	1. вдоль ребра $M2$ O2-O3 равно 3.042 Å	2. вдоль ребра $M1-M2$ O2-O1 равно 2.942 Å	3. вдоль ребра $M1$ O2-O2 равно 2.979 Å
ψa 79° ψa 66°	58°	47°	13°
ψb 39° ψb 39°	48°	61°	90°
ψc 53° ψc 69°	70°	70°	61°

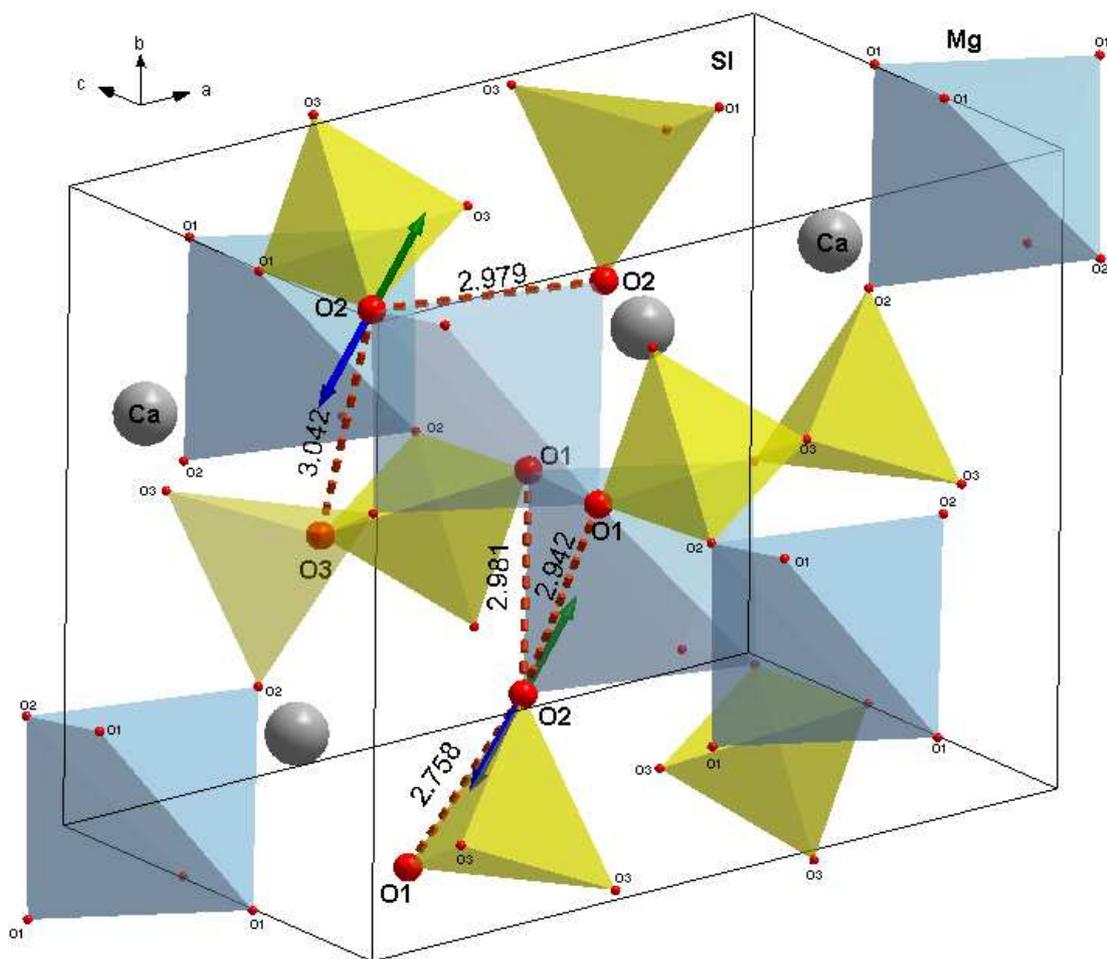


Рисунок 3.1-24. Фрагмент кристаллической структуры Al-содержащего диопсида. Возможные позиции водорода и направления связей определены из ИК спектров (зеленые и синие векторы). Пунктирные линии O-O связей с их длиной (в Å) показывают различные возможности для направлений колебаний OH диполя.

3. Результаты: Влияние Al на растворимость воды в диопсиде

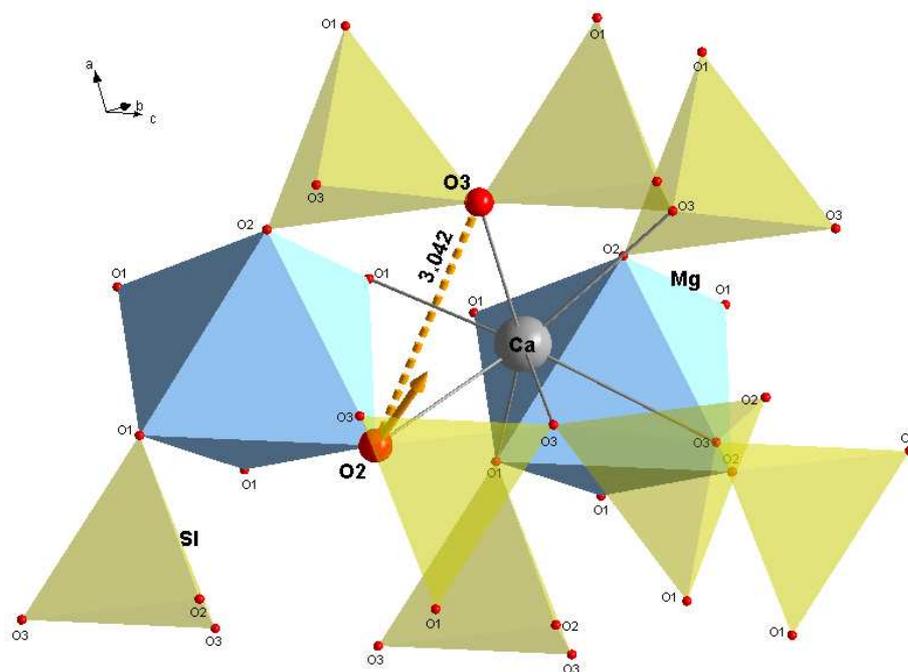


Рисунок 3.1-25. Фрагмент кристаллической структуры Al-содержащего диопсида, показывающий направление водородной связи с протоном присоединенным к кислороду O2 и диполем OH направленным к атому O3 (механизм 1). Вектор с началом в O2 указывает своим концом на возможное местонахождение протона.

3.2. Влияние воды на уравнение состояния диопсида

Данная часть работы была направлена на изучение влияния воды на упругие свойства диопсида. Для того чтобы определить уравнение состояния диопсидов с различным содержанием H_2O были проведены рентгеновские монокристалльные эксперименты при высоких давлениях.

3.2.1. Описание образцов

Кристаллы диопсида с различным содержанием воды и алюминия были синтезированы в аппарате типа цилиндр-поршень (срх_1, срх_2 и срх_3). Процедура синтеза, подготовки капсулы и камера типа цилиндр-поршень в деталях описаны в Главе 2 (разделы 2.1.2 и 2.1.3). Образец срх_4 (чистый диопсид) был синтезирован при комнатном давлении в Pt тигле. Сначала исходный материал нагревался в печи до $1000^\circ C$ на протяжении одного дня для того, чтобы удалить все летучие компоненты. После этого образец плавился при $1600^\circ C$ и затем медленно остужался до $1000^\circ C$ в течение 24 часов. Исходные материалы для кристаллов срх_1, срх_2 и срх_4 были приготовлены в соответствии со следующей реакцией с небольшим избытком кремнезема: $Ca(OH)_2 + Mg(OH)_2 + 2SiO_2 = CaMgSi_2O_6 + 2H_2O$. Исходный материал для кристалла срх_3 был выбран из твердого раствора диопсид ($CaMgSi_2O_6$) – Ca-Чермак с составом $Di_{80}-CaTs_{20}$. Детали синтеза четырех кристаллов представлены в Таблице 3.2-1.

Таблица 3.2.-1. Экспериментальные условия синтеза монокристаллов диопсида, использованных в данной работе

	# эксп.	Исходный материал	P, kbar	T, °C	Продолжительность, h	продукты	Наличие флюида после эксп.	Потеря воды после эксп.
срх_1	# 17	Di 10% избыток SiO_2	25	1100	72	диопсид	да	65%
срх_2	# 21	Di 10% избыток SiO_2	30	900	72	диопсид, коэзит	нет	66%
срх_3	# 36	$Di_{80}-CaTs_{20}$	15	900	72	диопсид	да	20%
срх_4	# dd	Di 10% избыток SiO_2	комнатн	Охлажден с $1600^\circ C$	24	диопсид	нет	-

3. Результаты: Влияние воды на уравнение состояния диопсида

Под оптическим микроскопом были выбраны идиоморфные кристаллы диопсида для дальнейшего исследования. Для дальнейших рентгеновских экспериментов при высоких давлениях кристаллы отбирались по интенсивности рефлексов и профилям пиков, используя монокристалльные дифрактометры Xcalibur и Huber. Условия съемки и детали обоих дифрактометров описаны в Главе 2 (раздел 2.1.4.4 и 2.2.2).

Химический состав четырех кристаллов диопсида был измерен уже после окончания рентгеновского эксперимента при высоких давлениях, на извлеченных их ячейки с алмазными наковальнями кристаллах. Химический состав измерялся электронным зондом JEOL JXA-8200. Детали измерений и стандарты описаны в Главе 2 (раздел 2.1.4.1). Полученный химический состав представлен в Таблице 3.2-2.

Таблица 3.2-2. Составы кристаллов диопсида (в wt. % оксидов и катионных пропорциях) использованных в рентгеновских экспериментах при высоких давлениях (левая таблица). Катионные пропорции рассчитаны на основе 6 атомов кислорода на формульную единицу. В правой таблице представлены значения катионного заполнения (в а.р.ф.и.) из данных электронно-зондового анализа. Содержание воды рассчитано из ИК измерений.

	срх_1	срх_2	срх_3	срх_4		срх_1	срх_2	срх_3	срх_4	
Al ₂ O ₃	0.088	0.059	8.813	0.030	2T	Si	2.038	2.000	1.791	2.004
MgO	19.379	18.635	15.774	20.061		Al	-	-	0.209	-
CaO	25.246	25.479	25.443	23.805	M1	Mg	1.000	1.000	0.835	1.000
SiO ₂	56.626	55.546	49.774	55.809		Al	-	-	0.165	-
H ₂ O (wt.%)	0.006	0.060	0.251	0	M2	Ca	0.973	0.982	0.981	0.916
Сумма	101.345	99.779	99.055	99.705		Mg	0.040	-	0.011	0.073
Al	0.004	0.003	0.374	0.001						
Mg	1.040	1.000	0.846	1.073						
Ca	0.973	0.982	0.981	0.916						
Si	2.038	2.000	1.791	2.004						
H ⁺	0.001	0.014	0.060	0						
Сумма	4.056	3.983	3.991	3.995						

3. Результаты: Влияние воды на уравнение состояния диопсида

Распределение катионов по структурным позициям (тетраэдрическая – T , октаэдрическая – $M1$, 8-вершинник – $M2$) было рассчитано из данных электронно-зондового анализа (Табл. 3.2-2 правая). Общее описание кристаллической структуры диопсида было дано в Главе 1 (раздел 1.3.1) и более детальное – в разделе 3.3 этой главы по структурному уточнению. Из-за погрешностей в химических анализах, реальное распределение катионов может слегка расходиться с рассчитанными значениями. Тетраэдрическая позиция (T) занята только атомами Si в структурах кристаллов srx_1 , srx_2 и srx_4 и атомами Si плюс Al в структуре кристалла srx_3 . Октаэдры ($M1$) в srx_1 , srx_2 и srx_4 содержат только катионы Mg, а в диопсиде srx_3 они содержат катионы Mg вместе с Al. Для всех четырех кристаллов крупная позиция $M2$ в основном занята катионами Ca, хотя в ней может присутствовать некоторое количество Mg (см. раздел по структурному уточнению 3.3). Концентрации протонов, представленные в Таблице 3.2-2 (левая) были рассчитаны из инфракрасных измерений.

Содержание воды в кристаллах измерялось уже после их извлечения из ячейки с алмазными наковальнями, т.е. после завершения рентгеновских экспериментов при высоких давлениях. Сначала, кристаллы были сориентированы параллельно кристаллографическим плоскостям (010), (100), (001) и (010) в кристаллах srx_1 , srx_2 , srx_3 и srx_4 соответственно. После того как кристаллы были отполированы с двух сторон были измерены инфракрасные поляризованные спектры с помощью Фурье ИК спектрометра, который в деталях описан в разделе 2.1.4.2. Кристаллы могут быть полированы только лишь параллельно одной кристаллографической плоскости. Поэтому могут быть измерены только два из трех поляризованных спектра (см. Рис. 3.2-1). Для того чтобы установить суммарное количество воды в диопсидах была использована следующая методика расчета. Сначала были измерены все три поляризованные спектры в трех ориентациях для кристаллов из тех же самых экспериментов по синтезу диопсида. Далее были определены отношения интенсивностей линий поглощения из такого полного набора спектров. Предполагая, что данное отношение является одинаковым для всех кристаллов одного эксперимента, было рассчитано суммарное количество воды для каждого кристалла из имеющихся поляризованных спектров (Табл. 3.2-2).

3. Результаты: Влияние воды на уравнение состояния диопсида

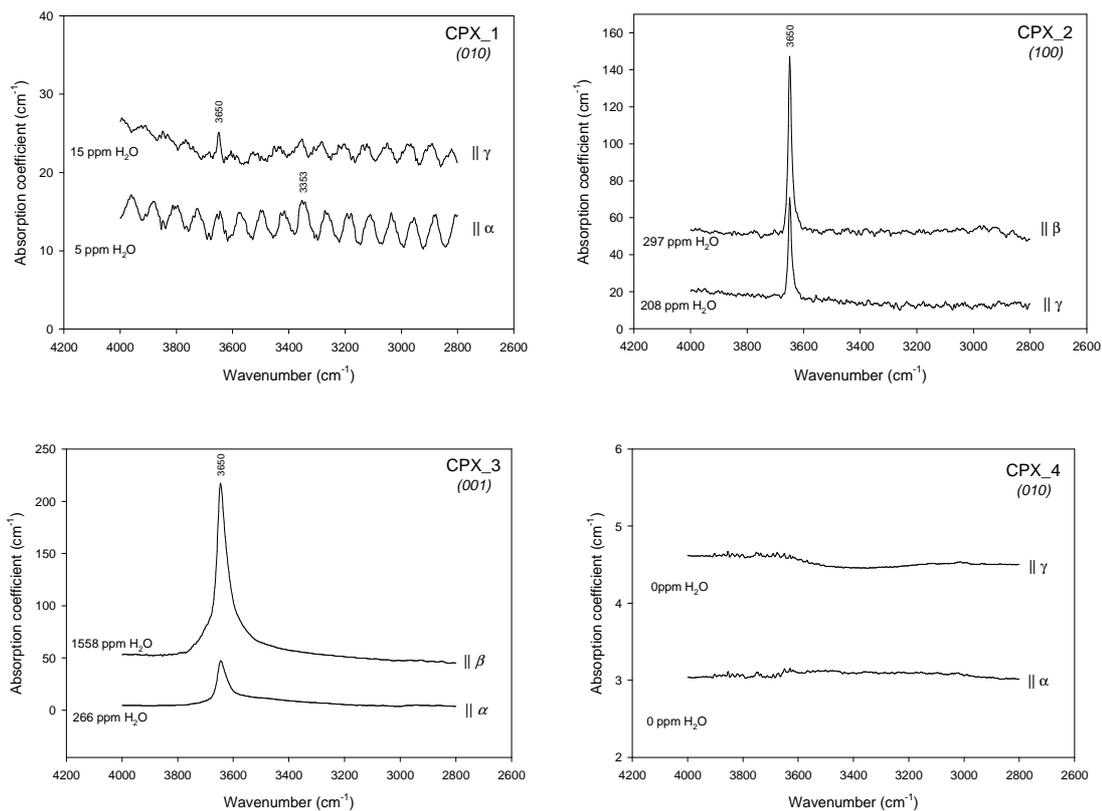


Рисунок 3.2-1. Поляризованные инфракрасные спектры четырех кристаллов диопсида использованные для рентгенодифракционных экспериментов при высоких давлениях. Значения содержания воды соответствуют количеству воды для каждого отдельного спектра, измеренного в определенном направлении. В Таблице 3.2-2 представлены суммарные значения содержания воды.

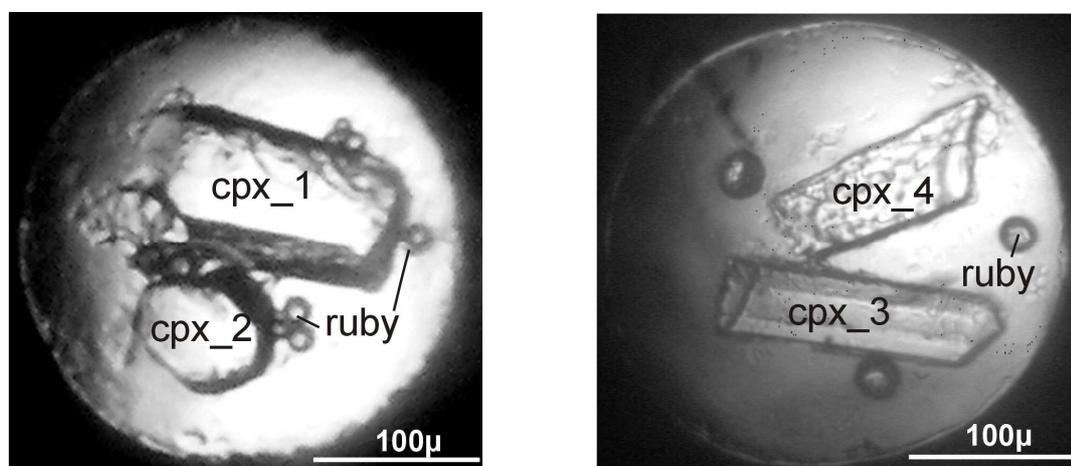


Рисунок 3.2-2. Монокристаллы диопсида, загруженные в ячейку с алмазными наковальнями вместе с рубиновой крошкой

3. Результаты: Влияние воды на уравнение состояния диопсида

В данной работе были проведены два отдельных рентгеновских монокристалльных эксперимента при высоких давлениях. В первом эксперименте в ячейку с алмазными наковальнями были загружены два монокристалла чистого диопсида с различным содержанием воды (срх_1 и срх_2). Кристаллы помещались в ячейку вместе с рубиновой крошкой, в качестве калибранта давления, и смесью этанола и метанола, в качестве среды передачи давления (Рис. 3.2-2 левый). Два других кристалла с различным содержанием воды и алюминия (срх_3 и срх_4) загружались таким же путем во вторую ячейку (Рис. 3.2-2 правый). Кристаллы имели следующий размер: 155 x 73 x 48 μm (срх_1); 85 x 68 x 50 μm (срх_2); 175 x 63 x 50 μm (срх_3); 154 x 70 x 50 μm (срх_4).

3.2.2. Уравнение состояния и сжимаемость

3.2.2.1. Теория уравнения состояния

Уравнение состояния (equation of state - EoS) является термодинамическим уравнением описывающим состояние вещества при данном наборе физических условий. Например, всем известное уравнение состояния идеального газа:

$$PV = RT$$

Для твердых веществ, влияние температуры значительно ниже, чем для газов. Следовательно, обычно используют изотермическое уравнение состояния. В науках о земле измеряется обычно уравнение состояния для минералов при высоких давлениях. Теория уравнений состояния подробно обсуждается в работах [Angel, 2000] и [Poirier, 2000].

Изменение объема твердого вещества с давлением характеризуется модулем объемной упругости, который определяется как:

$$K = -\frac{V\partial P}{\partial V} = -\frac{dP}{d \ln V} = \frac{dP}{d \ln \rho}$$

Измеренное уравнение состояния обычно записывается в параметрах значений модуля объемной упругости и его производной по давлению:

$$K' = \frac{\partial K}{\partial P} \quad \text{и} \quad K'' = \frac{\partial^2 K}{\partial P^2}.$$

Значения K_0 , K'_0 и K''_0 это параметры при нулевом давлении.

3. Результаты: Влияние воды на уравнение состояния диопсида

Уравнение состояния Murnaghan

Уравнение состояния Мурнагана может быть получено из предположения, что модуль объемной упругости линейно изменяется с давлением. Это дает следующее соотношение между P и V :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{K' P}{K_0}\right)^{-1/K'} \quad \text{или} \quad P = \frac{K_0}{K'} \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{K'} - 1 \right]$$

Уравнение состояния Birch-Murnaghan

Деформационное уравнение состояния основано на предположении, что энергия деформаций (F) твердого вещества при сдавливании может быть выражена как полином с предельной деформацией f :

$$F = a(T)f_E^2 + b(T)f_E^3 + c(T)f_E^4 + \dots$$

Предельная деформация определяется как изменение расстояния между двумя соседними точками в процессе деформации. Существует ряд других альтернативных определений f , каждое из которых ведет к различным соотношениям между P и V . Уравнение состояния Birch-Murnaghan основано на эйлеровой деформации:

$$f_E = \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3} - 1 \right] / 2 \quad \text{или} \quad \frac{V_0}{V} = (1 + 2f_E)^{3/2}$$

Энергия деформации F может быть расширена до третьего порядка предельной деформации f , тогда давление определяется уравнением Birch-Murnaghan:

$$P = 3K_0 f_E (1 + 2f_E)^{5/2} \left(1 + \frac{3}{2}(K'-4)f_E + \frac{3}{2} \left(K_0 K'' + (K'-4)(K'-3) + \frac{35}{9} \right) f_E^2 \right)$$

Если в данном выражении отбросить все до второго порядка, что означает что первая производная по давлению K' фиксируется как 4, уравнение состояния будет выражено следующим:

$$P = 3K_0 f_E (1 + 2f_E)^{5/2}$$

Сокращение до третьего порядка приводит к уравнению с тремя параметрами (V_0 , K_0 , K'):

$$P = 3K_0 f_E (1 + 2f_E)^{5/2} \left(1 + \frac{3}{2}(K'-4)f_E \right)$$

3.2.2.2. Монокристалльная рентгеновская дифрактометрия при высоких давлениях

Для того чтобы установить уравнение состояния диопсида, были получены параметры элементарной ячейки с помощью рентгеновской дифракции при комнатной температуре и при различных давлениях до 9.6 ГПа (для кристаллов сrx_1 и сrx_2) и до 8.3 ГПа (для кристаллов сrx_3 и сrx_4) используя четырехкружный дифрактометр Huber (MoK α излучение, без монохроматора). Максимальное давление для обоих экспериментов ограничивалось точкой, при которой гаскета начинала деформироваться и дифракционные пики становились сильно расширенными. Изменение параметров элементарной ячейки для четырех различных кристаллов диопсида как функция давления представлены в Таблице 3.2-3 и на Рисунке 3.2-3. Относительный объем (V/V_0), нанесенный на график как функция давления, это объем при каждом значении давления деленный на объем при комнатном давлении. Относительные параметры (a/a_0 , b/b_0 , c/c_0) вместе с углом β (β/β_0) это такие параметры, приведенные к параметрам при комнатном давлении.

Изменение объема с ростом давления немного отличается для каждого из четырех кристаллов. Чистый сухой диопсид сrx_4 является более сжимаемым, нежели остальные три. Чистые диопсиды сrx_1 и сrx_2, содержащие различное количество воды, являются менее сжимаемыми. Однако Al-содержащий водный диопсид сrx_3 является самым упругим среди четырех кристаллов в этой работе.

Осевая сжимаемость параметров a/a_0 , b/b_0 , c/c_0 для четырех кристаллов как функция давления также показана на Рисунке 3.2-3. Сжатие в осевом направлении анизотропно, с наиболее сжимаемой осью b . Сжимаемости вдоль осей a и c почти идентичны. Наши данные похожи на данные полученные другими авторами для диопсида [Tribaudino et al., 2000; Zhang et al., 1997; Levien and Prewitt, 1981], геденбергита [Zhang et al. 1997] и других клинопироксенов [Nestola et al., 2005]

Углы β немного различаются для каждого кристалла диопсида. Для кристалла сrx_4 угол β самый изменчивый.

3. Результаты: Влияние воды на уравнение состояния диоксида

Таблица 3.2-3. Параметры элементарной ячейки для четырех монокристаллов диоксида измеренные при различных давлениях

Срх_1						
Давление, ГПа		$a_1, \text{Å}$	$b_1, \text{Å}$	$c_1, \text{Å}$	$\beta_1, ^\circ$	$V_1, \text{Å}^3$
P0	0	9.7494(2)	8.9235(4)	5.2514(2)	105.909(2)	439.36(3)
P1	0.45	9.7364(2)	8.9089(4)	5.2442(2)	105.841(2)	437.62(3)
P2	1.53	9.7061(2)	8.8751(4)	5.2281(2)	105.694(2)	433.57(2)
P3	1.76	9.6992(2)	8.8673(5)	5.2243(2)	105.666(2)	432.63(3)
P4	2.18	9.6882(2)	8.8535(5)	5.2177(2)	105.612(3)	431.03(3)
P5	2.64	9.6781(2)	8.8421(4)	5.2124(3)	105.568(3)	429.69(3)
P6	3.20	9.6616(4)	8.8227(7)	5.2031(3)	105.495(4)	427.40(4)
P7	3.81	9.6483(2)	8.8065(4)	5.1959(2)	105.443(2)	425.55(3)
P8	4.54	9.6313(3)	8.7855(5)	5.1860(3)	105.376(3)	423.11(3)
P9	5.10	9.6186(2)	8.7705(3)	5.1792(2)	105.332(2)	421.37(2)
P10	6.02	9.6003(2)	8.7480(4)	5.1687(2)	105.259(2)	418.79(3)
P11	6.69	9.5848(7)	8.730(1)	5.1599(8)	105.211(8)	416.61(9)
P12	7.76	9.5672(2)	8.7056(3)	5.1502(2)	105.149(2)	414.05(2)
P13	8.74	9.5478(2)	8.6802(5)	5.1387(4)	105.089(3)	411.20(4)
P14	9.33	9.5395(5)	8.6705(9)	5.1343(7)	105.071(6)	410.06(7)
P15	9.58	9.5337(4)	8.6616(9)	5.1304(7)	105.042(5)	409.14(7)

Срх_2						
Давление, ГПа		$a_2, \text{Å}$	$b_2, \text{Å}$	$c_2, \text{Å}$	$\beta_2, ^\circ$	$V_2, \text{Å}^3$
P0	0	9.7534(4)	8.9249(1)	5.2548(1)	105.823(4)	440.09(3)
P1	0.45	9.7408(3)	8.9098(2)	5.2476(2)	105.769(3)	438.29(2)
P2	1.53	9.711(4)	8.8769(1)	5.2316(2)	105.632(4)	434.30(2)
P3	1.76	9.7039(6)	8.8689(2)	5.2274(3)	105.607(6)	433.29(4)
P4	2.18	9.6926(3)	8.8555(1)	5.2218(1)	105.561(3)	431.77(2)
P5	2.64	9.6833(3)	8.8444(1)	5.2167(1)	105.515(4)	430.49(2)
P6	3.20	9.6677(4)	8.8258(2)	5.2079(2)	105.459(5)	428.29(3)
P7	3.81	9.6535(3)	8.80906(9)	5.2000(1)	105.399(3)	426.33(2)
P8	4.54	9.6376(5)	8.7892(2)	5.1908(2)	105.343(5)	424.02(3)
P9	5.10	9.6258(8)	8.7732(2)	5.1835(3)	105.305(8)	422.22(5)
P10	6.02	9.6060(6)	8.7513(2)	5.1734(2)	105.242(6)	419.60(3)
P11	6.69	9.5898(6)	8.7311(2)	5.1643(2)	105.190(6)	417.30(3)
P12	7.76	9.573(2)	8.7126(7)	5.1550(7)	105.12(3)	415.1(1)
P13	8.74	9.5540(7)	8.6852(3)	5.1439(2)	105.083(7)	412.13(4)
P14	9.33	9.546(1)	8.6735(5)	5.1385(5)	105.06(2)	410.82(8)
P15	9.58	9.5402(7)	8.6653(3)	5.1350(3)	105.040(8)	409.96(4)

3. Результаты: Влияние воды на уравнение состояния диопсида

Срх_3						
Давление, ГПа	$a_3, \text{Å}$	$b_3, \text{Å}$	$c_3, \text{Å}$	$\beta_3, ^\circ$	$V_3, \text{Å}^3$	
P0	0	9.7372(2)	8.8787(3)	5.2736(2)	105.978(2)	438.30(2)
P1	0.65	9.7174(3)	8.8581(3)	5.2628(2)	105.884(3)	435.71(2)
P2	1.49	9.6961(2)	8.8343(3)	5.2511(2)	105.786(2)	432.84(2)
P3	1.53	9.6932(2)	8.8315(3)	5.2496(2)	105.774(2)	432.47(2)
P4	2.24	9.6775(2)	8.8132(2)	5.2408(2)	105.708(2)	430.29(2)
P5	2.66	9.6671(2)	8.8014(3)	5.2349(2)	105.670(2)	428.85(2)
P6	3.16	9.6542(5)	8.7912(6)	5.2292(4)	105.621(5)	427.42(4)
P7	4.01	9.6358(4)	8.7648(4)	5.2172(3)	105.549(3)	424.50(3)
P8	5.42	9.6027(4)	8.7280(5)	5.1993(3)	105.430(3)	420.06(3)
P9	6.20	9.5884(7)	8.7076(9)	5.1896(6)	105.369(6)	417.80(6)
P10	7.28	9.5667(2)	8.6838(2)	5.1784(2)	105.316(2)	414.92(2)
P11	7.96	9.5551(2)	8.6699(2)	5.1715(2)	105.279(2)	413.28(2)
P12	8.36	9.5480(3)	8.6598(3)	5.1672(2)	105.259(2)	412.19(2)

Срх_4						
Давление, ГПа	$a_4, \text{Å}$	$b_4, \text{Å}$	$c_4, \text{Å}$	$\beta_4, ^\circ$	$V_4, \text{Å}^3$	
P0	0	9.7450(4)	8.9236(4)	5.2500(3)	106.026(4)	438.80(3)
P1	0.65	9.7234(5)	8.9019(6)	5.2388(3)	105.910(3)	436.08(3)
P2	1.49	9.7024(4)	8.8737(4)	5.2262(3)	105.796(3)	432.96(3)
P3	1.53	9.6989(4)	8.8708(4)	5.2245(3)	105.783(3)	432.55(3)
P4	2.24	9.6826(4)	8.8509(4)	5.2153(3)	105.699(4)	430.28(3)
P5	2.66	9.6708(3)	8.8386(3)	5.2090(2)	105.641(2)	428.76(2)
P6	3.16	9.6589(3)	8.8245(4)	5.2026(2)	105.586(3)	427.13(2)
P7	4.01	9.6379(4)	8.7984(4)	5.1907(3)	105.493(3)	424.16(3)
P8	5.42	9.6047(4)	8.7581(4)	5.1718(3)	105.350(3)	419.53(3)
P9	6.20	9.5877(7)	8.7388(7)	5.1617(5)	105.277(6)	417.18(5)
P10	7.28	9.5678(3)	8.7103(3)	5.1501(2)	105.210(3)	414.16(2)
P11	7.96	9.5556(3)	8.6957(3)	5.1436(2)	105.168(3)	412.51(2)
P12	8.36	9.5475(3)	8.6852(3)	5.1386(2)	105.135(3)	411.32(2)

3. Результаты: Влияние воды на уравнение состояния диопсида

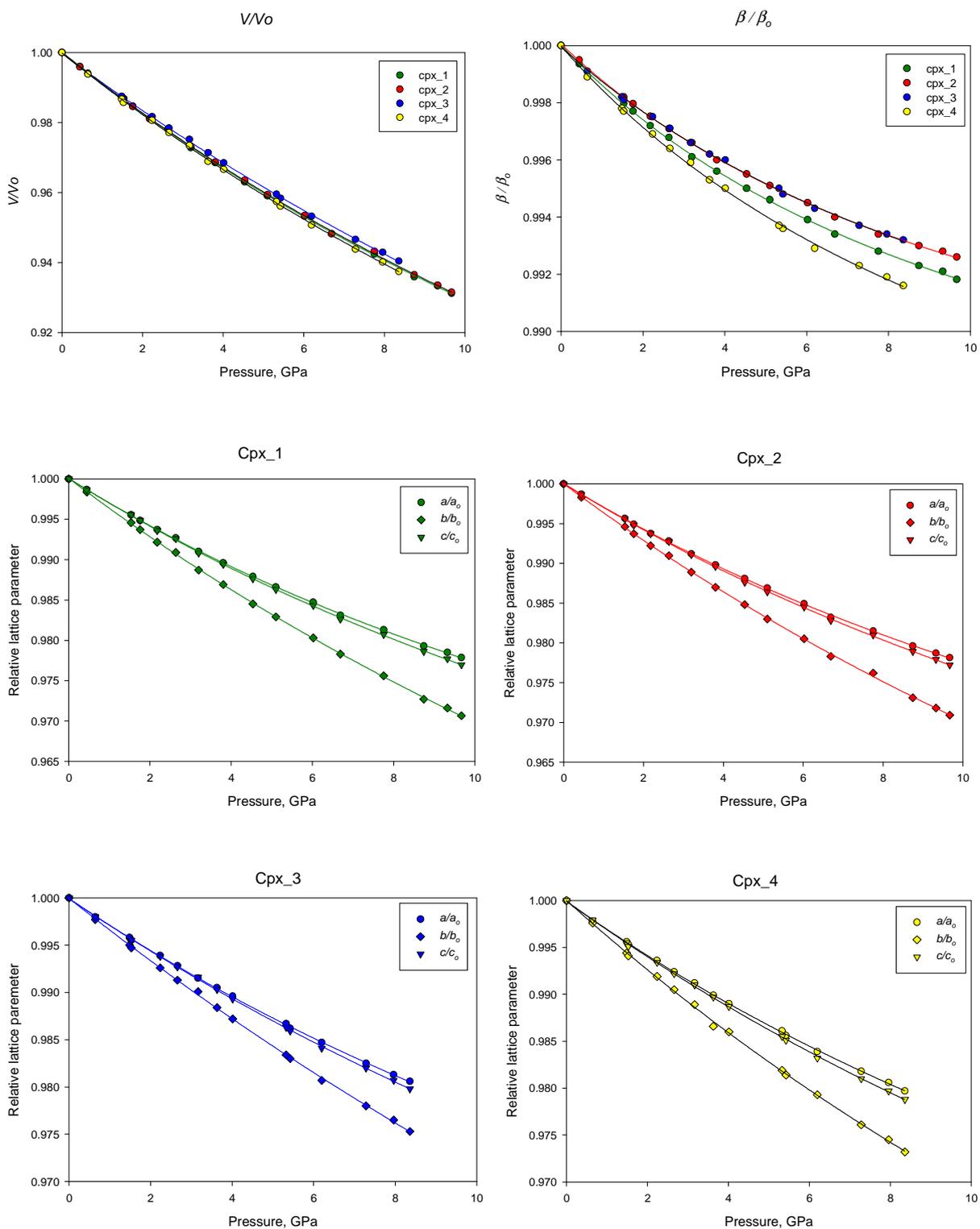


Рисунок 3.2-3. Эволюция объемов и параметров элементарной ячейки как функция давления для кристаллов диопсида

3.2.2.3. Графики F_E - f_E и параметры уравнения состояния

Для того чтобы определить какой порядок уравнения состояния Birch-Murnaghan необходим в данном конкретном случае для согласования P - V данных, мы использовали графики F_E - f_E , которые показаны на Рисунке 3.2-4. F_E это нормализованное давление, определяемое как $F_E = P / [3f_E (1 + 2f_E)^{5/2}]$, и f_E это предельная деформация, определяемая как $f_E = [(V_0/V)^{2/3} - 1] / 2$ (Angel, 2000).

На графиках F_E - f_E , построенным по нашим данным, точки ложатся на наклонную прямую линию. Это означает, что данные могут быть описаны уравнением состояния третьего порядка при $K' > 4$. Наклон линии равен выражению $3K_0(K'-4)/2$ и угол наклона линии определяет значение K' . Пересечение линии с осью F_E дает значение K_0 . Графики F_E - f_E были рассчитаны так же и для каждой кристаллографической оси (Прил. 3). Графики показывают положительный наклон (т.е. $K' > 4$) для всех параметров элементарной ячейки, за исключением оси b . График для оси b имеет нулевой наклон ($K' = 4$). Следовательно, для оси b данные могут быть наложены на горизонтальную прямую линию. Это значит что K' может быть зафиксирована значением 4, и можно использовать второй порядок уравнения состояния Birch-Murnaghan. Выражения для прямых, полученных путем взвешенного подбора с графиков на Рисунке 3.2-4 и Приложении 3, представлены в Таблице 3.2-4. Первый коэффициент в уравнение равен значению модуля объемной упругости (в ГПа), а второй коэффициент определяет наклон аппроксимированной линии.

Таблица 3.2-4. Уравнения прямых, полученных путем взвешенного подбора с графиков F_E - f_E (Рис. 3.2-4 и Приложение 3) для значений давления и параметров элементарной ячейки кристаллов диопсида (нормализованное давление F_E определяется в ГПа).

Срх_1	Срх_2
объем $F_E (V) = 107(1) + 390(51) f_E$	объем $F_E (V) = 108(1) + 376(58) f_E$
ось a $F_E (a) = 105(1) + 872(52) f_E$	ось a $F_E (a) = 108(1) + 807(67) f_E$
ось b $F_E (b) = 88(1) + 66(30) f_E$	ось b $F_E (b) = 89(1) + 69(44) f_E$
ось c $F_E (c) = 106(1) + 589(59) f_E$	ось c $F_E (c) = 108(1) + 554(58) f_E$
Срх_3	Срх_4
объем $F_E (V) = 114(1) + 298(73) f_E$	объем $F_E (V) = 106(1) + 336(60) f_E$
ось a $F_E (a) = 110(1) + 786(75) f_E$	ось a $F_E (a) = 104(1) + 776(81) f_E$
ось b $F_E (b) = 96(1) + 6(61) f_E$	ось b $F_E (b) = 86(1) + 50(34) f_E$
c-axis $F_E (c) = 111(1) + 469(78) f_E$	ось c $F_E (c) = 103(1) + 496(76) f_E$

3. Результаты: Влияние воды на уравнение состояния диопсида

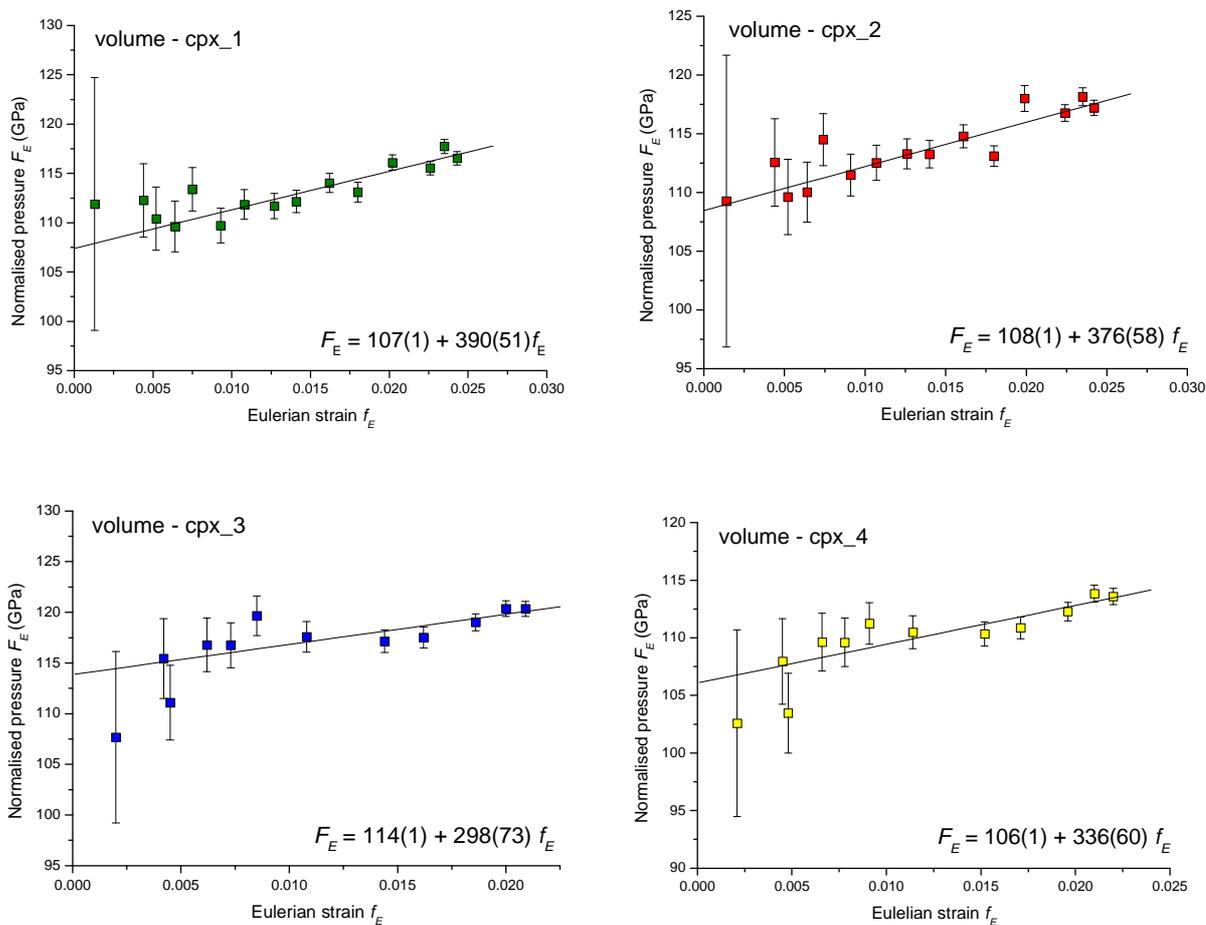


Рисунок 3.2-4. Графики F_E - f_E основанные на уравнении состояния Birch-Murnaghan для кристаллов диопсида

В связи с тем, что графики F_E - f_E (Рис. 3.2-4 и Приложение 3) предполагают что K' больше 4, то данные давление-объем для всех четырех кристаллов были обработаны, используя уравнение Birch-Murnaghan третьего порядка. При этом уточнялись одновременно объем элементарной ячейки при комнатном давлении V_0 , модуль объемной упругости K_0 и его первая производная K' , используя программу EOSFIT 5.2 [Angel, 2002]. Линеаризованное уравнение Birch-Murnaghan, в котором вместо объема используется значение куба параметра элементарной ячейки a , b или c , было использовано для аппроксимации данных каждого из параметров для всех четырех кристаллов

3. Результаты: Влияние воды на уравнение состояния диопсида

диопсида. Уточненные коэффициенты представлены в Таблице 3.2-5. Аппроксимированные данные хорошо согласуются с теми же значениями, полученными из графиков F_E-f_E .

Значения сжимаемости β_o были рассчитаны из выражения $\beta_o = -1/3 K_o$ для параметров элементарной ячейки, и из выражения $\beta_{o(V)} = -1/K_o$ для объема элементарной ячейки. Схема анизотропии сжимаемости для всех четырех кристаллов диопсида выглядит следующим образом: $\beta_{oa} \approx \beta_{oc} < \beta_{ob}$. Схема показывает, что кристаллическая структура диопсида наиболее сжимаема по оси b .

Таблица 3.2-5. Параметры уравнения состояния Birch-Murnaghan для монокристаллов диопсида

	срх_1	срх_2	срх_3	срх_4
$a_o(\text{Å})$	9.7495(2)	9.7535(3)	9.7372(2)	9.7449(5)
$K_{oa}(\text{ГПа})$	105(1)	108(1)	110(2)	104(2)
K'	9.6(5)	9.0(5)	8.8(6)	9.1(8)
$\beta_{oa}(\text{ГПа}^{-1})$	-0.00317	-0.00309	-0.00303	-0.00321
$b_o(\text{Å})$	8.9236(4)	8.9249(2)	8.8787(3)	8.9236(4)
$K_{ob}(\text{ГПа})$	88(1)	89(1)	96(1)	86(1)
K'	4.5(3)	4.5(3)	4.0(4)	4.4(4)
$\beta_{ob}(\text{ГПа}^{-1})$	-0.00379	-0.00375	-0.00347	-0.00388
$c_o(\text{Å})$	5.2514(2)	5.2548(1)	5.2736(2)	5.2500(3)
$K_{oc}(\text{ГПа})$	105(1)	108(1)	111(2)	103(2)
K'	7.8(5)	7.5(4)	6.8(6)	7.1(6)
$\beta_{oc}(\text{ГПа}^{-1})$	-0.00317	-0.00309	-0.00300	-0.00324
$V_o(\text{Å}^3)$	439.37(3)	440.09(2)	438.30(2)	438.80(3)
$K_o(\text{ГПа})$	107(1)	108(1)	113(1)	106(1)
K'	6.5(4)	6.3(4)	5.7(5)	6.1(5)
$\beta_{o(V)}(\text{ГПа}^{-1})$	-0.00935	-0.00926	-0.00885	-0.00943

3.2.3. Обсуждение результатов

Как уже говорилось ранее, что измеренное уравнение состояния обычно описывается параметрами модуля объемной упругости K_0 и его первой производной по давлению K' . Значение K_0 характеризует сжимаемость минерала и обычно зависит от химического состава. В Таблице 3.2-6 перечислены значения K_0 и K' полученные для Са-содержащих клинопироксенов с различным химическим составом в кристаллографических позициях $M1$ и T . Например, [Zhang et al., 1997] показывают, что отношение Fe^{2+} и Mg^{2+} влияет на эластичность Са-клинопироксенов при высоких давлениях. В соответствии с их работой диопсид ($CaMgSi_2O_6$) является более сжимаемым, чем геденбергит ($CaFeSi_2O_6$) потому что октаэдры FeO_6 намного более упругие, чем MgO_6 при высоких давлениях. В работе [Nestola et al., 2005] изучался клинопироксен состава $CaNiSi_2O_6$ и сравнивалось его уравнение состояния с другими $CaMISi_2O_6$ клинопироксенами. Авторы пришли к выводу, что хотя механизм деформации структуры пироксенов с пространственной группой $C2/c$, главным образом, зависит от катиона в позиции $M2$, его жесткость больше зависит от катиона в позиции $M1$ и, в частности, от его валентного состояния.

Таблица 3.2-6. Значения модуля объемной упругости для Са-клинопироксенов различного состава с пространственной группой $C2/c$

Клинопироксен	Модуль объемной упругости K_0	Производная по давлению K'	Ссылка
Диопсид $CaMgSi_2O_6$	105.1(9) ГПа	6.8(1)	Tribaudino et al., 2000
Диопсид $CaMgSi_2O_6$	104.1(9) ГПа	6.2(3)	Zhang et al., 1997
Диопсид ₈₀ Энстатит ₂₀	107(1) ГПа	5.7(3)	Tribaudino et al., 2000
Геденбергит $CaFeSi_2O_6$	117(1) ГПа	4.3(4)	Zhang et al., 1997
Геденбергит $CaFeSi_2O_6$	108.8(4) ГПа	6.6(1)	Nestola et al., 2008
Ni-диопсид $CaNiSi_2O_6$	117.6(3) ГПа	6.4(1)	Nestola et al., 2005
Диопсид $(Ca,Na)(Mg,Fe)(Al_{0.01}Si_{1.99})O_6$	114(4) ГПа	5(2)	Levien and Prewitt, 1981
Фассаит $(Ca,Mg,Fe,Ti,Al)(Si_{1.73}Al_{0.27})_2O_6$	113(3) ГПа	4.8(7)	Hazen and Finger, 1977

3. Результаты: Влияние воды на уравнение состояния диопсида

Значения модулей объемной упругости K и его первой производной по давлению K' для диопсидов в данной работе (срх_1, срх_2, срх_4) сравнимы с предыдущими работами [Tribaudino et al., 2000; Zhang et al., 1997]. Al-содержащий водонасыщенный диопсид (срх_3) намного жестче, чем чистый диопсид. К сожалению, в литературе нет данных о влиянии Al в тетраэдрической позиции (такие как Са-Чермак пироксены) на упругие свойства диопсида. Возможно сделать только косвенные выводы. Диопсид из работы [Levien and Prewitt, 1981] содержит Fe в позиции $M1$, Na в позиции $M2$ и немного Al в тетраэдрической позиции. Его модуль объемной упругости намного выше чем для чистого диопсида и равен 114(4) ГПа. Фассаит [Hazen and Finger, 1977] с гораздо большим содержанием Al в тетраэдре имеет такое же значение модуля 113(3) ГПа. На основании этих двух примеров можно предполагать, что только катионы в позициях $M1$ и $M2$ влияют на сжимаемость клинопироксена. Такое предположение также подтверждается моделью из работы [Thompson et al., 2005], которая предполагает что для $C2/c$ клинопироксенов позиция $M1$ контролирует их сжимаемость. Этот факт был подтвержден и для $\text{CaNiSi}_2\text{O}_6$ клинопироксена в работе [Nestola et al., 2005]. Следовательно, мы предполагаем, что Al в тетраэдрической позиции в кристаллической структуре образца срх_3 не влияет на его упругие свойства. С другой стороны, в данном кристалле диопсида присутствует немного Al в позиции $M1$, который однозначно увеличивает жесткость диопсида. Таким образом, очень сложно сказать имеет ли только лишь вхождение гидроксила в структуру диопсида значимый эффект на его уравнение состояния. Однако это определенно не повышает сжимаемость диопсида.

3.3 Уточнение кристаллической структуры водонасыщенного диопсида

3.3.1. Рентгеновский эксперимент и уточнение структуры

Уточнение кристаллической структуры четырех диопсидов проводилось после рентгенодифракционных экспериментов при высоких давлениях после извлечения данных кристаллов из ячеек с алмазными наковальнями. Детали рентгеновского эксперимента и обработки данных представлены в разделе 2.1.4.4. Кристаллографические характеристики кристаллов диопсида, данные эксперимента и параметры уточнения структуры перечислены в Таблице 3.3-1.

Все расчеты по уточнению структуры проведены с использованием комплекса программ SHELX97 [Sheldrick, 1977]. Начальные координаты атомов были взяты из [Prencipe et al., 2000]. Структура уточнена в рамках пространственной группы $C2/c$ на основе F^2 в анизотропном приближении. Величины функций атомного рассеяния взяты из Интернациональных кристаллографических таблиц [Ibers and Hamilton, 1974]. Ионизированные факторы атомного рассеяния были использованы для катионов Mg и Ca в позициях $M1$ и $M2$ соответственно. Si в тетраэдрической позиции был представлен, как частично ионизированный, и была использована кривая для Si^{2+} , тогда как для атомов кислорода были использованы кривые атомного рассеяния для O и для O^{2-} . В случае Al-содержащего диопсида (срх_3) были применены две методики по уточнению структуры. Сначала была проведена серия уточнений с использованием кривых Mg^{2+} и Al^{3+} в позиции $M1$ и Si^{2+} и Al^{3+} в позиции T . Относительные значения заселенностей этих позиций уточнялись при фиксировании содержания Al на значениях, полученных из электронно-зондового анализа, но с дополнительным ограничением, что структурные позиции были полностью заселены. Однако так как факторы атомного рассеяния Si и Al или Mg и Al различаются незначительно, то другая серия уточнений была проведена только с Mg в позиции $M1$ и Si в позиции T . В таком случае эти две позиции предполагались как не полностью заселенными, и значения заселенностей позиции могло изменяться из-за разницы в один электрон между атомами Si-Al и Mg-Al. В итоге, для процедуры уточнения атомных позиций и заселенностей были использованы кривые Mg и Si для позиций $M1$ и T соответственно. Обе серии уточнений привели к примерно одинаковым результатам со средним атомным номером 12.114 и 13.873 в $M1$ и T в первой процедуре и 12.110 и 13.875 во второй. Необходимо заметить, что во втором случае не были

3. Результаты: Уточнение кристаллической структуры водонасыщенного диопсида

использованы ограничения по химическому составу. Эти значения не совсем согласуются с данными по химическому составу, полученному из электронно-зондового анализа ($12.15e^-$ и $13.9e^-$ для $M1$ и T соответственно). Анализ карт Фурье разницы электронной плотности для двух кристаллов диопсида (сrx_1 и сrx_4) дает высокие значения остаточной плотности на расстояние 0.6 \AA от позиции $M2$. Это предполагает наличие расщепленной позиции $M2'$ в позиции занятой Mg^{2+} , которая описана многими авторами [Bruno et al., 1982; Rossi et al., 1987; Oberti and Caporuscio, 1991; Boffa Ballaran et al., 1998]. Следовательно, дальнейшие уточнения для кристаллов сrx_1 и сrx_4 проводилось при наличии позиции $M2'$ в изотропном приближении и с учетом следующего ограничения заселенностей позиций $M2$ и $M2'$: $Ca^{2+}(M2) + Mg^{2+}(M2') = 1$.

Значения факторов недоверности (R) и критерий согласия (S) представлены в Таблице 3.3-1. Такие факторы получаются из следующих выражений:

$$wR_2 = \left[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2 \right]^{1/2}$$

$$R_I = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$$

$$\text{GoodF} = S = \left[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n - p) \right]^{1/2} \quad \text{где } n \text{ это число рефлексов,}$$

и p это суммарное число уточняемых параметров.

Позиции атомов и анизотропные температурные факторы представлены в Приложение 4 для всех четырех кристаллов. Межатомные расстояния в тетраэдрах T , октаэдрах $M1$ и полиэдрах $M2$ для четырех кристаллов диопсида перечислены в Таблице 3.3-2.

3. Результаты: Уточнение кристаллической структуры водонасыщенного диоксида

Таблица 3.3-1. Кристаллографические характеристики и данные уточнения структуры четырех образцов диоксида

	Срх_1 63 ppm H ₂ O 0.088 wt.% Al ₂ O ₃	Срх_2 600 ppm H ₂ O 0.059 wt.% Al ₂ O ₃	Срх_3 2510 ppm H ₂ O 8.813 wt.% Al ₂ O ₃	Срх_4 без воды 0.030 wt.% Al ₂ O ₃
Пространственная группа, Z	C2/c, 4	C2/c, 4	C2/c, 4	C2/c, 4
a, Å	9.7494(2)	9.7526(10)	9.7373(2)	9.7448(2)
b, Å	8.9235(4)	8.9259(8)	8.8803(1)	8.9228(1)
c, Å	5.2514(2)	5.2543(13)	5.2729(3)	5.2497(2)
β , °	105.909(2)	105.838(12)	105.970(2)	106.021(2)
V, Å ³	439.36(3)	440.08(2)	438.35(2)	438.74(2)
ρ_{calc} , g/cm ³	3.274	3.269	3.402	3.279
μ , mm ⁻¹	2.07	2.06	2.12	2.07
Число независимых рефлексов	1367	1366	1361	1357
Число рефлексов с $F^2 > 4\sigma(F^2)$	1211	1213	1222	1109
R_{int} (%)	2.62	2.93	3.04	3.96
R_1 (%) для рефлексов с $F^2 > 4\sigma(F^2)$	2.69	2.64	3.50	3.74
R_1 (%) для всех рефлексов	3.27	3.19	4.39	5.86
wR_2 (%)	6.84	6.90	7.34	8.24
S	1.160	1.124	1.184	1.107
Число уточняемых параметров	56	53	55	56
Остаточная электронная плотность $\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$, e/Å ³	0.78/-0.45	0.72/-0.38	0.73/-0.53	0.82/-0.66

3.3.2. Геометрия полиэдров и обсуждение

Кристаллическая структура диопсида состоит из цепочек вершинно-соединенных тетраэдров вытянутых вдоль оси c (Рис. 1.3-1 в разделе введения 1.3.1). Октаэдры $M1$ друг с другом соединены ребрами и также образуют цепочки параллельные цепочками тетраэдров. Оба типа цепочек соединяются общими вершинами полиэдров, с образованием между ними крупных полостей $M2$ (Рис. 3.3-1). Замещение катионов в одном из полиэдров приводит не только к изменению его собственной геометрии, но и к изменению соседних. В связи с этим довольно сложно проводить сравнение результатов данной работы с данными по природным клинопироксенам, которые имеют очень сложный состав, включая не только замещение Al в тетраэдрической позиции, но и Fe и другие трехвалентные катионы в позиции $M1$, и более крупные катионы (Na, Mn, K) в позиции $M2$.

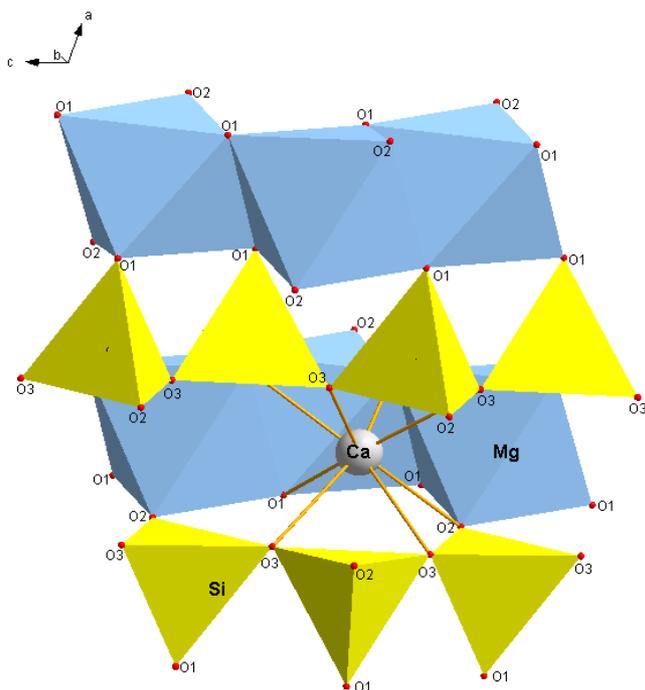


Рисунок 3.3-1. Фрагмент кристаллической структуры диопсида, показывающий координацию катионов Si, Mg и Ca

3. Результаты: Уточнение кристаллической структуры водонасыщенного диопсида

Однако возможно сравнить наши результаты с чистым Са-Чермак клинопироксеном CaAlAlSiO_6 [Okamura et al., 1974] для того, чтобы установить, могут ли некоторые корреляции между индивидуальными длинами связей в природных пироксенах [см. например Dal Negro et al., 1985; Dal Negro et al., 1986; Manoli and Molin, 1988] дать нам какие-либо качественные признаки влияния вхождения воды на геометрию полиэдров. Межатомные расстояния в полиэдрах для четырех кристаллов диопсида представлены в Таблице 3.3-2.

Таблица 3.3-2. Межатомные расстояния катион-кислород в структурах кристаллов диопсида

		<i>Срх_1</i> 63 ppm H ₂ O 0.088 wt.% Al ₂ O ₃	<i>Срх_2</i> 600 ppm H ₂ O 0.059 wt.% Al ₂ O ₃	<i>Срх_3</i> 2510 ppm H ₂ O 8.813 wt.% Al ₂ O ₃	<i>Срх_4</i> без воды 0.030 wt.% Al ₂ O ₃
<i>M2</i> (Ca)	Ca – O2	2.3360(7) *2	2.3447(9) *2	2.3577(9) *2	2.325(1) *2
	Ca – O1	2.3617(7) *2	2.3665(7) *2	2.3702(9) *2	2.357(1) *2
	Ca – O3 _{C1}	2.5663(7) *2	2.5638(8) *2	2.5517(9) *2	2.569(1) *2
	Ca – O3 _{C2}	2.7220(7) *2	2.7199(7) *2	2.6944(9) *2	2.725(1) *2
	<Ca – O>	2.4965	2.4987	2.4935	2.494
<i>M2'</i> (Mg)	Mg – O1	1.9486(6) *2			1.910(1) *2
	Mg – O2	2.2934(7) *2			2.286(1) *2
	Mg – O3 _{C1}	2.9988(7) *2			3.045(7) *2
	Mg – O3 _{C2}	3.0764(7) *2			3.115(7) *2
	<Mg – O>	2.5793			2.589
<i>M1</i> (Mg,Al)	Mg – O2	2.0552(7) *2	2.0553(7) *2	2.0355(10) *2	2.053(1) *2
	Mg – O1 _{A2}	2.0616(6) *2	2.0625(8) *2	2.0447(8) *2	2.062(1) *2
	Mg – O1 _{A1}	2.1248(7) *2	2.1206(7) *2	2.1066(10) *2	2.129(1) *2
	<Mg – O>	2.0805	2.0794	2.0627	2.0813
<i>T</i> (Si, Al)	Si – O2	1.5859(7)	1.5890(7)	1.6029(9)	1.586(1)
	Si – O1	1.6004(7)	1.6003(7)	1.6150(9)	1.600(1)
	Si – O3 _{A1}	1.6681(6)	1.6706(7)	1.6735(8)	1.666(1)
	Si – O3 _{A2}	1.6867(6)	1.6883(7)	1.6930(9)	1.686(1)
	<Si – O>	1.6338	1.6371	1.6461	1.6345
	O3-O3-O3 (°)	165.95(6)	166.27(6)	165.99(7)	165.60(9)

3. Результаты: Уточнение кристаллической структуры водонасыщенного диопсида

Полиэдр M2

В диопсиде Ca^{2+} является единственным катионов заполняющим позицию M2, хотя результаты уточнения предполагают присутствие небольшого количества Mg в M2 для двух кристаллов (срх_1 и срх_4). Катион в M2 координируется 8 атомами кислорода: двумя O1 и двумя O2 не мостиковыми кислородами, а также четырьмя мостиковыми O3 (Рис. 3.3-1). Межатомные расстояния M2-O изменяются от 2.3360(7) до 2.7220(7)Å для срх_1, от 2.3447(9) до 2.7199(7)Å для срх_2, от 2.3577(9) до 2.6944(9)Å для срх_3 и от 2.325(1) до 2.725(1)Å для срх_4. Искажение и размер полиэдра M2 уменьшается с увеличением содержания Al в структуре.

В структуре диопсида, катионы меньшие по размеру чем Ca (например Mg^{2+} и Fe^{2+}) занимают немного отличную от M2 позицию, обозначаемую как расщепленная позиция M2' [Rossi et al., 1987; Oberti and Caporuscio, 1991; Boffa Ballaran et al., 1998]. В нашем случае позиция M2' была описана для образцов срх_1 и срх_4. В работе [Rossi et al., 1987] было отмечено, что крупный катион (Ca) занимает центр восьми-координированной M2 позиции, а меньший катион (в нашем случае Mg) имеет тенденцию двигаться по направлению к краю полиэдра, а именно к позиции M1, так как эта позиция является подобной M2 в таких минералах как высокий-клиноэнстатит или ZnSiO_3 [Bruno et al., 1982]. Катион в позиции M2' связан с двумя кислородами O1 и двумя O2 на расстоянии 1.9486(6) и 2.2934(7)Å соответственно для срх_1, и на расстоянии 1.910(1) и 2.286(1)Å для срх_4. Эти расстояния меньше чем M2-O1 и M2-O2, в то время как четыре межатомных расстояния M2'-O3 намного больше: 2.9988(7)Å*2 и 3.0764(7)Å*2 для срх_1, и 3.045(7)Å*2 и 3.115(7)Å*2 для срх_4 (Рис. 3.3-2).

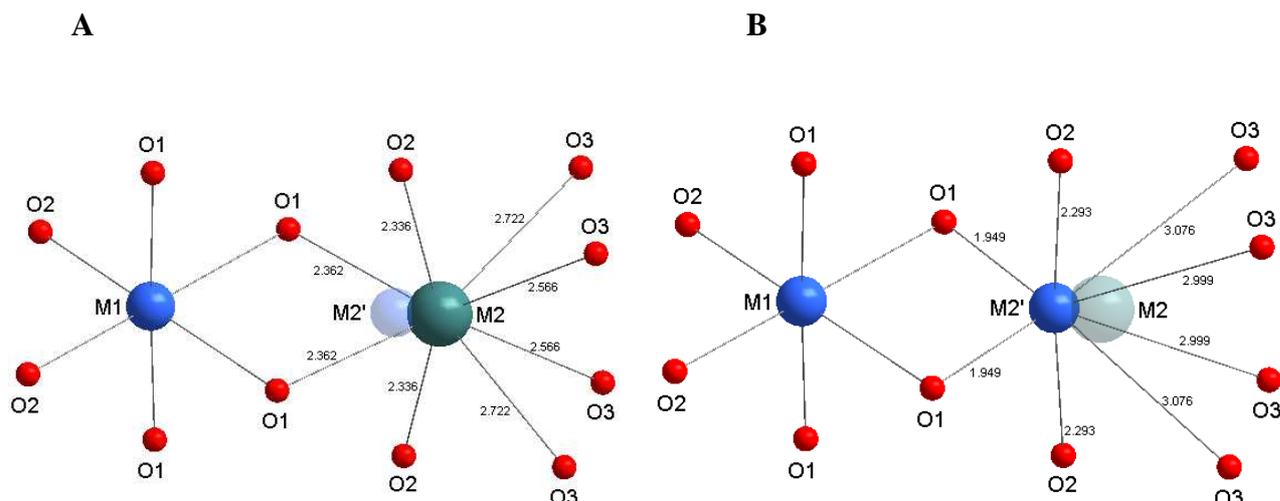


Рисунок 3.3-2. Координация позиций M1, M2 и M2' в структуре диопсида (srx_1). На Рис. A показаны расстояния для катионов в позиции M2, на Рис. B – для позиции M2'.

Самые длинные межатомные расстояния с мостиковыми атомами кислорода O3 ($M2-O3_{C2}$) очень чувствительны к заполнению позиции M2, которая в наших образцах практически постоянно занята лишь катионами Ca, а также к количеству замещенного Al в тетраэдрической позиции (Al^{IV}). Например, в работах [Dal Negro et al., 1985; 1986] была найдена обратная корреляция между связями $M2-O3_{C2}$ и связями в тетраэдре, включающие в себя не мостиковые атомы кислорода, $T-O_{nbr}$. В наших образцах также была установлена линейная обратная корреляция между расстояниями $M2-O3_{C2}$ и $T-O1$ (Рис. 3.3-3а). При рассмотрении расстояний $T-O2$ вместо $T-O1$ наблюдается небольшое, но явное отклонение от такой линейности для образца Al-содержащего диопсида srx_3 (Рис. 3.3-3б). Более того, на Рисунке 3.3-3б видно, что точка на графике для диопсида srx_2 находится на значении расстояния $M2-O3_{C2}$ немного отличном, нежели для других двух образцов диопсида. Это предполагает, что в данном кристалле присутствует небольшое количество Al^{IV} , и это согласуется с данными электронно-зондового анализа (см. Табл. 3.2-2 в разделе 3.2.1.)

3. Результаты: Уточнение кристаллической структуры водонасыщенного диопсида

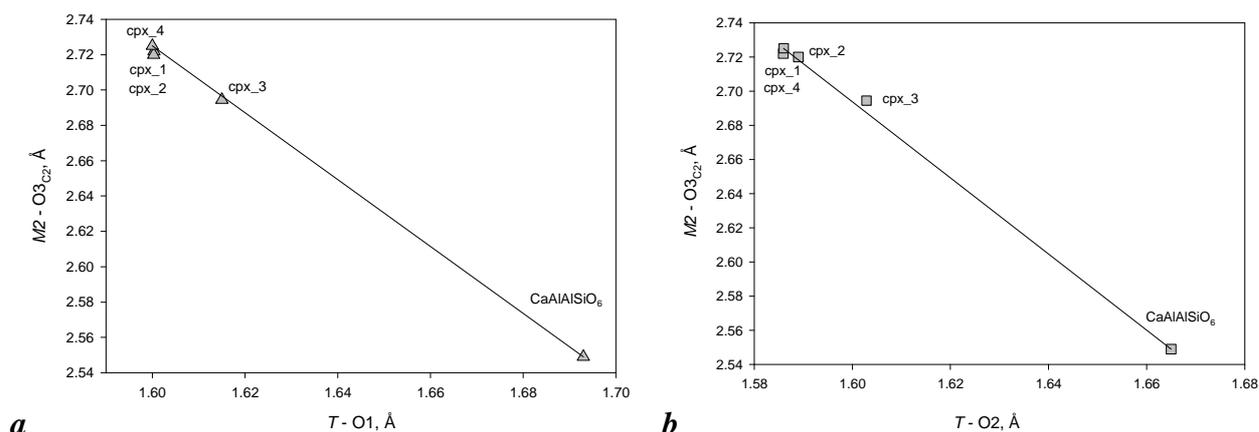


Рисунок 3.3-3. Отношения между межзатомными расстояниями $M2-O3_{C2}$ и $T-O1$ (a) и $T-O2$ (b) для четырех кристаллов диопсида в данной работе и для Са-Чермак клинопироксена из работы [Okamura et al., 1974]

Октаэдр M1

Соединенные по ребрам октаэдры ($M1$) формируют цепочки параллельные цепочкам из тетраэдров, и вытянуты параллельно оси c . Октаэдры $M1$ координируются двумя атомами кислорода $O2$ и четырьмя атомами $O1$ (Рис. 3.3-1) и заполнены катионами Mg^{2+} в чистом диопсиде (срх_1, срх_2, срх_4). В Al-содержащем диопсиде октаэдры заняты как катионами Mg^{2+} , так и Al^{3+} в соответствии с Чермак замещением (срх_3). Межатомные расстояния $M1-O$ изменяются от 2.0552(7) до 2.1248(7)Å для срх_1, от 2.0553(7) до 2.1206(7)Å для срх_2, от 2.036(1) до 2.107(1)Å для срх_3 и от 2.053(1) до 2.129(1)Å для срх_4. Расстояния $M1-O$ в Al-содержащем диопсиде срх_3 меньше, чем в чистом диопсиде, из-за присутствия меньшего по размеру Al^{3+} . Анализируя данные для четырех кристаллов диопсида из нашей работы и для Са-Чермак пироксена из [Okamura et al., 1974], была установлена линейная корреляция между расстояниями $M1-O$ и содержанием Al в позиции $M1(Al^{VI})$ (Рис. 3.3-4).

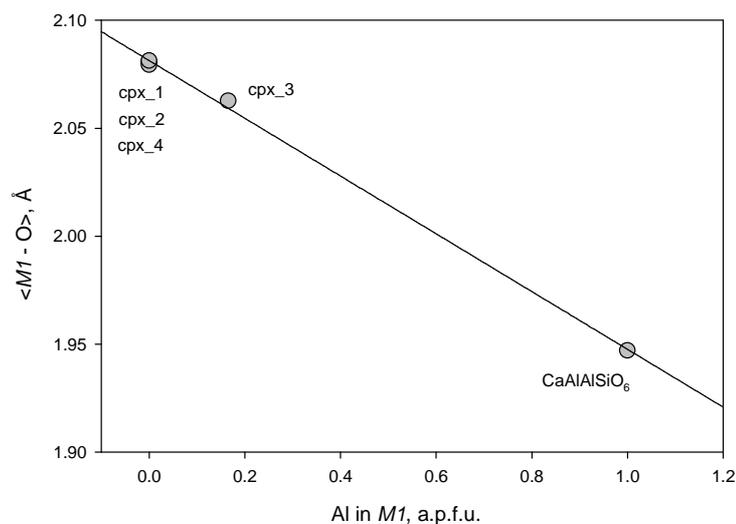


Рисунок 3.3-4. Корреляция между межатомными расстояниями $M1-O$ и содержанием Al в позиции $M1$ для четырех кристаллов диопсида нашей работы и для Ca -Чермак клинопироксена и работы [Okatira et al., 1974]

Тетраэдр T

В чистом диопсиде тетраэдры полностью заполнены катионами Si (срх_1, срх_2, срх_4) и катионами Si и Al^{3+} в Al -содержащем диопсиде (срх_3). Катион в тетраэдре координируется атомами кислорода $O1$, $O2$ и двумя $O3$ (Рис. 3.3-1). В искаженном тетраэдре $Si(Al)O_4$ имеется четыре различных межатомных расстояния $T-O$, которые имеют значения от 1.5859(7) до 1.6867(6) \AA для срх_1, от 1.5890(7) до 1.6883(7) \AA для срх_2, от 1.6029(9) до 1.6930(9) \AA для срх_3 и для 1.586(1) до 1.686(1) \AA для срх_4. Расстояния в тетраэдре в пироксенах зависят от содержания в них Al и от радиуса катионов присутствующих в позициях $M1$ и $M2$ [Rossi et al., 1983]. Рост содержания Al^{IV} увеличивает длину всех $T-O$ связей и, в частности, расстояния $T-O_{nbr}$. Существует линейная зависимость между средним значением расстояний $T-O$ и содержанием Al^{IV} (Рис. 3.3-5), так же как и существует зависимость между средним значением расстояний $M1-O$ и содержанием Al^{VI} (Рис. 3.3-4). Однако тщательный анализ поведения межатомных расстояний $T-O_{nbr}$ отдельно от $T-O_{br}$ как функция содержания Al^{IV} показывает, что в то время как связи $T-O_{nbr}$ зависят линейно от Al^{IV} , связи $T-O_{br}$ показывают явное отклонение от такой линейности (Рис. 3-3.6). Более того, три образца чистого диопсида показывают наибольший разброс, и диопсид срх_2 (т.е. водонасыщенный диопсид) имеет наибольшее значение.

3. Результаты: Уточнение кристаллической структуры водонасыщенного диопсида

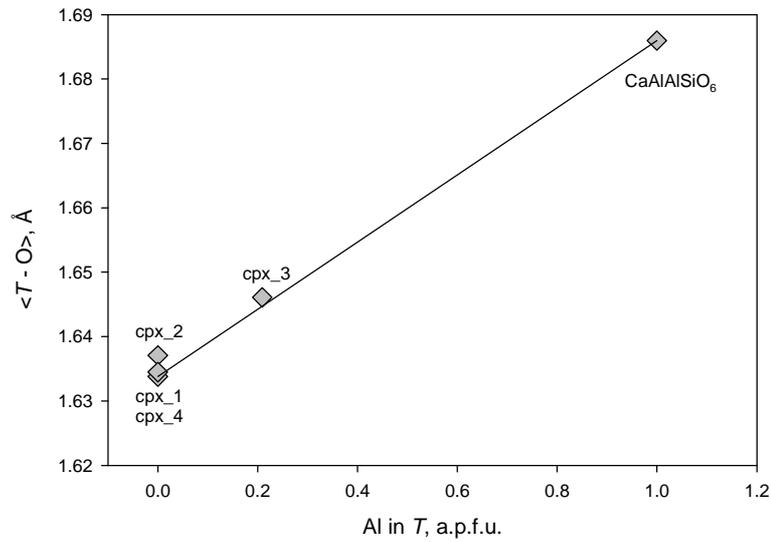


Рисунок 3.3-5. Средние межатомные расстояния в тетраэдрах (T) как функция содержания Al^{IV} . Значения для Ca-Чермак пироксена взяты из [Okamura et al., 1974]

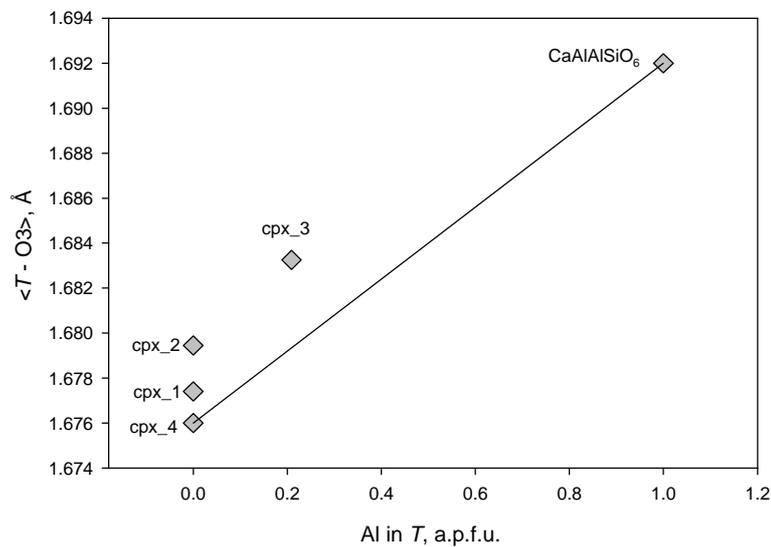


Рисунок 3.3-6. Средние межатомные расстояния в тетраэдрах с мостиковым кислородом O3 как функция количества Al^{IV} . Данные для водонасыщенного диопсида, так же как и Al-содержащего диопсида отклоняются от линейной зависимости

3. Результаты: Уточнение кристаллической структуры водонасыщенного диопсида

Предположение о том, что атом водорода при вхождении в структуру диопсида прикрепляется к атому кислорода O2 уже обсуждалось в разделе 3.1.1.3 для чистого диопсида, и в разделе 3.1.2.3 для Al-содержащего диопсида. Из инфракрасных измерений было установлено что протон присоединяется к атому O2, формируя водородную связь по направлению к атому O3. Отклонение от линейности T-O2 как функции связи M2-O3 в диопсиде срх_3 на Рисунке 3.3-3b также указывает нам на протонирование кислорода O2, когда Si замещается Al. Более того, отклонение для связей T-O3 как функции содержания Al в позиции T для Al-содержащего срх_3 (Рис. 3.3-6), а так же и для чистого водонасыщенного диопсида срх_2, тоже указывает на правильность предположения о том, что атом O3 вовлечен в механизм вхождения водорода в структуру диопсида.

4. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ И ГЕОФИЗИЧЕСКИЕ ИНТЕРПРЕТАЦИИ НАСТОЯЩИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

4.1. Роль клинопироксенов при сохранении воды в верхней мантии

Верхняя мантия в основном состоит из оливина и пироксенов (см. Рис. 1.1-3 в разделе 1.1). Их содержания варьируют в пределах 50-80 % для оливина, 10-50% для ортопироксена, 1-5% для клинопироксена и 1-20% граната. [Maaløe and Aoki, 1977] опубликовали средние содержания минералов верхней мантии, полученные из состава лерцолитов: оливин 63%, ортопироксен 30%, клинопироксен 2% и гранат 5%.

На Рисунке 4.1-1 (слева) показаны рассчитанные количества растворимости воды для чистого диопсида как функция давления при постоянной температуре 1100°C. Эти данные были рассчитаны из термодинамической модели, полученной в данной работе. При сравнении наших данных с экспериментальными результатами по оливину из [Kohlstedt et al., 1996] и [Mosenfelder et al., 2006] (см. Рис. 4.1-1 правый) видно, что чистый диопсид растворяет в себе довольно небольшое количество воды, нежели оливин, особенно в глубоких слоях верхней мантии.

В данной работе растворимость воды в чистом диопсиде калибровалась при высокой активности кремнезема. При низкой же его активности в верхней мантии растворимость воды в диопсиде может меняться. Однако, маловероятно, что она меняется на порядок. При условиях низкой активности кремнезема возможно стабилизировать воду в вакансиях Si. Хотя известно, что такой тип дефекта имеет большой молярный объем и, следовательно, он будет незначительным при высоких давлениях. Эксперименты при условии различных активностей оксидов, к тому же, дают похожие значения растворимости воды в диопсиде при одинаковых P и T , хотя и разные инфракрасные спектры.

4. Геохимические и геофизические значения данных исследований

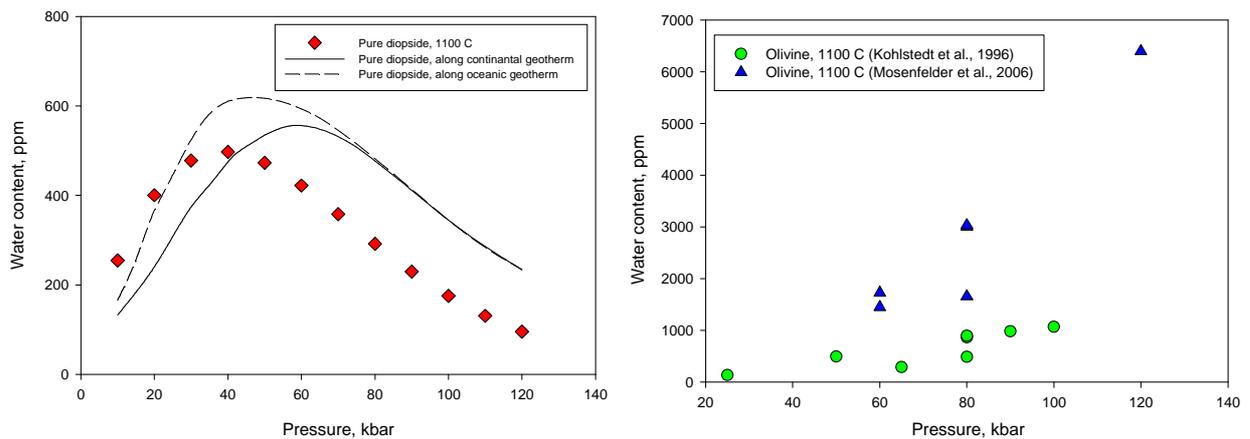


Рисунок 4.1-1. Растворимость воды в чистом диопсиде (слева) и в оливине (справа) как функция давления при 1100°C вдоль двух мантийных геотерм. Данные для чистого диопсида были рассчитаны в соответствии с термодинамической моделью, установленной в данной работе (см. раздел 3.1.1.5). Данные для оливина взяты из [Kohlstedt et al., 1996] и [Mosenfelder et al., 2006]. Нужно заметить что [Mosenfelder et al., 2006] и [Kohlstedt et al., 1996] использовали различные калибровки для коэффициента поглощения воды в оливине, что и указывает на сильное различие обоих наборов данных.

Природные клинопироксены всегда содержат некоторое количество алюминия. Однако рассчитанные количества водной растворимости, показанные на Рисунке 4.1-1, представляют ситуацию только лишь для системы без Al. Растворимость Al в клинопироксене сильно зависит от давления и температуры. На Рисунке 4.1-2 показана фазовая диаграмма давление-состав для системы Ca-Mg-Al-Si (CMAS). Содержание Al снижается с давлением, так как при росте давления большинство Al входит в состав граната. По причине того, что при высоких давлениях растворимость Al в клинопироксене довольно низкая, система без Al очень хорошо может быть приближена к реальной ситуации в глубоких слоях верхней мантии. Следовательно, можно сделать вывод, что клинопироксены не являются главным носителем (хранителем) воды в глубоких частях верхней мантии, несмотря на тот факт, что относительное содержание клинопироксенов в I пиrolитовой мантии достаточно велико.

4. Геохимические и геофизические значения данных исследований

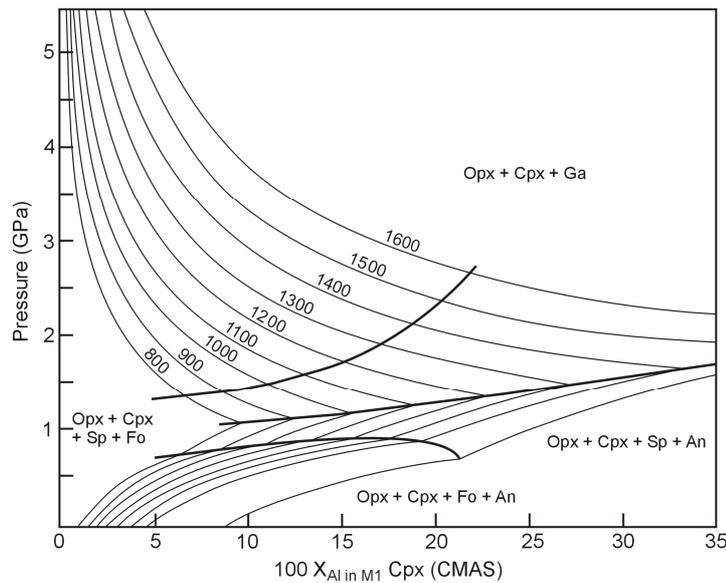


Рисунок 4.1-2. Диаграмма давление-состав для системы CMAS (Ca, Mg, Al, Si), показывающая аппроксимацию рассчитанных изотерм (°C) к экспериментально определенному составу клинопироксенов. Изменена из [Gasparik, 2003].

С другой стороны, в неглубоких слоях верхней мантии растворимость Al в клинопироксена велика. Следовательно, эффект Al на растворимость воды должен быть учтен. Содержание алюминия в нашей работе в Al-содержащем диопсиде равно: 2.38 - 9.98 wt.% Al₂O₃ при 15 kbar и 1000°C, 1.58 - 4.20 wt.% Al₂O₃ при 25 kbar и 900°C, 1.54-8.37 wt.% Al₂O₃ при 25 kbar и 1100°C. Эти значения намного превышают определенные равновесные изоплеты, рассчитанные в работе [Gasparik, 2003] (5.61, 1.53 и 3.06 wt.% Al₂O₃ для трех условий соответственно). Первой причиной такого расхождения может быть то, что данные в [Gasparik, 2003] получены для безводной системы CMAS. В присутствии воды растворимость Al может, на самом деле, возрасти из-за дополнительного возможного механизма замещения для Al, такого как CaMgAlHSiO₆ (см. раздел 3.1.2.4 - Механизм замещения водорода). Второй причиной может являться то, что при синтезе Al-содержащего диопсида в нашей работе не было получено дополнительных фаз кроме самого диопсида (только в двух экспериментах был найден корунд). Следовательно, высокое содержание алюминия в некоторых экспериментах является метастабильной характеристикой, возникшей из-за плохого зародешеобразования граната. Тем не менее, из экспериментальных данных все еще возможно получить состав водонасыщенного алюминиевого клинопироксена, находящегося в равновесии с гранатом.

Для этого предполагалось, что количество Чермак замещения равновесного с гранатом в водонасыщенной среде является тем же, что и для безводной системы. Более того, некоторое количество Al растворено в клинопироксене в виде компонента $MgAlHSiO_6$. Отношение этого компонента к Чермак компоненте может быть напрямую рассчитано из полученных отношений N к Al при данных P и T (Табл. 4.1-1).

Коэффициент распределения воды между двумя фазами при водонасыщенных условиях является отношением растворимостей воды в этих двух фазах. Оливин, пироксены и гранат – главные минералы верхней мантии. В то время как вода предпочтительнее растворяется в оливине при давлениях более 90 kbar, при низких давлениях ее растворение происходит преимущественно в алюминиевом ортопироксене [Mierdel et al., 2007]. Работа [Mierdel et al., 2007] включает в себя термодинамическую модель растворимости воды в алюминиевом энстатите. Из этой модели были рассчитаны значения растворимости воды для Al-насыщенного ортопироксена для тех же условий, при которых был синтезирован Al-содержащий диопсид в данной работе (Табл. 4.1-1). Далее из этих данных можно рассчитать коэффициент распределения воды между ортопироксеном и клинопироксеном в условиях насыщения алюминием. Для 15 kbar и 1000°C $D_{\text{срх/орх}}=0.66$; для 25 kbar и 900°C $D_{\text{срх/орх}}=0.24$; и для 25 kbar и 1100°C $D_{\text{срх/орх}}=0.54$ (Табл. 4.1-1). Данные цифры показывают, что в условиях давлений в самых верхних слоях верхней мантии содержание воды в клино- и ортопироксенах должно быть примерно одинаковым. Коэффициент распределения воды может сильно зависеть от температуры, а именно при высоких температурах вода будет растворяться преимущественно в клинопироксене. Это согласуется с данными из работы [Aubaud et al., 2004], где дается значение $D_{\text{срх/орх}} = 1.4$ из экспериментов при 1300°C . Это также согласуется с данными исследований природных мантийных ксенолитов, которые обычно показывают значения количества воды в клинопироксенах вдвое большее, чем в ортопироксенах [Skogby, 2006]. Полученные данные по зависимости водной растворимости в клинопироксенах также сравнимы с данными для ортопироксенов. Экспериментальные результаты данной работы четко показывают, что растворимость воды в алюминесодержащем диопсиде снижается при росте температуры, так же как и для ортопироксена [Mierdel et al., 2006]. Задача о зависимости от давления в данной работе определено еще не решена. Однако основываясь на том, что растворимость алюминия клинопироксенах обычно снижается с давлением, можно ожидать похожее поведение и для растворимости воды в клинопироксенах, так же как и для ортопироксенов. В совокупности с низкой

растворимостью воды в оливине и гранате при низких давлениях, можно предполагать, что запасы воды в верхней мантии определяется пироксенами. За счет своего большего распространения ортопироксены будут являться главным вместилищем воды в верхней мантии, а клинопироксены могут играть такую же важную роль в условиях некоторых обогащенных составов.

Таблица 4.1-1. Рассчитанное содержание воды в ортопироксене (орх) и клинопироксене (срх) при Al насыщении и полученные коэффициенты распределения воды. Максимальное содержание Al в присутствие воды в клинопироксенах было рассчитано в соответствии с молярным отношением H:Al, полученным в данной работе.

	<i>Растворимость воды в Al-насыщенном орх [Mierdel et al., 2006] (в ppm H₂O)</i>	<i>тах. содержание Al в срх [Gasparik, 2003] (в wt.% Al₂O₃)</i>	<i>тах. содержание Al срх в присутствие воды (в wt.% Al₂O₃)</i>	<i>Рассчитанное содержание воды в срх при Al насыщении (в ppm H₂O)</i>	<i>Коэффициент распределения срх/орх</i>
25 kbar 1100°C	1779	3.06	3.53	953	0.54
25 kbar 900°C	4144	1.53	1.97	1011	0.24
15 kbar 1000°C	3315	5.61	6.66	2199	0.66

Не смотря ни на что, результаты этой работы полностью сопоставимы с моделью общей растворимости воды в верхней мантии, описанной в [Mierdel et al., 2007]. На Рисунке 4.1-3 показана растворимость воды в минералах верхней мантии как функция глубины для типичных континентальной и океанической геотерм. Растворимость воды в Al-насыщенном ортопироксене уменьшается с глубиной. В противоположность этому, в соответствии с работой [Kohlstedt et al., 1996], растворимость воды в оливине увеличивается как с давлением, так и с температурой. Модель предполагает, что мантия

4. Геохимические и геофизические значения данных исследований

состоит из 60 % оливина и 40% Al-насыщенного энстатита. В этой модели кривая общей растворимости воды имеет ярко-выраженный минимум на глубине между 150 и 200 km. Это соответствует расположению зоны низких скоростей сейсмических волн (seismic low-velocity zone – LVZ) под континентами. В [Mierdel et al., 2007] предложено, что в глубинном интервале этой зоны достаточно всего нескольких сотен ppm воды для того, чтобы вызвать формирование водонасыщенного расплава. Для более горячей океанической геотермы верхняя зона минимума кривой растворимости воды смещена на глубину 60-80 km, что соответствует положению сейсмической зоны низких скоростей под океанами. Резкое увеличение растворимости воды выше зоны низких скоростей объясняет, почему ее верхняя граница хорошо определяется по сейсмическим данным, с другой стороны постепенное увеличение растворимости воды ниже зоны низких скоростей соответствует диффузной природе этой сейсмической границы.

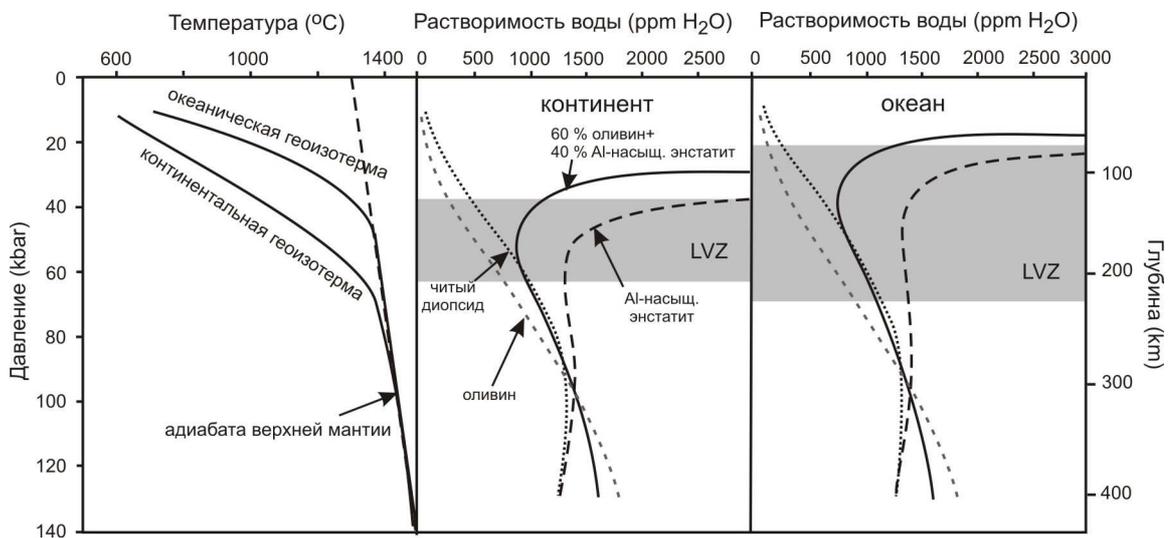


Рисунок 4.1-3. Растворимость воды в минералах верхней мантии как функция глубины для типичных континентальной и океанической геотерм. Перерисовано из [Mierdel et al., 2007].

4.2. Вода в клинопироксенах и рециклинг воды в зонах субдукции

После дегидратации амфиболов и других водных минералов базальтовый слой субдуцированной океанической коры будет состоять из эклогита с главными составляющими его минералами, гранатом пиропом и омфацитом.. В соответствии с работой [Lu and Kerpler, 1997], количество воды, подвергаемое рециклингу за счет погружения океанической коры, может быть определено при умножении общей длины зон субдукции на Земле (42000 km) на среднюю скорость субдукции (5 см/год), на толщину океанической коры (6 km), на ее плотность (3 g/cm^3) и на содержание в ней воды. Основываясь на собственных данных растворимости воды в гранате, они рассчитали количество воды, погруженное в мантию в течение последних трех миллиардов лет со времен Протерозоя: 2.0 и $4.9 \cdot 10^{16}$ тонн в случае горячей и холодной субдукции, соответственно. Это отвечает 1.5 и 3.5 % от общего количества воды в гидросфере ($1.4 \cdot 10^{18}$ тонн).

Растворимость воды в клинопироксене намного больше, чем в гранате. Однако эклогиты содержат различное количество граната, до 55% [Coleman et al., 1965]. Примерное определение количества воды погруженного за счет рециклинга номинально безводных минералов в зонах субдукции, может быть получено, если предположить, что после дегидратации амфиболов, эклогиты все еще содержат около 200 ppm воды в пиропе и 2500 ppm воды в омфаците. При учете скоростей субдукции и длины зон субдукции в настоящее время, за интервал в миллиард лет, в мантию поступило бы $4.67 \cdot 10^{17}$ тонн воды. Это соответствует 3.3 % общей массы океанов. При условии, что такая потеря воды с поверхности Земли не балансировалась бы дегазацией из мантии, уровень океана уменьшился бы на 130 m. Это значение сравнимо с эффектом 1-2 % серпентиназации в мантии под зонами субдукции [Rüpkе et al., 2004]. Следовательно, это доказывает, что номинально безводные минералы играют существенную роль в рециклинге воды в мантию. На самом деле, их роль будет даже значительнее по следующим двум причинам:

- Результаты данной работы предполагают, что растворимость воды в алюминиевом клинопироксене сильно возрастает при снижении температуры. При низких температурах внутри субдуцированной плиты возможны даже большие значения растворимости воды.

- Над субдуцированной плитой обычно существуют адвективные течения мантийного материала, которые увлекают за собой материал в более глубокие слои

мантии параллельно движению плиты. Вода, освобожденная из минералов субдуцированной плиты, при распаде водных минералов может частично растворяться в оливине адвективного перидотита, что обеспечит дополнительный механизм водной субдукции. Так как растворимость воды в оливине растет с глубиной, такой механизм обеспечил бы сохранность воды в оливине, освобожденной из водного омфацита, но в том случае если растворимость воды в алюминиевом клинопироксена действительно уменьшается с глубиной.

Количественные подсчеты рециклинга воды в мантию нуждаются в учете эффекта номинально безводных минералов, в частности клинопироксена и оливина. Точные расчеты возможны только при помощи объединения двух моделей, а именно модели стабильности водных фаз и модели растворимости воды номинально безводных минералов. Настоящая работа обеспечивает только лишь начальную стадию к установлению такой модели. Более того, она предполагает, что важность серпентина в рециклинге воды в мантию, возможно, преувеличена и некоторые детали модели, которая полагается только на субдукцию серпентина, может содержать ошибки. Например, модель [Rürke et al., 2004] предполагает некоторый максимум воды, который содержался в океанах около 2 миллиардов лет назад, и с того времени вода транспортировалась из океанов в мантию. Их модель основывается на предположении, что только 2 миллиарда лет назад Земля уже достаточно остыла, и геотерма в зоне субдукции была достаточно низкой для субдукции серпентина. Однако если номинально безводные минералы обеспечивают механизм для субдукции воды независимо от стабильности серпентина, то такие характеристики могут практически не рассматриваться. На самом деле, реконструкция уровня моря предполагает некоторые колебания в Фанерозое, но наличие тренда снижения уровня моря за последние 2 миллиарда лет совершенно не обязательно [например, Hallam, 1992; Miller et al., 2005].

4.3. Дистанционные измерения воды в мантии

Внедрение водорода в мантийные минералы изменяет их упругие свойства и, следовательно, меняются скорости сейсмических волн [например, Karato, 1995, 2006]. Работа [Jacobsen, 2006] обобщает результаты различных авторов по влиянию воды на модуль объёмной упругости для номинально безводных минералов (Рис. 4.3-1). В ней говорится, что все исследуемые минералы, такие как оливин, рингвудит и вадслеит, становятся более сжимаемыми с увеличением содержания гидроксила в их структуре. В соответствии с результатами данной работы диопсид ведет себя совершенно противоположным образом: сжимаемость диопсида снижается при увеличении в его структуре содержания воды и Al.

Отличие во влиянии воды на упругие свойства минералов можно объяснить различными механизмами вхождения OH в их структуру. Например, главным механизмом растворения воды в оливине является образование вакансий в позиции Mg и замещение катиона Mg^{2+} парой протонов ($2H^+ = Mg^{2+}$) [например, Bai and Kohlstedt, 1993]. Такие протонированные вакансии обычно увеличивают сжимаемость. Следовательно, модуль объёмной упругости будет уменьшаться с ростом концентрации воды. Похожий механизм возможно отвечает за эффект воды на модуль объёмной упругости в вадслеите и рингвудите. В случае диопсида катионы Al и протоны замещают Si в тетраэдрической позиции ($Al^{3+} + H^+ = Si^{4+}$). Это означает, что при растворении воды в алюминиевом диопсиде не образуется вакансий, а, следовательно, диопсид становится жестче при двойном изоморфизме $Al^{3+} + H^+$ для Si^{4+} .

Результаты данной работы не позволяют разделить эффект H^+ и Al^{3+} на модуль объёмной упругости. Однако фугитивность воды вызывает некоторое растворение компонента $CaMg(AlH)SiO_6$ в клинопироксене в дополнение к Чермак компоненте. И следовательно, эффект тетраэдрического Al и H на модуль объёмной упругости всегда будет сдвоенным друг с другом в мантии Земли. Увеличивается ли модуль объёмной упругости при вхождение воды в алюминиевом ортопироксене еще не ясно по причине нехватки экспериментальных данных. Однако если ортопироксен и клинопироксен ведут себя одинаково, то определение небольшого количества воды в верхней мантии из измерений скоростей сейсмических волн окажется почти невозможным. В особенности в верхних слоях верхней мантии, где большая часть воды находится в пироксенах.

Увеличение значений модуля объемной упругости пироксенов за счет двойного замещения Al + H для Si возможно нейтрализуется в совокупности со смягчением оливина за счет образования вакансий Mg.

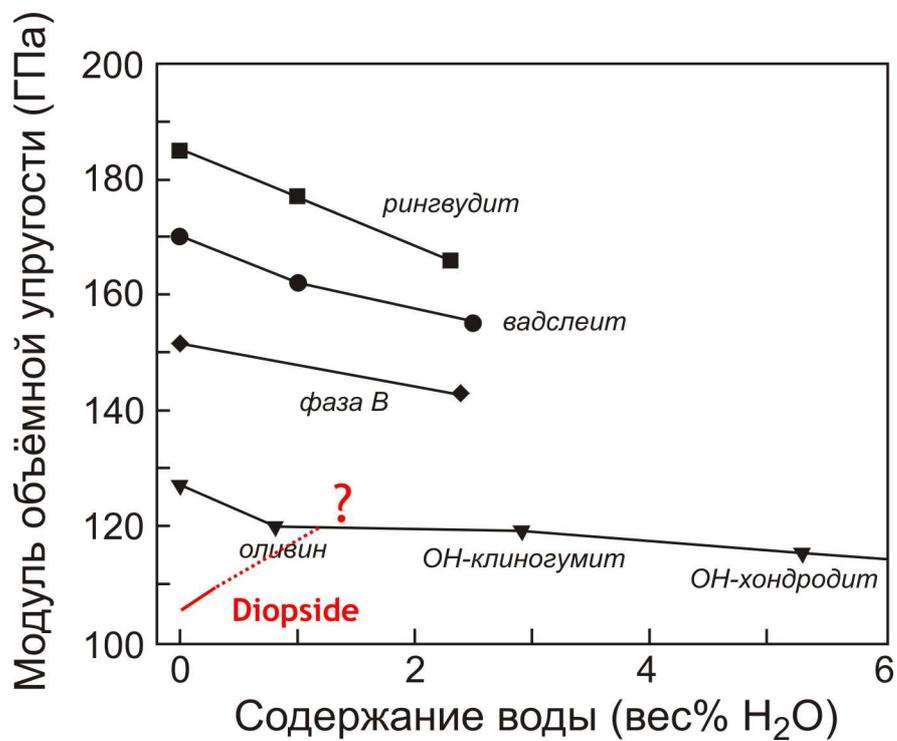


Рисунок 4.3-1. График зависимости модуля объемной упругости от содержания воды для различных номинально безводных минералов (перерисовано из [Jacobsen, 2006]). Данные модулей объемной упругости для водонасыщенного чистого и Al-содержащего диопсида из данной работы добавлены на графике.

5. Заключение

Экспериментальные результаты данной работы предполагают следующие выводы:

1. Растворимость воды в чистом диопсиде варьирует от 63 до 728 ppm H₂O, измеренной на кристаллах, синтезированных при 25 kbar и 1100°C и 30 kbar и 1000°C соответственно. Зависимость водной растворимости от температуры и давления в чистом диопсиде показывает следующее поведение: водная растворимость при 30 kbar возрастает от 700 до 1000°C и выше 1000°C снова падает; при 900°C, водная растворимость сначала повышается с давлением до 25 kbar и после резко падает при более высоких давлениях.
2. Для чистого водонасыщенного диопсида были получены различные типы ИК спектров. Они указывают на различные механизмы вхождения водорода в структуру диопсида, и зависят от активностей различных компонентов в системе в процессе кристаллизации. ИК спектры с одной главной линией поглощения на 3650 см⁻¹ (Тип I) указывают на первый механизм вхождения гидроксила, который включает в себя дефект в тетраэдрической позиции Si. Спектры с несколькими линиями поглощения в диапазоне от 3480 до 3280 см⁻¹ или только с одной линией на 3357 см⁻¹ (Тип II) указывают на второй механизм с дефектом в октаэдрической позиции, занятой Mg или Ca.
3. Растворимость воды сильно зависит от присутствия Al в диопсиде и достигает 2591 ppm H₂O для диопсида с содержанием 8.37 wt.% of Al₂O₃, синтезируемый при 25 kbar и 1100°C.
4. Главным механизмом вхождения гидроксила в структуру Al-содержащего диопсида является механизм, когда Si в тетраэдрической позиции замещается Al и одновременно H присоединяется к одному из атомов кислорода данной позиции.
5. Растворимость воды в Al-содержащем диопсиде возрастает при снижении температуры.
6. Эксперименты при высоких давлениях на монокристаллах как водного, так и безводного диопсида показали, что вхождение гидроксила в диопсиде путем замещения $\text{Si}^{4+} = \text{Al}^{3+} + \text{H}^+$ увеличивает жесткость диопсида.

7. При уточнении кристаллических структур обоих водного и безводного кристаллов диоксида было возможно увидеть влияние протонирования на определенные атомы кислорода. Например, сравнение кристаллических структур четырех кристаллов диоксидов из данной работы и одного безводного Са-Чермак пироксена показало отклонения от линейной зависимости между длинами связей в октаэдре *M1* и тетраэдре *T*.

8. Клинопироксены не являются главным резервуаром для накопления воды в глубоких слоях верхней мантии. Однако в неглубоких слоях верхней мантии большой объем воды содержится в пироксенах. Более того, омфациит способен транспортировать огромные количества воды в мантию в процессе субдукции и возможно влияет на глобальный уровень мирового океана.

6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Angel R.J. (2000) Equation of state. In: Hazen R.M., Downs R.T. (eds.) High-temperature and high-pressure crystal chemistry. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Vol. 41. Mineralogical Society of America and Geochemical Society, Washington, DC. 35-60.

Angel R.J. (2002) EOSFIT V5.2. Crystallography Laboratory. Department of Geosciences, Virginia Tech, USA.

Angel R.J., Downs R.T., Finger L.W. (2000) High-temperature and high-pressure diffractometry. In: Hazen R.M., Downs R.T. (eds.) High-temperature and high-pressure crystal chemistry. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Vol. 41. Mineralogical Society of America and Geochemical Society, Washington, DC. 559-596.

Aubaud C., Hauri E.H., Hirschmann M.M. (2004) Hydrogen partition coefficients between nominally anhydrous minerals and basaltic melts. *Geophys. Res. Lett.* **31(5)**. L20611. doi:10.1029/2004GL021341.

Bai Q., Kohlstedt D.L. (1993) Effect of chemical environment on the solubility and incorporation mechanism for hydrogen in olivine. *Phys. Chem. Minerals.* **19**. 460-471.

Bell D.R., Ihinger P.D, Rossman G.R. (1995) Quantitative analysis of trace OH in garnet and pyroxenes. *Amer. Miner.* **80**. 465-474.

Bell D.R., Rossman G.R. (1992) Water in the Earth's mantle: the role of nominally anhydrous minerals. *Science.* **255**. 1391-1397.

Bell D.R., Rossman G.R., Moore R.O. (2004) Abundance and partitioning of OH in a high-pressure magmatic system: megacrysts from the Monastery kimberlite, South Africa. *Journal of Petrology.* **45**. 1539-1564.

Berhorst A., Flueh E.R., McIntosh K.D., Ranero C.R., Ahmed I., Silver E.A., Barckhausen U. (2003) The crustal structure of the convergent Nicaraguan margin from a combined reflection and refraction study. *Geophys. Res. Abstr.* **5**. 09692.

Best M.G. (2003) Generation of magma. Chapter 11 – In: Igneous and metamorphic petrology – 2nd ed. 283-315.

6. Список используемой литературы

- Blanchard M., Ingrin J. (2004) Hydrogen diffusion in Dora Maira pyrope. *Phys. Chem. Minerals*. **31**. 593-605.
- Boffa-Ballaran T., Carpenter M.A., Domeneghetti M.C., Tazzoli V. (1998) Structural mechanisms of solid solution and cation ordering in augite-jadeite pyroxenes: I. A macroscopic perspective. *Am. Miner.* **83**. 419-433.
- Bohlen S.R., Boettcher A.L. (1982) The quartz-coesite transformation: a precise determination and the effect of other components. *Journal Geoph. Res.* **87 (B)**. 7073-7078.
- Bolfan-Casanova N. (2000a) The distribution of water in the Earth's mantle: an experimental and infrared study. Ph.D. thesis, Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth.
- Bolfan-Casanova N. (2005) Water in the Earth's mantle. *Mineral. Magaz.* **69 (3)**. 229-257.
- Bolfan-Casanova N., Keppler H., Rubie D.C. (2000b) Water partitioning between nominally anhydrous minerals in the MgO-SiO₂-H₂O system up to 24 GPa: Implications for the distribution of water in the Earth's mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **182**. 209-221.
- Bolfan-Casanova N., Keppler H., Rubie D.C. (2003) Water partitioning at 660 km depth and evidence for very low water solubility in magnesium silicate perovskite. *Geophys. Res. Lett.* **30(17)**. SDE-3.
- Bolfan-Casanova N., Mackwell S., Keppler H., McCammon C.A., Rubie D.C. (2002) Pressure dependence of H solubility in magnesiowustite up to 25 GPa: Implications for the storage of water in the Earth's lower mantle. *Geophys. Res. Lett.* **29(10)**. 89.
- Boss A.P. (1998) Temperatures in protoplanetary disks. *Annual Reviews of Earth and Planetary Science*. **26**. 26-53.
- Boyd F.R., England J.L. (1960) Apparatus for phase-equilibrium measurements at pressures up to 50 kilobars and temperatures up to 1750°C. *Journal Geoph. Res.* **65 (2)**. 741-748.
- Bromiley G.D., Keppler H. (2004) An experimental investigation of hydroxyl solubility in jadeite and Na-rich clinopyroxenes. *Contrib. Mineral. Petrol.* **147**. 189-200.
- Bromiley G.D., Keppler H., McCammon C., Bromiley F., Jacobsen S.D. (2004) Hydrogen solubility and speciation in natural, gem-quality chromian diopside. *Amer. Miner.* **89**. 941-949.

6. Список используемой литературы

- Bromiley G.D., Pawley A. (2002) The high-pressure stability of Mg-sursassite in a model hydrous peridotite: a possible mechanism for the deep subduction of significant volumes of H₂O. *Contrib. Mineral. Petrol.* **142**. 714-723.
- Bruno E., Carbonin S., Molin G.M. (1982) Crystal structures of Ca-rich clinopyroxenes in the CaMgSi₂O₆ – Mg₂Si₂O₆ join. *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* **29**. 223-240.
- Cameron M., Papike J.J. (1980) Crystal chemistry of silicate pyroxenes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Vol. 7. 5-92
- Carpenter Woods S., Mackwell S., Dyar D. (2000) Hydrogen in diopside: diffusion profiles. *Amer. Miner.* **85**. 480-487.
- Chopra P.N., Paterson M.S. (1984) The role of water in the deformation of dunite. *Journal Geoph. Res.* **89 (B)**. 7861-7876.
- Clark J.R. and Papike J.J. (1968) Crystal chemical characterization of omphacites. *Amer. Miner.* **53**. 840-868.
- Coleman R.G., Lee D.E., Beatty L.B., Brannock W.W. (1965) Eclogites and eclogites: their differences and similarities. *Geol. Soc. Amer Bull.* **76**. 483-508.
- Dal Negro A., Carbonin S., Salviulo G., Piccirillo E.M., Cundari A. (1985) Crystal chemistry and site configuration of the clinopyroxene from leucite-bearing rocks and related genetic significance: the Sabatini lavas, Roman region, Italy. *Jour. Petrology.* **26**. 1027-1040.
- Dal Negro A., Cundari A., Piccirillo E.M., Molin G.M., Uliana D. (1986) Distinctive crystal chemistry and site configuration of the clinopyroxene from alkali basaltic rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.* **92**. 35-43.
- Demouchy S., Jacobsen S.D., Gaillard F., Stern C.R. (2006) Rapid magma ascent recorded by water diffusion profiles in mantle olivine. *Geology.* **34 (6)**. 429-432.
- Drake M.J. (2005) Origin of water in the terrestrial planets. *Meteorit. Planet. Sci.* **40**. 519-527.
- Eide E.A., Liou J.G. (2000) High-pressure blueschists and eclogites in Hong'an: a framework for addressing the evolution of high- and ultrahigh-pressure rocks in central China. *Lithos.* **52**. 1-22.
- Eriksson P.G. (1999) Sea level changes and the continental freeboard concept: general principles and application to the Precambrian. *Precambrian Res.* **97**. 143-154.

6. Список используемой литературы

- Frese K., Trommsdorff V., Kunze K. (2003) Olivine [100] normal to foliation: lattice preferred orientation in prograde garnet peridotite formed at high H₂O activity, Cima di Gagnone (Central Alps). *Contrib. Mineral. Petrol.* **145**. 75-86.
- Frost D. (2003) The structure and sharpness of (Mg,Fe)₂SiO₄ phase transformations in the transition zone. *Earth Planet. Sci. Lett.* **216**. 313-328.
- Frost D.J., Poe B.T., Tronnes R.G., Liebske C., Duba A., Rubie D.C. (2004) A new large-volume multianvil system. *Phys. Earth Planet. Inter.* **143-144**. 507-514.
- Fumagalli P., Stixrude L., Poli S., Snyder D. (2001) The 10 Å phase: a high-pressure expandable sheet silicate stable during subduction of hydrated lithosphere. *Earth Planet. Sci. Lett.* **186**. 125-141.
- Gasparik T. (2003) Phase diagrams for geoscientists: an atlas of the Earth's interior. Springer – Verlag Berlin Heidelberg. 131-213.
- Gatzemeier A., Wright K. (2006) Computer modeling of hydrogen defects in the clinopyroxenes diopside and jadeite. *Phys. Chem. Minerals.* **33**. 115-125.
- Giacomoni F., Bomparola R.M., Ghezzi C. (2005) Petrology and geochronology of metabasites with eclogite facies relics NE Sardinia: constraints for the Palaeozoic evolution of Southern Europe. *Lithos.* **82**. 221-248.
- Green D.H. (1973) Experimental melting studies on a model upper mantle composition at high pressure under water-saturated and water-undersaturated conditions. *Earth Planet. Sci. Lett.* **19**. 37-53.
- Gurnis M. (1990) Ridge spreading, subduction, and sea level fluctuations. *Science.* **250**. 970-972.
- Hall A. (1996) Igneous petrology. Longman group Limited. 2nd edition. 289-294.
- Hallam A. (1992) Phanerozoic sea-level changes. Columbia Univ. Press. 266 pp.
- Hallam A., Wignall P.B. (1999) Mass extinctions and sea-level changes. *Earth-Sci. Rew.* **48**. 217-250.
- Hays J.D., Pitman III W.C. (1973) Lithospheric plate motion, sea level changes and climatic and ecological consequences. *Nature.* **246**. 18-22.

6. Список используемой литературы

- Hazen R.M., Finger L.W. (1977) Compressibility and structure of Angra dos Reis fassaite to 52 kbar. *Carnegie Inst. Wash. Yrbk.* **76**. 512-515.
- Hercule S., Ingrin J. (1999) Hydrogen in diopside: diffusion, kinetics of extraction-incorporation, and solubility. *Amer. Miner.* **84**. 1577-1587.
- Hirth G., Kohlstedt D.L. (1996) Water in the oceanic upper mantle: implications for rheology melt extraction and the evolution of the lithosphere. *Earth Planet. Sci. Lett.* **144**. 93-108.
- Hirose K., Kawamoto T. (1995) Hydrous partial melting of lherzolite at 1 GPa: the effect of H₂O on the genesis of basaltic magmas. *Earth Planet. Sci. Lett.* **133**. 463-473.
- Holland T., Powell R. (1998) An internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest. *Jour. of Metamorph. Geol.* **16**. 309.
or <http://rock.esc.cam.ac.uk/astaff/holland/ds5/gases/H2O.html>
- Ingrin J., Latrous K., Doukhan J.-C., Doukhan N. (1989) Water in diopside: an electron microscopy and infrared spectroscopy study. *Eur. J. Minerals.* **1**. 327-341.
- Ingrin J., Hercule S., Charton T. (1995) Diffusion of hydrogen in diopside: Results of dehydration experiments. *Journal Geoph. Res.* **100 (B8)**. 15489-15499.
- Ingrin J., Skogby H. (2000) Hydrogen in nominally anhydrous upper-mantle minerals: concentrations levels and implications. *Eur. J. Minerals.* **12**. 543-570.
- Inoue T. (1994) Effect of water on melting phase relations and melt composition in the system Mg₂SiO₄—MgSiO₃—H₂O up to 15 GPa. *Phys. Earth Planet. Inter.* **85**. 237-263.
- Ibers J.A., Hamilton W.C., Eds. (1974) International Tables for X-ray Crystallography, IV, p. 99.101. Kynoch Press, Birmingham, U.K.
- Ito E., Harris D.M., Anderson A.T. (1983) Alteration of oceanic crust and geologic cycling of chlorine and water. *Geoch. Cosmochim. Acta.* **47**. 1613-1624.
- Jacobsen S.D. (2006) Effect of water on the equation of state of nominally anhydrous minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Vol. 62. Mineralogical Society of America. 321-342.
- Jung H., Karato S. (2001) Water-induced fabric transitions in olivine. *Science.* **293**. 1460-1463.
- Jung H., Katayama I., Jiang Z., Hiraga T., Karato S. (2006) Effect of water and stress on the lattice-preferred orientation of olivine. *Tectonophysics.* **421**. 1-22.

6. Список используемой литературы

- Karato S. (1990) The role of hydrogen in the electrical conductivity of the upper mantle. *Nature*. **347**. 272-273.
- Karato S. (1995) Effect of water on seismic wave velocities in the upper mantle. *Proc. Japan Acad.* **71**, ser. B. 61-65.
- Karato S. (2006) Remote sensing of hydrogen in Earth's mantle. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Vol. 62. Mineralogical Society of America. 343-375.
- Karato S., Jung H. (1998) Water, partial melting and the origin of the seismic low velocity and high attenuation zone in the upper mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **157**. 193-207.
- Karato S., Paterson M.S., FitzGerald J.D. (1986) Rheology of synthetic olivine aggregates: influence of grain size and water. *Journal Geoph. Res.* **91 (B)**. 8151-8176.
- Katayama I., Nakashima S., Yurimoto H. (2006) Water content in natural eclogite and implication for water transport into the deep upper mantle. *Lithos*. **86**. 245-259.
- Kawai N., Endo S. (1970) The generation of ultrahigh hydrostatic pressures by split sphere apparatus. *Rev. Sci. Instrum.* **41**. 1178-1181.
- Kawamoto T. (2006) Hydrous phases and water transport in the subducting slab. *In: Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. **62**. *Water in nominally anhydrous minerals*. pp. 273-289.
- Kawata S. (2002) Instrumentation for near-infrared spectroscopy. *In: Near-infrared spectroscopy principles, instruments, applications*. Ed. Siesler H.W., Ozaki Y., Kawata S., Heise H.M. Chapter 3.
- King H.E., Finger L.W. (1979) Diffracted beam crystal centering and its application to high-pressure crystallography. *Journal Appl. Cryst.* **12**. 374-378.
- Koch-Müller M., Matsyuk S.S., Wirth R. (2004) Hydroxyl in omphacites and omphacitic clinopyroxenes of upper mantle to lower crustal origin beneath the Siberian platform. *Amer. Miner.* **89**. 921-931.
- Koch-Müller M., Matsyuk S.S., Rhede D., Wirth R., Khisina N. (2006) Hydroxyl in mantle olivine xenocrysts from the Udachnaya kimberlite pipe. *Phys. Chem. Minerals*. **33**. 276-287.
- Kohlstedt D.L., Keppler H., Rubie D.C. (1996) Solubility of water in the α , β and γ phases of $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$. *Contrib. Mineral. Petrol.* **123**. 345-357.

6. Список используемой литературы

- Krogh Ravna E.J., Paquin J. (2003) Thermobarometric methodologies applicable to eclogites and garnet ultrabasites. In: EMU notes in Mineralogy. Vol. 5. Chapter 8. 229-259.
- Kushiro I. (1972) Effect of water on the composition of magmas formed at high pressures. *Journal of Petrology*. **13**. 311-334.
- Larson A.C, Von Dreele R.B. (1994) GSAS General Structure Analysis System. Los Alamos National Laboratory, New Mexico, USA.
- Levien L., Prewitt C.T. (1981) High-pressure structural study of diopside. *Amer. Miner.* **66**. 315-323.
- Libowitzky E. (1999) Correlation of O-H stretching frequencies and O-H...O hydrogen bond lengths in minerals. *Monatshefte für Chemie*. **130**. 1047-1059.
- Libowitzky E., Beran A. (2004) IR spectroscopic characterisation of hydrous species in minerals. In: *EMU notes in mineralogy*. Vol. 6, chapter 6. 227-279.
- Libowitzky E., Rossman G.R. (1996) Principles of quantitative absorbance measurements in anisotropic crystals. *Phys. Chem. Minerals*. **23**. 319-327.
- Libowitzky E., Rossman G.R. (1997) An IR absorption calibration for water on minerals. *Amer. Miner.* **82**. 1111-1115.
- Long M.D., van der Hilst R.D. (2005) Upper mantle anisotropy beneath Japan from shear wave splitting. *Earth Planet. Sci. Lett.* **151**. 206-222.
- Lu R., Keppler H. (1997) Water solubility in pyrope to 100 kbar. *Contrib. Mineral. Petrol.* **129**. 35-42.
- Maaløe S., Aoki K. (1977) The major element composition of the upper mantle from the composition of Lherzolites. *Contrib. Mineral. Petrol.* **63**. 161-173.
- Mackwell S.J., Kohlstedt D.L. (1990) Diffusion of hydrogen in olivine: Implications for water in the mantle. *Journal Geoph. Res.* **95 (B4)**. 5079-5088.
- Mainprice D., Silver P.G. (1993) Interpretation of SKS-waves using samples from the subcontinental lithosphere. *Phys. Earth Planet. Inter.* **78**. 257-280.

6. Список используемой литературы

- Manoli S., Molin G.M. (1988) Crystallographic procedures in the study experimental rocks: X-ray single-crystal structure refinement of $C2/c$ clinopyroxene from lunar 74275 high-pressure experimental basalt. *Mineral. Petrol.* **39**. 187-200.
- Mao H.K., Xu J., Bell P.M. (1986) Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *Journal Geoph. Res.* **91 (B)**. 4673-4676.
- Marty B., Yokochi R. (2006) Water in the early Earth. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Vol. 62. Mineralogical Society of America. 421-450.
- Matsyuk S.S., Langer K. (2004) Hydroxyl in olivines from mantle xenoliths in kimberlites of the Siberian platform. *Contrib. Mineral. Petrol.* **147**. 413-437.
- Matsyuk S.S., Langer K., Hösch A. (1998) Hydroxyl defects in garnet from mantle xenoliths in kimberlites of the Siberian platform. *Contrib. Mineral. Petrol.* **132**. 163-179.
- McCormick T.C., Hazen R.M., Angel R.J. (1989) Compressibility of omphacite to 60 kbar: Role of vacancies. *Am. Mineral.* **74**. 1287-1292.
- Meade C., Reffner J.A., Ito E. (1994) Synchrotron infrared absorbance measurements of hydrogen in $MgSiO_3$ perovskite. *Science*. **264**. 1558-1560.
- Mierdel K., Keppler H. (2004) The temperature dependence of water solubility in enstatite. *Contrib. Mineral. Petrol.* **148**. 305-311.
- Mierdel K. (2006) Wasserlöslichkeit in Enstatit. Ph.D. thesis, University of Tübingen.
- Mierdel K., Keppler H., Smyth J., Langenhorst F. (2007) Water solubility in aluminous orthopyroxene and the origin of Earth's asthenosphere. *Science*. **315**. 364-368.
- Miletich R., Allan D.R., Kuhs W.F. (2000) High-pressure single-crystal techniques. In: Hazen R.M., Downs R.T. (eds.) High-temperature and high-pressure crystal chemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Vol. 41. Mineralogical Society of America and Geochemical Society, Washington, DC. 445-519.
- Miller K.G., Kominz M.A., Browning J.V., Wright J.D., Mountain G.S., Katz M.E., Sugarman P.J., Cramer B.S., Christie-Blick N., Pekar S.F. (2005) The Phanerozoic record of global sea-level change. *Science*. **310**. 1293-1298.
- Mizukami T., Wallis S.R., Yamamoto J. (2004) Natural examples of olivine lattice preferred orientation patterns with a flow-normal a -axis maximum. *Nature*. **427**. 432-436.

6. Список используемой литературы

- Morimoto N. (1988) Nomenclature of pyroxenes. *Mineral. Magaz.* **52**. 535-550.
- Mosenfelder J.L., Deligne N.I., Asimow P.D., Rossman G.R. (2006) Hydrogen incorporation in olivine from 2-12 GPa. *Amer. Miner.* **91**. 285-294.
- Morishima H., Kato T., Suto M., Ohtani E., Urakawa S., Utsumi W., Shimomura S., Kikegawa T. (1994) The phase boundary between α and β -Mg₂SiO₄ determined by in situ X-ray observation. *Science*. **265**. 1202-1203.
- Murakami M., Hirose K., Yurimoto H., Nakashima S., Takafuji N. (2002) Water in Earth's lower mantle. *Science*. **295**. 1885-1887.
- Nakajima J., Hasegawa A. (2004) Shear-wave polarization anisotropy and subduction-induced flow in the mantle wedge of northeastern Japan. *Earth Planet. Sci. Lett.* **225**. 365-377.
- Nestola F., Ballaran T., Tribaudino M., Ohashi H. (2005) Compressional behavior of CaNiSi₂O₆ clinopyroxene: bulk modulus systematic and cation type in clinopyroxenes. *Phys. Chem. Mineral.* **32**. 222-227.
- Nestola F., Boffa Ballaran T., Liebske C., Bruno M., Tribaudino M. (2006a) High-pressure behavior along the jadeite NaAlSi₂O₆-aegirine NaFeSi₂O₆ solid solution up to 10 GPa. *Phys. Chem. Minerals*. **33**. 417-425.
- Nestola F., Gatta G.D., Boffa Ballaran T. (2006b) The effect of Ca substitution on the elastic and structural behavior of orthoenstatite. *Am. Miner.* **91**. 809-815.
- Nestola F., Boffa Ballaran T., Liebske C., Thompson R.M., Down R.T. (2008) The effect of the hedenbergite substitution on the compressibility of jadeite. *Am. Miner.* In press.
- Newell N.D. (1967) Revolutions in the history of life. *Geol.Soc.Am., Spec. Pap.* **89**. 63-91.
- Nicolas A., Christensen N.I. (1987) Formation of anisotropy in upper mantle peridotites — a review, in: Fuchs K., Froidevaux C. (Eds.), *Composition, Structure and Dynamics of the Lithosphere–Asthenosphere System*, Am. Geophys.Union, Washington, D.C. pp. 111–123.
- Nixon P.H. (1987) *Mantle xenoliths*. New York, John Wiley and sons press.
- Nowlan E.U., Schertl H.-P., Schreyer W. (2000) Garnet-omphacite-phengite thermobarometry of eclogites from the coesite-bearing unit of the southern Dora-Maira Massif, Western Alps. *Lithos*. **52**. 197-214

- Nutman A.P. (2006) Antiquity of the oceans and continents. *Elements*. **2**. 223-227.
- Oberti R., Caporuscio F.A. (1991) Crystal chemistry of clinopyroxenes from mantle eclogites: a study of the key role of the M2 site population by means of crystal-structure refinement. *Am. Miner.* **76**. 1141-1152.
- Okamura F.P., Ghose S., Ohashi H. (1974) Structure and crystal chemistry of calcium Tschermak's pyroxene, CaAlAlSiO₆. *Am. Miner.* **59**. 549-557.
- Oxford Diffraction (2006). Oxford Diffraction Ltd., Xcalibur CCD system, CrysAlis Software system, Version 171.30.2
- Paterson M.S. (1982) The determination of hydroxyl by infrared absorption in quartz, silicate glasses and similar materials. *Bull. Mineral.* **105**. 20-29.
- Peacock S.M. (1990) Fluid process in subduction zones. *Science*. **248**. 329-337.
- Peacock S.M. (1996) Thermal and petrologic structure of subduction zones. *in* Subduction: Top to Bottom, (eds.) Bebout E. *et al.*, *Geophys. Monogr. Series*. **98**. pp. 119-135. AGU, Washington DC.
- Peacock S.M. (2000) Thermal structure and metamorphic evolution of subducting slabs. In: Eiler, J.M. (Ed.), Inside the Subduction Factory. Geophysical Monograph Ser. American Geophysical Union, Washington, DC, pp. 7–22.
- Peslier A.H., Luhr J.F., Post J. (2002) Low water contents in pyroxenes from spinel-peridotites of oxidized, sub-arc mantle wedge. *Earth Planet. Sci. Lett.* **201**. 69-86.
- Plank T., Langmuir C.H. (1998) The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. *Chem. Geology*. **145**. 325-394.
- Poirier J.-P. (2000) Introduction to the physics of the Earth's interior. Chapter 4 – Equation of state. 2nd edition. Cambridge Univ. Press.
- Prencipe M, Tribaudino M., Pavese A., Hoser A., Reehuis M. (2000). A single-crystal neutron-diffraction investigation of diopside at 10 K. *Canad. Miner.* **38**. 183-189.
- Ragland P. C. (1989) Basic analytical petrology. Oxford university press. 51-52.
- Ranero C.R., Phipps Morgan J., McIntosh K., Reichert C. (2003) Bending-related faulting and mantle serpentinization at the Middle America trench. *Nature*. **425**. 367-373.

- Rauch M., Keppler H. (2002) Water solubility in orthopyroxene. *Contrib. Mineral. Petrol.* **143**. 525-536.
- Reading H.G., Levell B.K. (1996) Controls on the sedimentary rock record. In: reading H.G. (Ed.), *Sedimentary environments: Processes facies and stratigraphy*. Blackwell, Oxford, pp. 5-36.
- Rossi G., Smith D.C., Ungaretti L., Domeneghetti M.C. (1983) Crystal-chemistry and cation ordering in the system diopside-jadeite: a detailed study by crystal structure refinement. *Contrib. Miner. Petrol.* **83**. 247-258.
- Rossi G., Oberti R., Dal Negro A., Molin G.M., Mellini M. (1987) Residual electron density at the M2 site in C2/c clinopyroxenes: Relationships with bulk chemistry and sub-solidus evolution. *Phys. Chem. Minerals.* **14**. 514-520.
- Rubie D.C. (1999) Characterising the sample environment in multianvil high-pressure experiments. *Phase Transitions.* **68**. 431-451.
- Rüpke L.H., Morgan J.P., Hort M., Connolly J.A.D. (2004) Serpentine and the subduction zone water cycle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **223**. 17-34.
- Saal A.E., Hauri E.H., Langmuir C.H., Perfit M.R. (2002) Vapour undersaturation in primitive mid-ocean-ridge basalt and the volatile content of Earth's upper mantle. *Nature.* **419**. 451-455.
- Sallares V., Ranero C.R. (2003) Structure of the incoming ocean plate and the erosional convergent margin off Antofagasta, northern Chile. *Geophys. Res. Abstr.* **5**. 02839.
- Sheldrick G.M. (1977) SHELX97. *Program for the refinement of crystal structures*. Univ of Göttingen, Germany,
- Schmerr N., Garnero E.J. (2007) Upper mantle discontinuity topography from thermal and chemical heterogeneity. *Science.* **318**. 623-626.
- Schmidt M. (1993) Phase-relations and compositions in tonalite as a function of pressure – an experimental study at 650°C. *Am. Journ. Sci.* **10**. 1011-1060.
- Schmidt M.W., Poli S. (1998) Experimentally based water budgets for dehydrating slab and consequences for arc magma generation. *Earth Planet. Sci. Lett.* **163**. 361-379.
- Skogby H. (1994) OH incorporation in synthetic clinopyroxene. *Amer. Miner.* **79**. 240-249.

6. Список используемой литературы

- Skogby H. (2006) Water in natural mantle minerals I: Pyroxenes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Vol. 62. Mineralogical Society of America. 155-167.
- Skogby H., Bell D.R., Rossman G.R. (1990) Hydroxide in pyroxene: variations in the natural environment. *Amer. Miner.* **75**. 764-774.
- Smith G.P., Wiens D.A., Fischer K.M., Dorman L.M., Webb S.C., Hildebrand J.A. (2001) A complex Pattern of mantle flow in the Lau backarc. *Science*. **292**. 713-716.
- Smulikowski K. (1968) Differentiation of eclogites and its possible causes. *Lithos*. **1**. 89-101.
- Smyth J. (1980) Cation vacancies and the crystal chemistry of breakdown reactions in kimberlitic omphacites. *Amer. Miner.* **65**. 1185-1191.
- Smyth J. (1987) β -Mg₂SiO₄: A potential host for water in the mantle? *Amer. Miner.* **72**. 1051-1055.
- Smyth J., Bell D., Rossman G. (1991) Incorporation of hydroxyl in upper-mantle clinopyroxenes. *Nature*. **351**. 732-735.
- Smyth J., Frost D. (2002) The effect of water on the 410-km discontinuity: an experimental study. *Geophys. Res. Lett.* **29(10)**. 123.
- Sobolev A.V., Chaussidon M. (1996) H₂O concentrations in primary melts from supra-subduction zones and mid-ocean ridges: implications for H₂O storage and recycling in the mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **137**. 45-55.
- Stalder R., Ludwig T. (2007) OH incorporation in synthetic diopside. *Eur. J. Mineral.* **19**. 373-380.
- Stalder R., Skogby H. (2002) Hydrogen incorporation in enstatite. *Eur. J. Mineral.* **14**. 1139-1144.
- Stoyanov E. (2006) Valence state, coordination and incorporation of Ti and Cr into lower mantle phases: new insight from electron energy-loss spectroscopy. Ph.D. thesis, University of Jena.
- Suzuki A., Ohtani E., Morishima E., Kubo T., Kanbe Y., Kondo T. (2000) In situ determination of the phase boundary between wadsleyite and ringwoodite in Mg₂SiO₄. *Geophys. Res. Lett.* **27(6)**. 803-806.

6. Список используемой литературы

- Tarits P., Hautot S., Perrier F. (2004) Water in the mantle: results from electrical conductivity beneath the French Alps. *Geophys. Res. Lett.* **31**. L06612.
- Thompson R.M., Downs R.T., Redhammer G.J. (2005) Model pyroxenes III: volume of *C2/c* pyroxenes at mantle *P*, *T*, and *x*. *Amer. Miner.* **90**. 1840-1851.
- Tobi B.H. (2001) EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *J. Appl. Cryst.* **34**. 210-213.
- Tribaudino M., Prencipe M., Bruno M., Levy D. (2000) High-pressure behavior of Ca-rich *C2/c* clinopyroxenes along the join diopside-enstatite. *Phys. Chem. Mineral.* **27**. 656-664.
- Turcotte D.L., Schubert G. (2002) Geodynamics. Cambridge University Press, 2nd edition.
- van der Meijde M., Marone F., Giardini D., van der Lee S. (2003) Seismic evidence for water deep in Earth's upper mantle. *Science*. **300**. 1556-1558.
- Wallmann K. (2001) The geological water cycle and the evolution of marine $\delta^{18}\text{O}$ values. *Geoch. Cosmochim. Acta.* **65**. 2469-2485.
- Wang L., Zhang Y., Essene E. (1996) Diffusion of the hydrous component in pyrope. *Amer. Miner.* **81**. 706-718.
- Wang D., Mookherjee M., Xu Y., Karato S. (2006) The effect of water on the electrical conductivity of olivine. *Nature*. **443**. 977-980.
- White A.J.R. (1964) Clinopyroxenes from eclogites and basic granulites. *Amer. Miner.* **49**. 883-888.
- Wood B.J. (1995) The effect of H₂O on the 410-kilometer seismic discontinuity. *Science*. **268**. 74-76.
- Yoshino T., Matsuzaki T., Yamashita S., Katsura T. (2006) Hydrous olivine unable to account for conductivity anomaly at the top of the asthenosphere. *Nature*. **443**. 973-976.
- Young T.E., Green H.W., Hofmeister A.M., Walker D. (1993) Infrared spectroscopic investigation of hydroxyl in β -(Mg,Fe)₂SiO₄ and coexisting olivine: implications for mantle evolution and dynamics. *Phys. Chem. Minerals.* **19**. 409-422.
- Zhang J., Li B., Utsumi W., Liebermann R.C (1996) In situ X-ray observations of the coesite-stishovite transition: reversed phase boundary and kinetics. *Phys. Chem. Minerals.* **23**. 1-10.

6. Список используемой литературы

Zhang L., Ahsbans H., Hafner S.S., Kutoglu A. (1997) Single-crystal compression and crystal structure of clinopyroxene up to 10 GPa. *Amer. Miner.* **82**. 245-258.

Zhang R.Y., Xu Z., Xu H. (2000) Petrology of ultrahigh-pressure eclogite from ZK703 drillhole in the Donghai, east China. *Lithos.* **52**. 35-50.

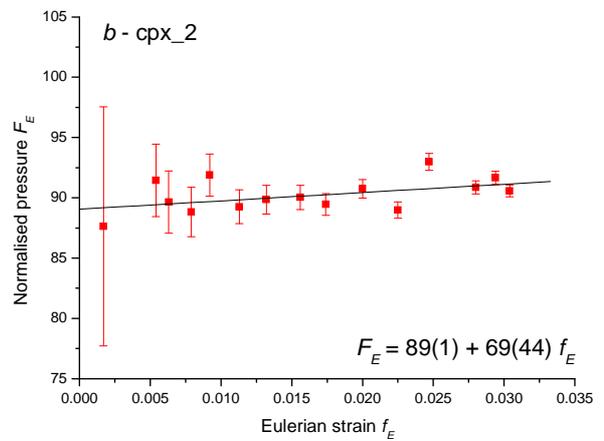
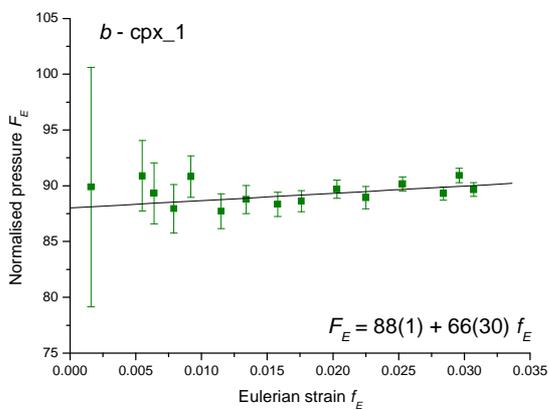
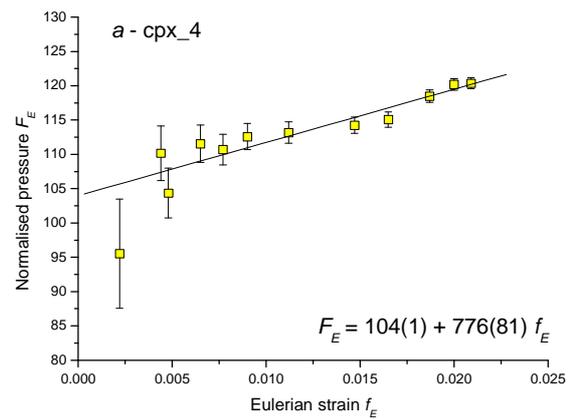
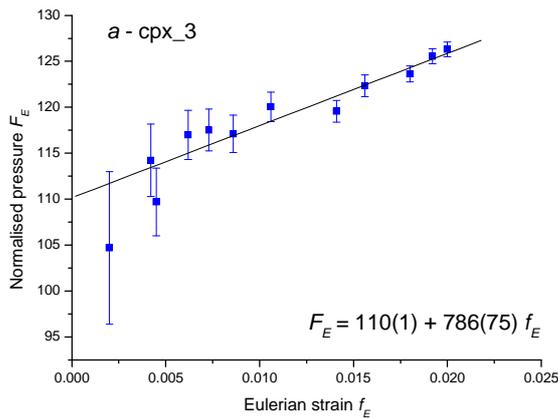
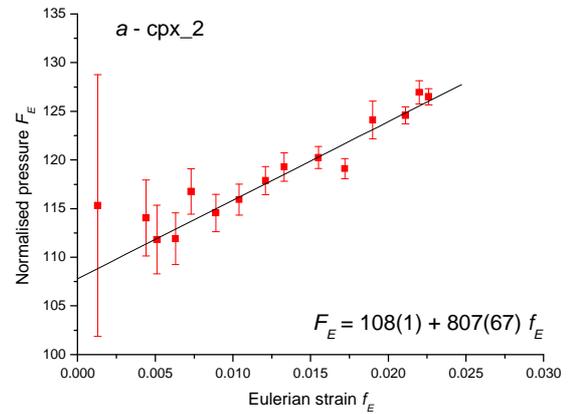
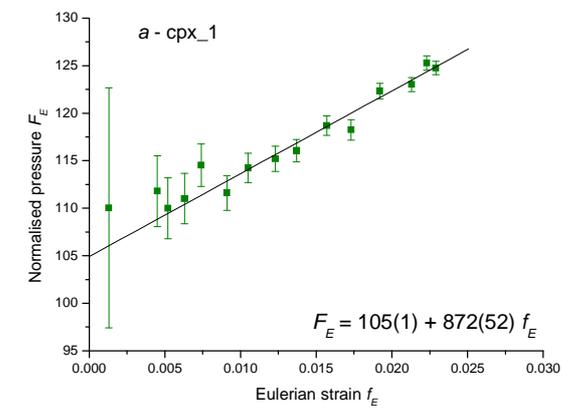
Приложение 1. Результаты электронно-зондового анализа чистого диоксида (в wt.% для оксидов и в а.р.ф.и. для катионов)

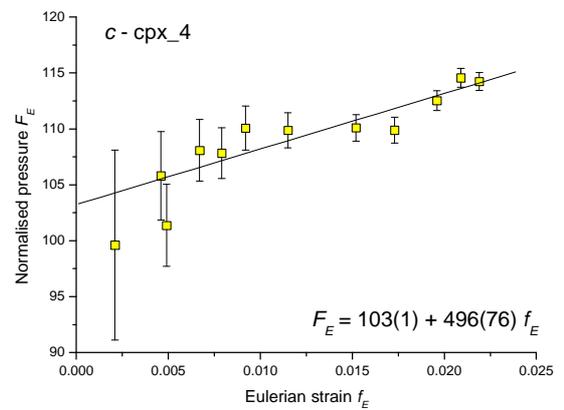
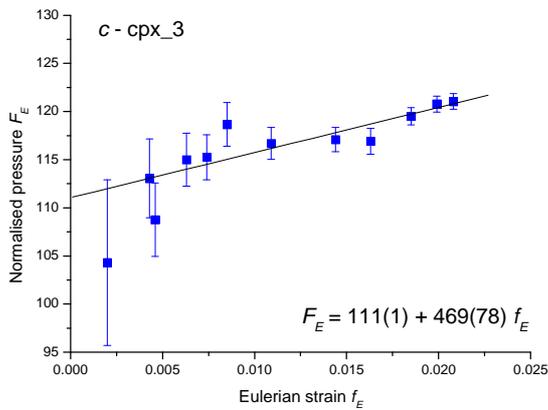
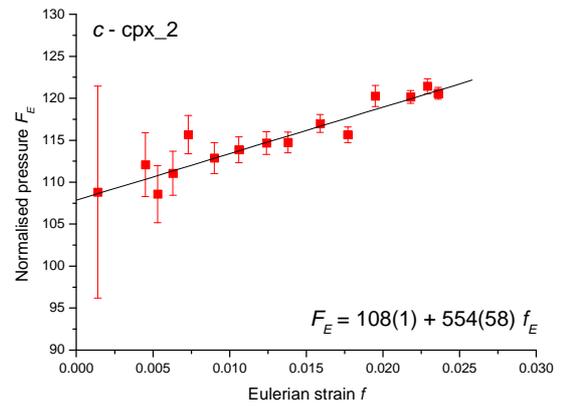
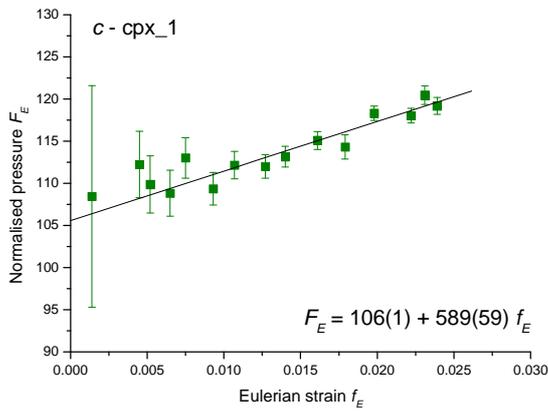
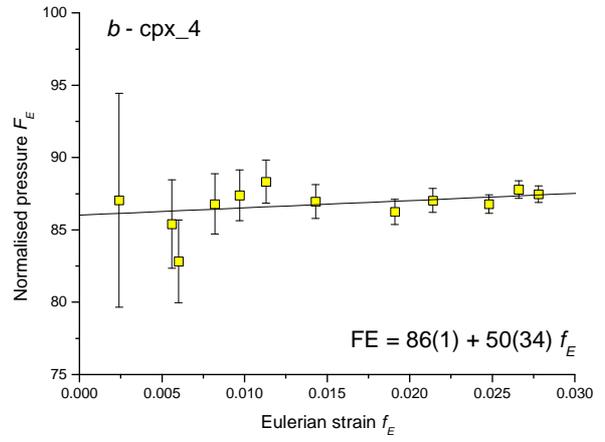
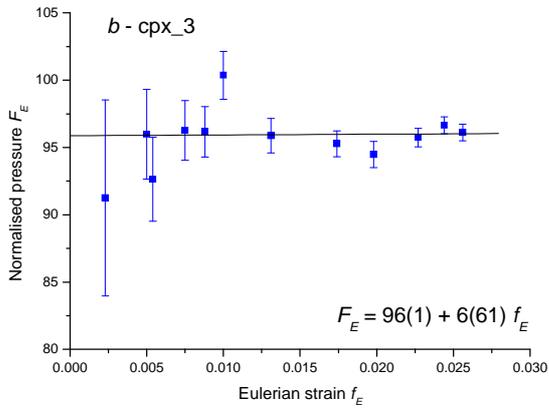
эксп	T (°C)	P (kbar)	H ₂ O (ppm)	Тип спектра	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Сумма	Si	Al	Mg	Ca	Сумма катионов
# MP-2	1100	100	300	I	55.87 ± 0.22	0.41 ± 0.13	18.69 ± 0.13	25.53 ± 0.12	100.50 ± 0.25	2.00 ± 0.005	0.02 ± 0.005	1.00 ± 0.007	0.98 ± 0.004	3.99 ± 0.01
# MP-1	1000	100	138	I	55.99 ± 0.37	0.05 ± 0.08	18.13 ± 0.19	27.71 ± 0.28	101.88 ± 0.69	1.99 ± 0.003	0.002 ± 0.003	0.96 ± 0.01	1.06 ± 0.01	4.01 ± 0.01
# 4	1100	30	201	II	56.08 ± 0.24	0.02 ± 0.01	20.11 ± 0.50	24.22 ± 0.53	100.42 ± 0.34	2.00 ± 0.01	0.0007 ± 0.0020	1.07 ± 0.09	0.93 ± 0.09	4.00 ± 0.01
# 24	1000	30	728	II	55.82 ± 0.52	0.25 ± 0.11	18.66 ± 0.33	25.57 ± 0.30	100.29 ± 0.82	2.00 ± 0.02	0.01 ± 0.02	1.00 ± 0.05	0.98 ± 0.05	3.99 ± 0.02
# 21	900	30	397	I	57.10 ± 0.28	0.37 ± 0.18	18.19 ± 0.11	28.00 ± 0.14	102.69 ± 0.28	1.98 ± 0.03	0.02 ± 0.03	0.96 ± 0.02	1.06 ± 0.02	4.01 ± 0.02
# 22	800	30	208	I	55.91 ± 0.42	0.25 ± 0.12	18.17 ± 0.25	27.97 ± 0.32	102.31 ± 0.37	1.98 ± 0.03	0.04 ± 0.02	0.96 ± 0.05	1.06 ± 0.06	4.01 ± 0.03
# 17	1100	25	63	I	55.04 ± 0.18	0.03 ± 0.01	18.69 ± 0.11	25.42 ± 0.17	99.17 ± 0.21	2.00 ± 0.01	0.002 ± 0.002	1.01 ± 0.02	0.99 ± 0.03	4.00 ± 0.01
# 20	1000	25	166	II	55.37 ± 0.37	0.07 ± 0.02	19.07 ± 1.16	24.72 ± 1.79	99.28 ± 0.39	2.00 ± 0.003	0.003 ± 0.001	1.03 ± 0.06	0.96 ± 0.06	3.99 ± 0.01
# 42	900	25	180	I	55.91 ± 0.42	0.25 ± 0.12	18.17 ± 0.25	27.97 ± 0.32	102.31 ± 0.37	1.98 ± 0.007	0.01 ± 0.005	0.96 ± 0.01	1.06 ± 0.01	4.01 ± 0.01
# 23	800	25	395	I	55.25 ± 1.46	0.83 ± 0.96	18.27 ± 0.43	27.77 ± 0.43	102.11 ± 0.78	1.96 ± 0.04	0.04 ± 0.04	0.97 ± 0.03	1.06 ± 0.01	4.02 ± 0.02
# 43	1100	20	153	II	55.38 ± 0.37	0.07 ± 0.003	18.71 ± 0.13	25.24 ± 0.14	99.38 ± 0.35	2.00 ± 0.005	0.027 ± 0.008	1.01 ± 0.009	0.98 ± 0.007	3.99 ± 0.01
# 19	800	20	119	II	55.20 ± 0.49	0.03 ± 0.02	19.14 ± 0.39	24.71 ± 0.39	99.07 ± 0.60	2.00 ± 0.007	0.01 ± 0.001	1.03 ± 0.02	0.96 ± 0.01	4.00 ± 0.01
# 55	900	30	293	II	56.19 ± 0.57	0.24 ± 0.06	19.50 ± 0.84	23.50 ± 1.50	99.43 ± 0.23	2.02 ± 0.05	0.01 ± 0.01	1.05 ± 0.16	0.91 ± 0.25	3.98 ± 0.05
# 56	900	30	397	I	55.51 ± 1.20	0.70 ± 0.85	18.20 ± 0.36	27.82 ± 0.34	102.23 ± 0.65	1.97 ± 0.12	0.03 ± 0.04	0.96 ± 0.10	1.06 ± 0.03	4.02 ± 0.06
# 57	900	30	308	I	55.04 ± 0.18	0.03 ± 0.01	18.69 ± 0.11	25.42 ± 0.17	99.17 ± 0.21	2.00 ± 0.01	0.002 ± 0.002	1.01 ± 0.02	0.99 ± 0.03	4.00 ± 0.01
# M5	900	100	121	II	55.62 ± 0.66	0.25 ± 0.08	19.27 ± 0.94	24.01 ± 1.27	99.15 ± 0.38	2.01 ± 0.01	0.01 ± 0.003	1.04 ± 0.05	0.93 ± 0.05	3.99 ± 0.01
# M7	900	80	170	II	55.19 ± 0.29	0.25 ± 0.02	19.09 ± 0.99	24.41 ± 0.94	99.93 ± 0.32	2.00 ± 0.006	0.01 ± 0.001	1.03 ± 0.05	0.95 ± 0.04	3.99 ± 0.01
# M9	900	60	242	II	56.19 ± 0.57	0.24 ± 0.06	19.50 ± 0.84	23.50 ± 1.51	99.43 ± 0.23	2.02 ± 0.01	0.01 ± 0.003	1.04 ± 0.04	0.91 ± 0.06	3.98 ± 0.01
# 77	900	30	402	II	55.86 ± 0.17	0.02 ± 0.01	19.69 ± 0.23	24.42 ± 0.35	99.99 ± 0.25	2.00 ± 0.003	0.009 ± 0.001	1.05 ± 0.01	0.94 ± 0.01	4.00 ± 0.01
# 78	900	20	259	II	56.71 ± 0.25	0.07 ± 0.13	19.41 ± 0.44	25.44 ± 0.62	101.64 ± 0.33	2.00 ± 0.004	0.003 ± 0.005	1.02 ± 0.02	0.97 ± 0.02	3.99 ± 0.01
# 84	1100	30	408	II	56.16 ± 0.20	0.009 ± 0.010	19.25 ± 0.23	25.04 ± 0.28	100.46 ± 0.29	2.01 ± 0.003	0.0004 ± 0.0005	1.03 ± 0.01	0.96 ± 0.01	3.99 ± 0.01
# 83	1000	30	568	II	56.16 ± 0.27	0.008 ± 0.010	19.19 ± 0.13	25.04 ± 0.14	100.40 ± 0.30	2.02 ± 0.004	0.0004 ± 0.0005	1.03 ± 0.008	0.96 ± 0.005	3.99 ± 0.001
# 81	700	30	248	II	56.09 ± 0.20	0.01 ± 0.01	20.17 ± 0.38	24.24 ± 0.44	100.50 ± 0.23	2.00 ± 0.003	0.001 ± 0.0004	1.07 ± 0.02	0.93 ± 0.02	4.00 ± 0.01

Приложение 2. Результаты электронно-зондового анализа Al-содержащего диоксида (в wt. % для оксидов и в а.р.ф.и. для катионов) (см. раздел 3.1.2)

эксп	T (°C)	P (kbar)	H ₂ O(ppm)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Сумма	Si	Al	Mg	Ca	Сумма катионов
# 28	1000	15	901	55.02 ± 0.27	2.38 ± 0.22	19.58 ± 0.35	22.86 ± 0.30	99.84 ± 0.45	1.97 ± 0.02	0.10 ± 0.04	1.04 ± 0.02	0.88 ± 0.04	3.98 ± 0.02
# 32	1000	15	1181	52.70 ± 0.21	5.42 ± 0.16	17.58 ± 0.11	25.18 ± 0.11	100.88 ± 0.25	1.88 ± 0.02	0.23 ± 0.03	0.94 ± 0.03	0.96 ± 0.03	4.01 ± 0.01
# 35	1000	15	1797	52.78 ± 0.28	5.94 ± 0.18	17.34 ± 0.10	25.16 ± 0.09	101.22 ± 0.64	1.88 ± 0.02	0.25 ± 0.03	0.92 ± 0.02	0.96 ± 0.01	4.00 ± 0.01
# 39	1000	15	2060	50.41 ± 1.23	7.52 ± 1.75	16.18 ± 0.64	25.68 ± 0.09	99.78 ± 0.93	1.83 ± 0.04	0.32 ± 0.07	0.87 ± 0.03	1.0 ± 0.01	4.01 ± 0.01
# 36	1000	15	2510	49.83 ± 0.44	9.98 ± 0.74	15.44 ± 0.32	25.31 ± 0.11	100.56 ± 0.40	1.79 ± 0.02	0.42 ± 0.03	0.83 ± 0.02	0.97 ± 0.01	4.00 ± 0.01
# 61	900	25	1722	54.72 ± 0.35	3.18 ± 0.37	18.50 ± 0.21	25.01 ± 0.11	101.41 ± 0.70	1.94 ± 0.06	0.13 ± 0.02	0.98 ± 0.05	0.95 ± 0.04	4.00 ± 0.03
# 63	900	25	1995	53.94 ± 0.50	4.20 ± 0.20	17.78 ± 0.33	25.21 ± 0.28	101.13 ± 0.72	1.92 ± 0.02	0.18 ± 0.03	0.94 ± 0.02	0.96 ± 0.01	4.00 ± 0.02
# 66	900	25	825	55.53 ± 0.18	1.58 ± 0.24	19.75 ± 0.15	23.22 ± 0.21	100.08 ± 0.20	1.98 ± 0.01	0.07 ± 0.01	1.05 ± 0.01	0.89 ± 0.01	3.99 ± 0.01
# 38	1100	25	573	55.54 ± 0.14	1.54 ± 0.10	19.74 ± 0.12	23.26 ± 0.15	100.07 ± 0.17	1.98 ± 0.01	0.07 ± 0.02	1.05 ± 0.02	0.89 ± 0.02	3.99 ± 0.03
# 40	1100	25	636	54.94 ± 0.23	2.77 ± 0.05	18.59 ± 0.16	25.10 ± 0.17	101.39 ± 0.60	1.95 ± 0.02	0.12 ± 0.01	0.98 ± 0.04	0.95 ± 0.02	4.00 ± 0.02
# 44	1100	25	869	54.89 ± 0.19	2.97 ± 0.07	18.60 ± 0.13	24.99 ± 0.01	101.45 ± 0.20	1.94 ± 0.01	0.12 ± 0.01	0.98 ± 0.02	0.95 ± 0.02	3.99 ± 0.01
# 47	1100	25	1054	51.74 ± 0.59	5.89 ± 0.49	17.27 ± 0.50	25.35 ± 0.52	100.24 ± 0.82	1.86 ± 0.02	0.25 ± 0.04	0.93 ± 0.03	0.98 ± 0.02	4.01 ± 0.03
# 49	1100	25	2591	50.10 ± 1.88	8.37 ± 2.12	16.28 ± 0.70	25.62 ± 0.20	100.37 ± 1.23	1.80 ± 0.06	0.36 ± 0.07	0.87 ± 0.03	0.99 ± 0.01	4.02 ± 0.05

Приложение 3. Графики F_E - f_E основанные на уравнение состояния Birch-Murnaghan для каждой кристаллографической оси a , b и c кристаллов диопсида, исследуемых в данной работе (см. раздел 3.2). Уравнения взвешенного подбора представлены на каждом графике.





Приложение 4. Координаты базисных атомов и эквивалентные температурные коэффициенты из структурного уточнения четырех кристаллов диопсида (см. раздел 3.3).

		Срх_1	Срх_2	Срх_3	Срх_4
Ca (M2)	x	0.0	0.0	0.0	0.0
	y	0.30118 (3)	0.30157(3)	0.30287(4)	0.30065(5)
	z	0.25	0.25	0.25	0.25
	заполнение	0.9766	1.0	1.0	0.9553
	U_{eq}	0.00895(7)	0.00883(6)	0.01003(8)	0.0092(1)
Mg (M2)	x	0.0			0.0
	y	0.24010(0)			0.23380(0)
	z	0.25			0.25
	заполнение	0.0234			0.0447
	U_{iso}	0.003(3)			0.006(3)
Mg (M1)	x	0.0	0.0	0.0	0.0
	y	0.90799(5)	0.90828(5)	0.90886(6)	0.90769(8)
	z	0.25	0.25	0.25	0.25
	U_{eq}	0.00636(9)	0.00648(9)	0.0065(2)	0.0063(1)
	Si (T)	x	0.28651(3)	0.28618(3)	0.28648(3)
y		0.09330(3)	0.09337(3)	0.09351(4)	0.09325(4)
z		0.23015(5)	0.22908(5)	0.22624(6)	0.23109(7)
U_{eq}		0.00529(7)	0.00533(6)	0.00619(9)	0.00528(9)
O1		x	0.11591(7)	0.11571(7)	0.11409(9)
	y	0.08761(7)	0.08732(7)	0.0869(1)	0.0878(1)
	z	0.1425(1)	0.1422(1)	0.1386(2)	0.1430(2)
	U_{eq}	0.0067(1)	0.0068(1)	0.0092(2)	0.0066(2)
	O2	x	0.36159(7)	0.36139(7)	0.3613(1)
y		0.24964(7)	0.24992(7)	0.2527(1)	0.2497(1)
z		0.3199(1)	0.3190(1)	0.3182(2)	0.3213(2)
U_{eq}		0.0090(1)	0.0085(1)	0.0108(2)	0.0096(2)
O3		x	0.35072(7)	0.35077(7)	0.35162(9)
	y	0.01814(8)	0.01772(8)	0.0183(1)	0.0186(1)
	z	-0.0045(1)	-0.0052(1)	-0.00767(2)	-0.0037(2)
	U_{eq}	0.0079(1)	0.0077(1)	0.0096(2)	0.0079(2)