

КОЭФФИЦИЕНТЫ ГЕТЕРОВАЛЕНТНОЙ ДИФФУЗИИ NaSi—CaAl В ПЛАГИОКЛАЗАХ**В.Н. Королюк, Г.Г. Лепезин***Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Коптюга, 3, Россия*

Проанализированы литературные данные по коэффициентам гетероваalentной взаимодиффузии NaSi—CaAl в плагиоклазах. Выявлено снижение энергии активации и частотного фактора с ростом парциального давления воды и основности плагиоклаза. Выведено общее выражение, описывающее зависимость коэффициентов взаимодиффузии альбитового и анортитового компонентов от состава (номера N_{Pl}) плагиоклаза, температуры T , К и давления воды P_{H_2O} , кб:

$$\tilde{D} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{с}} \right] = \exp \left\{ 13.14 - 0.354 N_{Pl} + \frac{40.72}{1 + P_{H_2O}^2} - \frac{116095 - 1037 N_{Pl} + 139732 / (1 + P_{H_2O}^2)}{RT} \right\}.$$

*Плагиоклаз, коэффициент диффузии, длительность, термическая история пород.***THE COEFFICIENTS OF HETEROVALENT NaSi—CaAl INTERDIFFUSION IN PLAGIOCLASES****V.N. Korolyuk and G.G. Lepezin**

Literature data on the coefficients of heterovalent NaSi—CaAl interdiffusion in plagioclases are analyzed. It is shown that activation energy and frequency factor decrease as the partial pressure of water and plagioclase basicity increase. A general expression has been derived for the interdiffusion coefficients of albite and anorthite as a function of the plagioclase composition (N_{Pl}), temperature T (K), and water pressure P_{H_2O} (kbar):

$$\tilde{D} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{с}} \right] = \exp \left\{ 13.14 - 0.354 N_{Pl} + \frac{40.72}{1 + P_{H_2O}^2} - \frac{116095 - 1037 N_{Pl} + 139732 / (1 + P_{H_2O}^2)}{RT} \right\}.$$

*Plagioclase, diffusion coefficient, thermal history of rocks***ВВЕДЕНИЕ**

70 лет назад академик Владимир Степанович Соболев при изучении метаморфических и изверженных пород Карсакпайского района Центрального Казахстана отмечал присутствие плагиоклазов с прямой и обратной зональностью [Соболев, 1938]. Плагиоклазы широко распространены в разных типах пород, поэтому понимание причин возникновения и условий сглаживания в них зональности могло бы способствовать реконструкции эволюции PT -параметров минералообразования. Эти вопросы привлекали внимание Владимира Степановича, однако их решение в то время сдерживалось отсутствием данных по коэффициентам взаимодиффузии, определяющим скорость перераспределения альбитового и анортитового компонентов в плагиоклазах.

В настоящее время все модели, оценивающие длительность термической истории пород, опираются на расчеты времени диффузионного переноса атомов в фазах переменного состава. В таких задачах важно знать начальное концентрационное распределение элементов по сечению зерна минерала, т.е. ростовую зональность. Если известна диаграмма состояния, то можно связать скорость роста кристалла и состав нарастающего слоя со временем t прохождения породы вдоль PT -тренда и корректно задать необходимые для решения диффузионной задачи условия — исходную ростовую неоднородность и степень ее выравнивания в процессе роста фазы. В этом смысле плагиоклазы особенно привлекательны для геохимии, поскольку поведение диаграмм состояния твердого раствора альбит—анортит в разных условиях кристаллизации расплава хорошо изучено [Johannes, 1978].

При реконструкции термической истории пород, опирающейся на процессы массопереноса внутри кристаллов, приходят к той или иной задаче на диффузию. Из ее решения находят теоретическое распределение $C(r, t)$ — содержание компонента в зерне на расстоянии r от его центра в произвольный момент времени. Функция $C(r, t)$ содержит некоторый параметр a , зависящий через диффузионный коэффициент $D(T, P)$ от температуры и давления, а также от длительности процесса. Варьируя скоростями изменения P и T , можно подогнать теоретическое распределение к фактическому и тем самым найти оптималь-

ное значение диффузионного параметра a . Поскольку в общем случае он является интегралом $a = \int_0^t \tilde{D}[T(t), P(t)] dt$, а при постоянстве коэффициента взаимодиффузии произведением $a = \tilde{D}t$, то в расчетах погрешность \tilde{D} непосредственно скажется на искомом времени процесса. Поэтому представляется важным анализ и обобщение разрозненных данных по коэффициентам взаимодиффузии изоморфных компонентов в гранатах, оливинах, шпинелях, пироксенах и других минералах переменного состава. Ранее это было сделано для гранатов [Королюк, Лепезин, 2008]. В данном сообщении рассмотрим взаимодиффузию катионов Na, Al, Si и Ca в плагиоклазах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Низкие величины коэффициентов диффузии компонентов в плагиоклазах в значительной степени обусловлены тем, что в них имеет место не изовалентная, а гетеровалентная взаимодиффузия катионов. Обмен местами совершают не два иона, а две пары катионов (Na^+ , Si^{4+}) \leftrightarrow (Ca^{2+} , Al^{3+}). Это не значит, что ионы попарно совершают скачки на вакантные позиции в узлах кристаллической решетки. В этом смысле они независимы, но поступательное движение пар согласовано и лимитируется взаимоперемещением Si-, Al-частиц, имеющих минимальную подвижность [Ribbe, 1983]. Малая скорость их диффузии не позволяет получить достаточно протяженный для надежной регистрации диффузионный профиль (например микронзондированием) в рамках приемлемой продолжительности экспериментов. Поэтому классический способ измерения \tilde{D} путем термического отжига образцов разного состава, приведенных в контакт, для плагиоклазов трудно реализуем. Для этого используют другой подход, опирающийся на процесс перераспределения вещества в микрон-субмикронных масштабах внутри отдельного кристалла. Требуемые данные извлекают из опытов по частичному плавлению, по взаимодействию кристаллов с расплавом во время их роста или растворения, а также по гомогенизации продуктов распада плагиоклазов. Наблюдаемое в опытах изменение состава твердой фазы интерпретируют с позиций диффузионного перераспределения минералов и формализуют в те или иные физико-математические модели, характеризующие проходящее явление. Далее из решения соответствующих диффузионных задач определяют \tilde{D} .

В методе частичного плавления [Tsuchiyama, Takahashi, 1983] пластинки кристаллов лабрадора $\sim \text{An}_{60}$ выдерживали при разных температурах в интервале $T = 1633\text{—}1723$ К в сухих условиях и атмосферном давлении, после чего материал подвергался закалке. Температурный интервал охватывал область совместного существования твердой и жидкой фаз. В процессе опытов в кристаллах происходило зарождение и формирование расплава в виде дендритных и параллельно ориентированных пластинчатых форм. Анализ стекла и кристаллической фазы показал изменение их составов в сторону равновесных значений. Основность плагиоклаза возрастала до номеров N_{Pl} 70—80, а расплав оказывался более кислым относительно исходного состава лабрадора. Наблюдаемые процессы интерпретированы с позиции контролируемого диффузией плавления. В исходном образце зарождается расплав в виде регулярно повторяющихся тонких пластинок, ширина которых со временем увеличивается за счет материала матрицы. При этом составы кристалла и расплава стремятся к равновесным концентрациям компонентов, причем для утончающихся пластинок твердого тела это происходит чисто диффузионным путем. К данному представлению о частичном плавлении имеется решение задачи на диффузию. Результаты расчетов [Tsuchiyama, Takahashi, 1983] коэффициентов уравнения Аррениуса для диффузии представлены (табл. 1 (2)) в виде логарифма частотного

Рис. 1. Зависимость коэффициентов взаимодиффузии NaSi-CaAl в плагиоклазах от температуры.

1 — сухие условия, 1 атм, An_{70-90} [Grove et al., 1984]; 2 — 1 атм, сухая система, An_{60-80} [Tsuchiyama, Takahashi, 1983]; 3 — 15 кб + H_2O , An_{70-90} [Liu, Yund, 1992]; 4 — 15 кб + H_2O , An_{0-26} [Liu, Yund, 1992]; 5 — 15 кб + H_2O , An_{0-26} [Yund, 1986]; 6 — 5 кб + $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}$ флюид, $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.5$; An_{2-18} [Baschek, Johannes, 1995]; 7 — $P_{\text{H}_2\text{O}} = 5$ кб, An_{20-80} [Королюк, Лепезин, 1984, 2004]; 8 — сухие условия, 1 атм, An_{0-26} [Yund, 1986]; 9 — 1 атм, сухая система, An_{60} (наши расчеты по данным [Tsuchiyama, 1985]); 10 — среднее по линиям 1, 2 и 9. Графики 6а, 7а, 8а и 10а — расчеты по общему выражению.

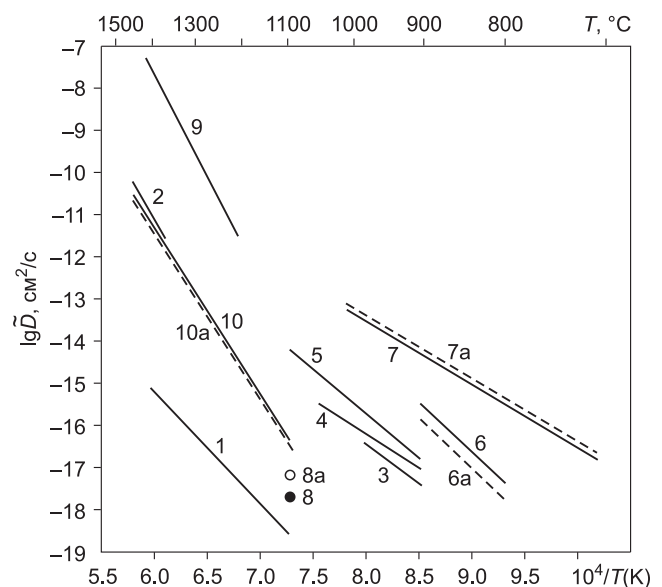


Таблица 1.

Условия опытов на гомогенизацию состава плагиоклазов и расчетные данные по коэффициентам взаимодиффузии Ab—An в них

№ линии на рис. 1	Эксперимент					Расчет	
	Средний N_{Pl}	Интервал температур, К	P_{H_2O} , кб	$\lg D_0$, см ² /с	E , кал/моль	$\lg \tilde{D}$	$\lg D_0$
						см ² /с	
2	70	1633—1723	0	15.18	200 000	—	—
9	60	1473—1683	0	22.11	226 310	—	—
1	80	1373—1673	0	1.04	123 400	—	—
10	70	1373—1723	0	12.78	183 237	-13.35	12.78
8	13	1373	0	—	—	-17.72	20.89
5	13	1173—1373	?	1.26	97 000	-15.51	26.38
3	80	1173—1323	?	-0.96	88 650	-16.96	14.24
4	13	1173—1323	?	-3.52	72 367	-16.25	26.38
7	50	983—1278	5	-1.37	69 610	-15.07	-1.37
6	10	1073—1173	5	5.23	111 108	-16.44	5.24

Примечание. Прочерк — нет данных, знак вопроса — значение не указано.

фактора D_0 и энергии активации E , а также температурной зависимостью коэффициента взаимодиффузии (рис. 1, линия 2).

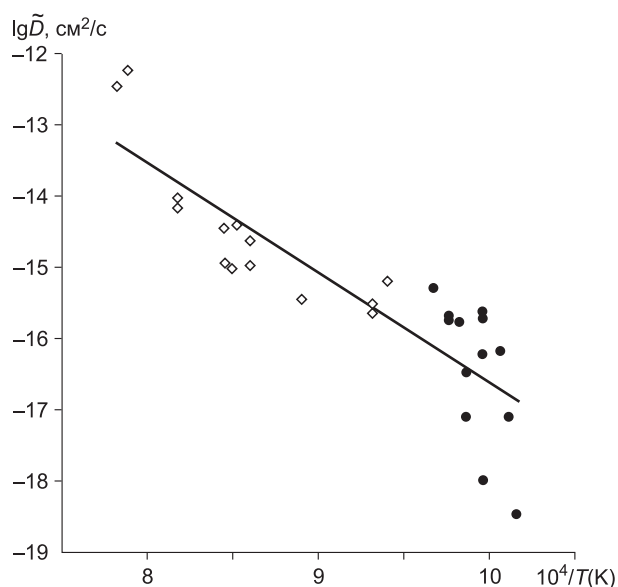
Другой способ определения \tilde{D} по реакции плагиоклаза с жидкостью предложен нами [Королюк, Лепезин, 1984, 2004]. Он опирается на опыты В. Джоханнеса [Johannes, 1978] по изучению положения кривых солидус—ликвидус в системах Ab—An—H₂O и Ab—An—Qtz—H₂O при $P_{H_2O} = 5$ кб. В экспериментах плавилась мелкие кристаллы плагиоклаза разного состава, которые росли с увеличением содержания анортита во внешнем слое в сторону равновесных с жидкостью составов. Возникающая химическая неоднородность в твердой фазе должна сглаживаться за счет диффузии. Относительно массопереноса процесс перераспределения компонентов можно рассмотреть с двух крайних позиций. Пусть исходные кристаллы плагиоклаза вначале вырастают до конечных размеров, а затем, по мере выдержки, изменяют свой состав до равновесного с расплавом значения. При таком подходе определяемые \tilde{D} будут заведомо завышены, даже если не относить вклад чисто ростовой зональности на счет диффузии. В решениях задач на диффузию (см., например, нижеприведенное выражение Дж. Крэнка для среднего содержания компонента) концентрационный профиль определяется соотношением вида $\tilde{D}t/d^2$. При неизменных T и t опытов для одного и того же конечного результата большим диаметрам d кристаллов будут соответствовать высокие расчетные значения \tilde{D} и наоборот. Следовательно, в другом предельном случае, когда принимаем, что плагиоклаз не растет, а только изменяет свой состав до равновесного, величины \tilde{D} для тех же T и t будут занижены. Значит, истинные значения коэффициентов взаимодиффузии должны находиться между этими крайними оценками.

Для проведения вычислений необходимо знать начальные и конечные размеры зерен, их составы, длительность эксперимента и температуру отжига, а также распределение концентрации по сечению кристалла. Обратимся к материалам работы В. Джоханнеса [Johannes, 1978]. На рисунках под № 1 приведены фотографии исходных и выросших зерен. В статье говорится, что начальные размеры зерен были менее 1 мкм. По нашим средним оценкам, они составляют ~0.9 мкм. При $T = 1000$ °C за 4 ч из An₅₀ образуются зерна An₇₀ диаметром ~3.4 мкм. Для 730 °C за 800 ч вырастают кристаллы (An₄₀ → An₅₀) до 35 мкм в поперечнике. За 70 ч из переохлажденной жидкости при температуре 670 °C кристаллизуются индивиды средних поперечных размеров порядка 7.6 мкм практически неизменного состава, а при $T = 680$ °C кристаллы вырастают примерно до 2.2 мкм с незначительным увеличением N_{Pl} от 40 до 43. По этим значениям удалось построить приближенную зависимость диаметра кристалла от времени его роста: $d = 0.9 + 0.042t$. Другие данные, такие как начальные составы кристаллов C_1 , содержатся в табл. 1 рассматриваемой работы. Равновесные (граничные) C_2 отсчитаны нами по линиям солидуса приведенных диаграмм, время и температура опытов опубликованы. Концентрационные распределения внутри зерен В. Джоханнес не определял, но представил валовые составы плагиоклазов \bar{C} ([Johannes, 1978, табл. 2]), которые также отсчитаны нами по диаграмме на рис. 2). Случай совпадения средних и равновесных значений, указывающие на полное диффузионное выравнивание состава, из рассмотрения исключены. В итоге нами отобрано 28 результатов опытов. По ним, используя выражение [Crank, 1975, ф. 6.20]

$$\frac{M(t)}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-4\tilde{D}n^2\pi^2t/d^2),$$

Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента взаимодиффузии NaSi—CaAl в плагиоклазах, найденная на основе обработки экспериментальных данных В. Джоханнеса [Johannes, 1978].

Ромбы — система Ab + An + H₂O, кружки — система Ab + An + Qz + H₂O.



описывающее применительно к шару отношение среднего количества продиффундировавшего за время t компонента к его максимально возможному содержанию, и переходя к концентрациям ($M(t) = [\bar{C}(t) - C_1]V$ и $M_\infty = (C_2 - C_1)V$, V — объем кристалла), рассчитаем \bar{D} для обеих диффузионных схем с последующим усреднением парных величин по $\lg \bar{D}$. Результаты вместе с необходимыми для расчетов данными приведены в табл. 2. По ним построена линейная зависимость $\lg \bar{D} = f(1/T)$ для температур опытов 983—1278 К (см. рис. 2). Корреляция между $\lg \bar{D}$ и обратной температурой с 95 %-й вероятностью статистически значима, $r = -0.863$. По положению и наклону линии найдены энергия активации E и частотный фактор D_0 (см. табл. 1 и рис. 1, линия 7).

Таблица 2. Экспериментальные и расчётные данные по определению коэффициента интердиффузии Ab-An в плагиоклазах

№ п/п	T, К	Время опытов, ч	Диаметр кристалла, мкм	Содержание An в зерне, %			$\lg [\bar{D}, \text{см}^2/\text{с}]$	
				исходное	конечное	средн.	миним.	максим.
1	1063	160	7.7	20	37.14	27.86	-16.14	-14.26
2	1073	20	1.7	20	39.29	25	-15.82	-15.24
3	1073	160	7.7	30	39.29	33	-16.59	-14.70
4	1123	20	1.7	20	57.43	30	-15.74	-15.16
5	1163	20	1.7	40	65.71	51.14	-15.27	-14.68
6	1163	20	1.7	40	65.71	55	-14.92	-14.36
7	1173	180	8.6	40	67.86	63.67	-15.40	-13.43
8	1178	180	8.6	20	68.57	45	-16.00	-14.05
9	1183	180	8.6	30	68.57	51.43	-15.92	-13.96
10	1183	180	8.6	60	68.57	67.43	-15.43	-13.47
11	1223	5	3.4	50	73.57	59.3	-14.77	-13.60
12	1223	5	3.4	50	73.57	60.71	-14.62	-13.47
13	1268	1	3.4	50	78.57	77.86	-12.82	-11.66
14	1278	1	3.4	60	80	77.86	-13.07	-11.89
15	983	20	1.7	20	44.29	22	-19.00	-18.00
16	988	20	1.7	20	52.14	23	-17.40	-16.82
17	993	20	1.7	20	57.14	25	-16.48	-15.89
18	1003	6	1.2	40	70	42.5	-18.00	-18.00
19	1003	20	1.7	40	70	44	-16.52	-15.92
20	1003	170	8.1	40	70	45	-17.17	-15.25
21	1003	380	17.1	40	70	48	-17.00	-14.47
22	1003	800	35	40	70	49	-17.24	-14.05
23	1013	20	1.7	40	78.57	43.5	-17.40	-16.82
24	1013	140	6.9	40	78.57	45	-17.37	-15.60
25	1018	20	1.7	40	81.43	48	-16.06	-15.48
26	1023	20	1.7	40	83.71	49	-15.96	-15.41
27	1023	190	9	40	83.71	51	-16.77	-14.74
28	1033	20	1.7	40	88.57	55	-15.59	-15.00

Примечание. № 1—14 — система с водой, № 15—28 — система с водой и кварцем.

В исследованиях [Tsuchiyama, 1985] по кинетике растворения плагиоклаза в расплаве, исходя из связи между мощностью реакционной зоны x и коэффициентом диффузии $x \approx \sqrt{\tilde{D}t}$ для одномерного массопереноса, оценены величины \tilde{D} . Автор изучал растворение отдельных кристаллов плагиоклаза разного состава в расплавах из диопсид-альбит-анортитовых стекол. Опыты проведены в сухих условиях при 1 атм в температурном интервале 1200—1410 °С при разных длительностях t . Наблюдалось два типа реакции твердое—жидкое. В первом из них происходило растворение кристалла в ненасыщенном расплаве. Во втором типе взаимодействия, когда плагиоклаз был более кислым, чем жидкость, в приповерхностной области кристалла неизменных размеров образовывался слой с повышенным содержанием анортита. Измерения показали, что как уменьшение линейных размеров опытного образца, так и ширина реакционной зоны взаимодействия с жидкостью пропорциональны \sqrt{t} . Это позволило утверждать о диффузионно-контролируемом процессе растворения и формирования реакционной зоны и провести расчеты \tilde{D} .

По оценкам автора коэффициенты диффузии оказались примерно на два — три порядка выше значений, полученных в предыдущих экспериментах и при другом способе их вычисления [Tsuchiyama, Takahashi, 1983]. Обработывая результаты [Tsuchiyama, 1985, рис. 9] по изучению зависимости константы растворения $k = \sqrt{\tilde{D}}$ лабрадора $\sim \text{An}_{60}$ от температуры, мы вывели аналитическое выражение, характеризующее зависимость $\tilde{D}(T)$ на отрезке 1473—1683 К (см. табл. 1, рис. 1, линия 9).

Чаше других при определении коэффициентов диффузии применяли метод гомогенизации ламелл, являющихся продуктами субсолидусного распада [Grove et al., 1984; Yund, Liu, 1992; Baschek, Johannes, 1995]. В опытах использовали природные плагиоклазы со структурами распада, имеющими поперечные размеры в первые сотни ангстрем. По валовому составу оценивали термический интервал твердофазной гомогенизации, в пределах которого кристаллы выдерживали некоторое время при конкретных температурах. Размер ламелл, изменение их составов со временем в процессе отжига контролировали с помощью просвечивающего электронного микроскопа. С позиции массопереноса гомогенизация рассматривается как диффузионное выравнивание концентрации в пачке чередующихся пластин разного состава [Crank, 1975, ф. 4.58].

Т. Гроув с соавторами [Grove et al., 1984] экспериментировали с кристаллами битовнита $\sim \text{An}_{80}$, содержащими выделения состава An_{70-75} и An_{88-90} , в сухих условиях при атмосферном давлении при $T = 1373—1673$ К. Ставились опыты и с присутствием воды при общем давлении $P = 15$ кб [Yund, Snow, 1989; Liu, Yund, 1992]. Исходным материалом служили битовнит An_{80-81} с ламеллями An_{70-75} и An_{88-90} , а также $\text{An}_{6,7}$ с продуктами распада An_0 и An_{26} . Рабочие температуры составили 1173—1323 К. Второй образец отжигался ранее [Yund, 1986] при 1373 К в сухих условиях и 1 атм (см. рис. 1 и табл. 1, точка 8), а также в интервале 1173—1373 К для 15 кб с добавлением воды в систему. Хотя в работах [Yund, 1986; Liu, Yund, 1992] и отмечают принципиальное влияние воды на скорость диффузии, однако в экспериментах $P_{\text{H}_2\text{O}}$ не контролировалось. Другие авторы [Baschek, Johannes, 1995] экспериментировали с кристаллами $\text{Ab}_{91,4}\text{An}_{6,8}\text{Or}_{1,8}$, содержащими ламелли составов $\text{Ab}_{74}\text{An}_{18}\text{Or}_8$ и $\text{Ab}_{98}\text{An}_2\text{Or}_0$. Исследования проводились в интервале температур 1073—1173 К в присутствии $\text{N}_2—\text{H}_2\text{O}$ флюида переменного состава при общем давлении 10 кб. Результаты оригинальных расчетов энергий активации и частотных факторов [Grove et al., 1984; Yund, 1986; Liu, Yund, 1992; Baschek, Johannes, 1995] приведены в табл. 1 и показаны в виде $\lg \tilde{D}$ на рис. 1 (соответственно № 1, 5, 3, 4, 6).

ВЫВОД ОБЩЕЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ВЗАИМОДИФФУЗИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ, ДАВЛЕНИЯ И СОСТАВА ПЛАГИОКЛАЗА

В выражении Аррениуса $\tilde{D} = D_0 \exp[-E/(RT)]$ частотный фактор и энергия активации диффузии в самом общем виде могут быть функциями концентрации, давления и ряда других параметров. Применительно к плагиоклазам энергию активации можно разбить на составляющие и представить их вкладами от чистого альбита для сухих условий и одной атмосферы, от основности плагиоклаза (N_{Pl}), от парциального давления воды и от общего давления: E [кал/моль] = $E_{\text{Ab}} + E_{N_{\text{Pl}}} + E_{\text{H}_2\text{O}} + E_P$.

Вначале проанализируем влияние состава минерала на энергию активации. Здесь информативны только результаты измерений при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 5$ кб. В табл. 1 приведены средние N_{Pl} . Они представляют усредненный состав ламелл разной основности, наблюдаемых в структурах распада плагиоклазов. Разница в средних составах по содержанию анортита примерно на 40 номеров уменьшает энергию активации на 41 498 кал/моль (см. табл. 1, линии 6, 7). Из анализа выпадают данные (№ 3—5), поскольку в экспериментах [Yund, 1986; Liu, Yund, 1992] давление воды не контролировалось, что исключает возможность выделить и учесть отдельно вклады $P_{\text{H}_2\text{O}}$ и N_{Pl} . Результаты по сухим системам также неприемлемы, так как для них использовались кристаллы близкого состава (см. табл. 1, № 1, 2, 9). Кроме того, графики демонстрируют большое систематическое расхождение. Следовательно, имеем только две точки. По ним невозможно выявить вид кривой, но можно представить концентрационную составляющую

энергии активации линейной функцией $E_{N_{\text{Pl}}} \approx -1037N_{\text{Pl}}$, в которой коэффициент пропорциональности отражает уменьшение энергии с увеличением основности плагиоклаза на один номер.

При расчете E_{Ab} (энергии активации для чистого альбита) воспользуемся результатами по сухим системам. Для таких условий энергия активации взаимодиффузии NaSi—CaAl определится ее собственным значением для альбитового компонента и вкладом, зависящим от состава плагиоклаза. Значит, $E_{\text{Ab}} = E + 1037N_{\text{Pl}}$. Привлекая значение E для № 10, табл. 1 (результат усреднения по № 1, 2 и 9) и беря для них средний номер плагиоклаза $N_{\text{Pl}} = 70$, находим $E_{\text{Ab}} \approx 255\,827$ кал/моль.

Специальные исследования по влиянию общего давления на энергию активации не проводились, но отмечается [Yund, 1986], что до 15 кб его вклад незначителен. Обычно P заметно сказывается от 20 кб и выше. В условиях проведения экспериментов оно не превышало 15 кб и для указанных давлений можно положить $E_p \approx 0$.

Попытаемся учесть роль воды. Механизм проникновения и кристаллохимическое положение молекулы H_2O в решетке минерала во многом неясны и дискуссионны [Donnay et al., 1959; Griggs, 1967; Goldsmith, 1987, 1988]. Однако экспериментально установлено, что в ее присутствии коэффициенты диффузии увеличиваются на несколько порядков [Yund, 1986; Yund, Snow, 1989; Liu, Yund, 1992]. Отмечается, например [Baschek, Johannes, 1995], что возрастание $X_{\text{H}_2\text{O}}$ в сложном по составу флюиде N_2 — H_2O всего на 0.1 увеличивает \bar{D} в 2.2 раза. Эффект особенно замечен при $P \sim 5$ кб и достигает максимума к 15 кб. Привлекая значения E для зависимостей № 6, 7 (см. табл. 1), рассчитаем по соотношению $E_{\text{H}_2\text{O}}[\text{кал/моль}] = E - 255\,827 + 1037N_{\text{Pl}}$ влияние $P_{\text{H}_2\text{O}}$ на энергию активации. Информации недостаточно для выявления взаимосвязи в промежуточной области P . Тем не менее, принимая во внимание нелинейный характер изменения \bar{D} с ростом давления в системах с водой [Yund, Snow, 1989] и с более сложной смесью N_2 — H_2O [Baschek, Johannes, 1995], представим зависимость $E_{\text{H}_2\text{O}}$ от $P_{\text{H}_2\text{O}}$ аппроксимирующей функцией вида $E_{\text{H}_2\text{O}} = 139\,732/(1 + P_{\text{H}_2\text{O}}^2) - 139\,732$. Суммируя составляющие, запишем полное выражение для энергии активации:

$$E_{\text{H}_2\text{O}}[\text{кал/моль}] = 116\,095 - 1037N_{\text{Pl}} + 139\,732/(1 + P_{\text{H}_2\text{O}}^2).$$

Рассмотрим далее влияние $P_{\text{H}_2\text{O}}$ и состава плагиоклаза на частотный фактор. Воспользуемся для этого следующим приемом. По графикам № 3—8 и 10 (см. рис. 1) рассчитаем $\lg \bar{D}$ для величин $(1/T)_{\text{cp}}$, представляющих среднее от обратных температур границ термического интервала опытов. Затем, с использованием полученных значений $\lg \bar{D}$ и вышеприведенного соотношения для E , вычислим по уравнению Аррениуса соответствующие частотные факторы: $\lg D_0 = \lg \bar{D} + 0.4343E(1/T)_{\text{cp}}/R$, в которых отражено воздействие N_{Pl} и $P_{\text{H}_2\text{O}}$. Расчетные $\lg \bar{D}$ и $\lg D_0$ приведены в табл. 1. Данных недостаточно, чтобы построить уравнение множественной регрессии и выявить отдельно роль $P_{\text{H}_2\text{O}}$ и основности плагиоклаза. Поэтому допускаем, что найденные $\lg D_0$ определяются зависимостью типа $\lg D_0 = a + bN_{\text{Pl}} + f(P_{\text{H}_2\text{O}})$ — линейной относительно номера плагиоклаза и некоторой, пока неизвестной функцией от давления воды. При определении коэффициента b воспользуемся тем фактом, что для одних и тех же давлений величина $\Delta \lg D_0$ свободна от зависимости $f(P_{\text{H}_2\text{O}})$. В сухих системах разница $\Delta \lg D_0 = -8.11$ между расчетными значениями № 10 и 8 (см. табл. 1) обусловлена различием в средних составах плагиоклаза на 57 номеров. Соответственно для экспериментов с $P_{\text{H}_2\text{O}} = 5$ кб (см. табл. 1, № 6, 7) на $\Delta N_{\text{Pl}} = 40$ приходится $\Delta \lg D_0 = -6.61$. Из соотношения $\Delta \lg D_0 / \Delta N_{\text{Pl}}$ определим среднее из двух: $b \approx -0.154$. Аналогичным приемом из предложенного выражения для $\lg D_0$ находим изменение $\Delta f(P_{\text{H}_2\text{O}}) = \Delta \lg D_0 + 0.154\Delta N_{\text{Pl}}$, обусловленное давлением воды. Разница $\Delta f(P_{\text{H}_2\text{O}}) = f(5) - f(0)$ равна значению функции при 5 кб, поскольку $f(0) = 0$. Рассчитывая изменение $\Delta \lg D_0$ и $0.154\Delta N_{\text{Pl}}$ между данными строк 10, 6, 7 (см. табл. 1), вычислим два значения, для которых среднее $\Delta f = f(5) \approx 17$. По формуле $a = \lg D_0 + 0.154N_{\text{Pl}} + f(P_{\text{H}_2\text{O}})$ с привлечением соответствующих величин из четырех строк (см. табл. 1, № 6—8 и 10) находим усредненное $a \approx 23.39$. Отсюда $\lg D_0 \approx 23.39 - 0.154N_{\text{Pl}} - f(P_{\text{H}_2\text{O}})$. Учитывая предельный характер воздействия $P_{\text{H}_2\text{O}}$ на диффузию [Yund, Snow, 1989], примем для частотного фактора зависимость от давления воды, аналогичную таковой для энергии активации, т.е. $\lg D_0 \sim 1/(1 + P_{\text{H}_2\text{O}}^2)$ или $f(P_{\text{H}_2\text{O}}) = c/(1 + P_{\text{H}_2\text{O}}^2) + d$. Зная $f(5)$ и $f(0)$, определим неизвестные коэффициенты c, d . В итоге получим $f = 17.685/(1 + P_{\text{H}_2\text{O}}^2) - 17.685$. Окончательно, $\lg D_0 = 5.71 - 0.154N_{\text{Pl}} + 17.685/(1 + P_{\text{H}_2\text{O}}^2)$.

В конечном виде общее выражение для зависимости коэффициентов взаимодиффузии альбитового и аноритового компонентов от состава плагиоклаза, T и $P_{\text{H}_2\text{O}}$ запишется так

$$\bar{D} \left[\frac{\text{см}^2}{\text{с}} \right] = \exp \left\{ 13.14 - 0.354N_{\text{Pl}} + \frac{40.72}{1 + P_{\text{H}_2\text{O}}^2} - \frac{116095 - 1037N_{\text{Pl}} + 139732/(1 + P_{\text{H}_2\text{O}}^2)}{RT} \right\}.$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассчитанные по вышеприведенной формуле зависимости $\lg \tilde{D}$ от температуры, номера плагиоклаза и давления воды штриховыми линиями нанесены на рис. 1 и наглядно показывают достаточно хорошее согласие с экспериментом. Из-за неопределенных условий опытов из сравнения исключены зависимости № 3—5. Для сухих систем речь идет о совпадении с графиком № 10 и точкой 8. Отклонение графиков № 1 и 9 от усредняющей линии № 10 ведет к различию в величинах \tilde{D} на 2—3 порядка. Отчасти это связано с тем, что в методе гомогенизации измерения проводятся для направлений, перпендикулярных ориентировке ламеллей, а другие приемы характеризуют объемную диффузию. Работы [Smith, Lofgren, 1983; Tsuchiyama, 1985] иллюстрируют различие мощности зоны реакции в зависимости от кристаллографического направления примерно в 1.5 раза. При прочих равных условиях это изменяет D в 2—3 раза. Однако этим не объяснить наблюдаемой разницы между прямыми № 1, 2 и 9 (см. рис. 1).

Различие в значениях коэффициентов диффузии может быть вызвано и спецификой расчета \tilde{D} по формуле $x = k\sqrt{\tilde{D}t}$, связывающей расстояние взаимодиффузии x (ширину реакционной зоны) со временем отжига. В публикации [Tsuchiyama, 1985] подчеркивается, что $k \approx 1$. С этим значением k и на основании материалов данной работы нами получены коэффициенты диффузии (№ 9 на рис. 1 и в табл. 1). Однако в аналогичных ситуациях движения параллельного потока частиц по нормали через плоскую поверхность необходимо брать $k = 2$ [Zaplatinsky, 1962; Freer, 1979; Cygan, Lasaga, 1985]. Тогда вычисляемые значения \tilde{D} должны быть в четыре раза ниже и, следовательно, более близкими к зависимости № 2 (см. рис. 1). Значение $k = 2$ следует из сути метода оценки \tilde{D} [Fraenkel, Houben, 1921]. Концентрационный профиль элемента с начальным содержанием C_0 , диффундирующего из одной полуограниченной области в другую, где исходно отсутствуют данные атомы, описывается выражением

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2} \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/\sqrt{4\tilde{D}t}} \exp(-z^2) dz \right)$$

Чтобы с его помощью рассчитать коэффициент взаимодиффузии, необходимо вычислить интеграл, содержащий в верхнем пределе неизвестную величину \tilde{D} . Поэтому при интегрировании задают некоторое конкретное значение предела. Примем его, например, равным единице: $x/\sqrt{4\tilde{D}t} = 1$. Тогда интеграл вероятности будет равен 0.6827, а расчетная концентрация $C \approx 0.16C_0$. По найденному значению C на графике реального диффузионного распределения отмечается соответствующее расстояние x (в данном случае близкое по величине к размеру реакционной зоны). Затем, при известном времени отжига, определяется $\tilde{D} = x^2/(4t)$. Если брать $k = 1$ [Tsuchiyama, 1985], то для предела интегрирования следует положить $x/\sqrt{4\tilde{D}t} = 0.5$. В этом случае интеграл вероятности равен 0.3829, а $C \approx 0.31C_0$. Для этого C расстояние x будет охватывать не всю, а примерно половину области диффузионного взаимодействия, что необходимо было учитывать при оценке \tilde{D} .

Для исследований, проводимых ниже и выше $T \sim 1100$ °С, заметно различие в наклонах линий. Это может быть связано с процессами упорядочения плагиоклазов и, как следствие этого, с изменением скорости диффузии [Liu, Yund, 1992]. Поэтому не ясно, насколько измерения по сухим системам при высоких T применимы для более низких температур. В пользу возможной высокотемпературной перестройки структуры плагиоклазов говорит проявление так называемого компенсационного закона применительно к диффузионным процессам [Рогинский, Хаит, 1963]. Закон выполняется для широкого круга силикатных фаз [Winchell, 1969] и означает, что если главный механизм перемещения атомов неизменен и нет существенной смены природы кристаллохимической связи, то логарифм частотного фактора и энергия активации диффузии связаны линейно: $E = A + B \lg D_0$. Такая взаимосвязь параметров коэффициентов взаимодиффузии (Na, Si) \leftrightarrow (Ca, Al) должна проявиться в серии измерений на плагиоклазах разного состава, если только в интервале PT -условий опытов не происходит их упорядочение. Для измерений при измененной структуре коэффициент A в компенсационном законе примет другое значение [Федоров, 1965].

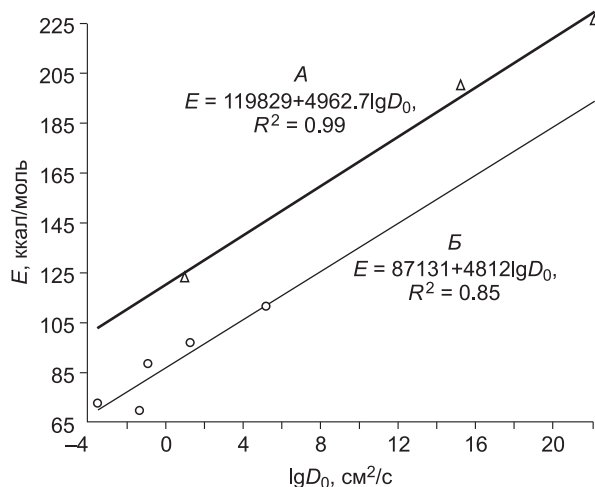


Рис. 3. Проявление компенсационного закона на взаимодиффузии NaSi—CaAl в плагиоклазах. A — измерения выше 1373 К, B — ниже.

Обратимся теперь к результатам определения $\lg D_0$ и E (см. табл. 1). Имеем три пары значений для высокотемпературной области и пять для температуры ниже 1373 К. Их графическое представление (рис. 3) четко иллюстрирует различие ~ 32 ккал/моль между коэффициентами A .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обработка экспериментальных данных показывает, что коэффициент взаимодиффузии альбитового и анортитового компонентов (NaSi—CaAl) зависит не только от температуры, но и от состава плагиоклаза и давления летучих компонентов. В целом же для этого минерала коэффициент оказался предельно низким по сравнению с гранатами, шпинелями и др. Поэтому применение плагиоклазов в геоспидометрии ограничивается верхней частью P - T - t пространства формирования породы, в которой реально перераспределение компонентов состава минерала. Также становятся очевидными и способы извлечения информации о термической эволюции пород, во-первых, с помощью общего концентрационного профиля по сечению зерна плагиоклаза для высокотемпературных и длительных этапов минералообразования. Методика пробоподготовки и записи концентрационных распределений на примере гранатов изложена [Королюк и др., 1980]. При этом следует учитывать специфику проявления зональности: распределение имеет широкое плато в центральной части и лишь во внешней маломощной зоне кристалла ($\sim 15\%$ от радиуса зерна) происходит резкое изменение концентрации [Королюк, Лепезин, 1984]. Во-вторых, применительно к низкотемпературным процессам, когда исходное распределение остается практически неизменным, — путем изучения особенностей распределения составов и форм выделений в продуктах распада методами просвечивающей электронной микроскопии.

На основе полученных значений коэффициентов взаимодиффузии оценена информативность общих концентрационных распределений. Расчеты показали, что для сухой системы Ab—An, имеющей наивысший температурный интервал кристаллизации, практически всегда плагиоклазы окажутся однородными. Исключение составят случаи роста из мелких магматических очагов мощностью в десятки — сотни метров. Напротив, при меньших температурах в системе с водой зерна вырастут в разной степени зональными. Кристаллизация плагиоклазов в присутствии воды и кварца происходит в наиболее низком температурном интервале. В этом случае общие концентрационные распределения будут близки к ростовым и мало пригодны для реконструкции скоростей охлаждения пород.

ЛИТЕРАТУРА

- Королюк В.Н., Лепезин Г.Г.** Кинетика кристаллизации твердого раствора альбит-анортит из расплава // Геология и геофизика, 1984 (11), с. 72—82.
- Королюк В.Н., Лепезин Г.Г.** Коэффициенты взаимодиффузии NaSi—CaAl в плагиоклазах // Петрология магматических и метаморфических комплексов // Вып. 4: Материалы Всероссийской петрографической научной конференции, Томск, ЦНТИ, 2004, с. 248—254.
- Королюк В.Н., Лепезин Г.Г.** Анализ экспериментальных данных по коэффициентам диффузии Fe, Mn, Mg и Ca в гранатах // Геология и геофизика, 2008, т. 49 (8), с. 739—753.
- Королюк В.Н., Лепезин Г.Г., Лаврентьев Ю.Г.** Изучение минералов переменного состава методом рентгеноспектрального микроанализа // Геология и геофизика, 1980 (12), с. 78—85.
- Рогинский С.З., Хаит Ю.Л.** К теории компенсационного эффекта в диффузионных процессах в твердых телах // Докл. АН СССР, 1963, т. 153, № 1, с. 147—150.
- Соболев В.С.** Материалы по петрографии метаморфических и изверженных пород Карсакпайского района Центрального Казахстана // Зап. ВМО, 1938, т. LXVII, с. 154—181.
- Федоров Г.Б.** Некоторые закономерности в изменении параметров D_0 и Q при диффузии в металлах и сплавах // Подвижность атомов в кристаллической решетке, Киев, Наук. думка, 1965, 123 с.
- Baschek G., Johannes W.** The estimation of NaSi—CaAl interdiffusion rates in peristerite by homogenization experiments // Eur. J. Miner., 1995, v. 7, p. 295—307.
- Crank J.** The mathematics of diffusion. Oxford, Oxford University Press, 1975, 414 p.
- Cygan R.T., Lasaga A.C.** Self-diffusion of magnesium in garnet at 750 to 900 °C // Amer. J. Sci., 1985, v. 285, p. 328—350.
- Donnay G., Wyart J., Sabatier G.** Structural mechanism of thermal and compositional transformations in silicates // Z. Kristallogr., 1959, v. 112, p. 161—168.
- Fraenkel W., Houben H.** Studien über die Diffusionsgeschwindigkeit in festen Gold-Silbermischkristallen und Messung des Diffusionskoeffizienten von Gold in Silber bei 870 °C // Z. anorg. u. allg. Chem., 1921, Bd. 116, ht. 1—2, S. 1—15.
- Freer R.** An experimental measurement of cation diffusion in almandine garnet // Nature, 1979, v. 280, № 5719, p. 220—222.

- Goldsmith J.R.** Al/Si interdiffusion in albite: the effect of pressure and the role of hydrogen // *Contr. Miner. Petrol.*, 1987, v. 95, p. 311—321.
- Goldsmith J.R.** Enhanced Al/Si diffusion in KAlSi_3O_8 at high pressures: the effect of hydrogen // *J. Geol.*, 1988, v. 96, p. 109—124.
- Griggs D.T.** Hydrolytic weakening of quartz and other silicates // *Geophys. J. R. Astron. Soc.*, 1967, v. 14, p. 19—31.
- Grove T.L., Baker M.B., Kinzler R.J.** Coupled CaAl—NaSi diffusion in plagioclase feldspar: experiments and applications to cooling rate speedometry // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1984, v. 48, p. 2113—2121.
- Johannes W.** Melting of plagioclase in the system Ab—An— H_2O and Qz—Ab—An— H_2O at $P_{\text{H}_2\text{O}} = 5$ kbars, an equilibrium problem // *Contr. Miner. Petrol.*, 1978, v. 66, p. 295—303.
- Liu M., Yund R.A.** NaSi—CaAl interdiffusion in plagioclase // *Amer. Miner.*, 1992, v. 77, p. 275—283.
- Ribbe P.H.** Exsolution textures in ternary and plagioclase feldspars: interference colors // *Feldspar Miner., Rev. Miner.*, 1983, v. 2, p. 241—270.
- Smith R.K., Lofgren G.E.** An analytical and experimental study of zoning in plagioclase // *Lithos*, 1983, v. 16, p. 153—168.
- Tsuchiyama A., Takahashi E.** Melting kinetics of plagioclase feldspar // *Contr. Miner. Petrol.*, 1983, v. 84, p. 345—354.
- Tsuchiyama A.** Dissolution kinetics of plagioclase in the melt of the system diopside—albite—anorthite, and origin of dusty plagioclase in andesites // *Contr. Miner. Petrol.*, 1985, v. 89, p. 1—16.
- Winchell P.** The compensation law for diffusion in silicates // *High Temperature Science*, 1969, v. 1, p. 200—215.
- Yund R.A.** Interdiffusion of NaSi—CaAl in peristerite // *Phys. Chem. Miner.*, 1986, v. 13, p. 11—16.
- Yund R.A., Snow E.** Effects of hydrogen fugacity and confining pressure on the interdiffusion rate of NaSi—CaAl in plagioclase // *J. Geophys. Res.*, 1989, v. 94, № B8, p. 10662—10668.
- Zaplatinsky I.** Diffusion of Co^{2+} and Ni^{2+} in magnesium oxide // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1962, v. 45, № 1, p. 28—31.

*Поступила в редакцию
16 июля 2008 г.*