

Твердые растворы тройных клинопироксенов: синтез и уточнение параметров элементарных ячеек

А. Р. Котельников, Т. Н. Ковальская, А. М. Ковальский
 Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка
kotelnik@iem.ac.ru; факс: 8 (496) 524 4425, тел.: 8 (496) 524 4425

Ключевые слова: Клинопироксен, твердые растворы, параметры элементарных ячеек.

Ссылка: Котельников, А. Р., Т. Н. Ковальская, А. М. Ковальский (2011), Твердые растворы тройных клинопироксенов: синтез и уточнение параметров элементарных ячеек, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6048, doi:10.2205/2011NZ000178.

Клинопироксены – минералы широко распространенные в метаморфических и магматических породах. Как правило, клинопироксены являются твердыми растворами трех и более миналов. Целью нашей работы было изучение твердых растворов щелочных клинопироксенов, представленных системой диопсид–геденбергит–эгирин. Ранее, в ряде работ были изучены бинарные твердые растворы клинопироксенов: эгирин–диопсид [Nolan, Edgar, 1963], диопсид–геденбергит [Nolan, 1969]; эгирин–геденбергит [Redhammer, et al, 1998]. Эти исследования показали незначительное отклонение твердых растворов клинопироксенов от идеальности. В то же время результаты работы Нолана [Nolan, 1969] по синтезу клинопироксенов в тройной системе (*Di–Hed–Aeg*), несмотря на большой разброс данных, показали наличие значимых отклонений от идеальности. С целью систематической оценки влияния вхождения минала эгирина в твердые растворы клинопироксенов было необходимо синтезировать тройные твердые растворы с постоянным содержанием эгириновой молекулы (20 мол.%). Синтез тройных твердых растворов клинопироксенов (в системе диопсид–геденбергит–эгирин) проводили при температуре 750°C и давлении 1.5 кбар; продолжительность опытов составляла 45 суток. Исходными материалами служили гелевые смеси соответствующих составов, взятые в мольных пропорциях. Гель геденбергита предварительно восстанавливался в токе водорода при 600°C в течении 2 часов. Смеси подбирались так, чтобы мольная доля эгирина во всех смесях была равна 0.2. Синтез клинопироксенов проводили в растворе (8 мас.%) фторида калия, который является отличным минерализатором, при этом калий практически не входит в состав клинопироксенов. Потенциал кислорода задавали буфером железо–вюстит (или вюстит–магнетит). Соотношение навеска:флюид было равно 12÷15. Микронзондовое исследование показало соответствие синтетических клинопироксенов теоретическим формулам. Содержание эгирина в синтетических клинопироксенах соответствует мольной доле $X_{Aeg}^{CPx3} = 0.22 \pm 0.03$. На основании рентгеновского исследования проведено уточнение параметров элементарной ячейки клинопироксенов. Расчеты ПЭЯ проводили для пространственной группы *c2/c* (табл.1). Для аналитического описания параметров элементарных ячеек синтетических клинопироксенов использованы полиномы вида:

$$P = A_0 + A_1 * x + A_2 * (x^2) + A_3 * (x^3) \quad (1)$$

где *x* – мольная доля магния в клинопироксенах.

Значения коэффициентов уравнений типа (1) для расчета ПЭЯ тройных твердых растворов клинопироксенов с мольной долей эгирина, равной 0.2 приведены в таблице 2.

На рис.1 показана зависимость объема элементарной ячейки от состава. Видно, что тройные твердые растворы характеризуются знакопеременным отклонением от идеальности. Для описания избыточного объема смешения твердых растворов клинопироксенов использовано приближение Маргулеса. Для тройных твердых растворов (система эгирин – диопсид – геденбергит, мольная доля эгирина 0.2) получены следующие величины параметров уравнения Маргулеса: $W1 = 3.59(\pm 12)$; $W2 = -2.66(\pm 8)$ см³/моль. Эти параметры существенно превышают значения аналогичных параметров для бинарных твердых растворов геденбергит – диопсид: $W1 = 0.34(\pm 0.03)$; $W2 = 0.71(\pm 0.15)$ см³/моль, что свидетельствует об увеличении неидеальности твердого раствора диопсид-геденбергит при вхождении эгиринового минала.

КОТЕЛЬНИКОВ И ДР.: ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ ТРОЙНЫХ КЛИНОПИРОКСЕНОВ

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки тройных твердых растворов клинопироксенов (система Di – Hed – Aeg); мольная доля эгирина в среднем равна 0.22±0.03

Мол.% Aeg	Мол.% Hed	Мол.% Di	X _{Mg} ^{CPx 1)}	a, Å	b, Å	c, Å	β, °	V, Å ³	Ссылка ²⁾
20	80	0	0	9.821	8.984	5.253	105.17	447.3	1
20.6	57.5	21.9	0.276	9.777	8.957	5.265	105.66	443.9	2
33	46	21	0.31	9.767	8.933	5.266	105.84	442.0	1
25.4	47.3	27.3	0.366	9.764	8.937	5.262	105.81	441.7	2
22	41	37	0.47	9.763	8.925	5.270	105.96	441.5	1
20	40	40	0.50	9.758	8.926	5.269	105.94	441.3	1
20	37.7	42.3	0.529	9.761	8.937	5.261	105.82	441.5	2
22	29	49	0.63	9.752	8.923	5.263	105.93	440.4	1
25	25	50	0.67	9.758	8.930	5.262	105.82	441.2	1
24.6	22.9	52.5	0.696	9.747	8.919	5.264	106.00	439.9	2
23	13	64	0.83	9.744	8.906	5.262	106.03	438.9	1
14.5	13.5	72	0.842	9.746	8.924	5.263	105.92	440.1	2
12	12	76	0.87	9.740	8.912	5.256	105.94	438.7	1
29	9	62	0.873	9.728	8.902	5.261	106.15	437.6	2
20	0	80	1	9.723	8.919	5.220	106.43	434.2	1

¹⁾X_{Mg}^{CPx} = Mg/(Mg+Fe²⁺)

²⁾ссылка: 1 – данные нашей работы; 2 – данные Нолана [Nolan, 1969]

Таблица 2. Коэффициенты полиномов для оценок ПЭЯ тройных твердых растворов клинопироксенов (мольная доля эгирина равна 0.2)

Параметр, (P)	A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	S _x ¹⁾	E _x ²⁾
a, Å	9.821	-0.27155	0.42079	-0.24709	0.005	0.002
b, Å	8.983	-0.15733	0.0979	-0.007406	0.007	0.003
c, Å	5.253	-0.012382	0.18647	-0.20505	0.007	0.003
β, °	105.16	4.10935	-7.95421	5.07771	0.08	0.04
V, Å ³	447.3	-30.1444	57.2286	-40.04632	0.57	0.31

¹⁾S_x – среднеквадратичное отклонение аппроксимации экспериментальных данных полиномом

²⁾E_x – погрешность аппроксимации

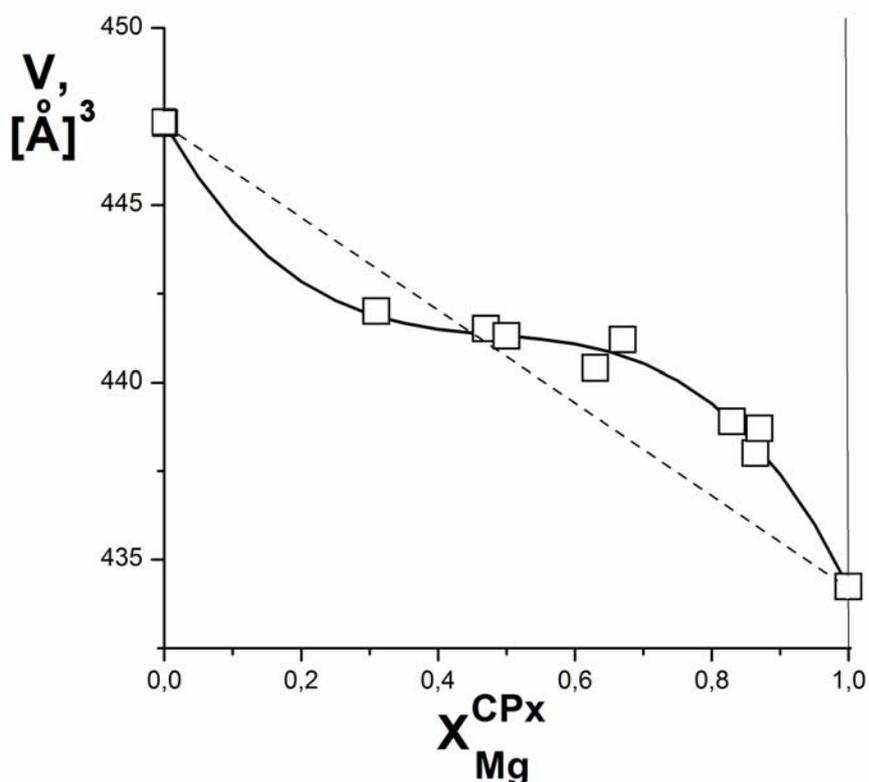


Рис. 1. Зависимость объема элементарной ячейки от состава клинопироксена

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 10-05-00870.

Литература

Nolan J. (1969), Physical properties of synthetic and natural pyroxenes in the system diopside – hedenbergite–acmite, *Min.Mag.*, v. 37, pp. 216–229.

Nolan, J., A. D. Edgar (1963), An X-ray investigations of synthetic pyroxenes in the system acmite–diopside–water at 1000 kg/cm² water pressure, *Min.Mag.*, v. 33, pp. 625–634.

Redhammer G.J., G. Amthauer, G. Roth, G. Tippelt, W. Lottermoser (2006), Single-crystal X-ray diffraction and temperature dependent ⁵⁹Fe Moessbauer spectroscopy on the hedenbergite–aegirine (Ca,Na)(Fe²⁺Fe³⁺)Si₂O₆ solid solutions, *Amer.Mineral.*, v. 91, pp.1271–1292.