

СТРУКТУРНОЕ ПОЛОЖЕНИЕ К И Cl В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ ЖАДЕИТ (NaAlSi₂O₆)-KCl ПРИ 5 ГПА, РАВНОВЕСНЫХ С НЕСМЕСИМОЙ ХЛОРИДНОЙ ЖИДКОСТЬЮ: КР И XAS СПЕКТРОСКОПИЯ СТЕКОЛ

Ширяев А.А. (ИК РАН), **Сафонов О.Г.** (ИЭМ РАН), **Huthwelker T.** (SLS, Switzerland)
shiryayev@ns.crys.ras.ru, oleg@iem.ac.ru

В исследовании рассмотрены некоторые важные проблемы, связанные с композиционными и структурными свойствами алмазообразующих щелочных богатых Cl силикатных и карбонатно-силикатных расплавов. Обнаруженные во включениях в кимберлитовых алмазах, эти вещества рассматриваются в качестве потенциальных сред формирования алмазов и предшественников кимберлитового магматизма в земной мантии. Основная цель проекта заключалась в том, чтобы изучить локальное окружение ионов К и Cl в расплавных включениях в природных алмазах и их синтетические аналоги, полученные в экспериментах при высоких давлениях и температурах (НРНТ). Неоднородность многих образцов требует применения рентгеновских лучей диаметром менее 20 микрон.

Рентгеновские спектры поглощения в широком диапазоне энергий (т.е. XANES+EXAFS) были записаны на К-краях для К и Cl краях для следующих образцов: 1) Синтетические стекла, закаленные из алюмосиликатных расплавов, уравновешенных с несмесимым К-Na-хлоридным расплавом в системе NaAlSi₂O₆-KCl при 5 ГПа; 2) Синтетические стекла, закаленные из хлорсодержащих карбонатно-силикатных расплавов, уравновешенных с несмесимым хлоридно-карбонатных расплавом в системе CaMgSi₂O₆-(CaCO₃ ± Na₂CO₃)-KCl при 5 ГПа;

3) Отдельные зоны роста хорошо охарактеризованных природных волокнистых алмазов из Бразилии, содержащих микровключения К-Cl расплавов (Ширяев и др., 2005). Также образцы были изучены с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния.

Некоторые предварительные результаты этого исследования приводятся ниже. *К и Cl в алюмосиликатных стеклах в системе NaAlSi₂O₆-KCl.*

Экспериментальное исследование системы NaAlSi₂O₆-KCl (Сафонов и др., 2007а) показало очень сильное смещение равновесия (все соединения находятся в расплаве): NaAlSi₂O₆ + KCl = KAlSi₂O₆ + NaCl вправо. Это приводит к формированию богатых К (до 16 мас.% K₂O) алюмосиликатного расплава с 1,6-1,8 мас.% Cl, сосуществующего с несмесимым (К, Na) Cl расплавом. Этот процесс указывает на активное разделение К и Cl, что предполагает различие в структурных позициях этих ионов в алюмосиликатных расплавах. Это предположение было проверено в настоящем исследовании. XAS спектры всех исследуемых стекол показали сходство со стеклами системы KAlSi₃O₈-NaAlSi₃O₈ (Jackson et al., 1987), что К в основном (или исключительно) связан с силикатными единицами в расплавах. Спектры комбинационного рассеяния указывают на преобладание цепочек SiO₃²⁻. Спектры К могут быть представлены смесью кристаллических лейцита (KAlSi₂O₆) и ортоклаза. Таким образом, координационное число калия в исследованных стеклах вероятно находится между 6 и 9. В отличие от относительно простой интерпретации спектров К, интерпретация спектров Cl является менее определенной. Многие из этих спектров напоминают кристаллический KCl, хотя в некоторых случаях присутствуют отклонения от стандартного KCl. Предположительно, основная часть Cl в закаленном расплаве действительно находится в виде блоков KCl различных размеров. Вклад кластеров NaCl также не исключен.

Настоящее XAS исследование стекол в системе NaAlSi₂O₆-KCl поддерживает гипотезу о принципиально различных структурных позициях К и ионов Cl в стеклах и соответствующих расплавах: К сильно связан с силикатной сеткой, в то время как Cl в основном входит в состав К (и, вероятно, Na), содержащих кластеров, и связь с силикатной сеткой, по всей видимости, довольно слаба.

К и Cl в карбонатно-силикатных стеклах в системе CaMgSi₂O₆-(CaCO₃ ± Na₂CO₃)-KCl
Эксперименты в этой системе при 5 ГПа показали наличие широкой области несмесимости между Cl-содержащих процентных карбонатно-силикатных и Si-насыщенный хлоридно-

карбонатными расплавами (Сафонов и др., 2007b). Карбонатно-силикатные и хлоридно-карбонатные ветви области несмесимости сходятся с увеличением содержания карбоната (уменьшение отношения $\text{SiO}_2/\text{карбонат}$) в обоих сосуществующих расплавах. Отношение K/Cl в карбонатно-силикатных расплавах превышает единицу, что свидетельствует о том, что растворение KCl в этих расплавах приводит к значительному разделению K и Cl . Эти наблюдения свидетельствуют о принципиально разных механизмах растворимости KCl и окружения K и Cl в расплавах с различной концентрацией карбонатной компоненты. Этот вывод подкрепляется настоящей работой.

XAS спектры калия и хлора демонстрируют регулярные зависимости от содержания кремнезема (отношения $\text{SiO}_2/\text{карбонат}$) в закаленных карбонатно-силикатных расплавах. Спектры калия из богатых карбонатом расплавов напоминают спектры стекла состава $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ (Kamijo и др., 1996), вероятно, смешанных с небольшим количеством кристаллического KCl . Вклад KCl увеличивается с увеличением отношения $\text{SiO}_2/\text{карбонат}$. Это означает, что увеличение содержания силикатов в расплавах приводит к сегрегации ионов калия в KCl -подобные кластеры. Это предположение подтверждается изменениями спектров Cl в стеклах с увеличением соотношения $\text{SiO}_2/\text{carbonate}$: с увеличением содержания силикатов окружение ионов Cl становится ближе к кристаллическому KCl . Постепенная агрегация индивидуальных единиц $\text{K}-\text{Cl}$ в кластеры с увеличением содержания кремнезема в расплавах можно рассматривать как структурное проявление процессов несмесимости в исследуемой системе.

К и Cl во включениях в волокнистых алмазах

Волокнистые алмазы часто содержат многочисленные субмикронные включения, заполненные сложными смесями минералов и флюидов. Тем не менее, численная плотность включений низка и количество неалмазного материала остается небольшой, особенно с учетом малой глубины проникновения мягкого рентгеновского излучения. Неудивительно, что XAS спектры алмазов зашумлены. Изученные алмазы зональны по химическому составу включений. Предварительный анализ экспериментальных данных показывает, что окружение K аналогично наблюдаемому в KAlSi стеклах.

Работа была поддержана грантом РФФИ 07-05-00499-а

Литература

1. Jackson W.E., Brown G.E., Ponader C.W. X-ray absorption study of the potassium coordination environment in glasses from the $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - KAlSi_3O_8 binary // J. Non-Cryst. Solids. 1987. 93. P. 311-322.
2. Kamijo N., Handa K., Umesaki N. Soft X-ray XAFS studies on the local structure of $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ glasses. - Materials Trans. // JIM. 1996. 37. P. 927-931.
3. Safonov O.G., Perchuk L.L., Litvin Yu.A. Interaction of diopside and jadeite with potassium chloride at pressure 5 GPa // Doklady Earth Sciences. 2007a. 415. P. 789-793.
4. Safonov O.G., Perchuk L.L., Litvin, Yu.A. Melting relations in the chloride-carbonate-silicate systems at high-pressure and the model for formation of alkalic diamond-forming liquids in the upper mantle // Earth and Planetary Science Letters. 2007b. 253. P. 112-128.
5. Shiryaev, A.A., Izraeli, E.S., Hauri, E.H., Zakharchenko, O.D., Navon O. Chemical, optical and isotopic investigation of fibrous diamonds from Brazil // Russian Geology and Geophysics. 2005. 46. P. 1185-1201.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(27) 2009

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2009 года (ЕСЭМПГ-2009)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/magm-31.pdf

Опубликовано 1 сентября 2009 г.

© *Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2009*

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна