

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АНДАЛУЗИТА И СИЛЛИМАНИТА ПРИ Al_2SiO_5 -ПРЕВРАЩЕНИЯХ

Остапенко Г.Т. (Институт магнетизма НАН Украины)

ostap@imag.kiev.ua

факс: (044) (424-10-20)

тел.: (044) (424-12-66)

Ключевые слова: кинетика кристаллизации, активированный комплекс, андалузит, силлиманит.

В предыдущих экспериментальных работах автора с сотрудниками [1-3] подтвержден ранее установленный факт: общий механизм Al_2SiO_5 -превращений сводится к растворению в водном флюиде неустойчивой и кристаллизации устойчивой фазы. Следовательно, процессы растворения и кристаллизации являются сущностью указанных превращений и могут выступать в роли лимитирующей (контролирующей) стадии превращения.

В работе [2] были получены кинетические уравнения скоростей превращения кианит→андалузит, кианит→силлиманит и андалузит→силлиманит в присутствии зерен кварца. Скорости представлены как функции температуры (экспоненциальная зависимость) и величины отклонения давления (P) от равновесного значения (P_*) (линейная зависимость от $(P - P_*)$). Определена энергия активации: $E = 112 \pm 38$ кДж/моль. Указанные уравнения рассматривались как уравнения скоростей кристаллизации, т.е. предполагалось, что кристаллизация андалузита или силлиманита (точнее, поверхностная реакция кристаллизации) контролирует процесс. Это предположение можно считать доказанным для случая скорости кристаллизации андалузита, так как последняя, как установлено, не зависит от площади зерен андалузита. Обоснование кристаллизации силлиманита как лимитирующей стадии доказывается ниже.

Кинетические уравнения были получены также, исходя из весьма грубого приближения одинаковой скорости кристаллизации на всей поверхности зерен. Выполненное нами дополнительное детальное микроскопическое изучение зерен полиморфов из опытов работы [2], а также детальное микроскопическое, электронно-микроскопическое и гониометрическое изучение [4] синтезированных относительно крупных (~1 мм) кристаллов андалузита показало следующее:

1. На поверхностях андалузита, близких по ориентировке к пинакоиду $\{001\}$ (т.е. почти перпендикулярных к оси C) формируется наиболее толстый наростовой слой, ограничивающийся гранью пинакоида $\{001\}$, а также гранями $\{101\}$, $\{011\}$ и $\{111\}$. Наростовой слой имеет столбчатую (шестоватую) структуру, а поверхность наиболее быстро растущей грани $\{001\}$ (скорость роста ~0,01-0,02 мм/сут при 820°C и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4,8$ кбар) имеет ячеистую структуру с полыми бугорками [4]. На поверхностях, параллельных оси C , формируется очень тонкий наростивый слой, который ограничивается главным образом гранями $\{110\}$, а также $\{100\}$ и $\{010\}$. На наиболее медленно растущей грани призмы $\{110\}$ формируются плоские участки (террасы) шириной ~30-60 мкм, разделенные макроступенями высотой ~10 мкм, а также плосковершинные диски микронных размеров. Отношение скоростей роста в направлениях параллельно и перпендикулярно оси C ($\parallel C$ и $\perp C$) равно ~6 [4]. Заметим, что согласно теории [5], отношение скоростей роста шероховатой, т.е. $\{001\}$, и гладкой, т.е. $\{110\}$ граней андалузита должно равняться отношению расстояния между ступенями к высоте ступеней. Последнее равно 3-6, т.е. в определенной мере совпадает с величиной 4-8 (~6).

2. На поверхностях силлиманита, близких к $\{001\}$, а также, по-видимому, к $\{021\}$, формируется не сплошной наростовой слой, а острые конуса в направлении $\parallel C$. Рост и формирование ограничения (по-видимому грани $\{110\}$ и $\{010\}$) в направлении $\perp C$ проявлены крайне слабо. Отношение скоростей роста $\parallel C$ и $\perp C$ равно и превышает 10.

3. Исходя из приведенных поверхностных структур (рельефов) граней можно сказать, что грань $\{001\}$ относится к типу атомно шероховатых К-граней, растущих $\parallel C$ по нормальному (одностадийному) механизму, а грани $\{110\}$, $\{100\}$ и $\{010\}$ относятся к типу гладких F-граней, растущих $\perp C$ по тангенциальному механизму (послойный рост) [5].

Были проведены статистические замеры исходных зерен полиморфов, со средним размером ~30 мкм. Они показали, что зерна андалузита и силлиманита можно условно принять за четырехгранные призмы с шириной и длиной: 23,5 и 40,5 мкм у андалузита и 26,5 и 44,5 у силлиманита, причем зерна обычно удлинены параллельно оси С.

Основываясь на экспериментальных данных степени превращения [2] и учитывая: а) анизотропию скорости роста кристаллов андалузита и силлиманита, выражающуюся в большом различии скоростей в направлениях \parallel С и \perp С; б) исходную форму зерен этих минералов; а также вводя термодинамическое сродство поверхностной реакции кристаллизации А ($A = -\Delta G$, где ΔG – свободная энергия реакции, равная $(P-P_*)\Delta V$, где ΔV – изменение объема при Al_2SiO_5 -превращении), получим эмпирические в своей основе кинетические уравнения превращений, выражающие скорости поверхностных реакций кристаллизации андалузита и силлиманита (выраженные в величинах смещений (h) поверхности):

$$(dh/d\tau)^{IC}_{Kn \rightarrow And} = 751,88 \cdot 10^{-9} RT \exp(-E/RT)(A/RT) \text{ см/сек}, \quad (1)$$

$$(dh/d\tau)^{\perp C}_{Kn \rightarrow And} = 125,31 \cdot 10^{-9} RT \exp(-E/RT)(A/RT) \text{ см/сек}, \quad (2)$$

$$(dh/d\tau)^{IC}_{Kn \rightarrow Sil} = 270,46 \cdot 10^{-9} RT \exp(-E/RT)(A/RT) \text{ см/сек}, \quad (3)$$

$$(dh/d\tau)^{\perp C}_{Kn \rightarrow Sil} = 27,04 \cdot 10^{-9} RT \exp(-E/RT)(A/RT) \text{ см/сек}, \quad (4)$$

$$(dh/d\tau)^{IC}_{And \rightarrow Sil} = 308,88 \cdot 10^{-9} RT \exp(-E/RT)(A/RT) \text{ см/сек}, \quad (5)$$

$$(dh/d\tau)^{\perp C}_{And \rightarrow Sil} = 30,88 \cdot 10^{-9} RT \exp(-E/RT)(A/RT) \text{ см/сек}. \quad (6)$$

Кристаллизация устойчивого Al_2SiO_5 -минерала осуществляется путем вхождения в поверхность его грани компонентов Al_2O_3 и SiO_2 в стехиометрическом отношении. Будем исходить из предположения [6], что элементарный этап образования нового монокулярного слоя на шероховатой грани {001} андалузита или силлиманита осуществляется скачком частиц (из раствора) в твердую фазу из слоя раствора, находящегося на межатомном расстоянии α ($\sim 10^{-8}$ см) равно $C\alpha$, где С – концентрация, в молекулах на 1 см^3 раствора [6]. В водном флюиде концентрация Al_2O_3 (в форме двух молекул $Al(OH)_3$) на 2-3 порядка меньше концентрации SiO_2 (в форме молекулы $Si(OH)_4$). Поэтому скорость кристаллизации должна лимитироваться концентрацией компонента Al_2O_3 (или пар молекул $2Al(OH)_3$) в соответствии с условием стехиометрии (конгруэнтности), т.е. величиной $\alpha C_{Al_2O_3}$. Также надо учитывать, что скорость встраивания частицы в кристаллическую решетку пропорциональна вероятности встречи частицы с изломом [5]. Учитывая эти соображения, получим уравнение скорости кристаллизации на шероховатой грани {001}, т.е. в направлении \parallel С, привлекая теорию активированного комплекса Эйринга и Поляни при относительно малых значениях А (активированный комплекс можно представить в виде условной молекулы $(Al_2SiO_5 \cdot 5H_2O)^{\ddagger}$ на изломе):

$$(dh/d\tau)^{IC}_{Kn \rightarrow And} = \frac{1}{9} \frac{kT}{h} \cdot e \cdot a \cdot C_{Al_2O_3}^{And} \cdot v_{And} \cdot \exp(\Delta S^{\ddagger}/R) \cdot \exp(-E/RT) \cdot (A/RT), \text{ см/сек},$$

где ΔS^{\ddagger} – энтропия активации; другие значения параметров при 820°C и $P_{H_2O} = 5$ кбар: $kT/h = 2,28 \cdot 10^{-13} \text{ сек}^{-1}$; $e = 2,72$; $\alpha = 10^{-8} \text{ см}$; $v_{And} = 85,18 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$; $C_{Al_2O_3}^{And} = 10,72 \cdot 10^{16} \text{ молекул/см}^3$.

Аналогичный вид будут иметь кинетические уравнения и значения параметров (при тех же температуре и давлении) для кристаллизации силлиманита при растворении кианита и андалузита. Сопоставляя эти уравнения с эмпирическими уравнениями (1), (3) и (5), получим значения энтропии активации при кристаллизации на грани {001} андалузита и силлиманита:

$$\Delta S^{\ddagger}_{Kn \rightarrow And} = -38 \text{ Дж/град}\cdot\text{моль и } \Delta S^{\ddagger}_{Kn \rightarrow Sil} = \Delta S^{\ddagger}_{And \rightarrow Sil} = -44,5 \text{ Дж/град}\cdot\text{моль}.$$

Отрицательный знак энтропии активации указывает на то, что поверхностные реакции кристаллизации андалузита и силлиманита в воде относятся к типу медленных реакций. В этом смысле они существенно отличаются (на порядок и больше) от существенно более быстрых реакций кристаллизации кварца и полевого шпата. Полученные результаты могут быть использованы при рассмотрении кристаллизации минералов в условиях метаморфизма.

Литература

1. Остапенко Г.Т. и др. // Геохимия. 1990. №3. С.852
2. Остапенко Г.Т. и др. // Геохимия. 1991. №7. С.936.

3. Остапенко Г.Т. и др. // Геохимия. 1997. №6. С.277.
4. Ostapenko G.T., Kvasnitsa V.N. и др.// J. Crystal Growth. 1998. V.186. P.420.
5. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др. Современная кристаллография. Т.3. Образование кристаллов. М.: Наука. 1980. 408 с.
6. Стрикленд-Констэбл Р.Ф. Кинетика и механизм кристаллизации. Л.: Недра. 1971. 236с.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(21) 2003

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2003 года (ЕСЭМПГ-2003)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/mineral-11.pdf

Опубликовано 15 июля 2003 г.

© Отделение наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2003

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна