

Распределение магния и железа между тройными твердыми растворами клинопироксена и биотитом

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

Клинопироксен, биотит, твердые растворы, избыточная энергия смешения.

Ссылка: Котельников, А. Р., А. М. Ковальский, Н. И. Сук (2011), Распределение магния и железа между тройными твердыми растворами клинопироксена и биотитом, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6050, doi:10.2205/2011NZ000180.

Для построения минерального термометра с использованием ассоциации $CPx + Bi$ необходимы данные по распределению магния и железа между этими минералами. Для бинарных клинопироксенов ряда диопсид–геденбергит это равновесие было экспериментально изучено [Ковальский и др., 2008, 2009]. Целью нашей работы было изучение влияния вхождения эгиринового минала на свойства твердого раствора клинопироксенов и распределения магния и железа в паре $Bi-CPx$.

Катионообменные опыты проводили при 750°C и 1.5 кбар в гидротермальных условиях. Для ускорения достижения равновесия был применен раствор сильного минерализатора – фторида калия (концентрация KF составляла ~10 мас.%). Потенциал кислорода соответствовал равновесию железистит или равновесию графита с водным флюидом [Граменицкий и др., 2000]. Длительность опытов составляла 45 суток. В качестве стартовых материалов использовали синтетические твердые растворы тройных клинопироксенов ($CPx-3$) и синтезированные при 650°C и 1.5 кбар флогопит и аннит. Подход к равновесию осуществлялся с двух сторон. Исходные составы минералов и результаты опытов по катионному обмену представлены в табл.1.

На основе 10 катионообменных опытов получена изотерма распределения Mg и Fe между $CPx-3$ и Bi . (Рис.1). Коэффициент распределения Mg между клинопироксеном и биотитом (K_D) описывается следующим уравнением третьего порядка: $\ln(K_D) = 0.65 + 3.30*x - 5.763*x^2 - 1.0911*x^3$ (± 0.40), где x – мольная доля магния в клинопироксене ($x = Mg/(Mg+Fe^{2+})$). По этому уравнению рассчитаны энергетические параметры несимметричной модели Маргулеса для описания избыточной энергии смешения твердых растворов клинопироксенов (система Aeg – Di – Hed; мольная доля эгирина 0.2±0.04): $W1 = -48.5$ (16.2) и $W2 = 24.1$ (2.5) кДж/моль. Ранее было исследовано равновесие $CPx-Bi$ для бинарных твердых растворов клинопироксена [Ковальский и др., 2008, 2009] и показана практически идеальная смесимость в ряду диопсид – геденбергит. Таким образом, можно сделать вывод о повышении неидеальности твердого раствора диопсид – геденбергит при вхождении эгиринового минала. На основе данных Перчука [Перчук, 1970] по природным парагенезисам клинопироксена и биотита для изотермы 750°C рассчитаны избыточные энергии смешения клинопироксенов (рис.2). На основе наших опытных данных, расчетов по работам Перчука [Перчук, 1970] и Ковальского [Ковальский и др., 2008, 2009] выполнены расчеты избыточных интегральных энергий смешения (табл.2).

Показано, что величины G_{int}^e твердых растворов диопсид–геденбергит линейно зависят от вхождения третьего минала (эгирина или жадеита) (рис.3).

Таблица 1. Результаты опытов по обмену Mg,Fe между клинопироксеном ($CPx3$) и биотитом (ряд $Ann-Phl$) при 750°C и давлении 1.5 кбар. $K_D = [X_{Mg}^{CPx3} * (1 - X_{Mg}^{Bi})] / [(1 - X_{Mg}^{CPx3}) * X_{Mg}^{Bi}]$

№ оп.	X_{Mg}^{CPx3} д/о	X_{Mg}^{Bi} д/о	X_{Mg}^{CPx3} п/о	Вариация	X_{Mg}^{Bi} п/о	Вариация	K_D	$\ln(K_D)$
6424	0.50	1.0	0.73	0.70÷0.75	0.91	0.90÷0.93	0.267	-1.319
6431	0.83	0.0	0.65	0.62÷0.66	0.42	0.40÷0.43	2.565	0.942
6433	0.80	0.0	0.43	-	0.22	0.20÷0.23	2.675	0.984
6489	0.83	0.5	0.66	0.63÷0.77	0.63	0.59÷0.67	1.140	0.131
6490	0.05	1.0	0.68	0.64÷0.72	0.63	0.62÷0.63	1.248	0.221

6491	0.05	0.5	0.55	0.47÷0.55	0.42	0.42÷0.45	1.689	0.523
6492	0.60	1.0	0.68	0.65÷0.69	0.82	0.81÷0.83	0.466	-0.762
6499	0.50	0.00	0.43	0.41÷0.45	0.22	0.21÷0.23	2.675	0.984
6501	0.83	0.00	0.45	0.38÷0.46	0.29	0.24÷0.30	2.003	0.695
6505	0.5	1.0	0.74	0.60÷0.74	0.80	0.80÷0.82	0.711	-0.340

$$\ln(K_D) = 0.65 + 3.30 \cdot x - 5.763 \cdot x^2 - 1.0911 \cdot x^3 (\pm 0.40) \quad (1)$$

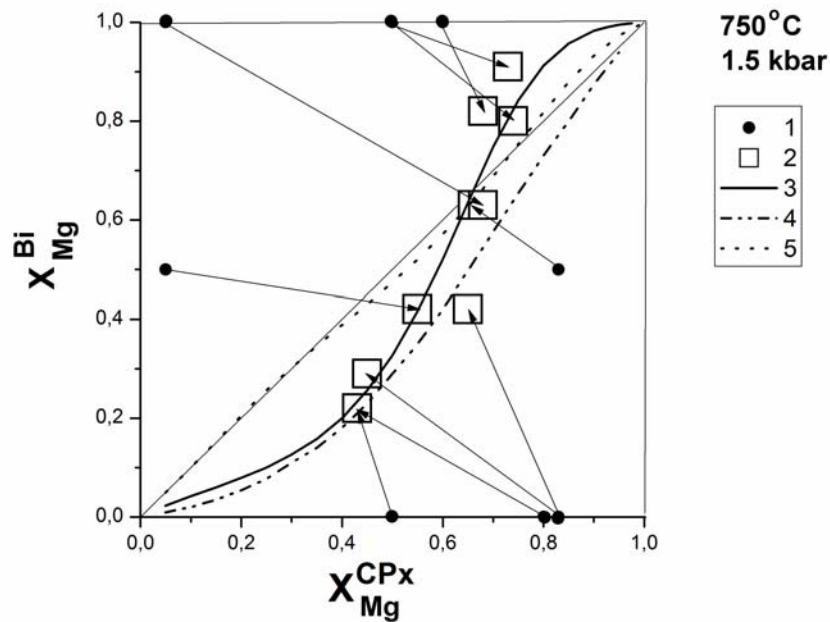


Рис. 1. Распределение Mg, Fe между тройным твердым раствором CPx (*Aeg-Di-Hed*, $X_{Aeg}=0.2$) и биотитом. 1 – исходные составы CPx и Bi; 2 – равновесные составы CPx и Bi после опытов; 3 – изотерма распределения Mg, Fe между CPx и Bi (наши данные); 4 – изотерма распределения Mg, Fe между CPx и Bi (природные парагенезисы [Перчук, 1970]); 5 – изотерма распределения Mg, Fe между бинарным CPx и Bi [Ковальский и др., 2008].

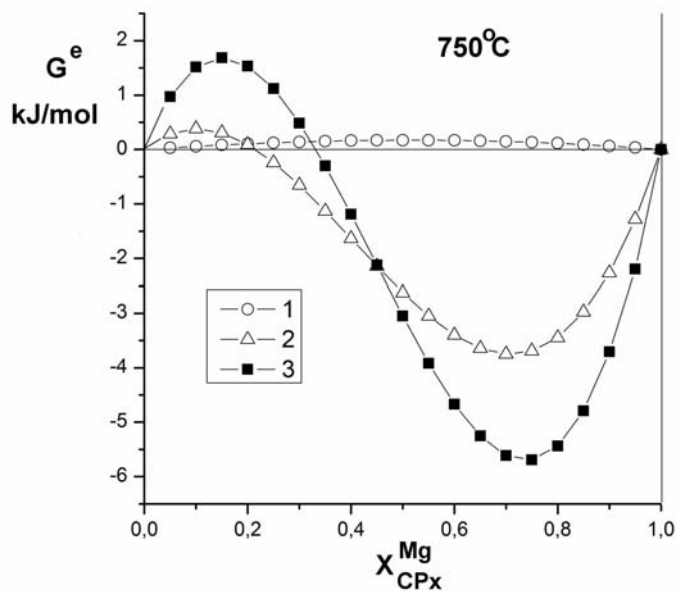


Рис. 2. Концентрационные зависимости избыточных энергий смешения твердых растворов клинопироксенов. 1 – бинарные CPx (ряда $Di-Hed$); 2 – природные CPx [Перчук, 1970]; 3 – тройные твердые растворы CPx ($Aeg-Di-Hed$, $X_{Aeg}=0.2$)

Таблица 2. Зависимость величины избыточной интегральной энергии смешения G_{int}^e (kJ/mol) ($750^\circ C$) клинопироксенов ряда диопсид-геденбергит от содержания третьего минала (жадеита или эгирина)

№ пп	Средний состав CPx	Сумма ($Aeg+Jd$) мол%	G_{int}^e (kJ/mol) ($750^\circ C$)	Примечание
1	$(Aeg+Jd)_{0.2}(Di+Hed)_{99.8}$	0.2	0.11	[Ковальский и др., 2008, 2009]
2	$Aeg_{5.6}Jd_{8.4}(Di+Hed)_{86}$	14	1.85	[Перчук, 1970]
3	$Aeg_{17.4}Jd_{1.1}(Di+Hed)_{81.5}$	18.5	2.76	Данные этой работы

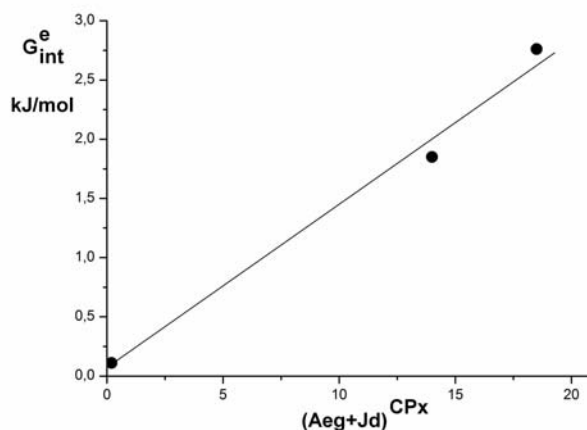


Рис. 3. Зависимость интегральной избыточной энергии смешения CPx от содержания жадеитового и эгиринового миналов

Выводы

1. При $750^\circ C$ и 1.5 кбар в гидротермальных условиях изучено распределение магния и железа между клинопироксеном (тройным твердым раствором системы $Di-Hed-Aeg$; $X_{Aeg}^{CPx}=0.2$) и биотитом (бинарным твердым раствором $Phl-Ann$).

2. Показано, что распределение Mg , Fe^{2+} между клинопироксеном и биотитом неидеальное, при малой магнезиальности двухвалентное железо обогащает биотит, при $X_{Mg}^{CPx} > 0.7$ происходит инверсия и Fe^{2+} перераспределяется в CPx .

3. На основании данных по распределению Mg , Fe^{2+} между клинопироксеном и биотитом рассчитаны параметры Маргулеса модели смешения клинопироксена, показано, что величина интегральной избыточной энергии смешения прямо коррелирует с мольной долей третьего минала клинопироксена (эгирина и жадеита).

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

Литература

Граменицкий, Е. Н., А. Р. Котельников, А. М. Батанова, Т. И. Щекина, П. Ю. Плечов (2000), *Экспериментальная и техническая петрология*, М., Научный мир, 415 с.

Ковальский, А. М., Т. Н. Ковальская, А. Р. Котельников (2008), Калибровка и применение минерального геотермометра на основе изучения равновесия клинопироксен – биотит. *Тезисы докладов ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии*, Москва, ГЕОХИ РАН, 22-23 апреля 2008 г., сс. 36-37.

Ковальский, А. М., Т. Н. Ковальская, А. Р. Котельников (2009), Экспериментальное исследование распределения Mg и Fe в системе клинопироксен-биотит, термометрия природных парагенезисов, *Тезисы докладов Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования»*, Миасс, ИМ УрО РАН, с. 38.

Перчук, Л. Л. (1970), *Равновесия породообразующих минералов*. М., Наука, 392 с.