

УДК 549.642.2+548.3+552.11

АТОМИСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТВЕРДОГО РАСТВОРА ДИОПСИД–К-ЖАДЕИТ ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ – KAlSi_2O_6)

© 2010 г. В. Л. Виноград*, О. Г. Сафонов**, Д. Дж. Уилсон*, Л. Л. Перчук**,
Л. Бинди***, Дж. Д. Гейл****, Б. Винклер*

*University of Frankfurt, Institute of Geosciences, Altenhöferallee 1, 60054 Frankfurt a.M., Germany;
e-mail: V.Vinograd@kristall.uni-frankfurt.de

**Институт экспериментальной минералогии РАН
ул. Институтская 4, г. Черногловка, Московская обл., 142432, Россия;
e-mail: oleg@iem.ac.ru

***Museo di Storia Naturale, sezione di Mineralogia, Università degli Studi di Firenze, Via La Pira, 4, I-50121, Firenze, Italy;
e-mail: luca.bindi@unifi.it

****Nanochemistry Research Institute, Department of Applied Chemistry, Curtin University of Technology, PO Box U1987,
Perth 6845, Western Australia; e-mail: julian@ivec.org

Поступила в редакцию 11.01.2010 г.

Предложена атомистическая модель термодинамики смешения твердого раствора диопсид–К-жадеит ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ – KAlSi_2O_6). Моделирование основывалось на минимизации энергий 800 структур в системе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ – KAlSi_2O_6 , сконструированных на базе $2 \times 2 \times 4$ суперячейки C2/c диопсида, характеризующихся широким спектром параметров порядка/беспорядка в распределении катионов Са/К в позиции М2 и Mg/Al в позиции М1. Минимизация энергии проводилась с использованием метода эмпирических потенциалов. На основе расчетов была построена обобщенная модель Изинга, включающая 37 констант парного взаимодействия. Изотермы энтальпии смешения в интервале 273–2023 К были рассчитаны по методу Монте Карло, свободные энергии смешения были получены термодинамическим интегрированием энтальпий смешения. Рассчитанная T - X диаграмма для системы $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ – KAlSi_2O_6 при температурах ниже 1000 К характеризуется несколькими областями несмесимости, разделенными интервалами устойчивости промежуточных упорядоченных соединений, тогда как при температурах выше 1000 К стабилен гомогенный твердый раствор. Стандартные термодинамические свойства К-жадеита (KAlSi_2O_6) были оценены на основе квантово-механических расчетов. Они были использованы для расчета некоторых фазовых равновесий с участием твердого раствора диопсид–К-жадеит. Результаты моделирования указывают на то, что низкие концентрации компонента KAlSi_2O_6 в природных клинопироксенах не являются следствием каких-либо кристаллохимических факторов, препятствующих изоморфизму, а определяются сравнительно высокой стандартной энтальпией этого минала.

Клинопироксены типичных пород земной коры образовавшихся при сравнительно низких давлениях содержат лишь незначительные концентрации K_2O . Это связано с тем, что в этих условиях крупный катион калия более охотно входит в структуры каркасных и слоистых силикатов. Однако клинопироксены глубинных нодулей в кимберлитах и лампроитах (Bishop et al., 1978; Reid et al., 1976; Jaques et al., 1990), а также клинопироксены из включений в алмазах часто содержат более 0.2 мас. % K_2O . В отдельных образцах концентрация этого компонента достигает 1.4–1.7 мас. % (Prinz et al., 1975; Meyer, 1987; Ricard et al., 1989; Harlow, Veblen, 1991; Stachel et al., 2000). Клинопироксены с концентрациями до 1.0–

1.5 мас. % K_2O (в отдельных случаях до 3.6 мас. %, Bindi et al., 2003) встречаются в гранат-клинопироксеновых силикатных и карбонатно-силикатных породах Кокчетавского комплекса в Северном Казахстане (Sobolev, Shatsky, 1990; Perchuk et al., 2002, 2003; Korsakov, Hermann, 2006). Вкрапленники клинопироксенов с концентрацией более 2 мас. % K_2O обнаружены также в калиевых гавайитах Западной Австралии (Ghorbani, Middlemost, 2000). Находки таких образцов указывают на то, что при повышенных давлениях структура клинопироксена способна удерживать достаточно большие концентрации калия.

Этот вывод подтверждается и экспериментальными исследованиями. Работы Дж. Харлоу (Harlow, 1997, 1999) и Л.Т. Чудиновских с соавторами (Чудиновских и др., 2001), а также наши эксперименты (Safonov et al., 2003, 2005; Сафонов и др., 2004, 2006) показали, что при давлениях 6–11 ГПа клинопироксены равновесные с калиевыми силикатными или

Индексы минералов: Coe – коэсит, Cpx – клинопироксен, Di – диопсид, Grs – гроссуляр, Hol – KAlSi_3O_8 -холландит, Jd – жадеит, K-Cpx – калийсодержащий клинопироксен, K-Jd – калиевый жадеит, Ks – кальсилит, Ky – кианит, Lc – лейцит, Mic – микроклин, Prp – пироп, Qtz – кварц, San – санидин, Sst – стишовит, Si-Wd – Si-вадеит.

карбонатно-силикатными расплавами могут содержать до 4.0–5.7 мас. % K_2O . Было показано, что обогащение клинопироксена калием, прежде всего, обусловлено составом среды кристаллизации и, таким образом, является индикатором не только давления, но и активности калия в глубинных флюидах и расплавах (Perchuk et al., 2002; Сафонов и др., 2005).

Экспериментальные исследования позволили эмпирически откалибровать распределение $KAlSi_2O_6$ между $K-Cpx$ и калиевым алюмосиликатным расплавом и применить его к оценке давлений для ассоциаций $K-Cpx$ –расплав из включений в алмазах и из эклогитовых нодулей кимберлитов (Perchuk et al., 2002; Сафонов и др., 2005). Однако наряду с равновесием $K-Cpx \rightleftharpoons$ расплав, равновесия калийсодержащего клинопироксена с полиморфами $KAlSi_3O_8$ (санидином, холландитом), флогопитом или фенгитом также могут оказаться эффективными геобарометрами. Для вывода соответствующих зависимостей необходимы как стандартные термодинамические свойства $K-Jd$, так и активность этого компонента в твердом растворе $K-Cpx$. Однако расчет стандартных величин и функций смешения только на основе экспериментальной информации оказывается затруднительным, так как экспериментально доступный интервал концентрации $K-Jd$ в диопсиде слишком узок. Экспериментальное исследование системы $CaMgSi_2O_6-KAlSi_2O_6$, модельной для твердого раствора $K-Cpx$ (Safonov et al., 2003), показало, что максимальная концентрация $K-Jd$ в синтетических клинопироксенах при 7 ГПа не превышает ~26 мол. %. При более высоком содержании калия твердый раствор распадается с образованием пироп-гроссулярового граната и Si-вадеита по реакции $4K-Jd + 3Di = Grs + Prp + 2Si-Wd$.

В настоящем исследовании впервые приведены оценки стандартных термодинамических свойств $K-Jd$ на основе расчетов *ab initio* и по методу эмпирических межатомных потенциалов (МЭП). МЭП также использовался для расчета термодинамических свойств смешения в твердом растворе диопсид–К-жадеит на основе подхода, который недавно был успешно применен для описания фазовых равновесий в системе диопсид–жадеит (Vinograd et al., 2007a).

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Расчеты на базе эмпирических межатомных потенциалов

Структурные и термодинамические свойства К-жадеита могут быть рассчитаны с помощью системы согласованных эмпирических межатомных потенциалов, т.е. параметрических функций, описывающих энергии взаимодействия атомов в зависимости от межатомных расстояний. Эти потенциалы предварительно подбираются на основе свойств

хорошо изученных соединений схожего химического состава и схожей структуры. Форма функций для потенциалов была заимствована из работ (Sanders et al., 1984; Catlow, 1988; Patel et al., 1991; Winkler et al., 1991). Электростатическое взаимодействие между частицами описывалось в предположении, что катионы и анионы имеют точечные заряды, а короткодействующие силы отталкивания моделировались с помощью потенциала Бакингема. Модель включала также трехчастичные взаимодействия, где потенциальная энергия зависит от угла О–М–О, образованного катионом (М) и соседними атомами кислорода (О), а также взаимодействия “ядро–оболочка”, позволяющие описать поляризацию крупных анионов (кислорода). Используемая система потенциалов для Na, Ca, Mg, Al, Si и О была успешно апробирована в работах В.Л. Винограда с соавторами (Vinograd et al., 2007a; Виноград и др., 2007), в которых с хорошей точностью воспроизведены фазовые переходы в омфациите ($CaNaMgAlSi_4O_{12}$) и кордиерите ($Mg_3Al_4Si_5O_{18}$). Для калибровки потенциала Бакингема, описывающего взаимодействие К–О ($A = 1842.52$ eV, $\rho = 0.289916$ Å), использовалась процедура релаксации структуры (relax-fitting procedure; Gale, 1996, 1998), встроенная в программный пакет GULP (General Utility Lattice Program; Gale, 1997; Gale, Rohl, 2003). Для калибровки были взяты структурные данные для упорядоченного низкотемпературного микроклина $P\bar{1}$ (Finney, Bailey, 1964; Hearmon, 1984), поскольку $C\bar{1}$ форма является не стандартной для программы GULP. Помимо микроклина были использованы структурные данные для кальсилита (Cellai et al., 1999) и Si-вадеита (Swanson, Prewitt, 1983).

В табл. 1 приведено сравнение рассчитанных и экспериментально измеренных параметров решетки микроклина и α -кварца, а в табл. 2 приведены рассчитанные с помощью МЭП структурные параметры диопсида, К-жадеита и трех упорядоченных соединений A_1 , A_2 и C_1 . Соединения A_1 и A_2 имеют состав $Di_{50}KJd_{50}$ (т.е. $K_2Al_2Ca_2Mg_2Si_8O_{24}$) и структуру $P2/n$ омфациита. Расположение катионов в соединении A_2 такое же, как и в омфациите, но атомы Na замещены атомами К. Расположение катионов в соединении A_1 можно получить из A_2 , поменяв местами атомы К и Са. Соединение C_1 характеризуется пространственной группой $B2/n$ и имеет состав $2/3$ диопсида и $1/3$ К-жадеита ($K_4Al_4Ca_8Mg_8Si_{24}O_{72}$). Роль этих соединений в исследованной системе обобщается ниже.

Квантово-механические расчеты

С помощью дистрибутива CASTEP (Clark et al., 2005) была проведена оптимизация структур α -кварца, микроклина, диопсида, К-жадеита и соединений A_1 , A_2 и C_1 . Расчеты основывались на теории функционала плотности (DFT; Hohenberg, Kohn, 1964).

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек микроклина ($P\bar{1}$) и кварца ($P3_221$), рассчитанные по методу эмпирических потенциалов (МЭП) и по теории функционала плотности (ТФП), в сравнении с экспериментальными данными (ЭКСП)

Параметр ячейки	Микроклин			α -кварц		
	ЭКСП ^а	МЭП	ТФП	ЭКСП ^б	МЭП	ТФП
a (Å)	7.921	7.928	8.008	4.916	4.947	5.058
b (Å)	7.612	7.663	7.687	4.916	4.947	5.058
c (Å)	7.212	7.221	7.304	5.405	5.434	5.543
α (градусы)	76.55	76.702	76.572	90.00	90.00	90.00
β (градусы)	104.38	104.925	104.308	90.00	90.00	90.00
γ (градусы)	66.87	67.118	67.238	120.00	120.00	120.00
Объем (Å ³)	360.56	362.674	373.719	113.131	115.176	122.820

Примечание. Экспериментальные данные взяты из работ: ^а (Finney, Bailey, 1964); ^б (Levien et al., 1980).

Использовалось разложение электронной плотности по базису плоских волн и метод сверхмягких псевдопотенциалов (Vanderbilt, 1990; Kresse, Hafner, 1994). Электрон-электронное обменное и корреляционное взаимодействия описывались в рамках обобщенного градиентного приближения по модели PBE (Perdew et al., 1996). Расчеты проводились для примитивных элементарных ячеек. Интегрирование по зоне Бриллюэна велось с использованием сеток Монкхорста-Пака ($10 \times 10 \times 8$ для кварца; $6 \times 6 \times 6$ для микроклина; $6 \times 6 \times 8$ для К-жадеита и диопсида; $4 \times 4 \times 4$ для соединения C_1 ; и $6 \times 4 \times 8$ для соединений A_1 и A_2), с примерно одинаковым средним расстоянием $0.025 \text{ \AA}^{-1}$ между соседними точками. Структуры диопсида и К-жадеита были также оптимизированы для давлений, отличных от стандартного. Параметры решетки структур рассчитанных *ab initio* сопоставлены с расчетами по методу эмпирических потенциалов в табл. 1 и 2. Расчеты *ab initio* указывают на закономерно большие параметры ячейки (на 1–3%), что типично для PBE функционала. В табл. 2 также приведены избыточные энергии соединений A_1 , A_2 и C_1 рассчитанные *ab initio* и по МЭП. Сопоставление величин показывает, что использованные потенциалы достаточно надежно воспроизводят относительные энергии этих соединений. Энергия соединения A_2 несколько занижена. Мы полагаем, однако, что неточность в оценке энергии этого соединения не должна сказаться на дальнейших результатах моделирования, так как соединение A_2 не стабильно относительно A_1 (см. ниже).

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАЛИЕВОГО ЖАДЕИТА

Энергии и объемы α -кварца, микроклина и К-жадеита, рассчитанные *ab initio*, позволяют оценить энтальпийный ($\Delta H_{(1)}$) и объемный ($\Delta V_{(1)}$) эффекты реакции:



Полученные величины $\Delta H_{(1)} = -131.5 \text{ кДж/моль}$, и $\Delta V_{(1)} = 21.44 \text{ см}^3/\text{моль}$ в комбинации со стандартными энтальпиями образования и объемами микроклина и α -кварца (ΔH_{298}^f и V_{298}) табулированными в базе данных Т. Холланда и Р. Пауэлла (Holland, Powell, 1998) были использованы для расчета соответствующих стандартных свойств К-жадеита. Так, например, стандартная энтальпия была вычислена из соотношения $\Delta H_{298}^f(K-Jd) = \Delta H_{(1)} - \Delta H_{298}^f(Mic) + \Delta H_{298}^f(\alpha-Qtz)$ (табл. 3). Стандартная энтальпия К-омфациита (фаза A_1) была оценена добавлением избыточной энергии фазы (табл. 2) к полусумме стандартных энтальпий К-жадеита и диопсида. Энтальпия диопсида была взята из базы данных Т. Холланда и Р. Пауэлла. Стандартная энтальпия фазы C_1 была получена добавлением соответствующей величины из табл. 2 к сумме стандартных энтальпий диопсида и К-жадеита в пропорции 2/3 и 1/3 соответственно. Стандартные объемы фаз A_1 и C_1 были рассчитаны с использованием объемного эффекта реакции (1), аналогично расчету стандартных энтальпий.

P - V данные для К-жадеита и диопсида (табл. 4), рассчитанные *ab initio*, были аппроксимированы уравнением Берча–Мурнагана второй степени. Вычисленный таким образом объемный модуль сжатия диопсида (97 ГПа) на 13% меньше экспериментальной величины (112 ГПа; Александров и др., 1964). Заниженная оценка объемных модулей сжатия на 10–15% — это типичный результат для обобщенного градиентного приближения (GGA) (например, Ono et al., 2008). Поэтому мы полагаем, что полученное нами значение 124.5 ГПа для К-жадеита также занижено, и реальный объемный модуль сжатия этого минала близок к 145 ГПа. Более высокий объемный модуль сжатия К-жадеита качественно согласуется с экспериментальным результатом 129 ГПа (Bindi et al., 2006) для кристалла К-*Cpx* с 12 мол. % К-*Jd* показывающим, что модуль сжатия К-*Cpx* увели-

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек и избыточные энтальпии диопсида, К-жадеита и промежуточных соединений A_1 , A_2 и C_1 , рассчитанные по методу эмпирических потенциалов (МЭП) и по теории функционала плотности (ТФП)

Параметр ячейки	CaMgSi ₂ O ₆ (C2/c)			C ₁ : Ca ₂ Mg ₂ KAlSi ₆ O ₁₈ (B2/n)	
	ЭКСП*	МЭП	ТФП	МЭП	ТФП
<i>a</i> (Å)	9.747	9.750	9.919	16.156	16.306
<i>b</i> (Å)	8.924	8.928	9.065	9.630	9.764
<i>c</i> (Å)	5.252	5.277	5.339	8.882	9.045
α (градусы)	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00
β (градусы)	105.94	106.13	106.60	90.00	90.00
γ (градусы)	90.00	90.00	90.00	70.783	70.369
Объем (Å ³)	439.28	441.30	460.03	1304.89	1356.33
ΔH_{mix} , кДж/моль	0	0	0	–2.84	–3.10
$X_{\text{K-Jd}}$		0		0.33	

Параметр ячейки	A ₂ : CaMgKAlSi ₄ O ₁₂ P2/n, нормальный омфациит			A ₁ : CaMgKAlSi ₄ O ₁₂ P2/n, обращенный омфациит		KAlSi ₂ O ₆ (C2/c)	
	ЭКСП*	МЭП	ТФП	МЭП	ТФП	МЭП	ТФП
<i>a</i> (Å)	9.585	9.6078	9.747	9.613	9.749	9.556	9.667
<i>b</i> (Å)	8.776	8.856	8.990	8.845	9.039	8.750	8.896
<i>c</i> (Å)	5.260	5.321	5.357	5.298	5.322	5.319	5.334
α (градусы)	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00
β (градусы)	106.8	107.27	106.96	106.11	105.88	107.06	105.81
γ (градусы)	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00
Объем (Å ³)	425.45	432.36	448.96	432.79	451.13	425.19	441.32
ΔH_{mix} , кДж/моль		–1.59	1.11	–3.97	–5.17	0	0
$X_{\text{K-Jd}}$		0.5		0.5		1	

Примечание. Величины ΔH_{mix} даны в расчете на формульную единицу пироксена с одной группой SiO₃. Результаты расчетов для диопсида C2/c взяты из работы В.Л. Винограда с соавторами (Vinograd et al., 2007a). *Экспериментальные данные для синтетического диопсида (Raudsepp et al., 1990) и для природного омфациита (Matsumoto et al., 1975).

Таблица 3. Оцененные стандартные (298 К и 1 бар) термодинамические свойства К-жадеита, К-омфациита и фазы C_1

Фаза	ΔH_{298}^f , кДж/моль	S_{298} , Дж/К/моль	V_{298} , Дж/бар/моль	$\alpha \times 10^{-5}$, К ^{–1}
KAlSi ₂ O ₆ (K-Jd)	–2932.7	141.24	6.479	3.3 (298–1298 К)
(MgCaKAlSi ₄ O ₁₂)/2 (К-омфациит; A ₁)	–3077.95	141.22	6.556	3.2 (298–1298 К)
(Mg ₂ Ca ₂ KAlSi ₆ O ₁₈)/3 (C ₁)	–3118.79	142.0	6.547	3.3 (298–1298 К)

чивается с ростом содержания калия. Более высокий модуль сжатия также соответствует меньшему стандартному объему К-жадеита по отношению к диопсиду (рассчитанные значения: 441.32 Å³ для К-жадеита против 460.03 Å³ для диопсида). Действительно, измерения Бинди с соавторами (Bindi et al., 2006) показали, что объем К-Срх с 12 мол. % К-Жд (435.49 Å³) меньше объема чистого диопсида (439.28 Å³). Более низкие по сравнению с диопсидом объемы элементарных ячеек были также измерены для двух кристаллов К-Срх, синтезированных в си-

стеме CaMgSi₂O₆–KAlSi₃O₈ при 6 ГПа (Safonov et al., 2005, p. 325). Эти данные подтверждают тренд снижения объема К-Срх с ростом в нем концентрации К-Жд. Однако рентгеновское изучение монокристалла К-Срх с 23 мол. % К-Жд (Bindi et al., 2002), синтезированного в системе CaMgSi₂O₆–KAlSi₂O₆, предполагает противоположную тенденцию: 446.29 Å³ против 439.28 Å³ при 23 и 0 мол. % К-Жд соответственно. Причина аномально большого объема этого клинопироксена требует изучения.

Стандартные термодинамические свойства К-жадеита, зависящие от температуры, были рассчитаны методом динамики решетки с использованием квази-гармонического приближения в рамках модели ZSISA (Zero Static Internal Stress Approximation; Allan et al., 1996), входящей в пакет GULP (Gale, 1997). Для стандартной энтропии К-жадеита было получено значение 144.5 Дж/К/моль, тогда как для жадеита и диопсида — 136.8 и 145.1 Дж/К/моль соответственно. Последние два значения неплохо согласуются со значениями 133.5 и 142.7 Дж/К/моль, табулированными для жадеита и диопсида в базе данных Т. Холланда и Р. Пауэлла (Holland, Powell, 1998). Различие в 3.3 и 2.4 Дж/К/моль между оцененными и табулированными значениями энтропий позволяет предположить, что примененная модель эмпирических потенциалов слегка завышает стандартную энтропию К-жадеита, а также соединений A_1 и A_2 . Поэтому наши оценки стандартной энтропии этих соединений приведенные в табл. 3 на 3.3 Дж/К/моль ниже, чем значения, предсказанные по методу динамики решетки. Наши расчеты также позволяют предположить, что коэффициент термического расширения $K-Jd$ ($2.73 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) в температурном интервале 298–1298 К несколько выше, чем соответствующие величины для жадеита ($2.2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) и диопсида ($2.65 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$). Табулированные значения для коэффициентов термического расширения жадеита и диопсида равны $2.47 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ и $3.3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ соответственно (Cameron et al., 1973), что приблизительно на 20% выше рассчитанных нами величин. Поэтому наши оценки коэффициентов термического расширения К-жадеита и К-омфацита (табл. 3) в 1.2 раз выше, чем величины, полученные методом динамики решетки. Теплоемкости также могут быть рассчитаны по методу динамики решетки. Однако, поскольку негармонические эффекты при высоких температурах не могут быть учтены в квази-гармонической аппроксимации, дальнейшие расчеты были основаны на предположении о том, что высокотемпературная теплоемкость К-жадеита мало отличается от теплоемкости диопсида. Близкие величины стандартного объема и коэффициента термального расширения К-жадеита и диопсида подкрепляют это предположение.

Расчет свойств смешения

Термодинамические свойства смешения в твердом растворе диопсид–К-жадеит рассчитывались по методу сверхячейки (Becker et al., 2000; Bosenick et al., 2000, 2001; Warren et al., 2001; Becker, Pollock, 2002; Lavrentiev et al., 2006; Vinograd, Sluiter, 2006; Vinograd et al., 2006, 2007a, 2007b; Palin, Harrison, 2007), который позволяет определять эти свойства как средние величины из большого числа конфигураций (микросостояний). При этом вклады отдельных конфигураций берутся с множителями, отвечающими вероятностям в распределении Больцмана. По-

Таблица 4. Зависимость объема элементарных ячеек диопсида и К-жадеита от давления, рассчитанные из теории функционала плотности

Давление, ГПа	$V, \text{\AA}^3$		$\Delta V, \text{\AA}^3$
	диопсид	К-жадеит	
0	460.03	441.32	18.71
2	450.55	434.56	15.99
4	441.93	428.16	13.77
6	434.53	422.29	12.24
8	427.97	416.81	11.16
10	421.90	411.59	10.31

скольку термодинамически значимые результаты могут быть получены только при использовании сверхячеек, содержащих первые тысячи изоморфно замещаемых атомов, определение этих множителей опирается на возможность быстрого расчета энергий отдельных конфигураций. Решение этой проблемы основано на методе кластерного разложения (cluster expansion; Connolly, Williams, 1983; Sanchez et al., 1984), с помощью которого избыточная энергия раствора может быть представлена как сумма вкладов от кластеров различных форм и размеров. Под кластером понимается геометрически определенная, сосредоточенная в пространстве группа узлов решетки. Поскольку такое суммирование, при условии, что энергетические вклады кластеров вычислены заранее, требует минимальных затрат компьютерного времени, появляется возможность решить проблему расчета средних величин с помощью алгоритма Монте Карло. Типичным примером кластера может служить пара узлов находящихся на определенном расстоянии друг от друга. Типичное кластерное разложение может включать все геометрически различимые пары узлов сверхячейки. Быстрое уменьшение энергий межатомного взаимодействия с увеличением расстояния между атомами позволяет исключить из рассмотрения пары, находящиеся на расстояниях более 10 Å (Becker et al., 2000; Bosenick et al., 2001), и определить эффективные энергии кластеров, рассматривая достаточно компактные сверхячейки. В настоящей работе использовалась ячейка размером $2 \times 2 \times 4$ и симметрией $C2/c$, содержащая 128 изоморфно замещаемых атомов и 37 геометрически различных пар, отвечающих расстояниям в интервале от 3 до 9 Å. Избыточная энтальпия рассчитывалась по формуле:

$$H_i = \sum_n f_{AB}^{(n)} J_n + H_0, \quad (1)$$

где $f_{AB}^{(n)}$ — число пар типа АВ на n -ом расстоянии, J_n — эффективное парное взаимодействие на n -ом рас-

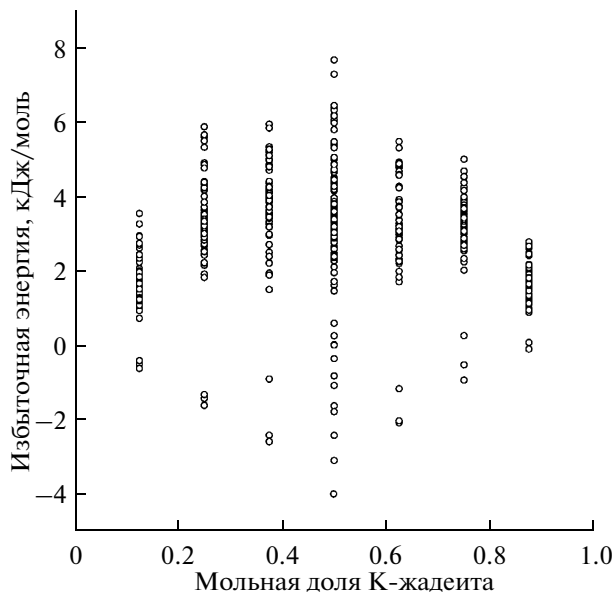


Рис. 1. Избыточные энергии конфигураций в $2 \times 2 \times 4$ суперячейке диопсида использованных при расчете эффективных парных энергий (кружки). Все величины приведены в расчете на формульные единицы с тремя атомами кислорода.

стоянии, равное энтальпийному эффекту реакции $AA + BB = 2AB$ с участием атомов А (Са или Mg) и В (К или Al), H_0 — вклад в избыточную энергию, который предполагается не зависящим от конфигурации атомов, но зависящим от состава

$$H_0 = x_1 x_2 (x_1 A_1 + x_2 A_2), \quad (2)$$

где x_1 и x_2 обозначают молярные доли миналов раствора. Такой же тип кластерного разложения использовался в работе В.Л. Винограда с соавторами (Vinograd et al., 2007a) при моделировании эффективных парных взаимодействий в системе диопсид—жадеит. Величины J_n и A_i были рассчитаны с помощью метода наименьших квадратов на основе энергий 800 конфигураций, выбранных по следующей схеме. Начальные конфигурации были приготовлены из сверхячейки $P2/n$ омфациита, $\text{CaMgNaAlSi}_4\text{O}_{12}$, в которой M21, M22, M11 и M12 позиции были полностью заняты атомами Са, Mg, Na и Al. Сначала атомы Na были замещены на атомы К, затем определенные числа атомов Са и Mg были замещены на атомы К и Al, так, что после замещения молярные доли К-*Jd* оказались равными 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75 и 0.875. Каждая из этих конфигураций дала начало цепочке из 100 дочерних конфигураций, полученных последовательными перестановками атомов в случайно выбранных парах (К, Са) или (Al, Mg). К полученным конфигурациям было добавлено 100 структур, приготовленных с помощью аналогичных операций из $P2/n$ омфациита, в котором ато-

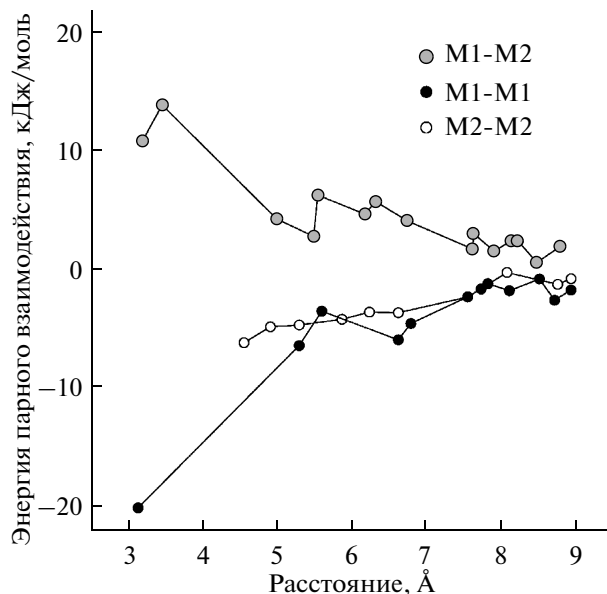


Рис. 2. Эффективные парные энергии в системе диопсид—К-жадеит в зависимости от межатомного расстояния.

Расстояния отвечают элементарной ячейке диопсида $a = 9.750 \text{ Å}$, $b = 8.928 \text{ Å}$, $c = 5.277 \text{ Å}$ и $\beta = 106.13^\circ$ (Cameron et al., 1973).

мы К и Са были предварительно переставлены местами (т.е. катион, находящийся в позиции M21 был перемещен в позицию M22, и наоборот). С помощью программы GULP были рассчитаны статические энергии этих конфигураций. При расчете использовался метод минимизации энергии решетки, включающий полную релаксацию структуры. Избыточные энергии этих конфигураций изображены на рис. 1. Эффективные парные энергии J_n , рассчитанные методом наименьших квадратов, показаны на рис. 2 и приведены в табл. 5. Коэффициент корреляции составил 0.993. Величины параметров A_1 и A_2 составили -1.1393 и 0.1294 кДж/моль соответственно.

Из рис. 2 видно, что абсолютные величины эффективных парных энергий быстро уменьшаются с увеличением расстояния между атомами. Это обстоятельство позволяет предположить, что учет взаимодействий, выходящих за рамки сверхячейки $2 \times 2 \times 4$, не приведет к существенным изменениям энергетического спектра. Поэтому, полученное кластерное разложение (уравнения 1 и 2) можно экстраполировать на ячейку большего размера. В свою очередь это означает, что для расчета средних значений функций смещения можно применить алгоритм Монте Карло. В настоящей работе эта задача решалась с помощью моделирования по методу Монте Карло с использованием сверхячейки диопсида $8 \times 8 \times 12$ (6144 узла) с периодическими граничными условиями. Средние величины рассчитывались суммированием по достаточно длинным последовательностям состояний

Монте Карло. Распределение вероятностей по Больцману моделировалось с помощью алгоритма Метрополиса (Metropolis et al., 1953). Более детальное описание аналогичных расчетов по методу Монте Карло дано в работе В.Л. Винограда с соавторами (Vinograd et al., 2007a). Основные результаты приведены на рис. 3–6. Локальные минимумы на изотермах энтальпии смешения при составах 1/3, 5/12, 1/2, 7/12 и 2/3 (рис. 3) отвечают стабилизации промежуточных соединений C_1 , B_1 , A_1 , B_2 и C_2 . В табл. 2 приведены оптимизированные параметры ячеек соединений C_1 и A_1 . Соединение B_1 с составом $x = 5/12$ имеет пространственную группу $P2/c$ с параметрами $a = 31.750 \text{ \AA}$, $b = 26.587 \text{ \AA}$, $c = 28.850 \text{ \AA}$, $\beta = 74.156^\circ$. Структуры этих соединений были определены с помощью моделирования по методу Монте Карло при постепенном снижении температуры. Пространственные группы симметрии структур A , B и C (рис. 4), зафиксировавших низкотемпературное распределение атомов, были определены с помощью программного пакета “Materials Studio” (<http://accelrys.com/products/materials-studio>). Свободная энергия смешения Гиббса (рис. 5) рассчитывалась из средних энтальпий смешения по методу термодинамического интегрирования (Myers et al., 1998; Warren et al., 2001). В применении к раствору диопсид–жадеит этот метод описан в работе Винограда и др. (Vinograd et al., 2007a).

Рассчитанные изотермы свободной энергии смешения были использованы для расчета T - X диаграммы (рис. 6). При этом применялся метод общей касательной. Фазовая диаграмма при низких температурах характеризуется несколькими областями несмесимости, разделенными узкими интервалами стабильности промежуточных соединений. Структуры соединений B_2 и C_2 аналогичны структурам B_1 и C_1 и могут быть получены из последних заменой Са на К и Mg на Al.

Дискретные значения свободной энергии смешения (G^{mix}), полученные в результате моделирования, не удобны для петрологических приложений. Поэтому имеет смысл выразить результаты в виде модифицированного полинома Гуттенгейма:

$$G_{\text{excess}} = x_1 x_2 \sum_{n=1}^3 (A_n + T B_n) (x_2 - x_1)^{2n-2} + H_0, \quad (3)$$

где x_1 и x_2 мольные доли диопсида и К-жадеита соответственно. Поскольку асимметричный компонент энергии смешения целиком описывается полиномом H_0 , имело смысл вычесть его из общей величины энергии смешения и описать полиномом Гуттенгейма оставшийся симметричный вклад. Для этого использовался полином, содержащий $(x_2 - x_1)$ факторы в четных степенях. Таким образом, для расчета полной свободной энергии смешения компонент H_0 должен быть добавлен к компоненту, описываемому полиномом Гуттенгейма согласно уравнению 3 (ко-

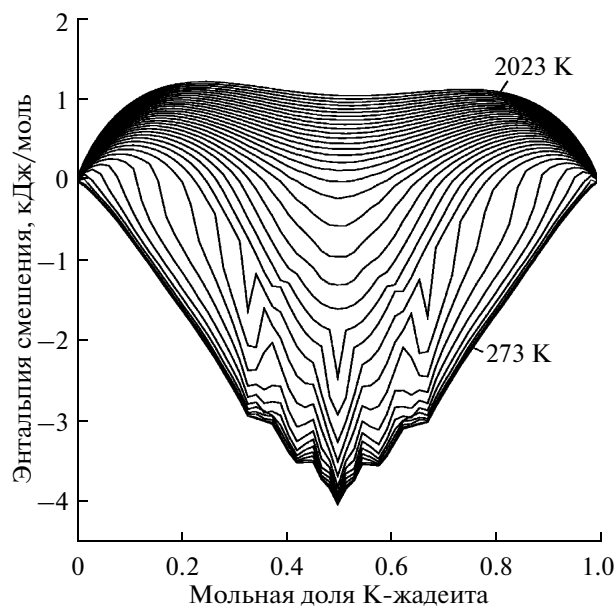


Рис. 3. Изотермы энтальпии смешения твердого раствора диопсид–К-жадеит (сплошные линии), рассчитанные на основе метода Монте Карло.

эффициенты полинома даны в табл. 6). Явления упорядочения при температурах ниже 800°C делают описание с помощью полинома Гуттенгейма невозможным. Поэтому предлагаемая модель энергии смешения применима только в интервале 1073–1873 К. Поскольку К-содержащие клинопироксены

Таблица 5. Параметры кластерного разложения

M1-M2		M2-M2		M1-M1	
$d \text{ (\AA)}$	J	$d \text{ (\AA)}$	J	$d \text{ (\AA)}$	J
3.191	10.875	4.555	–6.145	3.132	–20.076
3.455	13.900	4.908	–4.807	5.295	–6.389
4.494	4.281	5.295	–4.651	5.598	–3.491
5.488	2.820	5.868	–4.175	6.625	–5.910
5.544	6.294	6.237	–3.570	6.794	–4.525
6.177	4.701	6.625	–3.621	7.557	–2.285
6.322	5.756	7.557	–2.294	7.737	–1.609
6.749	4.117	8.083	–0.225	7.826	–1.167
7.626	1.743	8.764	–1.229	8.116	–1.759
7.634	3.052	8.943	–0.754	8.520	–0.772
7.912	1.573			8.723	–2.565
8.140	2.436			8.943	–1.697
8.233	2.410				
8.485	0.620				
7.799	1.967				

Примечание. Величины J приведены в кДж/моль катиона M1.

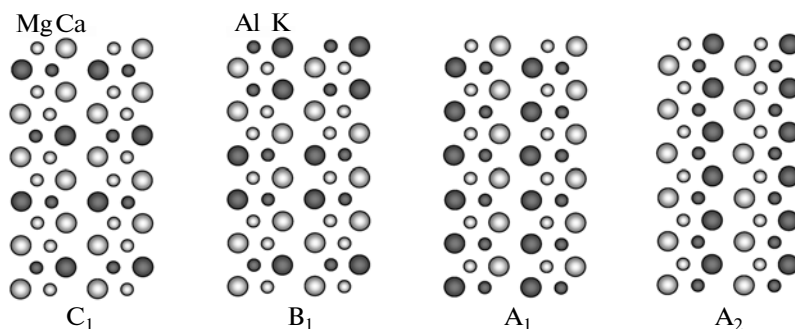


Рис. 4. Распределение катионов в структурах фаз A_1 , A_2 , B_1 и C_1 вдоль цепочек, параллельных оси c структуры клинопироксена.

встречаются лишь в минеральных ассоциациях, сформировавшихся при сравнительно высоких температурах, этот интервал охватывает наиболее вероятную область применения модели.

ОБСУЖДЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Хорошее согласие между оценками избыточных энтальпий промежуточных соединений A_1 , A_2 и C_1 в ряду $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{--KAlSi}_2\text{O}_6$, рассчитанных с помощью методов GULP и CASTEP (табл. 2), указывает на то, что модель, построенная на базе МЭП, достаточно точна для оценки относительной стабильности промежуточных соединений при относительно невысоких давлениях. Рис. 6 показывает, что при температурах выше 1000 К наблюдается полная смешимость миналов в фазе C_2/c . Однако уже при 900 К предсказаны фазовые переходы с образованием

упорядоченных омфацитоподобных фаз. Схема упорядочения в К-омфаците A_1 отличается от схемы упорядочения в К-омфаците A_2 , изоструктурном Na-омфациту. В структуре A_1 калий и кальций занимают позиции, которые были бы заняты кальцием и натрием, соответственно, в Na-омфаците. Стабильность структуры соединения A_1 в калиевой системе и обратные взаимоотношения между энергиями A_1 и A_2 в натровой системе коррелирует с относительной силой парных взаимодействий $M1\text{--}M2$ на расстояниях 3.191 и 3.455 Å (Vinograd et al., 2007a). В калиевой системе взаимодействие на расстоянии 3.191 Å слабее, чем на расстоянии 3.455 Å. Поэтому, в калиевой системе на образование пар Ca--Al и Mg--K требуется меньше энергии, если они являются сосе-

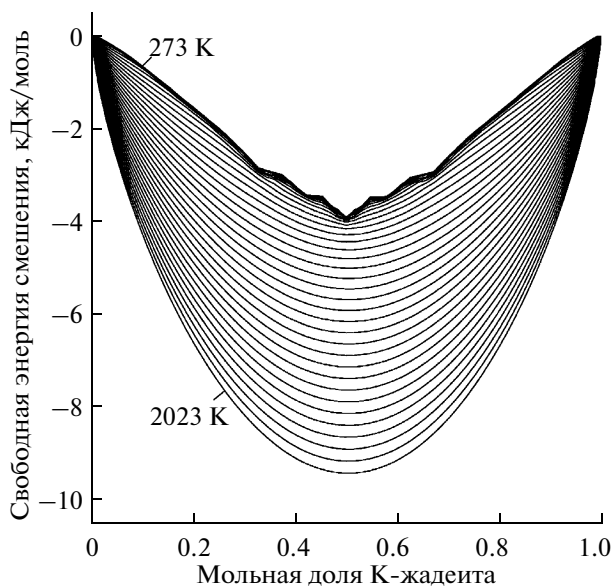


Рис. 5. Свободная энергия смешения Гиббса по результатам термодинамического интегрирования.

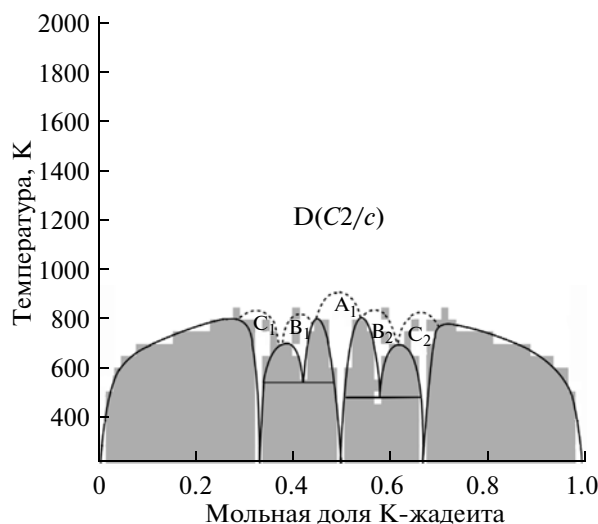


Рис. 6. $T\text{--}X$ диаграмма, построенная по результатам расчетов по методу Монте Карло и по результатам термодинамического интегрирования (сплошные линии). Штриховые линии показывают приблизительное положение переходов упорядочение/разупорядочение. Кристаллические структуры упорядоченных фаз C_1 и A_2 приведены в табл. 2, тогда как расположение атомов в этих структурах показано на рис. 4, а их стандартные термодинамические свойства указаны в табл. 5.

дами первого порядка. В отличие от калиевой системы, в натровой системе на формирование пар Ca–Al и Mg–Na требуются меньшие затраты энергии, если они являются соседями второго порядка. Обратные взаимоотношения между структурами A_1 и A_2 в натровой и калиевой системах свидетельствует о том, что в омфациите замещение Na на K не может осуществляться плавно: при высокой концентрации K должен наблюдаться фазовый переход, так как калий стремится заместить кальций, а не натрий. Увеличение концентрации Na в клинопироксене сокращает количество позиций, которые потенциально могут быть замещены калием. Такая кристаллохимическая особенность может служить объяснением отрицательной корреляции между Na и K, хорошо известной для омфациитовых включений в алмазах (например, Sobolev et al., 1998; Kaminsky et al., 2000; Pokhilenko et al., 2004) и синтетических K–Na-содержащих клинопироксенов (Сафонов и др., 2004).

Наши расчеты показывают, что по объему ячейки K-жадеит наиболее близок к диопсиду, чем к жадеиту. Это согласуется с заметно меньшей избыточной энтальпией, оцененной для твердого раствора диопсид–K-жадеит по сравнению с раствором диопсид–жадеит. Поэтому, принимая во внимание рассчитанные избыточные функции, можно сделать вывод, что при высоких температурах твердый раствор диопсида с K-жадеитом должен быть более близок к идеальному, чем аналогичный раствор с жадеитом. Более того, полученные P - V данные для диопсида и K-жадеита (табл. 4) указывают на то, что разница объемов между этими миналами уменьшается с давлением. Таким образом, при высоких давлениях смешение этих компонентов будет еще ближе к идеальному. Поэтому наблюдаемая ограниченная растворимость K- Jd в природных образцах не может быть результатом неидеальности твердого раствора. Причиной ограниченной растворимости, вероятно, является высокая стандартная энтальпия K-жадеита. Действительно, квантово-механические расчеты показывают, что сумма стандартных энтальпий K-жадеита и α -кварца намного выше, чем энтальпия калиевого полевого шпата. Это означает, что K- Cpx может быть в равновесии с калиевым полевым шпатом только в том случае, если мольная доля K- Jd в твердом растворе мала. Аналогичный вывод следует и для недосыщенных SiO_2 ассоциаций K- Cpx с лейцитом, а также для ассоциаций кальсилит + коэсит, кальсилит + санидин и Si-вадеит + кальсилит + кианит (Liu, 1987). Действительно, реакции K- $Jd = Lc$, 2K- $Jd = Ks + San$, K- $Jd = Ks + Coe$ и 3K- $Jd = Si-Wd + Ky + Ks$ обладают большими отрицательными энтальпийными эффектами и положительными энтропийными эффектами (табл. 7), что определяет нестабильность K- Jd в выше указанных ассоциациях.

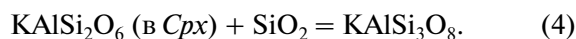
В то же время большой объемный эффект реакции K- $Jd + Qtz = Mic$ (2.144 Дж/бар/моль) предполагает, что давление стабилизирует калийсодержащий

Таблица 6. Коэффициенты в полиноме для избыточной энергии твердого раствора диопсид–K-жадеит

N	A_n (Дж/моль)	B_n (Дж/моль К)
	1073–1873 К	
1	–2074.4	3.775
2	10879.7	–2.896
3	–662.6	1.468

Примечание. Слагаемое в уравнении 1 в форме полинома Редлиха–Кистера описывает “симметричную” часть избыточной свободной энергии. Для расчета полной избыточной энергии, необходимо добавить полином Маргулеса с параметрами $A_{12} = -1.1393$ и $A_{21} = -0.1294$ кДж/моль.

клинопироксен по отношению к калиевому полево-му шпату. Если известны мольная доля и активность K- Jd в твердом растворе K- Cpx , сосуществующем с какими-либо полиморфами $KAlSi_3O_8$ и SiO_2 , то давление может быть оценено из реакции:



Полученные термодинамические параметры для K- Jd (табл. 3) и параметры модели смешения (табл. 6) были использованы для расчета изоплет K- Jd (линий постоянного значения мольных долей этого компонента) в бинарном твердом растворе Di –K- Jd в ассоциациях санидин + коэсит и холландит + стишовит (рис. 7). Для ассоциаций K- $Cpx + San + Coe$ и K- $Cpx + Hol + Sti$ изоплеты были рассчитаны из уравнения для изменения свободной энергии Гиббса реакций $r1$ и $r2$ (табл. 7).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT + \int_1^P \Delta V dP + RT \ln K. \quad (4)$$

В этом уравнении $K = 1/a_{K-Cpx}^{K-Jd}$ – константа равновесия, ΔH , ΔS , ΔV , ΔC_p – соответствующие эффекты реакций $r1$ и $r2$ (табл. 7). Значения этих эффектов были рассчитаны с использованием полученных оценок стандартных термодинамических параметров для K-жадеита (табл. 3) и стандартных термодинамических функций санидина, коэсита, стишовита (Holland, Powell, 1998) и холландита (Yong et al., 2006). Активность компонента K- Jd в твердом растворе Di –K- Jd (a_{K-Jd}^{K-Cpx}) была рассчитана по уравнениям (2) и (3) с использованием данных из табл. 6. Зависимость теплоемкости K-жадеита от температуры была принята такой же, как у диопсида (Holland, Powell, 1998). Поскольку переход санидина в фазу со структурой

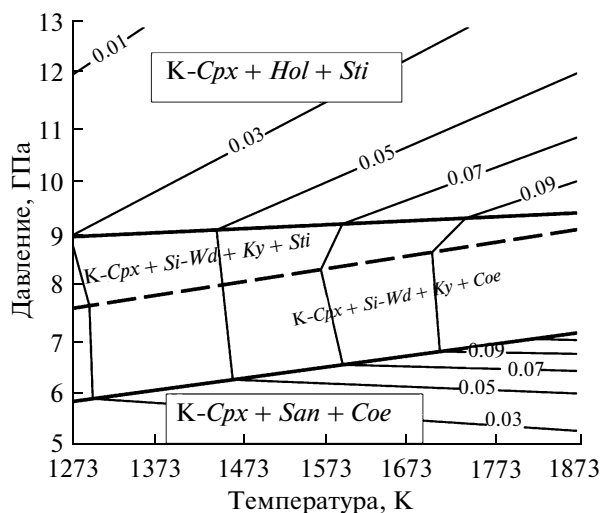


Рис. 7. Линии постоянной мольной доли (изоплеты) $K\text{-}Jd$ в клинопироксене (тонкие линии) и линии реакций (толстые или штриховые линии) для ассоциаций в системе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{--KAlSi}_3\text{O}_8\text{--SiO}_2$. Метод расчета диаграммы приведен в тексте.

холландита при повышении давления осуществляется через ассоциацию $\text{Si-Wd} + \text{Ky} + \text{Coe}$ (Urakawa et al., 1994; Yagi et al., 1994; Fasshauer et al., 1998; Akaogi et al., 2004; Yong et al., 2006), были рассчитаны также изоплеты $K\text{-}Jd$ для ассоциаций $\text{Si-Wd} + \text{Ky} + \text{Sti}/\text{Coe}$. При этом использовались данные по реакциям r_4 и r_5 (табл. 7). Si-Wd , Ky , Coe и Sti полагались фазами постоянного состава. Термодинамические свойства кианита, коэсита и стишовита были взяты из базы данных Т. Холланда и Р. Пауэлла (Holland, Powell, 1998), а для Si-вадеита из работы В. Йонга (Yong et al., 2006).

Рассчитанная диаграмма (рис. 7) показывает, что в присутствии санидина и коэсита мольная доля $K\text{-}Jd$ в клинопироксене увеличивается с давлением. Однако в ассоциации с холландитом и стишовитом наблюдается обратная тенденция. Наклоны изоплет в холландитсодержащем и санидинсодержащем полях закономерно меняются в соответствии со знаками объемного и энтропийного эффектов реакций $K\text{-}Jd + \text{Coe} = \text{San}$ и $K\text{-}Jd + \text{St} = \text{Hol}$ (табл. 7). Эти результаты качественно согласуются с экспериментами с природным калийсодержащим базальтом при давлениях до 15 ГПа (Wang, Takahashi, 1999). Эти эксперименты демонстрируют, что в ассоциации $\text{San} + \text{Coe} + \text{Grt}$ содержание K_2O в клинопироксене увеличивается до значений давления порядка 6 ГПа, тогда как в присутствии холландита и стишовита в интервале 10–15 ГПа оно заметно снижается. Во всех рассчитанных ассоциациях мольная доля $K\text{-}Jd$ увеличивается с температурой. Обогащение клинопироксена калием с увеличением температуры зафиксировано в ряде субсолидусных экспериментов (Schmidt, Poli, 1998; Okamoto, Maruyama, 1998).

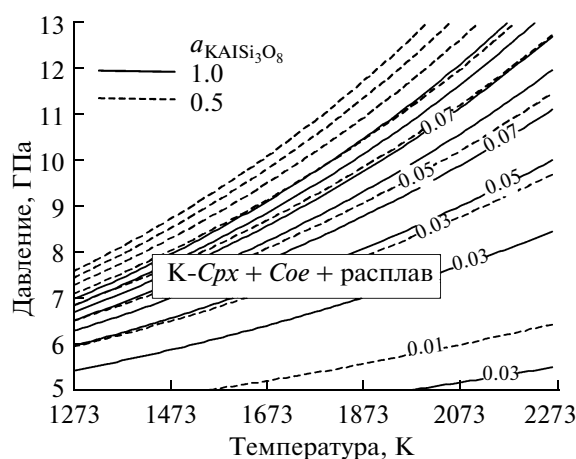


Рис. 8. Линии постоянной мольной доли (изоплеты) $K\text{-}Jd$ в клинопироксене для ассоциации с коэситом и алюмосиликатным расплавом в системе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{--KAlSi}_3\text{O}_8\text{--SiO}_2$, рассчитанные при активностях компонента KAlSi_3O_8 в расплаве $a_{\text{KAlSi}_3\text{O}_8} = 1.0$ (сплошные линии с прямыми надписями) и $a_{\text{KAlSi}_3\text{O}_8} = 0.5$ (штриховые линии).

На рис. 8 показаны изоплеты мольной доли $K\text{-}Jd$ в клинопироксене в равновесии с алюмосиликатным расплавом и коэситом, т.е. $K\text{-}Jd + \text{Coe} = \text{KAlSi}_3\text{O}_8$ (расплав) (табл. 7). Изоплеты были получены расчетом равновесного давления из уравнения 4, записанного для равновесия r_3 (табл. 7), при независимо варьирующих значений $X_{K\text{-}Jd}^{\text{Cpx}}$ и T и при фиксированной активности компонента KAlSi_3O_8 ($a_{\text{KAlSi}_3\text{O}_8}$) в силикатном расплаве. Величина константы реакции $K_{r_3} = a_{\text{KAlSi}_3\text{O}_8}^{\text{расплав}} / (a_{K\text{-}Jd}^{\text{Cpx}})$ рассчитывалась с использованием стандартных термодинамических свойств расплава KAlSi_3O_8 из базы данных Т. Холланда и Р. Пауэлла (Holland, Powell, 1998). Положительный наклон изоплет указывает на то, что мольная доля $K\text{-}Jd$ в клинопироксене снижается с температурой. Этот эффект хорошо согласуется с результатами экспериментов в системах $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{--KAlSi}_2\text{O}_6$ и $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{--KAlSi}_3\text{O}_8$ (Safonov et al., 2003, 2005), которые показали монотонное уменьшение содержания $K\text{-}Jd$ в клинопироксене с увеличением температуры выше солидуса. Если активность компонента KAlSi_3O_8 в расплаве снижается, изоплеты смещаются в область более высоких давлений, что также подтверждается экспериментальными данными (см. обзоры в работах Rechuk et al., 2002 и Сафонов и др., 2005). Предсказанный интервал концентраций $K\text{-}Jd$ в клинопироксенах хорошо согласуется с результатами экспериментов. Например, рис. 8 указывает, что твердый раствор Di-K-Jd в равновесии с богатым калием алюмосиликатным расплавом в температурном интервале 1000–1100°C при 6 ГПа содержит 3–

Таблица 7. Термодинамические эффекты некоторых реакций с участием К-жадеита при 298 К и 1 бар

Номер реакции	Реакция	$\Delta H_{298, 1}$, кДж/моль	$\Delta S_{298, 1}$, Дж/К/моль	$\Delta V_{298, 1}$, Дж/бар/моль
r1	$K-Jd + Coe = San$	-126.68	47.96	2.375
r2	$K-Jd + Sti = Hol$	4.88	0.46	-0.752
r3	$K-Jd + Coe = KAlSi_3O_8$ (расплав)	-133.66	-39.04	2.856
r4	$2K-Jd + Coe = Si-Wd + Ky$	-123.41	11.22	0.236
r5	$2K-Jd + Sti = Si-Wd + Ky$	-153.25	27.52	0.899
r6	$3K-Jd = Si-Wd + Ky + Ks$	-217.95	44.78	1.861
r7	$K-Jd = Ks + Coe$	-94.54	33.56	1.625
r8	$2K-Jd = San + Ks$	-221.22	81.52	3.982
r9	$K-Jd = Lc$	-96.34	58.76	2.349

Примечание. Термодинамические параметры для $K-Jd$ получены в данном исследовании. Термодинамические данные для Coe , Ky , San и расплава $KAlSi_3O_8$ взяты из базы данных Т. Холланда и Р. Пауэлла (Holland, Powell, 1998), а данные для $Si-Wd$ и Hol позаимствованы из работы В. Йонга с соавторами (Yong et al., 2006).

6 мол. % $K-Jd$. Клинопироксены похожих составов (5–8 мол. % $K-Jd$) были синтезированы в системе $CaMgSi_2O_6-KAlSi_3O_8$ при 6 ГПа (Safonov et al., 2005).

В заключении отметим, что полученная модель твердого раствора $K-Cpx$ пока может быть применена лишь для качественной интерпретации экспериментальных данных. Эти данные характеризуют более сложные по химическому и фазовому составу системы, в которых клинопироксен имеет более широкий спектр составов. Например, в продуктах экспериментов В. Ванга и Е. Такахаша (Wang, Takahashi, 1999) и М. Шмидта и С. Поли (Schmidt, Poli, 1998) калийсодержащий клинопироксен, холландит и стишовит сосуществуют с гранатом, тогда как сам клинопироксен содержит до 60 мол. % жадеитовой составляющей. Мы надеемся, что дальнейшее моделирование позволит создать термодинамическую модель смешения в тройном растворе диопсид–жадеит–К-жадеит и сделает возможным расчеты фазовых равновесий с участием $K-Cpx$ в более сложных системах.

Благодарности. Авторы благодарят М. Матсуи (Kyushu University), А. Оганова (Stony Brook University), А. Павезе (University of Milan) и А.Р. Котельникова (ИЭМ РАН) за критические замечания и полезные предложения по данной работе. В. Л. Виноград благодарит Deutsche Forschungsgemeinschaft (грант Wi 1232/27-1) и Общество Гельмгольца (The Virtual Institute for the Advanced Solid and Aqueous Radiogeochimistry). Дж. Гейл благодарит Правительство Западной Австралии за поддержку через программу Premier's Research Fellowship.

Работа поддержана РФФИ (грант № 10-05-00040), Грантом Президента РФ МД-380.2010.5 и Российским Фондом Поддержки Отечества Науки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Александров К.С., Рыжова Т.В., Беликов Б.П. Упругие свойства пироксенов // Советская физическая кристаллография. 1964. Т. 8. С. 589–591.
- Виноград В.Л., Перчук Л.Л., Гера Т.В., Путнис А., Винклер Б., Гейл Дж. Д. Фазовый переход порядок/беспорядок в кордиерите и его возможная связь с образованием симплектитов в реакционных структурах из пород гранулитовой фазии метаморфизма // Петрология. 2007. Т. 15. № 5. С. 459–473.
- Сафонов О.Г., Литвин Ю.А., Перчук Л.Л. Синтез омфацинтов и особенности изоморфизма в клинопироксенах системы $CaMgSi_2O_6-NaAlSi_2O_6-KAlSi_2O_6$ // Петрология. 2004. Т. 12. № 1. С. 84–97.
- 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. С. 1318–1334.
- Сафонов О.Г., Перчук Л.Л., Литвин Ю. А. Влияние карбонатов на кристаллизацию и состав калийсодержащего клинопироксена при высоких давлениях // Докл. АН. 2006. Т. 408. № 2. С. 228–233.
- Чудиновских Л.Т., Жариков В.А., Ишбулатов Р.А., Матвеев Ю.А. О механизме вхождения ультравысоких количеств калия в клинопироксены высокого давления // Докл. АН. 2001. Т. 380. № 6. С. 1–4.
- Akaogi M., Kamii N., Kishi A., Kojitani H. Calorimetric study on high-pressure transition in $KAlSi_3O_8$ // Physics and Chemistry of Minerals. 2004. V. 31. P. 85–91.
- Allan N.L., Barron T.H.K., Bruno J.A.O. The zero static internal stress approximation in lattice dynamics, and the calculation of isotope effects on molar volumes // Journal of Chemical Physics. 1996. V. 105. P. 8300–8303.
- Becker U., Pollok K. Molecular simulations of interfacial and thermodynamic mixing properties of grossular-andradite garnets // Physics and Chemistry of Minerals. 2002. V. 29. P. 52–64.

- Becker U., Fernandez-Gonzalez A., Prieto M., Harrison R., Putnis A. Direct calculation of thermodynamic mixing properties of the barite/celestite solid solution from molecular principles // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2000. V. 27. P. 291–300.
- 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 // *European Journal of Mineralogy*. 2002. V. 14. P. 929–934.
- 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 // *American Mineralogist*. 2003. V. 88. P. 464–468.
- 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 // *American Mineralogist*. 2006. V. 91. P. 802–808.
- Bishop F.C., Smith J.V., Dawson J.B. Na, K, P and Ti in garnet, pyroxene, and olivine from peridotite and eclogite xenoliths from African kimberlites // *Lithos*. 1978. V. 11. P. 155–173.
- Bosenick A., Dove M.T., Geiger C.A. Simulation studies on the pyrope–grossular solid solution // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2000. V. 27. P. 398–418.
- Bosenick A., Dove M.T., Myers E.R., Palin E.J., Sainz-Diaz C.I., Guiton B.S., Warren M.C., Craig M.S. Computational methods for the study of energies of cation distributions: applications to cation-ordering phase transitions and solid solutions // *Mineralogical Magazine*. 2001. V. 65. P. 193–219.
- Cameron M., Sueno S., Prewitt C.T., Papike J.J. High-temperature crystal chemistry of acmite, diopside, hedenbergite, jadeite, spodumene, and ureyite // *American Mineralogist*. 1973. V. 58. P. 594–618.
- Catlow C.R.A. Computer modeling of silicates // Ed. Salje E.K.H. *Physical properties and thermodynamic behavior of minerals*. NATO ASI series C225. 1988. Boston: Reidel, 1988. P. 619–638.
- Cellai D., Gesing T.M., Wruck B., Carpenter M.A. X-ray study of the trigonal-hexagonal phase transition in metamorphic kalsilite // *American Mineralogist*. 1999. V. 84. P. 1950–1955.
- Clark S.J., Segall M.D., Pickard C.J., Hasnip P.J., Probert M.I.J., Refson K., Payne M.C. First principles methods using CASTEP // *Zeitschrift für Kristallographie*. 2005. V. 200. P. 567–570.
- Connolly J.W.D., Williams A.R. Density-functional theory applied to phase transformations in transition-metal alloys // *Physical Review Bulletin*. 1983. V. 27. P. 5169–5172.
- Fasshauer D.W., Wunder B., Chatterjee N.D., Höhne G.W.H. Heat capacity of wadeite-type $K_2Si_4O_9$ and pressure-induced stable decomposition of K-feldspar // *Contribution to Mineralogy and Petrology*. 1998. V. 131. P. 210–218.
- Finney J.J., Bailey S.W. Crystal structure of an authigenic maximum microcline // *Zeitschrift für Kristallographie*. 1964. V. 119. P. 413–436.
- Gale J.D. Empirical derivation of interatomic potentials for ionic materials // *Philosophical Magazine*. 1996. V. 73. P. 3–19.
- Gale J.D. GULP—a computer program for the symmetry adapted simulation of solids // *Journal of Chemical Society: Faraday Transactions*. 1997. V. 93. P. 629–637.
- Gale J.D. Analytical free energy minimisation of silicates // *Journal of Physical Chemistry*. 1998. V. 102. P. 5423–5431.
- Gale J.D., Rohl A.L. The General Utility Lattice Program (GULP) // *Molecular Simulations*. 2003. V. 29. P. 291–341.
- Ghorbani M.R., Middlemost E.A.K. Geochemistry of pyroxene inclusions from the Warrumbungle Volcano, New South Wales, Australia // *American Mineralogist*. 2000. V. 85. P. 1349–1367.
- Harlow G.E. K in clinopyroxene at high pressure and temperature: an experimental study // *American Mineralogist*. 1997. V. 82. P. 259–269.
- Harlow G.E. Interpretation of KCpx and CaEs in clinopyroxene from diamond inclusions and mantle samples // *Proceedings of Seventh International Kimberlite Conference*. Cape Town, South Africa. 1999. V. I. P. 321–331.
- Harlow G.E., Veblen D.R. Potassium in clinopyroxene inclusions from diamonds // *Science*. 1991. V. 251. P. 652–655.
- Hearmon R.F.S. The elastic constants of crystals and other anisotropic materials // Eds. K.H. Hellwege, A.M. Hellwege. *Landolt-Börnstein Tables*, 1984, III/18, p. 1–154. Berlin: Springer-Verlag, 1984. 559 p.
- Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // *Physical Review*. 1964. V. 136. P. B864–B871.
- Holland T.J.B., Powell R. An internally-consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest // *Journal of Metamorphic Geology*. 1998. V. 16. P. 309–343.
- Jaques A.L., O'Neill H.St.C., Smith C.B. Diamondiferous peridotite xenoliths from the Argyle (AK1) lamproite pipe, Western Australia // *Contribution to Mineralogy and Petrology*. 1990. V. 104. P. 255–276.
- Kaminsky F.V., Zakharchenko O.D., Griffin W.L., Channer DeR., D.M., Khachatryan-Blinova G.K. Diamond from the Guaniamo area, Venezuela // *Canadian Mineralogist*. 2000. V. 38. P. 1347–1370.
- Korsakov A.V., Hermann J. Silicate and carbonate melt inclusions associated with diamonds in deeply subducted carbonate rocks // *Earth Planetary Science Letters*. 2006. V. 241. P. 104–118.
- Kresse G., Hafner J. Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1994. V. 6. P. 8245–8257.
- Lavrentiev M.Y., van Westrenen W., Allan N.L., Freeman C.L., Purton J.A. Simulation of thermodynamic mixing properties of garnet solid solutions at high temperatures and pressures // *Chemical Geology*. 2006. V. 225. P. 336–346.
- Levien L., Prewitt C.T., Weidner D.J. Structure and elastic properties of quartz at pressure // *American Mineralogist*. 1980. V. 65. P. 920–930.

- Liu L.* High-pressure phase transition of potassium aluminosilicates with emphasis on leucite // *Contribution to Mineralogy and Petrology*. 1987. V. 95. P. 1–3.
- Matsumoto T., Tokonami M., Morimoto N.* The crystal structure of omphacite // *American Mineralogist*. 1975. V. 60. P. 634–641.
- Metropolis N., Rosenbluth A., Rosenbluth M., Teller A., Teller E.* Equation of state calculations by fast computing machines // *Journal of Chemical Physics*. 1953. V. 21. P. 1087–1092.
- Meyer H.O.A.* Inclusions in diamond // Ed. Nixon P.H. *Mantle Xenoliths*, Chichester: Wiley, 1987. 501–522.
- Myers E.R., Heine V., Dove M.T.* Some consequences of Al/Al avoidance in the ordering of Al/Si tetrahedral framework structures // *Physics and Chemistry of Minerals*. 1998. V. 25. P. 457–464.
- Okamoto K., Maruyama S.* Multi-anvil re-equilibration experiments of a Dabie Shan ultra-high pressure eclogite within the diamond-stability fields // *Island Arcs*. 1998. V. 7. P. 52–69.
- Ono S., Brodholt J.P., Price G.D.* First-principles simulation of high-pressure polymorphs in MgAl_2O_4 // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2008. V. 35. P. 381–386.
- Palin E.J., Harrison R.J.* A Monte Carlo investigation of the thermodynamics of cation ordering in 2–3 spinels // *American Mineralogist*. 2007. V. 92. P. 1334–1345.
- Patel A., Price G.D., Mendelsson M.J.* A computer-simulation approach to modeling the structure, thermodynamics and oxygen isotope equilibria of silicates // *Physics and Chemistry of Minerals*. 1991. V. 17. P. 690–699.
- 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.
- Perchuk L.L., Safonov O.G., Yapaskurt V.O., Barton J.M., Jr.* Reply to comments by Y. Zhu: K-feldspar in clinopyroxene from Grt-Cpx silicate rocks of the Kokchetav Massif // *Lithos*. 2003. V. 68. P. 121–130.
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized gradient approximation made simple // *Physical Review Letters*. 1996. V. 77. P. 3865–3868.
- Pokhilenko N.P., Sobolev N.V., Reutsky V.N., Hall A.E., Taylor L.A.* Crystalline inclusions and C-isotope ratios in diamonds from the Snap Lake/King Lake kimberlite dyke system: evidence of ultradeep and enriched lithospheric mantle // *Lithos*. 2004. V. 77. P. 57–67.
- Prinz M., Manson D.V., Hlava P.F., Keil K.* Inclusions in diamonds: garnet lherzolite and eclogite assemblages // *Physics and Chemistry of the Earth*. 1975. V. 9. P. 797–815.
- Raudsepp M., Hawthorne F.C., Turnock A.C.* Crystal chemistry of synthetic pyroxenes on the join $\text{CaNiSi}_2\text{O}_6$ – $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (diopside): A Rietveld refinement study // *American Mineralogist*. 1990. V. 75. P. 1274–1281.
- Reid A.M., Brown R.W., Dawson J.B., Whitfield G.G., Siebert J.C.* Garnet and pyroxene compositions in some diamondiferous eclogites // *Contribution to Mineralogy and Petrology*. 1976. V. 58. P. 203–220.
- Ricard R.S., Harris J.W., Gurney J.J., Cardoso P.* Mineral inclusions in diamonds from the Koffiefontein Mine // *Geological Society of Australia Special Publications*. 1989. V. 14. P. 1054–1062.
- Safonov O.G., Litvin Y.A., Perchuk L.L., Bindi L., Menchetti L.* Phase relations of potassium-bearing clinopyroxene in the system $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ – KAlSi_2O_6 at 7 GPa // *Contribution to Mineralogy and Petrology*. 2003. V. 146. P. 120–133.
- Safonov O.G., Perchuk L.L., Litvin Y.A., Bindi L.* Phase relations in the $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ – KAlSi_3O_8 join at 6 and 3.5 GPa as a model for formation of some potassium-bearing deep-seated mineral assemblages // *Contribution to Mineralogy and Petrology*. 2005. V. 149. P. 316–337.
- Sanchez J.M., Ducastelle F., Gratias D.* Generalized cluster description of multicomponent systems // *Physica*. 1984. V. 128A. P. 334–350.
- Sanders M.J., Leslie M., Catlow C.R.* Interatomic potentials for SiO_2 // *Journal of Chemical Society, Chemical Communications*. 1984. V. 19. P. 1271–1273.
- Schmidt M.W., Poli S.* Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation // *Earth Planetary Science Letters*. 1998. V. 163. P. 361–379.
- 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.
- Sobolev N.V., Yefimova E.S., Channer D.M., DeR., Anderson P.F.N., Barron K.M.* Unusual upper mantle beneath Guayana, Guyana Shield, Venezuela: Evidence from diamond inclusions // *Geology*. 1998. V. 26. P. 971–974.
- Stachel T., Brey G.P., Harris J.W.* Kankan diamonds (Guinea) I: from the lithosphere down to the transition zone // *Contribution to Mineralogy and Petrology*. 2000. V. 140. P. 1–15.
- Swanson D.K., Prewitt C.T.* The crystal structure of $\text{K}_2\text{Si}^{\text{VI}}\text{Si}_3^{\text{IV}}\text{O}_9$ // *American Mineralogist*. 1983. V. 68. P. 581–585.
- Urakawa S., Kondo T., Igawa N.* Synchrotron radiation study on the high-pressure and high-temperature phase relations of KAlSi_3O_8 // *Physics and Chemistry of Minerals*. 1994. V. 21. P. 387–391.
- Vanderbilt D.* Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism // *Physical Review*. 1990. V. 41. P. 7894–7895.
- Vinograd V.L., Sluiter M.H.F.* Thermodynamics of mixing in pyrope-grossular, $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ – $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, solid solution from lattice dynamics calculations and Monte Carlo simulations // *American Mineralogist*. 2006. V. 91. P. 1815–1830.
- Vinograd V.L., Winkler B., Putnis A., Kroll H., Milman V., Gale J.D., Fabrichnaya O.B.* Thermodynamics of pyrope-majorite, $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ – $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$, solid solution from atomistic model calculations // *Molecular Simulations*. 2006. V. 32. P. 85–99.
- Vinograd V.L., Gale J.D., Winkler B.* Thermodynamics of mixing in diopside-jadeite, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ – $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$, solid

solution from static lattice energy calculations // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2007a. V. 34. P. 713–725.

Vinograd V.L., Burton B.P., Gale J.D., Allan N.L., Winkler B. Activity-composition relations in the system CaCO_3 – MgCO_3 predicted from static structure energy calculations and Monte Carlo simulations // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2007b. V. 71. P. 974–983.

Wang W., Takahashi E. Subsolidus and melting experiments of a K-rich basaltic composition to 27 GPa: Implication for behavior of potassium in the mantle // *American Mineralogist*. 1999. V. 84. P. 357–361.

Warren M.C., Dove M.T., Myers E.R., Bosenick A., Palin E.J., Sainz-Diaz C.I., Guiton B.S. Monte Carlo meth-

ods for the study of cation ordering in minerals // *Mineralogical Magazine*. 2001. V. 65. P. 221–248.

Winkler B., Dove M.T., Leslie M. Static lattice energy minimization and lattice dynamics calculations on aluminosilicate minerals // *American Mineralogist*. 1991. V. 76. P. 313–331.

Yagi A., Suzuki T., Akaogi M. High-pressure transition in the system KAlSi_3O_8 – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ // *Physics and Chemistry of Minerals*. 1994. V. 21. P. 12–17.

Yong W., Dachs E., Withers A.C., Essene E.J. Heat capacity and phase equilibria of hollandite polymorph of KAlSi_3O_8 // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2006. V. 33. P. 167–177.

Сдано в набор 12.03.2010 г.	Подписано к печати 14.05.2010 г.	Формат бумаги $60 \times 88^{1/8}$
Цифровая печать	Усл. печ. л. 18.0	Уч.-изд. л. 18.0
	Усл. кр.-отт. 2.7 тыс.	Бум. л. 9.0
	Тираж 143 экз.	Зак. 404

Учредители: Российская академия наук,
Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН

Издатель: Российская академия наук. Издательство “Наука”, 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90
Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерпериодика”
Отпечатано в ППП “Типография “Наука”, 121099 Москва, Шубинский пер., 6