

**Изучение распределения Mg и Fe 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](mailto:kotelnik@iem.ac.ru)

Синтезированы тройные твердые растворы щелочных клинопироксенов (CPx3) с постоянным содержанием эгириновой молекулы (20 мол.%). На основании рентгеновского исследования проведено уточнение параметров элементарной ячейки клинопироксенов. Тройные твердые растворы характеризуются знакопеременным отклонением от идеальности. Катионообменные опыты между CPx3 и биотитом проводили при 750°C и 1.5 кбар в гидротермальных условиях. Получена изотерма распределения Mg и Fe между CPx-3 и Bi. Коэффициент распределения Mg между клинопироксеном и биотитом ( $K_D$ ) описывается следующим уравнением третьего порядка:  $\ln(K_D) = 0.65 + 3.30*x - 5.763*x^2 - 1.0911*x^3$ ; где  $x = (Mg/(Mg+Fe^{2+}))$  в клинопироксене. На основании опытных данных проведены расчеты избыточных энергий смешения твердого раствора клинопироксена.

*Ключевые слова:* твердые растворы, клинопироксен, биотит, параметры элементарной ячейки, коэффициент распределения

**Ссылка:** Котельников, А. Р., А. М. Ковальский, Н. И. Сук (2012), Изучение распределения Mg и Fe между тройными твердыми растворами клинопироксена и биотитом, *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ\_ASEMPG.

Для построения минерального термометра с использованием ассоциации CPx + Bi необходимы данные по распределению магния и железа между этими минералами. 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.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА**

**1. Исходные материалы.** Нам было необходимо проводить катионообменные опыты с тройным твердым раствором клинопироксена с постоянным содержанием эгириновой минала ( $X_{Aeg}^{CPx} = 0.2$ ). Использование гелевых смесей, как это делалось ранее (Ковальский и др., 2008) было исключено. Поэтому предварительно был проведен синтез тройных твердых растворов клинопироксенов. В качестве исходных смесей для синтеза применяли гелевые смеси диоксида, эгирина и геденбергита. Гелевая смесь геденбергита предварительно восстанавливалась в токе водорода ( $T = 600^\circ C$ , выдержка 2 часа). Опыты по синтезу тройных клинопироксенов проводили при 750°C и 1.5 кбар в присутствии раствора KF (10 мас.%). Соотношение навеска/флюид составляло  $15 \pm 5$ . Синтез проводили на кислородном буфере железо-вюстит. Выдержка в режиме опытов составляла 40-45 сут. По результатам микронзондового анализа составы синтетических тройных растворов клинопироксенов соответствуют заданным с точностью  $\pm 2.5$  мол.%. Для катионообменных опытов в системе клинопироксен- биотит использовали также синтетические флогопит ( $KMg_3AlSi_3O_{10}[OH]_2$ ) и аннит ( $KFe_3AlSi_3O_{10}[OH]_2$ ), приготовленные путем кристаллизации гелевых смесей при 650°C и 1.5 кбар.

**2. Аппаратура.** Опыты проводили на гидротермальных установках высокого давления с внешним нагревом и холодным затвором (точность регулировки температуры  $\pm 5^\circ C$ ; давления  $\pm 50$  бар). Все опыты проводили в золотых ампулах диаметром 5 мм. Потенциал кислорода контролировался буфером Fe-FeO.

**3. Методика опытов.** В ампулы загружали шихту, представляющую собой следующую реакционную смесь: синтетический клинопироксен и биотит в соотношении 3:1, заливали раствор. Соотношение навеска : раствор составляло  $15 \pm 3$ . После герметизации ампулы помещали в реактор. Время ввода в режим составляло 2-4 часа, а продолжительность опытов –

## КОТЕЛЬНИКОВ И ДР.: ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ MG И FE

40-45 суток. Для ускорения достижения равновесия был применен раствор сильного минерализатора – фторида калия (концентрация KF составляла ~10 мас.%). Потенциал кислорода соответствовал равновесию железо-вюстит или равновесию графита с водным флюидом. Подход к равновесию осуществлялся с двух сторон.

**4. Методики анализа продуктов опытов.** После опытов проводили анализ продуктов опытов методом микрозондового и рентгеновского анализа. Использовали микрозонды “Camebax” с энергодисперсионным детектором “Link” и цифровой электронный сканирующий микроскоп CamScan MV2300 (VEGA TS 5130MM), оснащенный YAG детекторами вторичных и отраженных электронов и энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором с полупроводниковым Si(Li) детектором Link INCA Energy. Точность оценки состава клинопироксенов и биотитов была не хуже 2 мол.%. Рентгеновский анализ выполняли на приборе фирмы “Bruker”. В качестве внутреннего стандарта применяли кремний спектральной чистоты ( $a=5.4307$  [Å]). Расчет ПЭЯ выполняли с использованием программ LCC, PUDI [Burnham, 1991].

### РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

**1. Параметры элементарной ячейки тройных твердых растворов клинопироксенов системы диопсид – эгирин – геденбергит.** Микрозондовое 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). Показано, 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:  $W1 = 3.59(\pm 12)$ ;  $W2 = -2.66(\pm 8)$  см<sup>3</sup>/моль. Эти параметры существенно превышают значения аналогичных параметров для бинарных твердых растворов геденбергит – диопсид:  $W1 = 0.34(\pm 0.03)$ ;  $W2 = 0.71(\pm 0.15)$  см<sup>3</sup>/моль, что свидетельствует об увеличении неидеальности твердого раствора диопсид-геденбергит при вхождении эгириновой минала.

**Таблица 1.** Параметры элементарной ячейки тройных твердых растворов клинопироксенов (система Di – Hed – Aeg); мольная доля эгирина в среднем равна  $0.21\pm 0.02$

$X_{Mg}^{CPx}$ 1)	Мол.% Aeg	Мол.% Hed	Мол.% Di	a, [Å]	b, [Å]	c, [Å]	$\beta$ , [°]	V, [Å] <sup>3</sup>	Ссылка 2)
0	20	80	0	9.821	8.984	5.253	105.17	447.3	1
0.27	21	58	21	9.777	8.957	5.265	105.66	443.9	2
0.31	26	51	23	9.767	8.933	5.266	105.84	442.0	1
0.37	25	47	28	9.764	8.937	5.262	105.81	441.7	2
0.45	22	43	35	9.765	8.926	5.268	105.94	441.5	1
0.47	22	41	37	9.763	8.925	5.270	105.96	441.5	1
0.50	20	40	40	9.758	8.926	.269	105.94	441.3	1
0.53	20	38	42	9.761	8.937	5.261	105.82	441.5	2
0.55	17	37	46	9.755	8.925	5.267	105.93	440.9	1
0.63	22	29	49	9.752	8.923	5.263	105.93	440.4	1
0.67	25	25	50	9.758	8.930	5.262	105.82	441.2	1
0.70	24	23	53	9.747	8.919	5.264	106.00	439.9	2
0.73	18	22	60	9.753	8.918	5.263	105.93	440.2	1
0.83	23	13	64	9.744	8.906	5.262	106.03	438.9	1
0.84	15	14	71	9.746	8.924	5.263	105.92	440.1	2
0.87	12	12	76	9.740	8.912	5.256	105.94	438.7	1
0.88	27	9	64	9.728	8.902	5.261	106.15	437.6	2
1	20	0	80	9.723	8.919	5.220	106.43	434.2	1

1)  $X_{Mg}^{CPx} = Mg/(Mg+Fe^{2+})$ ; 2) ссылка: 1 – данные нашей работы; 2 – данные Нолана [1969]

**2. Распределение магния и железа между тройными твердыми растворами клинопироксена и биотита.** Катионообменные опыты проводили при 650-750°C и 1.5 кбар. 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. 2. 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:  $\ln(K_D) = 0.65 + 3.30*x - 5.763*x^2 - 1.0911*x^3 (\pm 0.40)$ , 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  $0.2 \pm 0.04$ ):  $W1 = -48.5 (16.2)$  и  $W2 = 24.1 (2.5)$  кДж/моль. Ранее было исследовано равновесие CPx-Bi для бинарных твердых растворов клинопироксена [Ковальский и др., 2008] 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.

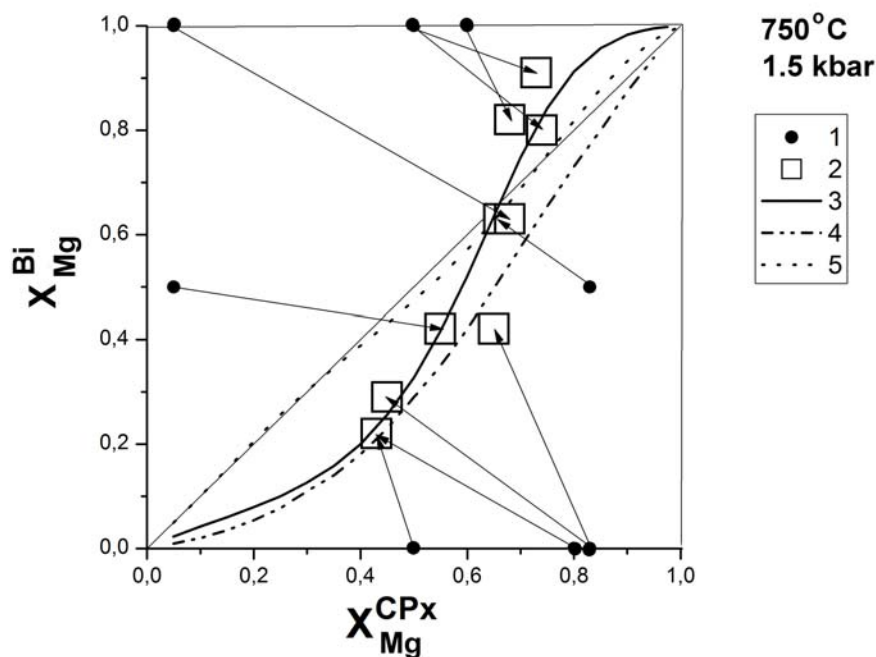
#### ВЫВОДЫ.

1. Уточнены параметры элементарных ячеек тройных твердых растворов клинопироксенов системы диопсид – эгирин – геденбергит. Показано, что тройные твердые растворы щелочных клинопироксенов характеризуются знакопеременным отклонением от идеальности.

2. При 750°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).

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

4. На основании данных по распределению Mg,  $Fe^{2+}$  между клинопироксеном и биотитом рассчитаны параметры Маргулеса модели смешения клинопироксена.



**Рис.1.** Распределение Mg и Fe между тройным твердым раствором клинопироксена (содержание эгиринового минала ~20мол.%) и биотитом при 750°C и P=1.5 кбар ( $X_{Mg}^{CPx(Bi)} = Mg/(Mg+Fe^{2+})$ ).

## КОТЕЛЬНИКОВ И ДР.: ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ Mg И Fe

**Таблица 2.** Результаты опытов по обмену Mg,Fe между клинопироксеном (CPx3) системы эгирин-диопсид-геденбергит (содержание эгирина 20 мол.%) и биотитом (ряд Ann – Phl) при 750°C и давлении 1.5 кбар.  $K_D = \frac{X_{Mg}^{CPx3} * (1 - X_{Mg}^{Bi})}{[(1 - X_{Mg}^{CPx3}) * X_{Mg}^{Bi}]}$

№ 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

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 05-10-00871.*

### Литература

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.

Burnham, C. W. (1991). Least-squares refinement of crystallographic lattice parameters for IBM PC/XT/AT and compatibles, *Harvard University. Cambridge MA 02138*. (program description, 24 p.).

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