

КЛИНОПИРОКСЕН КАК КОНЦЕНТРАТОР КАЛИЯ В ВЕРХНЕЙ МАНТИИ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ, КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВИДЕТЕЛЬСТВА

Сафонов О.Г.^{1,4}, Бинди Л.², Виноград В.Л.³, Перчук Л.Л.^{4,1}

¹ Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, oleg@iem.ac.ru

² Музей естественной истории Университета Флоренции, Италия, luca.bindi@unifi.it

³ Университет Франкфурта, Германия, v.vinograd@kristall.uni-frankfurt.de

⁴ Московский государственный университет, llp@geol.msu.ru

Введение

Клинопироксены (*Срх*) в породах земной коры содержат лишь следовые концентрации калия, поскольку этот крупный катион легче размещается в структурах каркасных или слоистых силикатов. Тем не менее, *Срх* в минеральных ассоциациях высоких давлений, нередко содержат заметные концентрации K_2O (см. обзор в [1]). Включения калийсодержащих омфацитов и хромдиопсидов обнаружены в алмазах кимберлитов и лампроитов [2-4]. Этот минерал присутствует как породообразующий в некоторых эклогитовых и перидотитовых нодулях [5, 6]. Калийсодержащие клинопироксены (*КСрх*) выявлены в гранат-пироксен-карбонатных породах Кокчетавского высокобарического комплекса в Сев. Казахстане [1, 7, 8]. Обычно концентрации K_2O в природных клинопироксенах не превосходят 1.7 мас. % [1, 3]. Однако находки уникальных *КСрх*, содержащих 2.34 и 3.61 мас. % K_2O [9, 10], указывают на то, что структура *Срх* способна вместить еще большее количество калия.

Чтобы понять, при каких условиях *Срх* способен содержать высокие концентрации калия, необходимы экспериментальные исследования. Дж. Харлоу [11, 12] и Л.Т. Чудиновских с соавторами [13], а также наши эксперименты [14-16] показали, что при 7 - 11 ГПа клинопироксены, кристаллизующиеся в равновесии с богатыми калием силикатными и карбонатно-силикатными расплавами, содержат до 4.0-5.7 мас. % K_2O . Подтвердив традиционный вывод о позитивном влиянии давления на концентрацию калия в *Срх*, эти эксперименты показали, что обогащение клинопироксена калием – это, главным образом, эффект состава среды кристаллизации, определяемый концентрацией калия [1, 17]. Это означает, что *КСрх* в глубинных парагенезисах является индикатором не только давления, но и активности калия в мантийных флюидах и расплавах. Для восстановления физико-химических условий формирования глубинных ассоциаций по составу *КСрх*, необходимы кристаллохимическая и термодинамическая модели его твердого раствора.

В настоящей работе мы обобщаем данные о твердом растворе KCr_x , полученные на основе (1) изучения фазовых равновесий с его участием [14, 16], (2) исследования его кристаллохимических характеристик при нормальном и высоком давлении [18, 19] и (3) термодинамического моделирования на основе метода межатомных потенциалов и *ab initio* расчетов [20].

Фазовые равновесия с участием KCr_x

Эксперименты с участием KCr_x в ряде природных и синтетических систем позволили определить общие тенденции в зависимостях концентрации калия в клинопироксенах от P , T , состава сосуществующего расплава и состава самого клинопироксена [1, 17]. Для того, чтобы выявить фундаментальные особенности твердого раствора KCr_x , необходимо изучение упрощенных систем, например $CaMgSi_2O_6$ - $NaAlSi_2O_6$ - $KAlSi_2O_6$ [14, 15].

Фазовая диаграмма, построенная на основе экспериментов, для сечения $CaMgSi_2O_6$ - $KAlSi_2O_6$ при 7 ГПа [14] показывает, что краевой компонент $KAlSi_2O_6$ (К-жадеит, KJd) не стабилен ($3KJd = Ks + SWd + Ky$, обозначения фаз см. на рис. 1). Возможен лишь ограниченный по составу твердый раствор с диопсидом (Рис. 1). Ограниченность этого твердого раствора обуславливается не его распадом на два пироксена, а реакцией $4KJd + 3Di = Grs + Prp + 2SWd$, определяющей смену KCr_x на ассоциацию прироп-гроссулярового граната и Si-вадеита ($K_2Si_4O_9$). Этот барьер срезает правую ветвь «сольвуса» твердого раствора $Di-KJd$. Левая стабильная ветвь «сольвуса» определяет максимальную растворимость минала KJd в диопсиде (~ 26 мол. %).

Эксперименты в системе $CaMgSi_2O_6$ - $NaAlSi_2O_6$ - $KAlSi_2O_6$ при 5, 6 и 7 ГПа [15] воспроизвели отрицательную корреляцию K и Na в формулах KCr_x (Рис. 2), хорошо известную для омфацитовых включений в алмазах. Этот эффект может быть связан с изменением преобладающей схемы изоморфизма от $Mg^{M1} + Ca^{M2} \Leftrightarrow Al^{M1} + K^{M2}$ к $Na^{M2} \Leftrightarrow K^{M2}$ при увеличении концентрации жадеитового компонента. Необычная прямая корреляция K^{M2} и Mg^{M1} и отрицательная корреляция K^{M2} и Al^{M1} для клинопироксенов в системе $CaMgSi_2O_6$ - $NaAlSi_2O_6$ - $KAlSi_2O_6$ свидетельствует о положительном ΔG гипотетического внутреннего обменного равновесия (i) $[NaAl]Si_2O_6 + \{[KMg]Si_2O_6\}^- = [KAl]Si_2O_6 + \{[NaMg]Si_2O_6\}^-$ во взаимном твердом растворе KCr_x . Поскольку обменное равновесие является комбинацией внутренних равновесий (ii) $([CaMg]Si_2O_6 + [KAl]Si_2O_6 = \{[CaAl]Si_2O_6\}^+ + \{[KMg]Si_2O_6\}^-$ и (iii) $[NaAl]Si_2O_6 + \{[KMg]Si_2O_6\}^- = [KAl]Si_2O_6 + \{[NaMg]Si_2O_6\}^-$, ΔG которых положительно, то $\Delta G_{(i)} > \Delta G_{(ii)}$. Так как степень неидеальности твердого раствора определяется эффектами внутренних обменных реакций, то раствор $Di-Jd-KJd$ (в предельном случае, $Jd-KJd$) менее идеален, чем бинарный раствор $Di-KJd$. На

основании этих наблюдений можно предположить, что ограниченность твердого раствора $KCrx$ не является следствием его неидеальности, а определяется кристаллохимическими и термодинамическими свойствами гипотетического К-жадеитового минала.

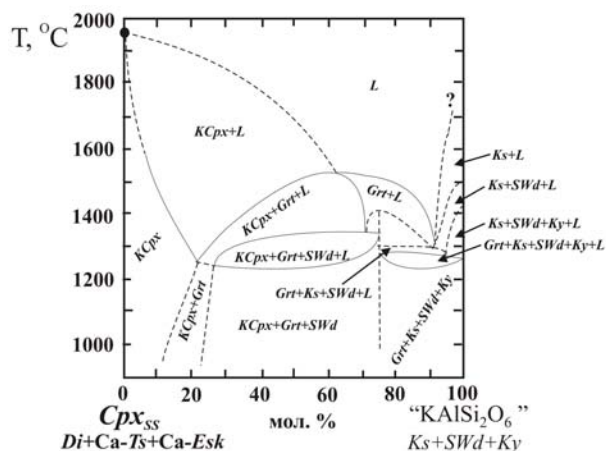


Рис. 1. Фазовая диаграмма для псевдобинарного сечения $CaMgSi_2O_6$ - $KAlSi_2O_6$ при 7 ГПа [14]. Di – диопсид, Grt – гранат, Ks – кальсилит, Ky – кианит, SWd – Si-вадеит, L – расплав.

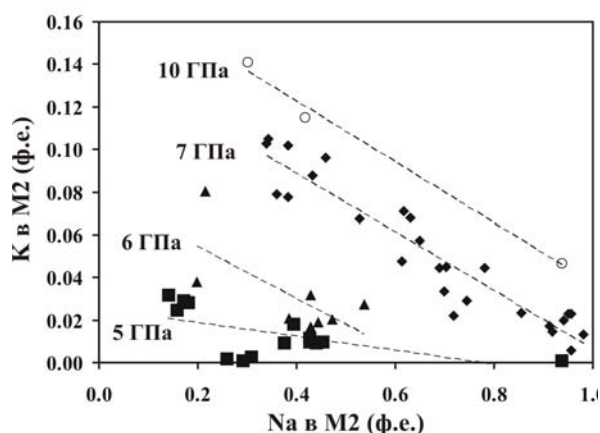


Рис. 2. Влияние давления и жадеитовой составляющей на входение К в Cpx . Данные для 10 ГПа - [11], для 7-5 ГПа – [15].

Кристаллохимические характеристики твердого раствора $KCrx$

В структуре Cpx калий занимает позицию M2 с координационным числом 8. Растворение KJd в диопсиде осуществляется благодаря гетеровалентному изоморфизму $Mg^{M1} + Ca^{M2} \leftrightarrow Al^{M1} + K^{M2}$. Реализация этого изоморфизма ведет к конкуренции двух тенденций: расширения позиции M2 за счет крупного иона К и уплотнения позиции M1 за счет Al, имеющего меньший ионный радиус. Благодаря тесной связи полиэдров M1, M2 и T в структуре пироксенов, входение группы KAl ведет к существенному искажению кристаллической структуры. Эти искажения были охарактеризованы нами [18] с помощью рентгеноструктурного анализа кристаллов с симметрией $C2/c$, синтезированных в системах $CaMgSi_2O_6$ - $KAlSi_2O_6$ и $CaMgSi_2O_6$ - $KAlSi_3O_8$ при давлениях 7 и 6 ГПа [14, 16]. Самые заметные изменения структуры диопсида были выявлены в кристалле, содержащем 5.0 мас. % K_2O [18]. Они определяются эффектами входения в полиэдр M2 катиона К: расширение M2 ведет к сопряженному расширению октаэдра M1 и сжатию тетраэдрической позиции T, что в целом ведет к увеличению объема э.я. до 446.29 \AA^3 . Аналогичные изменения структуры, обусловленные крупным катионом в M2, характерны для кристалла, содержащего 1.6 мас. % K_2O . Иной тренд изменения структуры был выявлен в кристаллах, содержащих 2.2 и 2.6 мас. % K_2O : в них обнаружено сжатие позиции M1 и общее снижение объема э.я., связанное с большим влиянием малого катиона Al. Такое поведение позиции M1, вероятно, определяет стабильность твердого раствора $KCrx$

при высоких давлениях. Этот вывод подтверждается *in situ* измерениями кристаллохимических параметров кристалла с 2.6 мас. % K_2O (~12 мол. % KJd) в интервале давления до 9.72 ГПа при постоянной температуре с использованием алмазной наковальни [19]. Объем э.я. $KSprx$ закономерно снижается с давлением и сходится при высоких давлениях с объемом диопсида. Параметры $V_0 = 435.49(3) \text{ \AA}^3$, $K_0 = 129(1) \text{ ГПа}^{-1}$, $K_0' = 2.7(3)$ получены аппроксимацией P - V данных уравнением Берча-Мурнагана третьего порядка. Итак, изоморфизм $Ca^{M2} + Mg^{M1} \Leftrightarrow K^{M2} + Al^{M1}$ в диопсиде приводит к заметному росту K_0 . При этом сжимаемость $KSprx$ определяется сжимаемостью октаэдров $M1$, практически не зависит от сжимаемости октаэдра $M2$. Сжимаемость позиции $M1$ может быть основным кристаллохимическим фактором, стабилизирующим KJd как компонент твердого раствора $KSprx$ с ростом давления.

Термодинамическое моделирование твердого раствора $KSprx$

Хотя экспериментальные и кристаллохимические данные позволяют сделать обоснованные предположения о характере твердого раствора $KSprx$ и некоторых его свойствах, их, очевидно, не достаточно для создания термодинамической модели этого раствора. Ранее предложенные нами полуэмпирические варианты термодинамических уравнений для описания равновесия $KSprx$ -расплав [1, 17] не содержат каких-либо стандартных термодинамических констант для KJd и имеют ограниченное применение. Компьютерное моделирование на основе методов межатомных потенциалов и *ab initio* расчетов является еще одним методом оценки необходимых термодинамических свойств.

С использованием взаимосогласованной системы межатомных потенциалов для системы K - Na - Ca - Mg - Al - Si - O нами были рассчитаны энергии решетки для 800 кристаллических структур в пределах суперячейки $2 \times 2 \times 4$ пироксена (симметрия $C2/c$) с составом между $CaMgSi_2O_6$ и $KAlSi_2O_6$ и различной степенью порядка изоморфных катионов K/Ca и Mg/Al [20]. Избыточные энергии этих структур были описаны с помощью функции 37 параметров, где каждый параметр соответствует энергии парного взаимодействия на определенном расстоянии в суперячейке. Методом Монте-Карло были рассчитаны зависящие от температуры термодинамические свойства твердого раствора Di - KJd . На основе этих расчетов в температурном интервале 273–2023 К была построена T - X диаграмма. Эта диаграмма показывает, что при температурах >1000 К существует полная смесимость в разупорядоченной фазе с симметрией $C2/c$ (Рис. 3). При более низких температурах предсказана стабилизация нескольких упорядоченных соединений. Так соединение $X_{KJd} = 0.5$ с симметрией $P2/b$ аналогично омфациту в системе $CaMgSi_2O_6$ - $NaAlSi_2O_6$. Однако распределение одно- и двухвалентных катионов между суперпозициями $M21$ и $M22$ обратно по отношению к Na -

омфациту: К и Са в К-омфаците размещаются в суперпозициях, которые в Na-омфаците занимались бы Са и Na, соответственно. Обратное размещение катионов в К-Na-Са клинопироксенах показывает, что замещение Na на К в омфацитах энергетически не выгодно. Этот факт может служить кристаллохимическим объяснением описанного выше эффекта негативного влияния жадеитового компонента на растворимость KAlSi_2O_6 в синтетических и природных клинопироксенах [15].

На основе *ab initio* расчетов были оценены стандартная энтальпия образования ($\Delta_f H^0 = -2932.7$ кДж/моль), объем ($V^0 = 6.479$ Дж/моль/бар) и модуль сжатия ($K_0 = 145$ ГПа⁻¹) К-жадеита. Энтропия ($S^0 = 141.24$ Дж/моль/К) была предсказана на основе метода динамики кристаллической решетки. Предсказанный более высокий модуль сжатия К-жадеита согласуется с экспериментальными данными, приведенными выше [19]. Молярные объемы *KJd* и диопсида различаются намного меньше, чем молярные объемы *KJd* и жадеита. Поскольку различие объемов во многом определяет степень неидеальности твердого раствора, то твердый раствор *Di-KJd* оказывается более идеальным, чем *Di-Jd* и *Jd-KJd*. Степень идеальности твердого раствора *Di-KJd* увеличивается с давлением.

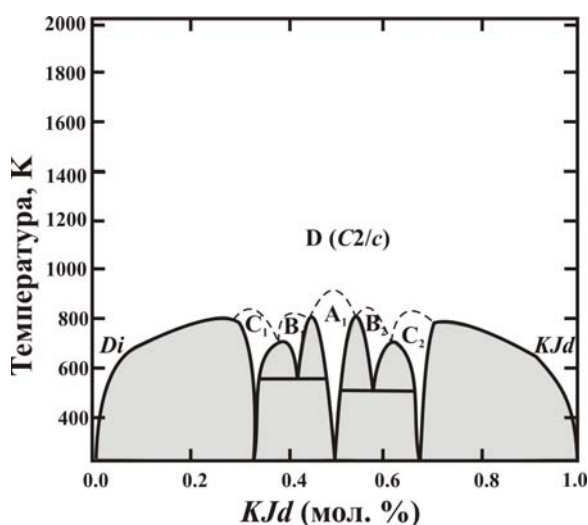


Рис. 3. *T-X* диаграмма для твердого раствора *Di-KJd*, рассчитанная методом Монте Карло [20]. $C_{1,2}$, $B_{1,2}$ – упорядоченные фазы ($C2/c$), A_1 – К-омфацит $P2/b$, D – разупорядоченная фаза.

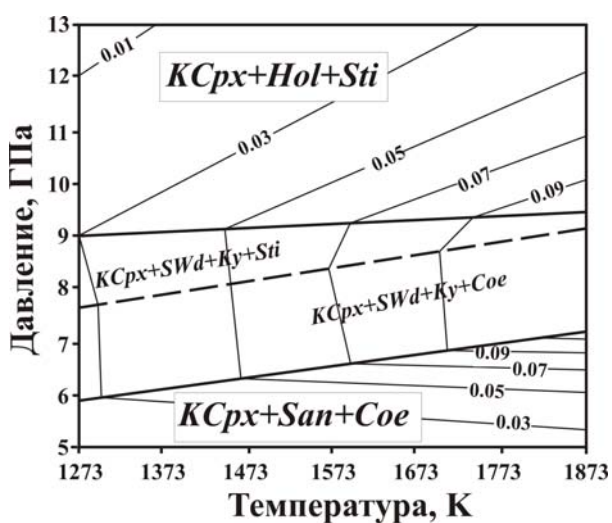


Рис. 4. Рассчитанные изоплеты *KJd* в *Cpx* для ассоциаций системы $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - KAlSi_3O_8 - SiO_2 . *Coe* – коэзит, *Sti* – стишовит, *San* – санидин, *Hol* – KAlSi_3O_8 со структурой холландита.

Выводы и петрологическое приложение

Результаты термодинамического моделирования подтвердили вывод о том, что низкие содержания калия в *Cpx* связаны не с высокой степенью неидеальности твердого раствора *KCpx*, а с термодинамическими свойствами *KJd*, и прежде всего с его высокой энтальпией. Наши расчеты

для системы $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-KAlSi}_3\text{O}_8\text{-SiO}_2$ при давлениях более 5 ГПа подтвердили узкий диапазон концентраций калия. Состав КСрх в этой системе контролируется равновесием KJd (в КСрх) + $\text{SiO}_2 = \text{KAlSi}_3\text{O}_8$. Например, большой отрицательный энтальпийный эффект (-126.7 кДж/моль) при положительных энтропийном (47.96 Дж/моль/К) и объемном (2.375 Дж/моль/бар) эффектах приводит к тому, что содержание KJd в КСрх в равновесии с санидином и коэситом должно быть мало (Рис. 4). Однако давление стабилизирует KJd в твердом растворе КСрх в присутствии санидина. Аналогичные взаимоотношения характерны для равновесий КСрх с другими кристаллическими калийсодержащими фазами, а также с расплавами.

Расчеты состава КСрх в различных минеральных ассоциациях с использованием полученных термодинамических данных хорошо согласуются с экспериментальными данными и показывают, что уже при давлениях порядка 5 ГПа (120-150 км.) клинопироксен может содержать до 1.0 мас. % K_2O . Благодаря высокому модальному содержанию клинопироксена в мантийных породах, КСрх может быть источником как радиоактивного тепла, так и богатых калием флюидов, действие которых отмечено на более высоких этажах мантии и в земной коре.

1. *Perchuk L.L., Safonov O.G., Yapaskurt V.O., Barton J.M., Jr.* Crystal-melt equilibria involving potassium-bearing clinopyroxene as indicators of mantle-derived ultrahigh-potassic liquids: an analytical review // *Lithos*. 2002. V. 60, P. 89-111.

2. *Ricard R.S., Harris J.W., Gurney J.J., Cardoso P.* Mineral inclusions in diamonds from the Koffiefontein Mine // *Geol. Soc. Australia Spec. Pub.* 1989. V. 14. P. 1054-1062.

3. *Harlow G.E., Veblen D.R.* Potassium in clinopyroxene inclusions from diamonds // *Science*. 1991. V. 251. P. 652-655.

4. *Stachel T., Brey G.P., Harris J.W.* Kankan diamonds (Guinea) I: from the lithosphere down to the transition zone // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2000. V. 140. P. 1-15.

5. *Jaques A.L., O'Neill H.St.C., Smith C.B., Moon J., Chappell B.W.* Diamondiferous peridotite xenoliths from the Argyle (AK1) lamproite pipe, Western Australia // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1990. V. 104. P. 255-276.

6. *Shatsky V., Ragozin A., Zedgenizov D., Mityukhin S.* Evidence for multistage evolution in a xenolith of diamond-bearing eclogite from the Udachanaya kimberlite pipe // *Lithos*. 2008. in press.

7. *Sobolev N.V., Shatsky V.S.* Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks: a new environment for diamond formation // *Nature*. 1990. V. 343. P. 742-746.

8. *Korsakov A.V., Hermann J.* Silicate and carbonate melt inclusions associated with diamonds in deeply subducted carbonate rocks // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2006. V. 241. P. 104-118.

9. *Ghorbani M.R., Middlemost E.A.K.* Geochemistry of pyroxene inclusions from the Warrumbungle Volcano, New South Wales, Australia // *Am. Mineral.* 2000. V. 85. P. 1349-1367.

10. *Bindi L., Safonov O.G., Yapaskurt V.O., Perchuk L.L., Menchetti S.* Ultrapotassic clinopyroxene from the Kumdy-Kol microdiamond mine, Kokchetav Complex, Kazakhstan: Occurrence, composition and crystal-chemical characterization // *Am. Mineral.* 2003. V. 88. P. 464-468.

11. *Harlow G.E.* K in clinopyroxene at high pressure and temperature: an experimental study // *Am. Mineral.* 1997. V. 82. P. 259-269.
12. *Harlow G.E.* Interpretation of Kcpх and CaEs in clinopyroxene from diamond inclusions and mantle samples // *Proceedings of Seventh International Kimberlite Conference, Cape Town.* 1999. V. 1. P. 321-331.
13. *Чудиновских Л.Т., Жариков В.А., Ишбулатов Р.А., Матвеев Ю.А.* О механизме вхождения ультравысоких количеств калия в клинопироксены высокого давления // *Доклады РАН.* 2001. Т. 380. № 6. С. 1-4.
14. *Safonov O.G., Litvin Yu.A., Perchuk L.L., Bindi L., Menchetti L.* Phase relations of potassium-bearing clinopyroxene in the system $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-KAlSi}_2\text{O}_6$ at 7 GPa // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2003. V. 146. P. 120-133.
15. *Сафонов О.Г., Литвин Ю.А., Перчук Л.Л.* Синтез омфацитов и особенности изоморфизма в клинопироксенах системы $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-NaAlSi}_2\text{O}_6\text{-KAlSi}_2\text{O}_6$ // *Петрология.* 2004. Т. 12. № 1. С. 84-97.
16. *Safonov O.G., Perchuk L.L., Litvin Yu.A., Bindi L.* Phase relations in the $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-KAlSi}_3\text{O}_8$ join at 6 and 3.5 GPa as a model for formation of some potassium-bearing deep-seated mineral assemblages // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2005. V. 149. P. 316-337.
17. *Сафонов О.Г., Перчук Л.Л., Литвин Ю.А.* Равновесие калийсодержащего клинопироксена с расплавом как модель для барометрии глубинных ассоциаций // *Геология и геофизика.* 2005. Т. 46. №12. С. 1314-1330.
18. *Bindi L., Safonov O.G., Litvin Yu.A., Perchuk L.L., Menchetti S.* Ultrahigh potassium content in the clinopyroxene structure: an X-ray single-crystal study. *Eur. J. Mineral.* 2002. V. 14. P. 929-934.
19. *Bindi L., Downs R.T., Harlow G.E., Safonov O.G., Litvin Yu.A., Perchuk L.L., Menchetti S.* Compressibility of synthetic potassium-rich clinopyroxene: In situ high-pressure single-crystal x-ray study. *Am. Mineral.* 2006. V. 91. P. 802-808.
20. *Vinograd V.L., Safonov O.G., Wilson D.J., Bindi L., Gale J.D., Perchuk L.L., Winkler B.* Thermodynamics of Thermodynamics of diopside-K-jadeite, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-KAlSi}_2\text{O}_6$, solid solution from quantum mechanical and static lattice energy calculations // *Phys. Chem. Minerals.* 2008. in press.