

Термодинамическое распределение Mg^{2+} и Fe^{2+} между оливином и расплавом в системе $MgO - FeO - SiO_2$

Шильдт Артём Викторович

Студент

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Москва, Россия
E-mail: artem342@yandex.ru

Задачей исследования является построение новых алгоритмов моделирования распределения компонентов между оливином и магматическим расплавом с учётом термодинамических данных для оливина (Ol) и информации о структурном состоянии силикатной жидкости (L). Предшествующие модели равновесия Ol-L [2] были калиброваны как результат полуэмпирического подхода, основанного на расчетах активности простых (MgO , FeO , SiO_2) или сложных (Mg_2SiO_4 , Fe_2SiO_4) оксидов. Эти методы доказали эффективность при моделировании кристаллизации толеитовых магм, но не могли объяснить систематических вариаций K_D^{Fe-Mg} (Ol-L), которые в области недосыщенных по SiO_2 составов составляли до 50% – по отношению к каноническому значению 0.30 [2]. В данной работе развивается новый подход к решению этих вопросов, опирающийся на предложенные ЭВМ-модели структуры силикатных расплавов [1] и представления об ионной природе реакций, контролирующей кристаллизацию оливина: $2Mg^{2+}(l) + SiO_4^{4-}(l) = Mg_2SiO_4(Ol)$, $2Fe^{2+}(l) + SiO_4^{4-}(l) = Fe_2SiO_4(Ol)$.

С этих позиций термодинамические $K_D^{Fe-Mg}(T/P) = (Fe^{2+}/Mg^{2+})_{Ol} / (Fe^{2+}/Mg^{2+})_L$ не должны зависеть от состава, а наблюдаемые вариации $K_D^{Fe-Mg}(Ol-L) = (FeO/MgO)_{Ol} / (FeO/MgO)_L$ обусловлены отклонениями отношения концентраций $(Fe^{2+}/Mg^{2+})_L$ от молекулярных $(FeO/MgO)_L$. Эти отклонения можно связать с неполной диссоциацией оксидов в силикатных расплавах: $\alpha_{Me} = n_{Me}^{2+} / n_{MeO}$, где α_{Me} – степень диссоциации MeO . Анализ полимерных моделей, включающих одно- и двухвалентные катионы, позволяет предполагать, что наиболее сильный эффект различной степени диссоциации проявляется для FeO . Для исследования этого вопроса были рассмотрены данные по равновесию Ol-L в простой силикатной системе $MgO-FeO-SiO_2$, включающие результаты 38 опытов в широком диапазоне $mg\#$ и содержаний SiO_2 (от 20 до 50 мас.%). Эксперименты проводились при $P=1$ атм. в железных капсулах, при отсутствии значимого количества ионов Fe^{3+} в системе. Оцененные значения $K_D^{Fe-Mg}(Ol-L)$ варьируют от <0.1 до 0.36 и демонстрируют положительную корреляцию с содержанием SiO_2 и полимеризованностью расплава. Термодинамический анализ показывает, что подобные вариации можно интерпретировать в рамках соотношений, связывающих наблюдаемые $K_D^{Fe-Mg}(Ol-L)$ с термодинамическими значениями (рис. 1). Коэффициент k , характеризующий соотношение кремнекислородных тетраэдров в расплавах, отвечающих стандартным условиям плавления чистого Fo и Fa, составляет, по данным расчетов, ~ 1.7 , что позволяет оценить степень диссоциации FeO для каждого конкретного эксперимента. Полученные результаты позволяют рассчитать константы диссоциации FeO в расплаве (используя концентрацию ионов кислорода) и могут быть использованы при решении обратной задачи – расчета ожидаемых (“равновесных”) значений $K_D^{Fe-Mg}(Ol-L)$, исходя из термодинамических данных для чистого Fo и Fa в зависимости от состава расплава и температуры.

Литература

1. Поляков В.Б., Арискин А.А., Шильдт А.В. Учёт диспропорционирования Qп – структуронов при моделировании структуры расплавов в системе Na2O – SiO2 // Физика и химия стекла. 2010. Т. 36. № 5. С. 727-738.
2. Roeder, P.L. and Emslie, E., Olivine-liquid equilibrium, Contrib. Mineral. Petrol., 1970, vol. 29, pp. 275-289.

Слова благодарности

Выражаю огромную благодарность Арискину А.А. и Полякову В.Б. за помощь, оказанную при проведении исследований по данной теме.

Иллюстрации

$$K_D^{Fe-Mg}(Ol-L) = \alpha \cdot k \cdot K_D^{(m/d)}, \text{ где } k = \sqrt{\frac{X_{SiO_4}^{Fo(L)}}{X_{SiO_4}^{Fa(L)}}}$$

Рис. 1: Соотношение между наблюдаемыми коэффициентами сокристаллизации и их термодинамическими значениями