

Рис. 2. Концентрационные зависимости логарифмов коэффициентов распределения Mg и Fe между биотитом и пироксеном при T=650 и 750°C и P=2 кбар.

Так, в составе природных клинопироксенов, возможно присутствие глинозема (в виде жадеитового минала) и марганца, в биотитах – истонит-сидерофиллитового минала.

Равновесные распределения Mg и Fe между биотитом и пироксеном при T=650 и 750°C и P=2 кбар описываются линейными зависимостями $\ln K_D$ от состава клинопироксена (рис. 2):

$$T=650^\circ\text{C} \quad \ln K_D = 0.0137611 \cdot X(\text{Mg})_{\text{Cpx}} - 0.257398$$

$$T=750^\circ\text{C} \quad \ln K_D = 0.105541 \cdot X(\text{Mg})_{\text{Cpx}} - 0.0231298$$

Выводы

1. При T=600-750°C и P=1.5-2 кбар изучено распределение Mg и Fe в системе пироксен – биотит.
2. При всех параметрах проведенных экспериментов показано существенное смещение обменной реакции.
3. В опытах, проведенных при T=650 и 750°C, P=2 кбар получены равновесные составы пироксена и биотита и показано, что распределение магния и железа в системе диопсид - геденбергит – флогопит - аннит близко к идеальному.
4. С помощью линейных функций выведены зависимости $\ln K_D$ от состава клинопироксена при T=650 и 750°C, P=2 кбар.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты 06-05-64904, 07-05-00217, грантов Президента РФ МК-2948.2006.5, МК-3499.2006.5 и Фонда содействия отечественной науке.

Литература

1. Перчук Л.Л., Рябчиков И.Д. Фазовое соответствие в минеральных системах. М.: Недра, 1976. 287 с.

СИНТЕЗ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПИРОКСЕНОВ ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД

Ковальский А.М., Ковальская Т.Н., Котельников А.Р.

Институт экспериментальной минералогии РАН, 142432, Московская область, г.Черноголовка, ул. Институтская, д. 4, e-mail: kovalsky@iem.ac.ru, тел./факс:(49652)44425

Клинопироксены системы диопсид - геденбергит - эгирин являются главными породообразующими минералами щелочных магматических комплексов. Поэтому изучение минеральных равновесий с их участием позволит оценить T-P- параметры минералогенеза. С целью определения термодинамических свойств клинопироксенов щелочных пород был

проведен гидротермальный синтез и рентгеновское изучение твердых растворов в рядах геденбергит-эгирин и диопсид - эгирин.

Синтез пироксенов

Для проведения экспериментов по синтезу пироксенов использовались гидротермальные установки с внешним нагревом и холодным затвором. Опыты проводились в золотых ампулах. Для поддержания постоянства потенциала кислорода в зависимости от окислительных условий в опытах использовались смеси железо + вюстит, графит, Ni + NiO, магнетит + гематит. Навеска стартового материала размещалась внутри золотой ампулы, в верхней части которой фиксировали платиновую ампулу с буферной смесью. Соотношение навеска/раствор варьировало в пределах 10-20.

Синтез геденбергита проводился при T=600 и 700°C и P=1 и 2 кбар, длительность опытов составила 27 и 21 сутки соответственно. Эгирины получены в широком интервале параметров: T=450 и 750°C и P=1-1.5 кбар при длительности 31 сутки. Твердые растворы пироксенов ряда геденбергит - эгирин синтезировались при T=650°C и P=2 кбар, длительность опытов - 21 сутки. Исходными материалами для синтеза конечных членов ряда (геденбергита и эгирина) служили гелевые смеси соответствующих составов (в том числе предварительно восстановленные в среде водорода в течение 2-3 часов при температуре 550°C), а для получения твердых растворов - механические смеси ранее синтезированных геденбергита (из опытов 5844а, 5844б и 5889) и эгирина (из опыта 5799). Синтез твердых растворов эгирин - диопсид проводился при T=700°C и P=1.5 кбар в течение 25 суток. Исходными материалами для синтеза служили гели диопсида и эгирина и их смеси.

После опытов состав твердых продуктов определялся методом рентгеноспектрального микроанализа. Для синтезированных твердых растворов клинопироксенов проведено рентгеновское изучение на дифрактометре HZG-4 в режиме постоянного сканирования. В качестве внутреннего стандарта применялся кремний спектральной чистоты (a=5.4307 [Å]). По данным рентгеновского изучения уточнены параметры элементарных ячеек твердых растворов. Угловые положения отражений уточнялись методом полигональной коррекции с использованием программы SPECTR. Для расчета ПЭЯ использовали 19-36 отражений в интервале углов 7-43[°](Θ). Расчет параметров выполняли с использованием программ LCC, PUDI, REFLAT.

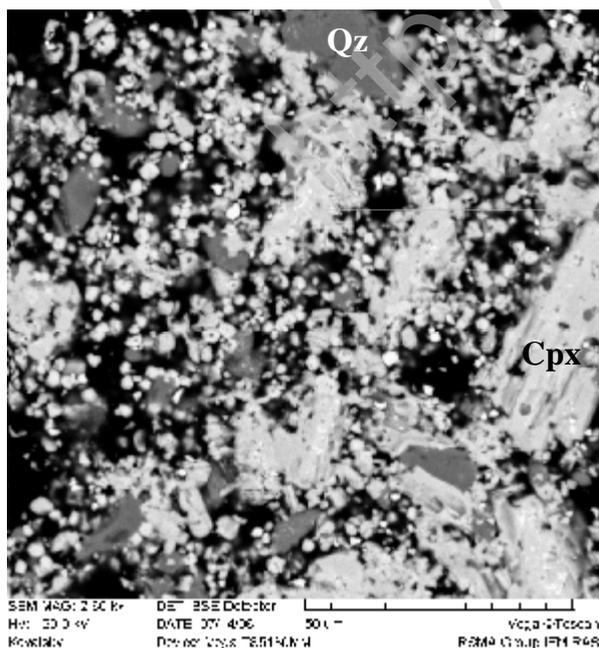


Рис. 1а. Продукты опыта 5941. Средний состав клинопироксенов
 $\text{Na}_{0.18}\text{Ca}_{0.78}\text{Fe}^{2+}_{0.81}\text{Fe}^{3+}_{0.28}\text{Si}_{1.95}\text{O}_{5.86}$

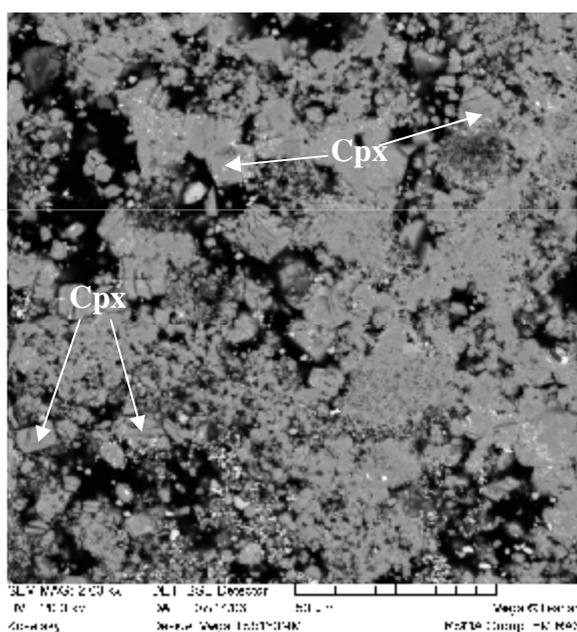


Рис. 1б. Продукты опыта 5944. Средний состав клинопироксенов
 $\text{Na}_{0.72}\text{Ca}_{0.28}\text{Fe}^{2+}_{0.21}\text{Fe}^{3+}_{0.86}\text{Si}_{1.93}\text{O}_{5.57}$

Твердые растворы ряда геденбергит-эгирин

Продукты опытов по синтезу твердого раствора Hed-Aeg представляли собой массу удлиненных кристаллов (размер кристаллитов 20-50 мкм), буро-коричневого цвета. Микрондовый анализ показал однородность синтетических образцов (вариация составов в пределах одного образца не превышала 5 мол.%) и практически полное соответствие кристаллохимическим формулам. В нескольких опытах в качестве примесной фазы диагностирован кварц (рис. 1а, б). Следует отметить, что составы синтезированных твердых растворов сдвинулись относительно заданных изначально стартовыми смесями в сторону увеличения содержания эгиринового минала в каждом опыте.

Таким образом, по нашим экспериментальным данным твердый раствор геденбергит - эгирин существует при 650°C и P=2 кбар без разрыва смесимости. Синтез непрерывного ряда твердых растворов геденбергит – эгирин также описан в работе [1], в которой проведен синтез твердых растворов геденбергит – эгирин при T=1200-1400°C и P=30-40 кбар.

Расчет параметров элементарных ячеек конечных миналов – геденбергита и эгирина показал их соответствие данным, приведенным в картотеке PDF-2. Данные настоящей работы по параметрам твердых растворов геденбергит – эгирин представлены в табл. 1 и на рис. 2. Они близки к результатам, представленным в [1].

Табл. 1. Параметры элементарных ячеек твердого раствора геденбергит – эгирин (X_{Aeg} - мольная доля натрия (эгирина) в твердом растворе).

| № опыта | X_{Aeg} | a, [Å] | b, [Å] | c, [Å] | β , [°] | V, [Å ³] | Кол-во отражений |
|---------|-----------|----------|----------|----------|---------------|----------------------|------------------|
| 5844a | 0 | 9.847(1) | 9.020(1) | 5.250(1) | 104.80(1) | 450.8(1) | 30 |
| 5844b | 0 | 9.851(1) | 9.019(1) | 5.249(1) | 104.79(1) | 450.9(1) | 26 |
| 5889 | 0 | 9.846(1) | 9.023(1) | 5.248(1) | 104.83(1) | 450.7(1) | 31 |
| 5941 | 0.24 | 9.797(1) | 8.967(1) | 5.253(1) | 105.39(1) | 444.9(1) | 32 |
| 5942 | 0.51 | 9.775(1) | 8.926(1) | 5.261(1) | 105.78(1) | 441.7(1) | 29 |
| 5943 | 0.56 | 9.757(1) | 8.903(1) | 5.274(1) | 106.15(1) | 440.1(1) | 33 |
| 5944 | 0.79 | 9.728(3) | 8.851(1) | 5.280(2) | 106.44(2) | 436.1(3) | 19 |
| 5799 | 1 | 9.650(1) | 8.794(2) | 5.290(1) | 107.42(1) | 428.4(1) | 26 |
| 5633 | 1 | 9.658(1) | 8.797(1) | 5.296(1) | 107.41(1) | 429.3(1) | 36 |

Некоторое различие параметров, уточненных нами и приведенных в литературе можно объяснить существенно разными условиями синтеза образцов для исследования.

Концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек твердого раствора геденбергит – эгирин аппроксимируются следующими уравнениями:

$$a = 9.84497 - 0.104972 \cdot X_{Aeg} - 0.0823278 \cdot (X_{Aeg})^2 \text{ [Å];}$$

$$b = 9.02214 - 0.183327 \cdot X_{Aeg} - 0.0433729 \cdot (X_{Aeg})^2 \text{ [Å];}$$

$$c = 5.24777 + 0.0233369 \cdot X_{Aeg} + 0.0225974 \cdot (X_{Aeg})^2 \text{ [Å];}$$

$$\beta = 104.827 + 1.53415 \cdot X_{Aeg} + 1.01039 \cdot (X_{Aeg})^2 \text{ [°];}$$

$$V = 450.595 - 14.991 \cdot X_{Aeg} - 6.44665 \cdot (X_{Aeg})^2 \text{ [Å}^3\text{];}$$

где X_{Aeg} - мольная доля натрия (эгирина) в твердом растворе.

На основе анализа изменения параметров элементарных ячеек твердых растворов геденбергит – эгирин показано, что твердый раствор геденбергит – эгирин близок к идеальному.

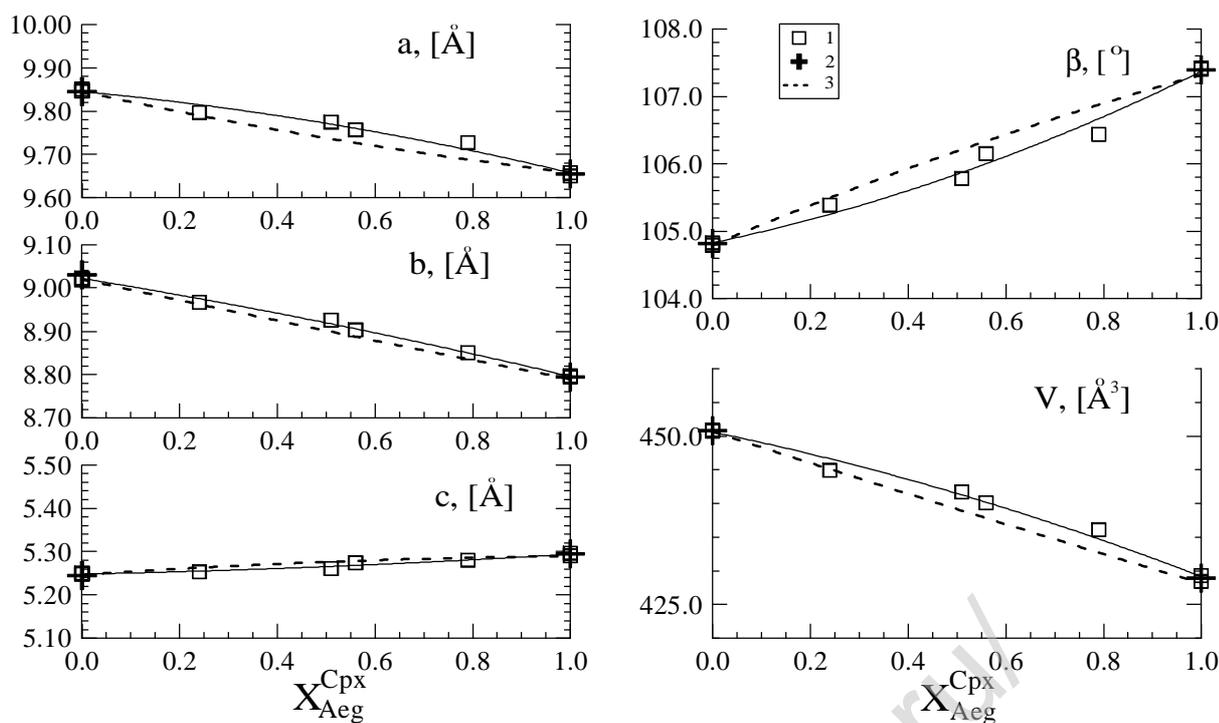


Рис. 2. Параметры элементарной ячейки твердого раствора геденбергит-эгирин по данным: 1 - настоящей работы; 2 – работы [1], 3 - аппроксимация данных работы [1].

Твердые растворы эгирин - диопсид

Продукты опытов представляли собой мелкокристаллическую массу (размер кристаллитов до 30–50 мкм) зеленовато-серого цвета. Микронзондовый анализ показал однородность синтетических образцов (вариация составов в пределах одного образца не превышала 5 мол.%) и практически полное соответствие кристаллохимическим формулам. В продуктах ряда опытов диагностирован кварц. Таким образом по экспериментальным данным показано, что твердый раствор диопсид-эгирин существует при 700°C без разрыва смешимости. Это хорошо согласуется с находками природных щелочных клинопироксенов из

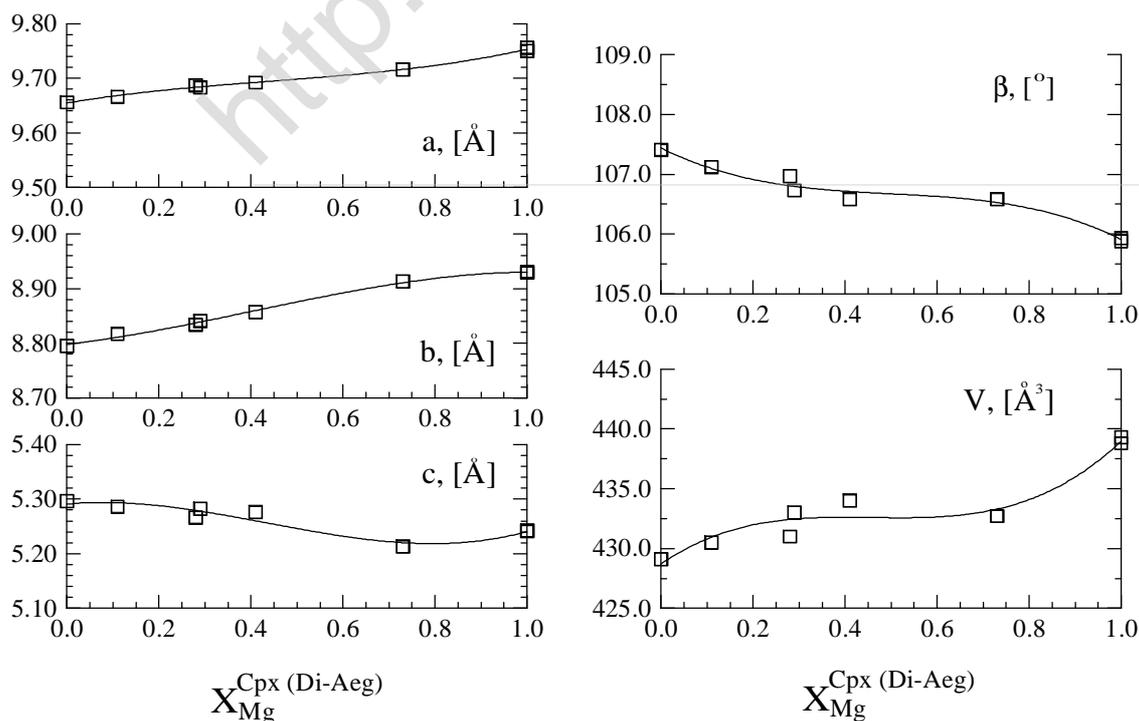


Рис. 3. Параметры элементарных ячеек твердых растворов ряда эгирин - диопсид.

пород Ловозерского щелочного массива (из дифференцированного комплекса и из эвдиалитовых луявритов), составы которых дают непрерывный тренд изменения составов от содержаний диопсида 50 мол.% до практически чистых эгиринов (характерных для эвдиалитовых луявритов).

Расчет параметров элементарных ячеек конечных миналов – эгирина и диопсида показал их полное соответствие данным, приведенным в картотеке PDF-2. Параметры элементарных ячеек твердых растворов ряда эгирин-диопсид, измеренные при комнатной температуре показаны на рис. 3.

На основе рентгеновских данных рассчитаны следующие концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек твердого раствора эгирин - диопсид:

$$a=9.6549+0.13995\cdot x-0.170640\cdot x^2+0.128691\cdot x^3 \text{ [Å]}; (E_x=0.002)$$

$$b=8.7981+0.09919\cdot x+0.191485\cdot x^2-0.158424\cdot x^3 \text{ [Å]}; (E_x=0.003)$$

$$c=5.2907+0.076116\cdot x-0.53581\cdot x^2+0.409533\cdot x^3 \text{ [Å]}; (E_x=0.008)$$

$$\beta=107.439-3.80397\cdot x+6.813875\cdot x^2-4.536063\cdot x^3 \text{ [}^\circ\text{]}; (E_x=0.07)$$

$$V=428.72+26.194\cdot x-58.00903\cdot x^2+42.07155\cdot x^3 \text{ [Å]}^3 (E_x=0.8)$$

где x – мольная доля магния в твердом растворе, E_x – погрешность расчета параметров.

Твердый раствор эгирин - диопсид характеризуется знакопеременным отклонением от идеальности (аналогично твердому раствору диопсид – геденбергит), которое относительно невелико. Это является косвенным свидетельством близости данного твердого раствора (при $T=700^\circ\text{C}$) к идеальному. На основе концентрационных зависимостей параметров элементарных ячеек выведены уравнения для оценки составов бинарного твердого раствора эгирин - диопсид по значениям параметров элементарных ячеек (a , V):

$$x = 527.1 - 2288.6 \cdot (a-9) + 3294.83 \cdot (a-9)^2 - 1571.491 \cdot (a-9)^3$$

$$x = -6.108 + 1.2896 \cdot (V-430) - 0.08679 \cdot (V-430)^2 + 0.002029 \cdot (V-430)^3$$

где x – мольная доля магния в твердом растворе эгирин - диопсид.

Приведенные уравнения позволяют определять состав твердого раствора с точностью до 2-4 мол.%.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты 06-05-64904, 07-05-00217, грантов Президента РФ МК-2948.2006.5, МК-3499.2006.5 и Фонда содействия отечественной науке.

Литература

1. Redhammer G.J., Amthauer G., Roth G., Tippelt G., Lottermoser W. Single-crystal X-ray diffraction and temperature dependent ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy on the hedenbergite-aegirine $(\text{Ca,Na})(\text{Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+})\text{Si}_2\text{O}_6$ solid solution // Amer. Mineral. 2006. V. 91. pp. 1271-1292.