

## Термодинамика распределения $Mg^{2+}$ и $Fe^{2+}$ между оливином и расплавом в системе $MgO-FeO-SiO_2$

А. А. Арискин, А. В. Шильдт

Институт геохимии и аналитической химии РАН им. В. И. Вернадского, Москва  
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, геологический факультет, Москва  
[ariskin@rambler.ru](mailto:ariskin@rambler.ru)

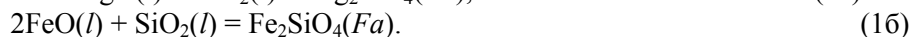
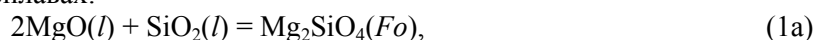
*Ключевые слова:* геотермометр оливин–расплав, структура силикатных расплавов, степень диссоциации.

**Ссылка:** Арискин, А. А., А. В. Шильдт (2011), Термодинамика распределения  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  между оливином и расплавом в системе  $MgO-FeO-SiO_2$ , *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6007, doi:10.2205/2011NZ000137.

### 1. Постановка проблемы и общие вопросы

Задачей исследования является построение и тестирование новых алгоритмов моделирования распределения компонентов между оливином и расплавом с учётом термодинамических данных и информации о силикатной жидкости. В отличие от эмпирических геотермометров  $Ol$ –расплав, предложенных за последние 40 лет (начиная с термометров Рёдера и Эмсли их насчитывается около 20), в данной работе планируется задействовать ионную модель строения силикатного расплава в комбинации с экспериментальными данными последних лет по структурно-химическим свойствам этих сильно полимеризованных систем в широком диапазоне содержаний  $SiO_2$ .

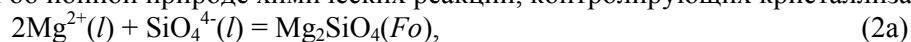
Важно отметить, что большинство предшествующих моделей равновесия  $Ol$ –расплав [Roeder and Emslie, 1970; Арискин и Бармина, 2000; и др.] были калиброваны как результат полуэмпирического подхода, основанного на расчетах активности оксидов или минералообразующих компонентов в расплавах:



Вместе с тем, на рубеже тысячелетия вновь встала проблема тщательного согласования этой информации для максимально широкого диапазона составов синтетических и природных систем. В частности оказалось, что вопреки распространённому мнению, коэффициент сокристаллизации  $K_D^{Fe-Mg}(Ol-L)$  вовсе не постоянен, а варьирует в широких пределах – от 0.1 до 0.4 по сравнению с каноническим 0.3 [Roeder and Emslie, 1970]. Понижение значений  $K_D^{Fe-Mg}(Ol-L)$  наблюдается в направлении недосыщенных по  $SiO_2$  составов, обогащённых оливиновым компонентом и/или щелочами [Toplis, 2005]. Попытки найти термодинамическое объяснение и параметризовать этот явно позиционный эффект успеха не имели.

### 2. Поправка на степень диссоциации

Мы подошли к решению этих вопросов, опираясь на результаты статистического моделирования структуры силикатных расплавов [Арискин и Поляков, 2008; Поляков и др., 2010] и представления об ионной природе химических реакций, контролирующей кристаллизацию оливина:



С этих позиций термодинамические значения  $K_D^{Fe-Mg}$  (тд) показанных реакций определяются исключительно температурным эффектом и не должны сильно зависеть от состава расплава. Таким образом, широкие вариации наблюдаемых значений  $K_D^{Fe-Mg}(Ol-L) = (FeO/MgO)_{Ol} / (FeO/MgO)_L$  необходимо связать с отклонениями отношения ионных концентраций  $(Fe^{2+}/Mg^{2+})_L$  от валового отношения  $(FeO/MgO)_L$  в расплаве – с поправкой на степень окисления железа (допуская неполную диссоциацию оксидов в силикатных расплавах [Коржинский, 1959]):

$$\alpha = \frac{n_{Me^{2+}}}{n_{MeO}}, \quad (3)$$

где  $\alpha$  – степень диссоциации  $MeO$  в расплаве. Здесь стоит напомнить, что понятие степени диссоциации оксидов в силикатных расплавах было впервые введено в литературу Дмитрием Сергеевичем Коржинским (1959). В петрологических курсах и при решении фундаментальных задач оно обычно использовалось в контексте концепции кислотно-основного взаимодействия.

Мы полагаем, что в силикатных расплавах наиболее сильный эффект различной степени диссоциации должен проявляться для оксидов переходных металлов – прежде всего FeO [Ottonello et al., 2001]. И именно этот эффект ответственен за широкие вариации наблюдаемых значений  $K_D^{Fe-Mg}(Ol-L)$ .

Для исследования этого вопроса были рассмотрены данные по равновесию Ol - расплав в простой силикатной системе MgO-FeO-SiO<sub>2</sub>.

Эти данные включают результаты 6 опытов Боуэна в системе Fo-Fa [Bowen and Schairer, 1935] и 32 опытов [Chen et al., 2005] в широком диапазоне mg# и содержаний SiO<sub>2</sub> – примерно от 32 до 50 мас.%. Оцененные по этим данным значения  $K_D^{Fe-Mg}(Ol-L)$  варьируют от 0.1 до 0.36 и демонстрируют явную положительную корреляцию с содержанием SiO<sub>2</sub>, NBO/T и степенью полимеризации расплава (рис. 1). Мы интерпретируем эти вариации как результат отклонения наблюдаемых коэффициентов  $K_D^{Fe-Mg}(Ol-L)$  от термодинамических значений, описываемых с помощью уравнения:

$$\ln K_D^{TD} = -\frac{\Delta G_{пл}}{RT} = \ln \left( \frac{\left( \frac{X_{Fe^{2+}}^{Ol}}{X_{Fe^{2+}}^L} \right)}{\left( \frac{X_{Mg^{2+}}^{Ol}}{X_{Mg^{2+}}^L} \right)} \right) \cdot \sqrt{\frac{X_{SiO_4}^{LFA}}{X_{SiO_4}^{LFO}}} \quad (4)$$

где  $\Delta G_{пл}$  – разница теплоты плавления фаялита и форстерита, а выражение под квадратным корнем  $\sqrt{\frac{X_{SiO_4}^{LFA}}{X_{SiO_4}^{LFO}}}$  – представляет соотношение концентраций ионов SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> в расплавах стехиометричного фаялита и форстерита, отвечающих стандартным условиям плавления этих компонентов.

Этот важный параметр является естественным следствием ионно-полимерной модели строения силикатной жидкости. До сих пор термодинамическая традиция предполагала активности миналов в точке плавления равными единице.

Соответственно, для оценки различий концентрации иона SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> для выбранных стандартных состояний, необходимо привлечение программы СТРУКТОН, которую мы разработали в последние годы как инструмент моделирования распределений полимеризованных анионов в силикатных расплавах.

Расчеты с использованием этой модели показали, что этот коэффициент составляет примерно ~0.6, поскольку концентрация ионов SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> в расплаве чистого форстерита примерно в 3.5 раза выше, чем в расплаве чистого фаялита.

Таким образом, соотношение термодинамических и наблюдаемых значений  $K_D^{Fe-Mg}(Ol-L)$  позволяет рассчитать степень диссоциации FeO для каждого конкретного эксперимента (в предположении, что оксид магния диссоциирует практически нацело).

В соответствии с этими оценками, степень диссоциации FeO в расплавах системы MgO–FeO–SiO<sub>2</sub> варьирует примерно от 50 до 90% (рис.1), причем минимальные значения характерны для наименее кремнеземистых составов, содержащих менее 30% SiO<sub>2</sub>, а максимальные – в области базальтовых систем.

Регрессионный анализ полученных данных выявил зависимость параметра  $\alpha$  от кремнекислотности и температуры расплава, описываемую следующим уравнением:

$$\alpha = -556,104 \cdot \frac{1}{T} + 3,748384 \cdot \frac{Si}{O} = 0,08781. \quad (5)$$

Сопоставление экспериментальных и расчетных значений  $\alpha$  (рис. 2) в целом свидетельствует о хорошей согласованности этих данных и подчеркивает реалистичность модели, основанной на оценках степени диссоциации железа в расплавах.

Попытки воспроизвести наблюдаемые значения  $K_D^{Fe-Mg}(Ol-L)$  при помощи этой модели пока смотрятся не столь оптимистично (рис. 3). Хотя нам впервые удалось термодинамически описать широкий диапазон вариаций этого параметра, определенно, что здесь имеет место дополнительный композиционный эффект, с природой которого еще предстоит разобраться.

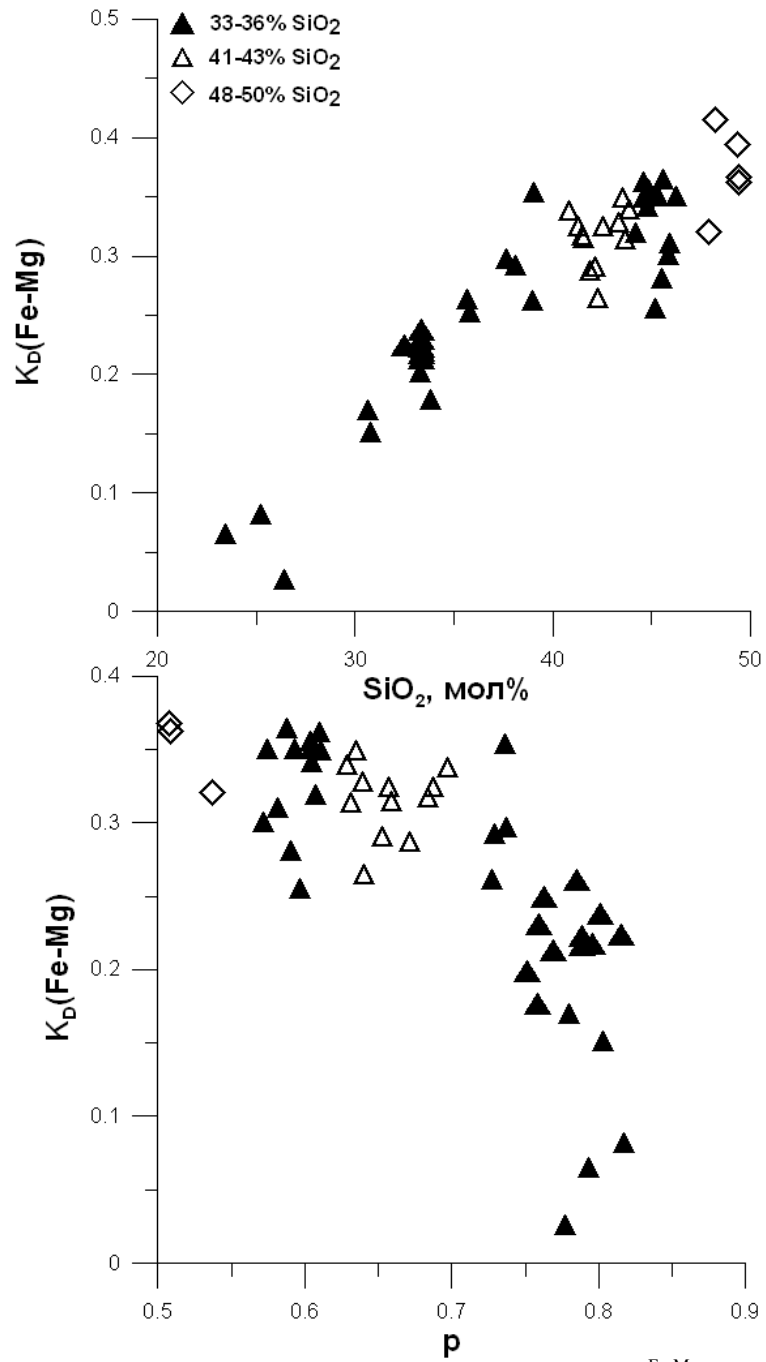


Рис. 1. Корреляционная связь коэффициента сокристаллизации  $K_D^{\text{Fe-Mg}}$  с содержанием  $\text{SiO}_2$  и параметром полимеризации  $p$

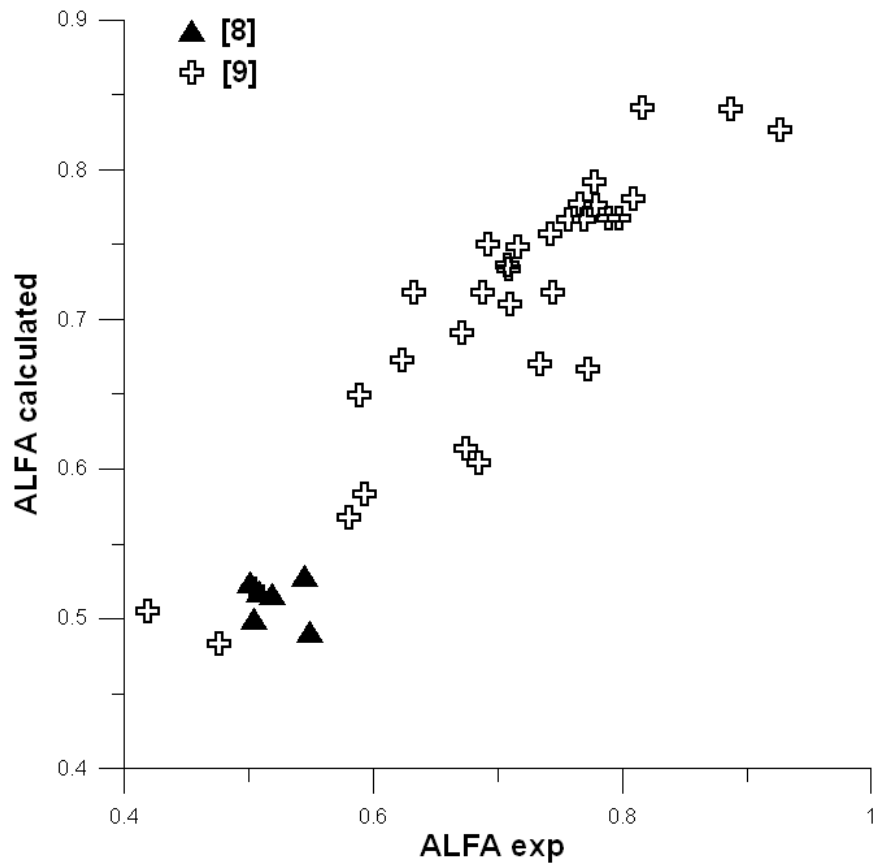


Рис. 2. Сопоставление значений степени диссоциации, вычисленных по (5) и полученных экспериментальным путём. По данным работ [Bowen and Schairer, 1935] и [Chen, et al., 2005]

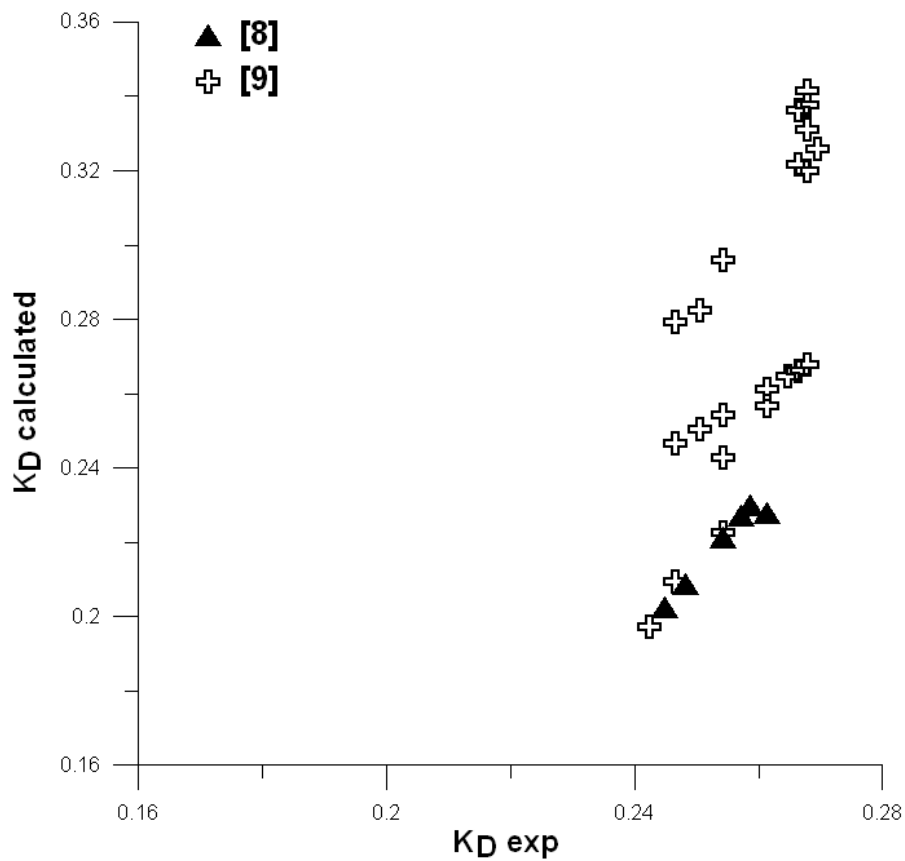


Рис. 3. Сопоставление значений  $K_D^{тд}$  и  $K_D^{Fe-Mg}$ . По данным работ [Bowen and Schairer, 1935] и [Chen, et al., 2005]

**Литература**

Roeder P. L. and R. F. Emslie (1970), Olivine–liquid equilibrium, *Contrib. Mineral. Petrol.*, №29, pp. 275–289.

Арискин, А. А., Г. С. Бармина (2000), *Моделирование фазовых равновесий при кристаллизации базальтовых магм*, М.: Наука, 363 с.

Toplis, M. J (2005) The thermodynamics of iron and magnesium partitioning between olivine and liquid: criteria for assessing and predicting equilibrium in natural and experimental systems, *Contrib Mineral Petrol*, №149, pp. 22–39, doi: 10.1007/s00410-004-0629-4.

Арискин, А. А., В. Б. Поляков (2008), Моделирование молекулярно-массовых распределений и оценка концентрации иона O<sup>2-</sup> в полимеризованных силикатных расплавах, *Геохимия*, №5, сс. 467–486.

Поляков, В. Б., А. А. Арискин, А. В. Шильдт (2010), Учёт диспропорционирования Q<sup>n</sup> – структуронов при моделировании структуры расплавов в системе Na<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub>, *Физика и химия стекла*, т. 36, №5, сс. 727–738.

Коржинский, Д. С. (1959), Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий, *Докл. АН СССР*, т. 128, №2, сс. 383–386.

Ottonello G., R. Moretti, L. Marini, M. V. Zuccolini (2001), Oxidation state of iron in silicate glasses and melts: a thermochemical model, *Chem. Geol.*, №174, pp. 159–179.

Bowen, N. L., J. F. Schairer (1935), The system MgO–FeO–SiO<sub>2</sub>, *Amer.J.Sci. (5th ser.)*, №29, pp. 151–217.

Chen, Sh., Ev. Jak and P. C. Hayes (2005), Phase Equilibria in the Olivine Primary Phase Field in the MgO–FeO–SiO<sub>2</sub> System in Equilibrium with Metallic Iron., *ISIJ International*, vol. 45, №8, pp. 1101–1105.