

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ БИНАРНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
В СИСТЕМЕ $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ — $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ — $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ Mg И Fe
МЕЖДУ $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ И $\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})[\text{OH}]_2$**

**А.Р. Котельников, А.М. Ковальский, Н.И. Сук, З.А. Котельникова*,
П.А. Петухов, Т.Н. Ковальская**

Институт экспериментальной минералогии РАН, 132432, Черноголовка, Ногинского р-на, Московской обл., Россия

** Институт геологии рудных месторождений, минералогии, петрологии и геохимии РАН,
119017, Москва, Старомонетный пер., 35, Россия*

Синтезированы бинарные твердые растворы пироксенов в системах диопсид—геденбергит, диопсид—эгирин, геденбергит—эгирин. На основании рентгеновского изучения уточнены параметры элементарных ячеек твердых растворов синтезированных клинопироксенов и выведены их концентрационные зависимости. Показано, что эти серии клинопироксенов являются непрерывными твердыми растворами, близкими к идеальным.

При температурах 650 и 750 °С и давлении 2 кбар методом катионообменных равновесий изучено распределение Mg и Fe между бинарными твердыми растворами диопсид—геденбергит и биотитом ряда флогопит—аннит. В качестве реакционной среды предложено использовать раствор KF, что позволило значительно уменьшить время достижения равновесия и осуществить подход к нему с двух сторон. Показано, что в пределах погрешности опытов распределение Mg и Fe близко к идеальному. Полученные экспериментальные результаты сопоставлены с расчетными, основанными на литературных данных по термодинамическим свойствам чистых минералов.

Клинопироксен, диопсид, геденбергит, биотит, экспериментальное изучение, катионообменные равновесия.

**EXPERIMENTAL STUDY OF BINARY SOLID SOLUTIONS
IN THE SYSTEM $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ — $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ — $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ AND Mg AND Fe PARTITION
BETWEEN $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ AND $\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})[\text{OH}]_2$**

A.R. Kotel'nikov, A.M. Koval'skii, N.I. Suk, Z.A. Kotel'nikova, P.A. Petukhov, and T.N. Koval'skaya

Clinopyroxene binary solid solutions in the systems diopside–hedenbergite, diopside–aegirine, and hedenbergite–aegirine have been synthesized. Based on data from X-ray diffraction studies, the unit-cell parameters of these solid solutions have been refined, and their concentration dependences have been established. These clinopyroxene series are near-ideal continuous solid solutions.

The partition of Mg and Fe between the diopside–hedenbergite binary solid solutions and biotite of the phlogopite–annite series was studied by the method of cation exchange equilibria at 650 and 750 °C and 2 kbar. The application of KF solution as a reaction medium permitted achieving equilibrium in a considerably shorter time and from its both sides. The partition of Mg and Fe is near-ideal within the experimental error. The experimental results were compared with results of calculations based on literature data on the thermodynamic properties of pure end-members.

Clinopyroxene, diopside, hedenbergite, biotite, experimental study, cation exchange equilibria

ВВЕДЕНИЕ

Клинопироксены — твердые растворы системы диопсид ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$)—геденбергит ($\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$)—эгирин ($\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$) — являются главными породообразующими минералами целого ряда щелочных магматических пород. Наиболее распространены клинопироксены, основными компонентами которых являются геденбергит и диопсид. Содержание эгиринового и жадеитового минералов в природных клинопироксенах обычно не превышает 10—15 мол. % [Дир и др., 1965; Перчук, 1970; Перчук, Рябчиков, 1976]. Однако в щелочных магматических комплексах (Ловозерский, Хибинский массивы) содержание эгиринового минерала существенно повышается и становится преобладающим, вплоть до образования чистых эгиринов [Герасимовский и др., 1966; Семенов, 1972; Хомяков, 1990].

В статьях [Nolan, 1969; Rutstein, Yund, 1969] приводятся результаты рентгеновского изучения бинарных и тройных твердых растворов синтетических и природных клинопироксенов, также проведено уточнение параметров элементарных ячеек. В работе [Redhammer et al., 2006] методами мессбауэровской спектроскопии и рентгенографии исследованы твердые растворы системы геденбергит—эгирин. Авторы пришли к выводу, что стехиометрия (в отношении $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) и концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек соответствуют модели идеального смешения конечных миналов $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ и $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$. В то же время, по мнению авторов работ [Перчук, 1970; Перчук, Рябчиков, 1976], исследовавших закономерности изменения составов сосуществующих клинопироксенов и биотитов, твердые растворы бинарных клинопироксенов неидеальны и, по-видимому, характеризуются знакопеременным отклонением от идеальности.

Развитие моделей твердых растворов щелочных клинопироксенов, а также экспериментальное изучение их равновесий с другими минералами представляет значительный интерес с точки зрения расшифровки параметров минералогенеза магматических и метаморфических комплексов. Ранее катионообменную реакцию между клинопироксеном и биотитом



при 500—600 °С и 1 кбар изучал А.Е. Гюнтер [Gunter, 1974]. Им было показано, что при использовании растворов MgCl_2 и FeCl_2 скорость реакции недостаточна для достижения равновесия. Несколько лучшие результаты были получены при использовании растворов MgI_2 и FeI_2 , но тем не менее подход к равновесию с двух сторон осуществить так и не удалось, и равновесные изотермы не были получены.

М.Т. Нани [Naney, 1983] изучал фазовые равновесия в гранитных и гранодиоритовых системах с содержанием воды до 10—20 мас. % при температурах 600—1200 °С, давлениях 2 и 8 кбар. При этом были синтезированы ассоциации клинопироксен + биотит и показаны поля существования этих ассоциаций в гранитных системах. Однако составы сосуществующих клинопироксенов и биотитов в данной работе не приведены.

Целью нашей работы было изучение свойств граничных бинарных твердых растворов клинопироксенов для тройной системы диопсид—геденбергит—эгирин, исследование катионообменной реакции (1) при температурах 650 и 750 °С и давлении 2 кбар. В качестве реакционной среды был выбран 5—10 %-й раствор KF, поскольку F является сильнейшим минерализатором [Котельникова, Котельников, 2010]. Можно было ожидать существенной активации реакции обмена в системе клинопироксен—биотит и уменьшения времени достижения равновесия. Важным является и тот факт, что при невысоких давлениях К практически не входит в клинопироксен [Сафонов и др., 2004], а для биотита К и так является главным компонентом. Таким образом, появление избытка К в системе не должно оказывать влияния на конечные продукты опытов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные материалы. В опытах по синтезу клинопироксенов в качестве исходных материалов применяли специально приготовленные гели, отвечающие по составу диопсиду, геденбергиту и эгирину. Гель геденбергита предварительно нагревали при 500—550 °С в токе водорода в течение 2—3 ч с целью восстановления $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. Для катионообменных равновесий использовали как гелевые смеси клинопироксенов (диопсида и геденбергита), так и синтетические минералы. Составы биотитов задавались смесями гелей флогопита и аннита, кроме того, в качестве исходных использовали синтетические флогопит и аннит. В отдельных экспериментах в качестве исходного материала применяли флогопит из месторождения Ковдор, близкого по составу формуле $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}[\text{OH}]_2$.

В качестве стартовых растворов для опытов по синтезу бинарных твердых растворов клинопироксенов использовали дистиллированную воду или 1 М раствор NaCl; опыты по изучению катионообменных равновесий проводили с использованием 5 %-го водного раствора KF.

Методика опытов. В золотые ампулы загружали рассчитанное количество реакционных смесей и раствора. После герметизации их помещали в реакторы установок высокого давления (или в автоклавы). Значение соотношений навеска/раствор колебалось в пределах 12—18. Время ввода в режим составляло 2—3 ч. Продолжительность опытов 25—45 сут в зависимости от температуры и целей опыта. Опыты проводили при $T = 500\text{—}750$ °С и $P = 1.5$ кбар (для синтеза бинарных твердых растворов клинопироксенов) и при 650 и 750 °С и давлении 2 кбар (для изучения катионообменных реакций в системе клинопироксен—биотит). Применяли метод двойных ампул в присутствии кислородных буферов: гематит—магнетит — для синтеза эгирина и твердых растворов эгирин—диопсид; буфер Ni—NiO — при синтезе бинарных клинопироксенов ряда геденбергит—эгирин; буферная смесь железо—вюстит — при синтезе твердых растворов ряда диопсид—геденбергит. Катионообменные равновесия проводили в присутствии кислородного буфера железо—вюстит.

Критерии достижения равновесия. В качестве реагентов в опытах по синтезу твердых растворов клинопироксенов применяли гелевые смеси (изначально термодинамически неравновесные). Поэтому образование клинопироксенов в опытах свидетельствует о синтезе их в области термодинамической устойчивости. С помощью микронзондового анализа контролировались степень однородности составов синтетических клинопироксенов и отсутствие других фаз, что также является подтверждением равновесности продуктов опыта. При проведении экспериментов по катионному обмену между минералами контроль равновесности осуществлялся путем подхода к равновесной изотерме с двух сторон. Кроме того, в ряде опытов использовали разные стартовые материалы: гели или синтетические клинопироксены и биотиты. Идентичность результатов опытов с разными исходными веществами служит дополнительным подтверждением достижения равновесия в ионообменных опытах.

Методика анализа продуктов опытов. Анализ продуктов опытов выполняли микронзондовым и рентгенофазовым методами. Состав синтезированных твердых растворов клинопироксенов определяли методом локального рентгеноспектрального микроанализа. Применяли сканирующий электронный микроскоп Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия), оснащенный системой для рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 450 с энергодисперсионным (INCAx-sight) рентгеновским спектрометром (Oxford Instruments, Англия) и программной платформой INCA Energy+. Диапазон определяемых элементов от Be до U. Условия анализа, выполненного только на энергодисперсионном спектрометре были следующие: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток поглощенных электронов на Co 0.3 нА, время анализа в точке 70 с. При использовании кристалл-дифракционного спектрометра совместно с энергодисперсионным условия анализа были другими: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток поглощенных электронов на Co 20 нА, общее время анализа в точке 170 с.

Точность количественного рентгеноспектрального анализа с использованием энергодисперсионного спектрометра сопоставима с анализом, выполненным с помощью кристалл-дифракционного спектрометра при содержаниях элементов выше 1 мас. % [Reed, 2005; Рид, 2008]. Содержание определяемых элементов в исследуемых образцах в большинстве случаев превышало 1 мас. %. При применении энергодисперсионного детектора для регистрации рентгеновского излучения пределы обнаружения определяемых элементов находятся в диапазоне 0.1—1.0 мас. %, при определении элементов с помощью кристалл-дифракционного спектрометра пределы обнаружения элементов лежат в диапазоне 0.02—0.70 мас. %. Точность определения составляет 0.2 мас. % элемента на энергодисперсионном спектрометре и 0.05 мас. % элемента на кристалл-дифракционном спектрометре.

Исследуемые образцы полировали и напыляли тонким проводящим слоем углерода. Съемку микрофотографий осуществляли в режиме обратнорассеянных электронов с вещественным контрастом (BSE — back-scattered electrons) с увел. от 8.5 до 2500.

Рентгеновское изучение твердых растворов клинопироксенов проводили на дифрактометрах HZG-4 и Bruker в режиме постоянного сканирования. В качестве внутреннего стандарта применяли кремний спектральной чистоты ($a = 5.4307 \text{ \AA}$).

Полученные результаты позволили уточнить параметры элементарных ячеек твердых растворов клинопироксенов. Уточнение параметров элементарных ячеек проводили по 25—47 отражениям в интервале углов 7—39° (Θ). Расчет параметров выполняли с помощью программ LCC, PUDI [Burnham, 1991], REFLAT [Chichagov, 1994].

Фазовое состояние флюида при параметрах опытов. При проведении экспериментальных исследований оценка фазового состояния флюида может играть важную роль. В случае гетерогенного состояния флюида твердые фазы способны контактировать с разными фазами: паровой или жидкой. Скорость протекания обменной реакции при этом различается, для достижения равновесия требуется другое время [Котельникова, Котельников, 1988]. В результате можно получить твердые фазы неоднородного состава.

Различные данные об особенностях фазовых диаграмм системы H_2O —KF приводятся в работах [Здановский и др., 1961; Киргинцев и др., 1972; Валяшко, 1990]. Максимальные температуры, при которых проводили исследования системы H_2O —KF, отвечают значениям 500 °С, давления — 190 бар. Авторы относят ее к системам первого типа без расслаивания. Растворимость соли, значительная при комнатной температуре (около 47 мас. %, по данным разных авторов), с ростом температуры повышается.

Данные о фазовом состоянии растворов при таких высоких значениях температур и давлений, при которых проводились наши эксперименты по фазовым равновесиям клинопироксен—биотит, отсутствуют. По аналогии с системой H_2O —NaCl можно предположить, что при давлении 2 кбар и температурах 650—750 °С флюид будет оставаться гомогенным. Однако высокая реакционная способность KF может привести к взаимодействию кварца (и других силикатов) с водно-солевым флюидом, в результате чего появятся соединения, водные растворы которых имеют на диаграммах состояния области расслоения жидкости, а также малорастворимые вещества, например, гиератит ($\text{K}_2\text{Si}_2\text{F}_6$) и различные силикаты калия. Известно, что снижение температуры или повышение давления препятствует гетерогенизации. В на-

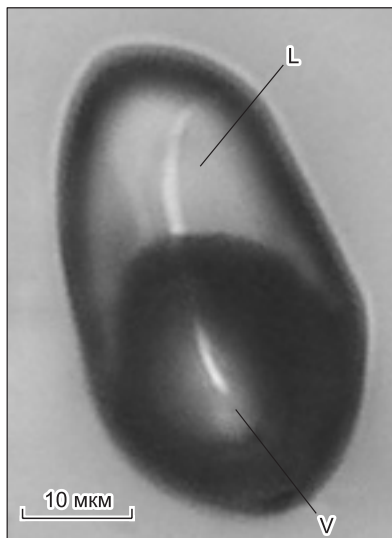


Рис. 1. Типичное флюидное включение, синтезированное при 700 °С и давлении 2 кбар при залечивании трещин в кварце в присутствии 0.5 М раствора KF.

Во всех включениях содержится две фазы: пар (V) и жидкость (L) в одинаковых пропорциях.

шем случае важно определить максимальные температуры, при которых флюид будет оставаться в гомогенном состоянии.

С целью выяснения фазового состояния флюида были поставлены опыты по залечиванию трещин в кварце в 0.5 М растворе KF (2.9 мас. %), при давлении 2 кбар и температурах 700 и 750 °С. Методика опытов описана в работах [Котельникова, Котельников, 2010, 2011а,б].

После опыта при 700 °С обнаружены только двухфазные включения (рис. 1), содержащие жидкость и пар и гомогенизирующиеся в жидкость в узком температурном интервале 388—390 °С. По результатам криометрии концентрация соли в них составляет 2.8—3.0 мас. % KF. Состав включений отвечает исходному содержанию

KF в растворе. Наличие одного типа включений с одинаковой плотностью и составом свидетельствует о гомогенном состоянии флюида в режиме опыта и отсутствии свидетельств химического взаимодействия силикат + флюид.

После опыта при 750 °С в образце встречены двухфазные (жидкость+пар) включения и немногочисленные разности, содержащие при комнатной температуре фазу, имеющую границу в виде правильного мениска, но незамерзающую при охлаждении, т.е. похожую на стекло (Gl) (рис. 2). При нагревании до 450 °С с этой стеклоподобной фазой также не происходило никаких изменений. Дальнейшее повышение температуры приводило к вскрытию включений, и опыт был прекращен.

В общем случае появление двух типов включений может быть вызвано: а) гетерогенизацией флюида и б) изменением валового состава флюида вследствие химического взаимодействия силикатов и водно-солевого флюида. Поскольку система H_2O-KF относится к системам первого типа без расслаивания, при гетерогенизации несмешиваемые фазы должны быть представлены паром и жидкостью. В этом случае включения, захватившие чистые порции таких фаз, должны гомогенизироваться соответственно в пар и жидкость. Однако подавляющая часть двухфазных включений гомогенизируется в жидкость в широком диапазоне температур, среди которого можно выделить две группы: 366—375 °С (15 замеров) и 401—407 °С (3 замера). В некоторых включениях ход гомогенизации близок к критическому: фазовая граница, изменив немного свое положение при нагревании, затем почти мгновенно исчезает.

Проведение криометрии затруднено вследствие сильного потемнения при охлаждении, однако измеренные температуры плавления льда во всех случаях отвечают концентрациям 0.9—2.5 мас. % KF.

Полученные результаты микротермометрического изучения включений можно объяснить следующим образом. Если предположить, что флюид в режиме опыта был гомогенным, то понятно отсутствие включений, гомогенизирующихся в газ. Но, в отличие от опыта при 700 °С, водно-солевой флюид

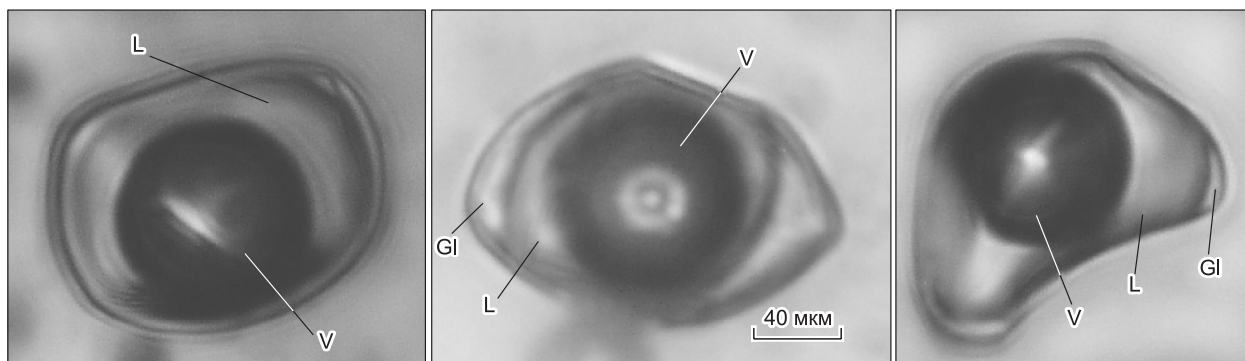


Рис. 2. Сосуществующие синтетические флюидные включения в кварце, полученные при 750 °С, 2 кбар из 0.5 М раствора KF.

Встречены два типа включений: пар + жидкость и пар + жидкость + стеклообразная фаза (Gl), занимающая различную часть объема.

при температуре 750 °С вступил в химическое взаимодействие с силикатом, и в результате протекания реакций часть KF была израсходована. При этом последовательно образующиеся включения отражали изменения состава флюида на различных этапах, а некоторые из них захватили и продукты взаимодействия в виде стеклообразной фазы. Однако следует принять во внимание то, что температура гомогенизации включений должна быть выше, чем таковая в предыдущем опыте (388—390 °С), поскольку опыты проводили при одинаковом давлении, но при более высокой температуре. Более низкие значения температуры гомогенизации (366—375 °С), а также наличие большого разброса их (более 40 °С), скорее, свидетельствуют о гетерогенизации флюида.

Предположим, что флюид в режиме опыта был в гетерогенном состоянии. Тогда, если условия опыта при 750 °С близки к положению критической точки, несмешиваемые фазы должны быть очень близки друг к другу и по составу, и по плотности. Если валовой состав системы близок к таковому для жидкой несмешиваемой фазы, существенно газовые включения редки и, возможно, были уничтожены при полировке образца или вообще не были захвачены. Гетерогенизация флюида еще в большей степени способствует химическому взаимодействию флюид—силикат, чем повышение температуры: вследствие процессов высокотемпературного гидролиза несмешиваемые фазы могут резко различаться по кислотно-основным свойствам и реагировать с силикатами. Поэтому составы некоторой части включений не отвечают исходному раствору.

Таким образом, наиболее вероятным объяснением полученных результатов является следующее. При 750 °С флюид находился в гетерогенном состоянии, однако область несмешиваемости была чрезвычайно узка; флюид начал активно взаимодействовать с силикатными фазами, в результате чего изменился его состав. При этом возникает вопрос: если происходит взаимодействие флюида с силикатной фазой, то состав последней должен сказаться на результатах этого взаимодействия и в конечном счете это может повлиять на фазовое состояние флюида. Возможные механизмы реакций кварца и водно-солевого флюида рассмотрены в работе [Котельникова, Котельников, 2010]. В случае образования нерастворимого соединения из состава флюида выводятся компоненты, входящие в это соединение. Условием появления их в системе H_2O —соль—силикат является изменение pH флюида, например, вследствие протекания процессов высокотемпературного гидролиза KF. Флюидные равновесия смещаются, когда состав флюида претерпевает существенные изменения в результате растворения в нем новых компонентов. Если с раствором KF в опыте взаимодействии подвергается кварц, то фтор будет выводиться, по аналогии с опытами с NaF, в виде гексафторидов ($K_2Si_2F_6$), а избыток калия израсходуется на образование различных гидросиликатов, характеризующихся хорошей растворимостью. Если KF-содержащий флюид взаимодействует с пироксенами, будут образовываться малорастворимые соединения: фториды Ca, Mg, Fe и силикаты типа волластонита и энстатита. Концентрация F-иона будет уменьшаться, но флюид, по-прежнему, остается преимущественно фторидным. Во флюиде, как и в случае с кварцсодержащей системой, помимо KF будут дополнительно присутствовать имеющие довольно высокую растворимость гидросиликаты калия.

По-видимому, на флюидные равновесия в гораздо большей степени в данном случае влияет присутствие Al, который, как и Si, может образовывать соединения с хорошей растворимостью — различные алюминаты. В обменных экспериментах нами использовались в основном гели пироксенов, не содержащие Al, в природных пироксенах Al находится в следовых количествах. Источником Al в нашем случае является биотит. В работе [Котельникова, Котельников, 2010] рассматривался вопрос о влиянии присутствия алюмосиликата (альбита) на гетерогенные равновесия в NaF-содержащем флюиде. При температуре 700 °С и давлении 2 кбар оно сказалось на значениях плотности флюида, но фазовое состояние в чисто кварцевой и кварц-альбитовой системах было одинаковым.

Это позволяет предположить, что мы можем опираться на полученные для кварцсодержащей системы результаты о фазовом состоянии KF-содержащего флюида как на ориентировочные, несмотря на явно существующие различия в составах силикатной составляющей.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

1. Уточнение параметров элементарных ячеек твердых растворов клинопироксенов (системы диопсид—геденбергит, диопсид—эгириин и геденбергит—эгириин).

Результаты микронзондового анализа синтезированных твердых растворов бинарных клинопироксенов серий диопсид—геденбергит (Di—Hd), диопсид—эгириин (Di—Aeg) и геденбергит—эгириин (Hd—Aeg) свидетельствуют об их однородности (вариация мольной доли соответствующего минала в пределах одного образца не превышала 5 мол. %) и достаточно хорошем соответствии теоретическим формулам. Рентгеновское изучение продуктов опытов по синтезу конечных миналов твердого раствора показало, что параметры элементарных ячеек (ПЭЯ) полученных диопсида, геденбергита и эгирина соответствуют параметрам, приведенным в картотеке рентгеновских данных PDF-2.

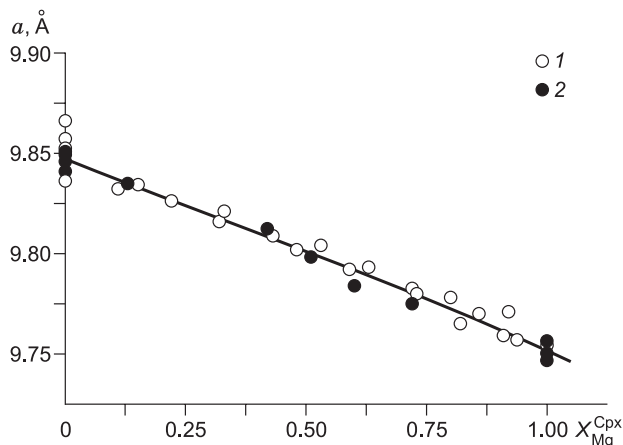


Рис. 3. Концентрационная зависимость параметра a элементарных ячеек бинарных твердых растворов серии геденбергит—диопсид.

X_{Mg}^{Cpx} — мольная доля магния в клинопироксене. 1 — данные [Nolan, Edgar, 1963; Rutstein, Yund, 1969; Redhammer et al., 2006], 2 — наши данные.

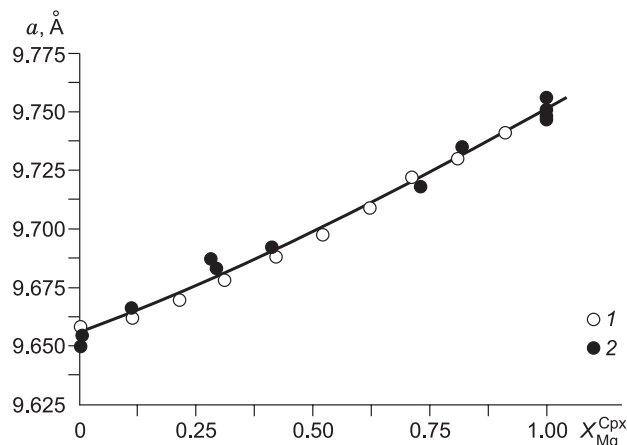


Рис. 4. Концентрационная зависимость параметра a элементарных ячеек бинарных твердых растворов серии эгирин—диопсид.

X_{Mg}^{Cpx} — мольная доля магния (диопсида) в клинопироксене. 1 — данные работы [Nolan, Edgar, 1963], 2 — наши данные.

Сравнение значений ПЭЯ для синтезированных образцов твердых растворов рядов Di—Hd, Di—Aeg и Hd—Aeg, по нашим результатам и по данным работ [Nolan, Edgar, 1963; Rutstein, Yund, 1969; Nolan, 1969; Redhammer et al., 2006] (табл. 1—3, рис. 3—5), для природных и синтетических клинопироксенов показало хорошее соответствие.

Зависимости значений ПЭЯ твердых растворов от состава удобно описывать полиномиальными зависимостями третьего порядка вида:

$$P = A + B \cdot x + C \cdot x^2 + D \cdot x^3, \quad (2)$$

где P — параметр элементарной ячейки (a, b, c, β, V); x — мольная доля определенного минерала в твердом растворе клинопироксена; A, B, C, D — коэффициенты полинома (2).

Значения коэффициентов полиномов (2) для описания концентрационных зависимостей ПЭЯ приведены в табл. 4.

Вычисленные значения избыточных объемов твердых растворов ряда Di—Hd свидетельствуют о незначительном знакопеременном отклонении от идеальности.

Микронзондовое изучение показало, что твердый раствор Di—Aeg существует при 700 °C без разрыва смешиваемости и характеризуется незначительным знакопеременным отклонением от идеальности.

Результаты рентгеновского изучения свидетельствуют о непрерывности ряда твердых растворов Hd—Aeg без разрыва смешиваемости. Отклонения от идеальности практически отсутствуют.

Используя рассчитанные полиномиальные зависимости (2), выведены уравнения, позволяющие оценить состав бинарного твердого раствора по значениям ПЭЯ (a, V).

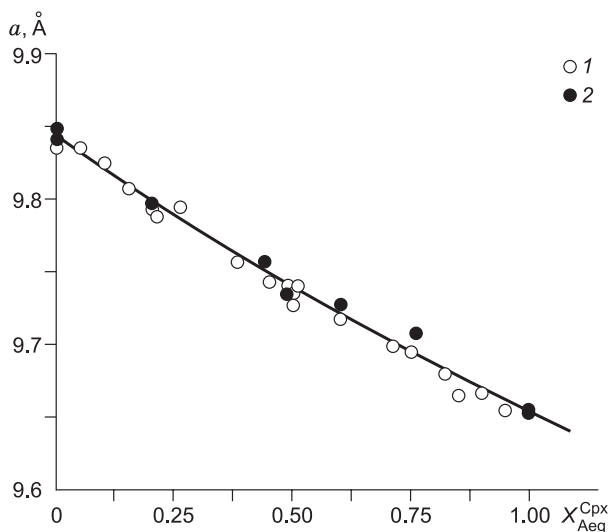


Рис. 5. Концентрационная зависимость параметра a элементарных ячеек бинарных твердых растворов серии геденбергит—эгирин.

X_{Aeg}^{Cpx} — мольная доля эгирина в клинопироксене. 1 — данные работ [Nolan, 1969; Redhammer et al., 2006], 2 — наши данные.

Для ряда Di—Nd эти уравнения имеют следующий вид (точность 2—3 мол. %):

$$x = 8.8981 - 10.4933 \cdot (a - 9) \quad (n = 30; S_x = 0.038; E_x = 0.020),$$

$$x = 1.8095 - 0.086102 \cdot (V - 430) \quad (n = 30; S_x = 0.064; E_x = 0.026).$$

Для ряда Di—Aeg (точность 2—4 мол. %):

$$x = -6.83435 + 10.45938 \cdot (a - 9) \quad (n = 25; S_x = 0.039; E_x = 0.020),$$

$$x = 0.09494 + 0.09454 \cdot (V - 430) \quad (n = 25; S_x = 0.047; E_x = 0.022),$$

где x — мольная доля магния в твердом растворе Di—Nd или Di—Aeg, S_x — среднеквадратичное отклонение, E_x — погрешность.

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек синтетических клинопироксенов серии Di—Nd (по данным рентгеновского изучения образцов клинопироксенов)

№ п/п	X_{Mg}^{Cpx}	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, \text{град.}$	$V, \text{Å}^3$	Литературный источник
1	1	9.756	8.931	5.241	105.88	439.3	[Наст. работа]
2	1	9.747	8.926	5.247	105.91	439.0	»
3	1	9.750	8.929	5.242	105.93	438.8	»
4	0	9.845	9.024	5.261	105.09	451.3	»
5	0	9.849	9.022	5.257	104.96	451.3	»
6	0	9.841	9.027	5.247	104.80	450.7	»
7	0.13	9.835	9.019	5.261	105.09	450.6	»
8	0.42	9.812	9.001	5.266	105.47	448.2	»
9	0.51	9.798	8.990	5.252	105.70	445.4	»
10	0.60	9.784	8.976	5.246	105.97	442.9	»
11	0.72	9.775	8.965	5.222	105.95	440.0	»
12	0	9.866	9.025	5.225	104.68	450.0	[Rutstein, Yund, 1969]
13	0	9.852	9.025	5.247	104.77	451.2	»
14	0	9.857	9.026	5.227	104.70	449.8	»
15	0	9.847	9.024	5.242	104.77	450.4	»
16	0	9.850	9.028	5.230	104.75	449.7	»
17	0.15	9.834	9.010	5.247	104.95	449.2	»
18	0.32	9.816	8.989	5.253	105.08	447.5	»
19	0.48	9.802	8.975	5.251	105.43	445.0	»
20	0.59	9.792	8.963	5.252	105.48	444.3	»
21	0.72	9.782	8.956	5.249	105.59	442.9	»
22	0.80	9.778	8.945	5.252	105.65	442.0	»
23	0.86	9.770	8.943	5.252	105.69	441.7	»
24	0.92	9.771	8.935	5.248	105.73	441.0	»
25	0.94	9.757	8.937	5.245	105.82	440.1	»
26	1	9.750	8.927	5.254	105.79	440.0	»
27	1	9.754	8.926	5.241	105.84	439.0	»
28	1	9.755	8.933	5.252	105.84	440.2	»
29	0	9.845	9.029	5.245	104.77	450.8	[Redhammer et al., 2006]
30	0	9.840	9.018	5.243	104.72	449.9	»
31	0	9.836	9.008	5.241	104.66	449.2	»
32	1	9.748	8.924	5.251	105.79	439.5	[Nolan, Edgar, 1963]
33	0.91	9.759	8.934	5.254	105.77	440.9	»
34	0.82	9.765	8.941	5.250	105.68	441.3	»
35	0.73	9.780	8.954	5.253	105.59	443.1	»
36	0.63	9.793	8.962	5.254	105.50	444.3	»
37	0.53	9.804	8.971	5.253	105.46	445.3	»
38	0.43	9.809	8.985	5.249	105.28	446.3	»
39	0.33	9.821	8.994	5.247	105.13	447.4	»
40	0.22	9.826	9.012	5.251	105.01	449.2	»
41	0.11	9.832	9.018	5.247	104.88	449.6	»
42	0	9.841	9.027	5.247	104.80	450.7	»

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек синтетических клинопироксенов серии Di—Aeg (по данным рентгеновского изучения образцов)

№ п/п	$X_{Mg}^{Срх}$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, \text{град.}$	$V, \text{Å}^3$	Литературный источник
1	1	9.756	8.931	5.241	105.88	439.3	[Наст. работа]
2	1	9.747	8.926	5.247	105.91	439.0	»
3	1	9.750	8.929	5.242	105.93	438.8	»
4	1	9.748	8.924	5.251	105.79	439.5	[Nolan, Edgar, 1963]
5	0.82	9.735	8.918	5.251	106.08	438.0	[Наст. работа]
6	0.73	9.718	8.903	5.259	106.28	436.8	»
7	0.41	9.692	8.857	5.276	106.58	434.0	»
8	0.29	9.683	8.841	5.282	106.73	433.0	»
9	0.28	9.687	8.834	5.284	106.97	432.5	»
10	0.11	9.666	8.817	5.286	107.12	430.5	»
11	0	9.656	8.795	5.296	107.41	429.1	»
12	0	9.654	8.793	5.295	107.41	428.9	»
13	0	9.657	8.801	5.294	107.40	429.4	»
14	0	9.650	8.793	5.295	107.43	428.7	»
15	0	9.658	8.792	5.294	107.36	429.1	»
16	0.91	9.741	8.919	5.255	105.90	439.1	[Nolan, Edgar, 1963]
17	0.81	9.730	8.904	5.257	106.04	437.1	»
18	0.71	9.722	8.896	5.261	106.15	437.1	»
19	0.62	9.709	8.880	5.264	106.29	435.6	»
20	0.52	9.698	8.868	5.271	106.46	434.7	»
21	0.42	9.688	8.854	5.273	106.62	433.4	»
22	0.31	9.678	8.825	5.275	106.86	431.1	»
23	0.21	9.669	8.823	5.280	106.99	430.7	»
24	0.11	9.662	8.805	5.284	107.16	429.5	»
25	0	9.658	8.795	5.294	107.42	429.1	»

Для ряда Hd—Aeg (точность 2—3 мол. %):

$$x = 4.4016 - 5.2432 \cdot (a - 9) \quad (n = 47; S_x = 0.037; E_x = 0.011),$$

$$x = 0.94055 - 0.04528 \cdot (V - 430) \quad (n = 47; S_x = 0.035; E_x = 0.010),$$

где x — мольная доля эгирина в твердом растворе Hd—Aeg.

Величины параметров a и V приведены в размерности Å и Å^3 .

2. Экспериментальное изучение распределения Mg и Fe между клинопироксеном ряда диопсид—геденбергит и биотитом (флогопит—аннит).

Условия и результаты опытов по изучению распределения Mg и Fe между клинопироксеном и биотитом приведены в табл. 5—7. Использование флюида состава 5—10 мас. % KF позволяло успешно достигать равновесных составов клинопироксена и биотита за 31 сут при 650 °C и за 25 сут при 750 °C. Сравнение с работой [Gunter, 1974] показывает, что скорость реакции ионного обмена увеличилась, по крайней мере, в два раза. Продукты опытов представлены хорошо ограниченными кристалликами клинопироксенов и биотитов размером 3—20 мкм (рис. 6). Скорее всего, равновесное распределение Mg и Fe в системе Срх—Вт осуществлялось за счет рекристаллизации исходных минеральных фаз. В пользу этого свидетельствуют довольно крупные кристаллы сосуществующих Срх и Вт, имеющие четкие грани. Составы Срх и Вт соответствуют составам бинарных твердых растворов Di—Hd и флогопит—аннит (см. табл. 7). Примесь молекулы Чермака $\text{CaAl}[\text{Al}, \text{Si}]_2\text{O}_6$ в клинопироксенах составляет не более 1—2 мол. %. Содержание F в биотитах не превышало 0.1—0.2 мас. %. Из полученных данных видно, что распределение Mg и Fe между клинопироксеном и биотитом близко к идеальному (рис. 7).

Коэффициенты распределения Mg ($K_D = [X_{Mg}^{Срх} \cdot (1 - X_{Mg}^{Вт})] / [X_{Mg}^{Вт} \cdot (1 - X_{Mg}^{Срх})]$) рассчитывали по реакции (1) для температуры 650 °C по 7 точкам, для 750 °C — по 9 точкам (см. табл. 6, 7). Величины логарифмов коэффициентов распределения Mg отвечают значениям: при 650 °C $\ln K_D = -0.217(\pm 0.12)$; при

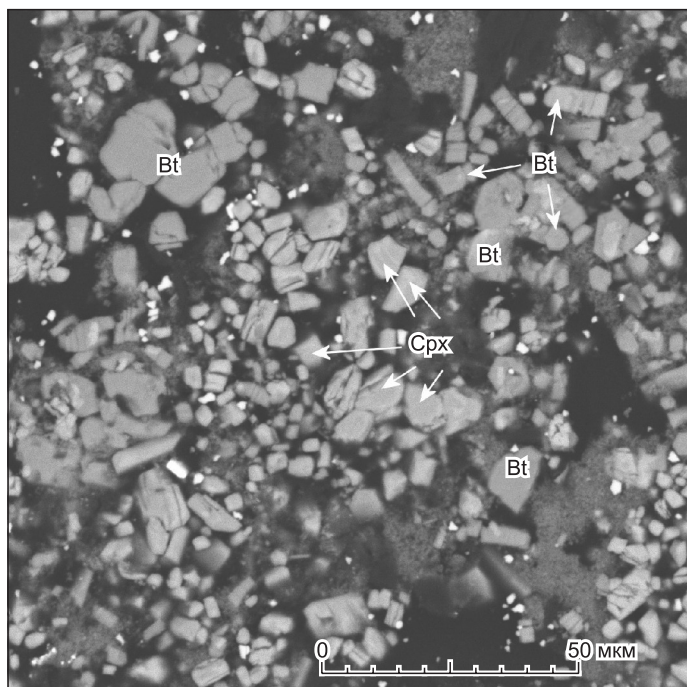
Таблица 3.

Параметры элементарных ячеек клинопироксенов серии Nd—Aeg
(по данным рентгеновского изучения синтетических и природных образцов)

№ п/п	$\chi_{\text{Aeg}}^{\text{Срх}}$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, \text{град.}$	$V, \text{Å}^3$	Литературный источник
1	0	9.845	9.024	5.261	105.09	451.3	[Наст. работа]
2	0	9.849	9.022	5.257	104.96	451.3	»
3	0	9.841	9.027	5.247	104.80	450.7	»
4	0.20	9.796	8.963	5.267	105.40	445.9	»
5	0.21	9.788	8.951	5.272	105.44	445.2	»
6	0.44	9.757	8.903	5.274	106.05	440.3	»
7	0.49	9.735	8.916	5.280	105.98	440.6	»
8	0.60	9.728	8.883	5.284	106.45	437.9	»
9	0.76	9.708	8.867	5.293	106.69	436.4	»
10	1	9.656	8.795	5.296	107.41	429.1	»
11	1	9.654	8.793	5.295	107.41	428.9	»
12	1	9.657	8.801	5.294	107.40	429.4	»
13	1	9.650	8.793	5.295	107.43	428.7	»
14	1	9.658	8.792	5.294	107.36	429.1	»
15	0	9.841	9.027	5.247	104.80	451.0	[Nolan, 1969]*
16	0.11	9.828	8.997	5.258	105.07	449.0	»
17	0.21	9.804	8.972	5.263	105.40	446.4	»
18	0.32	9.784	8.953	5.268	105.60	444.5	»
19	0.42	9.757	8.927	5.272	105.96	441.5	»
20	0.52	9.737	8.904	5.278	106.21	439.4	»
21	0.62	9.721	8.876	5.282	106.49	437.0	»
22	0.71	9.707	8.858	5.290	106.78	435.5	»
23	0.81	9.691	8.837	5.292	106.95	433.5	»
24	0.91	9.671	8.820	5.293	107.21	431.2	»
25	1	9.658	8.795	5.294	107.42	429.1	»
26	0	9.845	9.029	5.245	104.78	450.8	[Redhammer et al., 2006]**
27	0	9.840	9.018	5.243	104.72	449.9	»
28	0	9.836	9.008	5.241	104.66	449.2	»
29	0.05	9.835	9.011	5.256	105.09	449.75	»
30	0.10	9.825	8.997	5.255	105.01	448.6	»
31	0.15	9.807	8.985	5.259	105.36	449.4	»
32	0.20	9.793	8.966	5.270	105.50	446.0	»
33	0.26	9.794	8.968	5.263	105.52	445.4	»
34	0.38	9.756	8.925	5.274	106.03	441.4	»
35	0.45	9.743	8.909	5.275	106.13	439.9	»
36	0.49	9.741	8.909	5.278	106.22	439.8	»
37	0.50	9.736	8.902	5.273	106.10	439.1	»
38	0.50	9.727	8.896	5.269	106.07	438.1	»
39	0.51	9.741	8.909	5.278	106.22	439.8	»
40	0.60	9.718	8.879	5.283	106.53	437.0	»
41	0.71	9.699	8.858	5.281	106.64	434.8	»
42	0.75	9.695	8.849	5.286	106.78	434.2	»
43	0.82	9.680	8.834	5.283	106.88	432.3	»
44	0.85	9.665	8.818	5.281	106.98	430.5	»
45	0.90	9.667	8.810	5.292	107.19	430.5	»
46	0.95	9.655	8.800	5.290	107.30	429.1	»
47	1.00	9.655	8.795	5.294	107.40	429.0	»

* Природные клинопироксены.

** Синтетические клинопироксены.



SEM MAG: 2.50 kx DET: BSE Detector HV: 20.0 kV Kovalsky DATE: 12/03/10 Device: Vega TS5130MM Vega ©Tescan RSMA Group IEM RAS

Рис. 6. Синтетические клинопироксены и биотиты из опыта по катионному обмену Mg и Fe ($T = 750\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 2\text{ кбар}$).

Темно-серая масса между кристалликами — мелкокристаллическая смесь Cpx и Bt с большим количеством пор между ними, белые мелкие зерна — магнетит.

$750\text{ }^\circ\text{C}$ $\ln K_D = 0.119(\pm 0.08)$. Следует отметить, что постоянство значений коэффициентов распределения (независимость их от составов сосуществующих фаз) косвенно свидетельствует об идеальности твердых растворов клинопироксена и биотита. Этот вывод соответствует результатам работы [Перчук и др., 1983], в которой были экспериментально изучены равновесия гранат—биотит и показано, что твердый раствор биотита ряда флогопит—аннит близок к идеальному.

Полученные результаты позволили рассчитать зависимость величин $\ln K_D$ от температуры:

$$\ln K_D = -3.31366 + 0.00335 \cdot (T, \text{K}) (\pm 0.091). \quad (3)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Параметры элементарных ячеек бинарных твердых растворов клинопироксенов.

Из анализа полученных нами результатов (см. рис. 3—5, табл. 1—4) видно, что они хорошо соответствуют данным работ [Nolan, Edgar, 1963; Rutstein, Yund, 1969; Nolan, 1969; Redhammer et al., 2000].

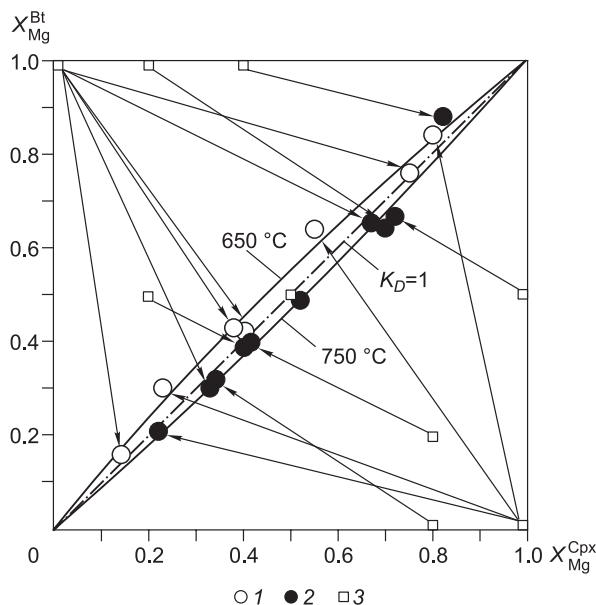


Рис. 7. Распределение Mg и Fe между клинопироксеном и биотитом при 650 и $750\text{ }^\circ\text{C}$ ($P = 2\text{ кбар}$).

Точки составов сосуществующих клинопироксенов и биотитов: 1 — $650\text{ }^\circ\text{C}$; 2 — $750\text{ }^\circ\text{C}$; 3 — точки исходных составов.

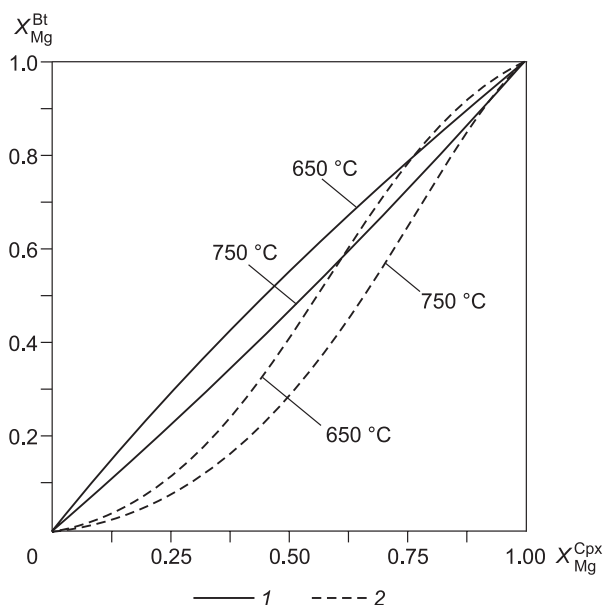


Рис. 8. Изотермы распределения Mg и Fe между клинопироксеном и биотитом при 650 и $750\text{ }^\circ\text{C}$, по нашим данным (1) и результатам работы [Перчук, Рябчиков, 1976] (2).

Таблица 4. Коэффициенты уравнений вида $P = A + B \cdot x + C \cdot x^2 + D \cdot x^3$ для описания концентрационных зависимостей параметров элементарных ячеек бинарных твердых растворов клинопироксенов (по данным таблиц 1—3)

Параметр P	A	B	C	D	E_x
Система диопсид—геденбергит ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$—$\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$) ($n = 42$; $x = X_{\text{Mg}}^{\text{Cpx}}$)					
$a, \text{Å}$	9.8472 (± 0.0005)	-0.09657 (± 0.00765)	0.01827 (± 0.01842)	-0.01697 (± 0.01212)	0.0018
$b, \text{Å}$	9.0237 (± 0.0005)	-0.0569 (± 0.0069)	-0.08466 (± 0.01811)	0.04568 (± 0.01193)	0.0017
$c, \text{Å}$	5.2429 (± 0.0007)	0.07319 (± 0.01052)	-0.15177 (± 0.02765)	0.08349 (± 0.01822)	0.0011
$\beta, \text{град.}$	104.786 (± 0.011)	1.27464 (± 0.15710)	0.51926 (± 0.41220)	-0.7514 (± 0.2731)	0.0371
$V, \text{Å}^3$	450.439 (± 0.068)	-3.42304 (± 0.94981)	-18.3664 (± 2.4956)	10.9209 (± 1.6429)	0.231
Система диопсид—эгрин ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$—$\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$) ($n = 25$; $x = X_{\text{Mg}}^{\text{Cpx}}$)					
$a, \text{Å}$	9.6555 (± 0.0006)	0.07942 (± 0.00659)	0.01287 (± 0.01721)	0.00285 (± 0.01150)	0.0021
$b, \text{Å}$	8.7952 (± 0.0008)	0.11404 (± 0.00901)	0.09423 (± 0.02337)	-0.07578 (± 0.01558)	0.0021
$c, \text{Å}$	5.2941 (± 0.0005)	-0.06142 (± 0.00550)	0.04054 (± 0.01394)	-0.02783 (± 0.00940)	0.0014
$\beta, \text{град.}$	107.398 (± 0.009)	-2.02974 (± 0.10459)	0.43052 (± 0.27319)	0.06968 (± 0.18327)	0.0216
$V, \text{Å}^3$	429.026 (± 0.080)	9.11865 (± 0.91430)	6.12172 (± 2.37811)	-5.07228 (± 1.60162)	0.190
Система геденбергит—эгрин ($\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$—$\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$) ($n = 46$; $x = X_{\text{Aeg}}^{\text{Cpx}}$)					
$a, \text{Å}$	9.8434 (± 0.0006)	-0.22862 (± 0.00654)	0.04419 (± 0.01633)	-0.00446 (± 0.01079)	0.0030
$b, \text{Å}$	9.0223 (± 0.0007)	-0.27829 (± 0.00761)	0.11473 (± 0.01924)	-0.06498 (± 0.01254)	0.0028
$c, \text{Å}$	5.2492 (± 0.0004)	0.08825 (± 0.00467)	-0.08333 (± 0.01167)	0.04034 (± 0.00758)	0.0012
$\beta, \text{град.}$	104.832 (± 0.009)	3.03805 (± 0.09510)	-0.97283 (± 0.23921)	0.50939 (± 0.15752)	0.0352
$V, \text{Å}^3$	450.750 (± 0.080)	-21.8108 (± 0.8460)	-1.8562 (± 2.1956)	1.88013 (± 1.40010)	0.224

Таблица 5. Условия и результаты опытов по распределению Mg и Fe между клинопироксеном (ряд диопсид—геденбергит) и биотитом (ряд флогопит—аннит) при 650 и 750 °C и давлении 2 кбар

№ опыта	Состав исходной навески	Исходный раствор	k	Длит. опыта, сут	Фазовый состав продуктов опыта
650 °C					
1	55 мг геля Hd* + 10 мг геля Phl	6 мкл 5% KF	10.3	33	Cpx + Bt + Qz + Ksp(?)
2	54 мг синт. Hd + 21 мг синт. Phl	5 мкл 10% KF	13.6	45	Cpx + Bt + Qz
3	44 геля Hd + 47 мг геля Phl + (1 мг синт. Hd + 2 мг прир. Phl)**	7 мкл 5% KF	12.8	40	Cpx + Bt
4	55 мг синт. Hd + 18 мг прир. Phl	6 мкл 5% KF	11.6	45	Cpx + Bt
5	50 мг геля Di + 55 мг геля Ann + (2 мг синт. Hd + 2 мг прир. Phl)	9 мкл 5% KF	11.5	42	Cpx + Bt
6	45 мг геля Di + 20 мг геля Ann + (1 мг синт. Hd + 1 мг прир. Phl)	5 мкл 10% KF	12.2	40	Cpx + Bt + Qz
7	50 мг синт. Di + 35 мг синт. Ann	7 мкл 5% KF	11.6	41	Cpx + Bt
750 °C					
1	52 мг геля Di + 48 мг геля Ann + (1 мг синт. Hd + 2 мг прир. Phl)	7 мкл 10% KF	13.4	25	Cpx + Bt + Qz
2	68 мг синт. Hd + 22 мг синт. Phl	6 мкл 5% KF	14.3	25	Cpx + Bt
3	45 мг геля Di + 10 мг геля Hd + 48 мг геля Ann + (1 мг синт. Hd + 1 мг прир. Phl)	8 мкл 5% KF	11.3	30	Cpx + Bt
4	64 мг геля Hd + 16 мг геля Di + 20 мг геля Ann + 20 мг геля Phl	10 мкл 10% KF	12.7	30	Cpx + Bt + Qz
5	16 мг геля Hd + 64 мг геля Di + 21 мг геля Ann + 20 мг геля Phl	8 мкл 5% KF	16.6	28	Cpx + Bt
6	50 мг синт. Cpx ($\text{Hd}_{80}\text{Di}_{20}$) + 40 мг прир. Phl	7 мкл 5% KF	10.8	28	Cpx + Bt
7	50 мг синт. Di + 30 мг синт. Bt ($\text{Ann}_{50}\text{Phl}_{50}$)	6 мкл 5% KF	12.7	33	Cpx + Bt
8	58 мг синт. Hd + 42 мг прир. Phl	9 мкл 5% KF	10.6	27	Cpx + Bt + Qz
9	20 мг геля Di + 30 мг геля Hd + 48 мг геля Phl	6 мкл 10% KF	14.8	30	Cpx + Bt + Ksp
10	25 мг геля Di + 25 мг геля Hd + 24 мг геля Phl + 24 мг геля Ann + (1 мг синт. Hd + 2 мг прир. Phl)	7 мкл 5% KF	13.7	25	Cpx + Bt

Примечание. k — отношение масса навески/масса флюида.

* Гель Hd (Di, Phl, Ann) — гелевые смеси, отвечающие по составу геденбергиту, диопсиду, флогопиту, анниту; синт. (Hd, Di, Phl, Ann) — синтетические миналы пироксенов и биотитов.

** «Затравочная» смесь кристаллических клинопироксена и биотита (в скобках).

Таблица 6. Результаты опытов по распределению Mg и Fe между клинопироксеном (ряд диопсид—геденбергит) и биотитом (ряд флогопит—аннит) при 650 и 750 °С и давлении 2 кбар

№ опыта	До опыта		После опыта					K_D	$\ln K_D$	
	X_{Mg}^{Cpx}	X_{Mg}^{Bt}	X_{Mg}^{Cpx}	n	E_x	X_{Mg}^{Bt}	n			E_x
650 °С										
1	0	1	0.14	8	0.033	0.16	6	0.021	0.855	-0.157
2	0	1	0.4	11	0.020	0.42	7	0.016	0.921	-0.083
3	0	1	0.75	5	0.025	0.76	3	0.018	0.947	-0.054
4	0	1	0.38	7	0.018	0.43	5	0.015	0.812	-0.208
5	1	0	0.23	10	0.012	0.30	7	0.013	0.697	-0.361
6	1	0	0.55	6	0.023	0.64	4	0.012	0.688	-0.375
7	1	0	0.80	7	0.015	0.84	6	0.015	0.762	-0.272
750 °С										
1	1	0	0.22	5	0.022	0.21	7	0.010	1.061	0.059
2	0	1	0.33	7	0.018	0.30	4	0.011	1.149	0.139
3	0.8	0	0.34	4	0.025	0.32	3	0.015	1.095	0.091
4	0.2	0.5	0.40	12	0.015	0.39	8	0.009	1.021	0.021
5	0.8	0.2	0.41	6	0.021	0.40	4	0.012	1.042	0.041
6	0.2	1.0	0.70	7	0.025	0.64	5	0.022	1.312	0.272
7	1	0.5	0.72	6	0.020	0.67	7	0.015	1.266	0.236
8	0	1	0.67	3	0.025	0.65	4	0.02	1.093	0.089
9	0.4	1	0.82	11	0.018	0.88	5	0.016	0.621	-0.476 (?)
10	0.5	0.5	0.52	5	0.022	0.49	6	0.014	1.128	0.120

Примечание. n — количество анализов, E_x — погрешность расчета среднего состава.

Таблица 7. Представительные анализы синтетических клинопироксенов и биотитов из опытов по межфазовому распределению Mg и Fe ($T = 650$ °С, $P = 2$ кбар)

Компонент	Опыт 1		Опыт 2		Опыт 3		Опыт 4		Опыт 5	
	Срх ($n = 8$)	Вт ($n = 6$)	Срх ($n = 11$)	Вт ($n = 7$)	Срх ($n = 5$)	Вт ($n = 3$)	Срх ($n = 7$)	Вт ($n = 5$)	Срх ($n = 10$)	Вт ($n = 7$)
SiO ₂ , мас. %	49.19(21)	35.57(18)	50.99(26)	37.86(21)	53.98(35)	41.24(31)	50.93(21)	37.58(31)	50.72(12)	36.89(19)
Al ₂ O ₃	0.25(10)	10.06(11)	0.30(5)	10.71(8)	0.22(9)	11.66(10)	0.22(5)	10.61(12)	0.15(4)	10.41(15)
MgO	2.32(44)	3.82(79)	6.69(41)	10.67(81)	13.44(87)	21.02(55)	6.54(51)	10.63(72)	3.72(32)	7.40(49)
FeO	25.20(70)	35.73(98)	17.72(63)	26.27(72)	7.91(88)	11.84(51)	18.73(83)	25.61(68)	22.53(52)	30.81(82)
CaO	23.03(75)	—	23.34(10)	—	24.85(45)	—	24.03(11)	—	22.85(10)	—
K ₂ O	—	8.92(45)	—	10.20(51)	—	10.13(38)	—	10.32(43)	—	10.01(39)
Сумма	99.99	94.10	99.04	95.71	100.40	95.89	100.45	94.98	99.97	95.45
Сумма ¹	—	97.41	—	99.03	—	99.79	—	98.25	—	98.67
Коэффициенты кристаллохимических формул										
Si, ф. ед.	2.007	3.015	2.009	2.988	2.004	3.023	1.992	2.981	2.021	2.985
Al	0.010	1.005	0.014	0.996	0.009	1.008	0.010	0.994	0.007	0.995
Mg	0.138	0.482	0.393	1.255	0.744	2.297	0.381	1.282	0.221	0.895
Fe	0.843	2.533	0.584	1.733	0.245	0.725	0.613	1.699	0.751	2.089
Ca	0.987	—	0.985	—	0.988	—	1.007	—	0.975	—
K	—	0.965	—	1.027	—	0.947	—	1.044	—	1.035
X_{Mg}	0.14(3)	0.16(2)	0.40(2)	0.42(2)	0.75(3)	0.76(2)	0.38(2)	0.43(1)	0.23(2)	0.30(1)

Примечание. Коэффициенты кристаллохимических формул для клинопироксенов рассчитаны на 6 ат. О, биотитов — на 8 катионов.

¹ Пересчет суммы 1(O) = 2(OH).

Таблица 8. Сравнение экспериментальных и теоретических температурных зависимостей величин $\ln K_D$ и равновесных составов клинопироксенов и биотитов (серии твердых растворов Di—Hd и флогопит—аннит) при температуре 650, 750 °С и давлении 2 кбар

Линейное уравнение вида: $\ln K_D = A + B \cdot (T, K)$	Литературный источник
$\ln K_D = -3.31366 + 0.00335 \cdot (T, K) (\pm 0.091)$	[Настоящая работа]
$\ln K_D = -3.53201 + 0.00208 \cdot (T, K) (\pm 0.250)$	[Карпов и др., 1976]
$\ln K_D = -0.18302 + 0.0000401 \cdot (T, K) (\pm 0.181)$	[Holland, Powell, 1998]

Расчет изотерм распределения магния и железа между клинопироксеном и биотитом

X_{Mg}^{Cpx}	$T = 650 \text{ }^\circ\text{C}; P = 2 \text{ кбар}$				$T = 750 \text{ }^\circ\text{C}; P = 2 \text{ кбар}$			
	$X_{Mg}^{Bt} (1)$	$X_{Mg}^{Bt} (2)$	$X_{Mg}^{Bt} (3)$	X_{Mg}^{Cpx}	$X_{Mg}^{Bt} (1)$	$X_{Mg}^{Bt} (2)$	$X_{Mg}^{Bt} (3)$	
0.1	0.12	0.36	0.11	0.1	0.09	0.32	0.11	
0.2	0.24	0.56	0.22	0.2	0.18	0.52	0.22	
0.3	0.35	0.68	0.33	0.3	0.28	0.65	0.33	
0.4	0.45	0.77	0.44	0.4	0.37	0.74	0.43	
0.5	0.55	0.83	0.54	0.5	0.47	0.81	0.53	
0.6	0.65	0.88	0.63	0.6	0.57	0.87	0.63	
0.7	0.74	0.92	0.73	0.7	0.67	0.91	0.73	
0.8	0.83	0.95	0.82	0.8	0.78	0.94	0.82	
0.9	0.92	0.98	0.91	0.9	0.89	0.97	0.91	

Примечание. Расчет изотермы по данным: (1) — настоящей работы; (2) — [Карпов и др., 1976]; (3) — [Holland, Powell, 1998].

Все бинарные твердые растворы изученных клинопироксенов показывают полную смесимость и незначительные отклонения от идеальности. Для всех изученных систем (Di—Hd, Di—Aeg и Hd—Aeg) показано, что избыточные объемы твердых растворов близки к нулю.

Опыты по синтезу твердых растворов Di—Hd проводили в окислительно-восстановительных условиях, контролируемых буферной смесью железо—вюстит. Это позволило получить стехиометричные составы твердых растворов во всем интервале составов.

Клинопироксены ряда Di—Aeg во всем интервале составов синтезировали с использованием буферных смесей Ni—NiO и гематит—магнетит при температуре 700 °С. Разрыва смесимости, по данным микронзондового изучения, при таких условиях не существует. Следует отметить, разрыв смесимости отсутствует и в природных щелочных клинопироксенах из эвдиалитовых луавритов Ловозерского щелочного массива, для которых характерен непрерывный тренд изменения составов от разностей с содержаниями диопсида 50 мол. % до практически чистых эгиринов, встречающихся в эвдиалитовых луавритах [Suk et al., 2009].

Изучение синтезированных твердых растворов Hd—Aeg показало соответствие их составов стехиометрии ряда, а также подтвердило отсутствие разрывов смесимости, на что было ранее указано в работе [Redhammer et al., 2006]. При температуре 700 °С эти твердые растворы устойчивы в окислительно-восстановительных условиях, контролируемых буферной смесью никель—бунзениит.

2. Распределение Fe и Mg между клинопироксеном и биотитом.

Уравнение (3), рассчитанное на основании полученных экспериментальных данных, позволяет получить выражение для расчета температуры:

$$T, \text{ }^\circ\text{C} = \{[(\ln K_D) + 3.31366]/(0.00335)\} - 273 \quad (4)$$

или после преобразований:

$$T, \text{ }^\circ\text{C} = 298.51 \cdot (\ln K_D) + 716.15 (\pm 20 \text{ }^\circ\text{C}), \quad (5)$$

где $K_D = [X_{Mg}^{Cpx} \cdot (1 - X_{Mg}^{Bt})] / [X_{Mg}^{Bt} \cdot (1 - X_{Mg}^{Cpx})]$, $X_{Mg}^{Cpx, Bt} = \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$.

Для проверки надежности полученных экспериментальных результатов было проведено сравнение с величинами $\ln K_D$, рассчитанными по термодинамическим данным, приведенным в работах [Карпов и др., 1976; Holland, Powell, 1998]. Расчет выполнен для обменной реакции между клинопироксеном и биотитом при температурах 650 и 750 °С и давлении 2 кбар. Для сопоставления данных были рассчитаны также и изотермы распределения Mg и Fe между бинарными твердыми растворами клинопироксенов (система Di—Hd) и твердыми растворами биотита (серии флогопит—аннит). Были использованы

модели идеальных твердых растворов клинопироксенов и биотитов. Результаты этих расчетов представлены в табл. 8. Видно, что наши экспериментальные данные находятся в хорошем соответствии с расчетами изотерм распределения, по данным [Holland, Powell, 1998]. Среднеквадратичное отклонение изотерм, построенных по результатам наших экспериментов при 650 и 750 °С и давлении 2 кбар, от изотерм, рассчитанных из термодинамических данных [Holland, Powell, 1998], вычисленное по формуле: $S_x = \{\sum [X_{Mg, \text{эксп}}^{Bt} - X_{Mg, \text{теор}}^{Bt}]^2 / (n - 1)\}^{0.5}$ составляет 0.04, что дает среднюю погрешность 0.025 (на 95 %-м уровне вероятности). Такая погрешность значений мольных долей Mg в биотите и пироксене сопоставима с точностью определения составов сосуществующих фаз микронзондовым методом (расчет выполнен для изотерм распределения, приведенным в табл. 8, $n = 18$). Таким образом, в пределах погрешности измерений имеет место хорошая сходимости наших экспериментальных данных с расчетными [Holland, Powell, 1998]. В то же время сравнение с данными работы [Карпов и др., 1976] показывает величину $S_x = 0.25$ и расчетную погрешность 0.14, что значительно превышает погрешность измерения при определении составов.

Коэффициент в уравнении зависимости $\ln K_D$ от температуры, аппроксимирующем наши экспериментальные данные, равен 0.00335, что согласуется с результатами расчетов, основанных на термодинамических свойствах конечных миналов по данным [Карпов и др., 1976], — 0.00208. Если основываться на соответствующих данных из работы [Holland, Powell, 1998], температурный коэффициент равен всего лишь 0.00004 (см. табл. 8); различие составляет почти два порядка с нашими данными.

В работах [Перчук, 1970; Перчук, Рябчиков, 1976] приведены изотермы распределения Mg и Fe между клинопироксеном и биотитом, отстроенные на основе изучения природных парагенезисов (рис. 8). Величины логарифмов коэффициентов распределения Mg и Fe можно описать линейным уравнением в зависимости от состава клинопироксена:

$$\ln K_D = 1.608 - 2.457 \cdot (X_{Mg}^{Cpx}); S_x = 0.10 \text{ (для 650 } ^\circ\text{C)}, \quad (6)$$

$$\ln K_D = 1.834 - 1.828 \cdot (X_{Mg}^{Cpx}); S_x = 0.06 \text{ (для 750 } ^\circ\text{C)}. \quad (7)$$

Зависимость $\ln K_D$ от температуры и состава твердого раствора клинопироксена описывается следующим выражением, рассчитанным нами по данным работ [Перчук, 1970; Перчук, Рябчиков, 1976]:

$$\ln K_D = -0.4781 + 0.00226 \cdot (T, K) - 25.510 \cdot (X_{Mg}^{Cpx}) + 0.02459 \cdot (T, K) \cdot (X_{Mg}^{Cpx}). \quad (8)$$

Из уравнений (6)—(8) следует: (1) распределение Mg и Fe между клинопироксеном и биотитом неидеальное, что подразумевает неидеальность смешения, по крайней мере, в одном твердом растворе (в данном случае наиболее вероятно — клинопироксена, так как близость твердого раствора биотитов к идеальному была показана ранее [Перчук и др., 1983]); (2) коэффициент температурной зависимости $\ln K_D$ достаточно большой и по величине (с точностью до порядка) совпадает с нашими результатами и данными [Карпов и др., 1976] (см. табл. 8).

На рис. 8 показано сопоставление наших экспериментальных данных с изотермами S_{px} -Bt термометра, по [Перчук, Рябчиков, 1976]. Видно, что изотермы распределения, построенные на основе составов природных сосуществующих фаз неидеальны. В работе [Перчук, 1970] подробно описан вывод клинопироксен-биотитового геотермометра, приведены интервалы составов сосуществующих клинопироксенов и биотитов. Средний состав клинопироксена, приведенный в работе [Перчук, 1970], только на ~75 мол. % представлен миналами (Di + Hd), все остальное — это другие пироксеновые миналы: кальциевая молекула Чермака $CaAl[Al, Si]_2O_6$, жадеит ($NaAlSi_2O_6$), эгирин ($NaFeSi_2O_6$), гиперстен-ферросилит $(Mg, Fe)_2Si_2O_6$.

Наиболее вероятно, что отклонения от идеальности в распределении Mg и Fe между сосуществующими клинопироксенами и биотитами из различных парагенезисов связаны с присутствием других миналов в твердых растворах клинопироксенов. Изучить влияние третьего компонента на свойства твердого раствора диопсид—геденберgit — это задача будущих исследований.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы бинарные твердые растворы клинопироксенов в системах диопсид—геденберgit, диопсид—эгирин, геденберgit—эгирин. Микронзондовое и рентгеновское исследования показали, что эти серии клинопироксенов представлены непрерывными твердыми растворами, близкими к идеальным. Проведено уточнение параметров элементарных ячеек клинопироксенов, выведены концентрационные зависимости ПЭЯ.

2. Разработан метод для активации рекристаллизации и катионообменных реакций в системе клинопироксен—биотит, основанный на применении «активного» флюида — растворов KF. Этот метод позволяет изучать ионообменные реакции в данной системе при температурах 600—750 °С.

3. Методом катионообменных реакций проведено изучение распределения Mg и Fe между клинопироксеном (серии Di—Hd) и биотитом (серии Phl—Ann) при 650, 750 °C и 2 кбар. Показано, что распределение Mg и Fe в изученной системе (в пределах погрешности опытов) близко к идеальному. Проведено сопоставление полученных экспериментальных результатов и расчетных, основанных на литературных данных по термодинамическим свойствам чистых миналов. Показано их хорошее соответствие.

4. На основании полученных экспериментальных результатов предложена зависимость, позволяющая определить температуру по распределению Mg и Fe между сосуществующими биотитом (ряда флогопит—аннит) и клинопироксеном (ряда диопсид—геденбергит).

Авторы благодарны К.К. Подлесскому, А.Н. Некрасову и А.А. Вирюсу за консультации и помощь в проведении данного исследования, также рецензентам О.Г. Сафонову и А.И. Туркину за ценные замечания.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 10-05-00870).

ЛИТЕРАТУРА

- Валяшко В.М.** Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем. М., Наука, 1990, 270 с.
- Герасимовский В.И., Волков В.П., Когарко Л.Н., Поляков А.И., Сапрыкина Т.В., Балашов Ю.А.** Геохимия Ловозерского щелочного массива. М., Наука, 1966, 396 с.
- Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж.** Породообразующие минералы. Цепочечные силикаты. Т. 2. М., Мир, 1965, 405 с.
- Здановский А.Б., Соловьева Е.Ф., Эзрохи Л.Л., Ляховская Е.И.** Справочник по растворимости солевых систем. Т. III. Л., Гос. Научно-техническое изд-во химической литературы, 1961, 321 с.
- Карпов И.К., Киселев А.И., Летников Ф.А.** Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. М., Недра, 1976, 256 с.
- Киргинцев А.Н., Трушников Л.И., Лаврентьева В.Г.** Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. Л., Химия, 1972, 248 с.
- Котельникова З.А., Котельников А.Р.** Экспериментальное изучение флюидных включений в минералах // Геохимия, 1988, № 8, с. 1075—1083.
- Котельникова З.А., Котельников А.Р.** Экспериментальное изучение гетерогенных флюидных равновесий в системе силикат—соль—вода // Геология рудных месторождений, 2010, т. 52, № 2, с. 157—171.
- Котельникова З.А., Котельников А.Р.** Na₂CO₃-содержащие флюиды: экспериментальное изучение при 700 °C и давлении 1, 2 и 3 кбар методом синтетических флюидных включений в кварце // Геология рудных месторождений, 2011а, т. 53, № 2, с. 175—191.
- Котельникова З.А., Котельников А.Р.** Фазовое состояние NaF-содержащего флюида при 700 °C и $P = 1, 2$ и 3 кбар по данным изучения синтетических флюидных включений в кварце // Геология и геофизика, 2011б, т. 52 (11), с. 1665—1676.
- Перчук Л.Л.** Равновесия породообразующих минералов. М., Наука, 1970, 392 с.
- Перчук Л.Л., Рябчиков И.Д.** Фазовое соответствие в минеральных системах. М., Недра, 1976, 287 с.
- Перчук Л.Л., Лаврентьева И.В., Аранович Л.Я., Подлесский К.К.** Биотит-гранат-кордиеритовые равновесия и эволюция метаморфизма. М., Наука, 1983, 197 с.
- Рид С.Дж.Б.** Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. М., Техносфера, 2008, 230 с.
- Сафонов О.Г., Литвин Ю.А., Перчук Л.Л.** Синтез омфацитов и особенности изоморфизма в клинопироксенах системы CaMgSi₂O₆—NaAlSi₂O₆—KAlSi₂O₆ // Петрология, 2004, т. 12, № 1, с. 84—97.
- Семенов Е.И.** Минералогия Ловозерского щелочного массива. М., Наука, 1972, 307 с.
- Хомяков А.П.** Минералогия ультрааппаитовых щелочных пород. М., Наука, 1990, 197 с.
- Burnham C.W.** Least-squares refinement of crystallographic lattice parameters for IBM PC/XT/AT and compatibles. Harvard University. Cambridge MA 02138, 1991, program description, 24 p.
- Chichagov A.V.** Information-calculating system on crystal structure data of minerals (MINCRYST) // Materials Science Forum, Trans. Tech. Publications. Switzerland, 1994, p. 187—192.
- Gunter A.E.** An experimental study of iron — magnesium exchange between biotite and clinopyroxene // Canad. Mineral., 1974, v. 12, p. 258—261.
- Holland T.V.B., Powell R.** An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest // J. Metamorph. Geol., 1998, v. 16, p. 309—343.

Naney M.T. Phase equilibria of rock-forming ferromagnesian silicates in granitic systems // Amer. J. Sci., 1983, v. 283, p. 993—1033.

Nolan J. Physical properties of synthetic and natural pyroxenes in the system diopside—hedenbergite—acmite // Mineral. Mag., 1969, v. 37, p. 216—229.

Nolan J., Edgar A.D. An X-ray investigations of synthetic pyroxenes in the system acmite-diopside-water at 1000 kg/cm² water-vapour pressure // Mineral. Mag., 1963, v. 33, p. 625—634.

Reed S.J.B. Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology. Cambridge, Cambridge University Press, 2005, 190 p.

Redhammer G.J., Amthauer G., Roth G., Tippelt G., Lottermoser W. Single-crystal X-ray diffraction and temperature dependent ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy on the hedenbergite-aegirine (Ca,Na)(Fe²⁺,Fe³⁺)Si₂O₆ solid solution // Amer. Mineral., 2006, v. 91, p. 1271—1292.

Rutstein M.S., Yund R.A. Unit-cell parameters of synthetic diopside-hedenbergite solid solutions // Amer. Mineral., 1969, v. 54, p. 238—245.

Suk N.I., Kotelnikov A.R., Kovalsky A.M. Iron-magnesium minerals from differentiated rocks of Lovozersky alkaline massif // Geochem. Mineral. Petrol., 2009, v. 47, p. 97—107.

*Рекомендована к печати 28 августа 2015 г.
Н.В. Соболевым*

*Поступила в редакцию
29 мая 2014 г.*