

К ПРОБЛЕМЕ УЧЕТА ДИФФУЗИИ ПРИ ПЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Макаров В.П. (МГГРУ)

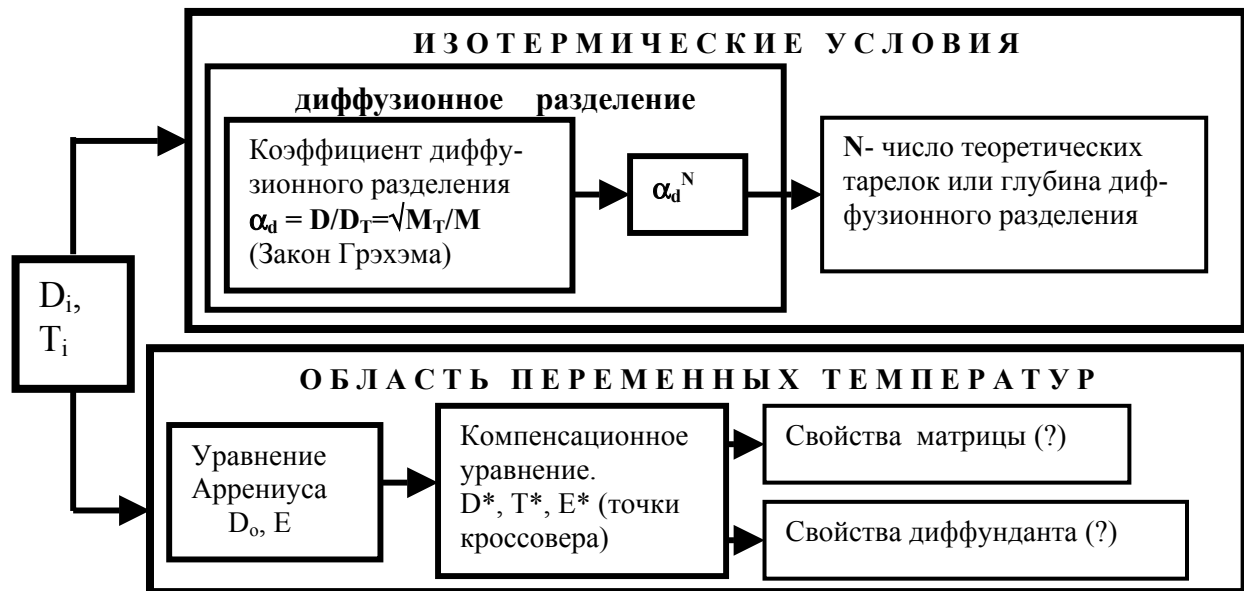
litolog@msgpa.msgpa.ru; тел.: (095) 433- 56- 44 (доб. 11- 78)

1. Влияние диффузии (ДФ) на процессы минералообразования (МО) изучено весьма слабо. Отдельные вопросы применения ДФ поднимались в гидрогеологии, геохимии изотопов и пр. Более- менее широко они применяются в геохронологии с целью изучения процессов миграции радиогенных изотопов и выяснения механизма формирования дискордантности и времени проявления наложенных процессов. При изучении условий образования рудных и силикатных систем использование представлений о ДФ носило характер гипотетических рассуждений. Основной объем работ в этой области содержал только экспериментальные определения параметров диффузии либо в расплавах, либо в твердых телах при различных температурах T и давлениях P , преимущественно в полевых шпатах, нефелине, диопсиде, биотите, мусковите, кварце либо в породах. При решении обратных задач (анализе условий МО) роль ДФ не совсем понятна. Одна из проблем - твердофазные переходы (ТФП) и ДФ, как форма выявления точек этих переходов. Применительно к природным процессам этих вопросов касались В. Daansgaard, М.К. Stewart, J. Hoefs, W.F. Giggenbach, О. Mutsabaya, Н. Sakai и др. А.А. Verbeck et al использовал эти представления при описании миграции изотопов ^{39}K и ^{41}K в зоне контактового метаморфизма, применив понятие о теоретической тарелке. Из соотечественников этой проблемы касались А.М. Зякун, А.Д. Бондарь для описания условий фракционирования изотопов C при миграции CO_2 и CH_4 . Они применили понятия о стационарной и нестационарной диффузиях. Однако, четких критериев для их выделения не предложено, так же как не предлагались вообще способы определения самого факта проявления диффузии. Более общим является представление о теоретической тарелке, широко развитое в сфере промышленного разделения изотопов (М. Шемля, 1980). Под теоретической тарелкой понимается расстояние, при прохождении которого произойдет разделение частиц согласно отношению теоретических коэффициентов диффузии.

Опыт применения представлений о ДФ при решении обратных задач в геологии выявил следующее:

- а.* Отсутствие концептуальных представлений о том, для чего нужны исследования ДФ;
- б.* Не ясна связь диффузионных параметров (ДФП) с термодинамическими параметрами образования минералов, особенно в области ТФП.
- в.* Слабая сходимость определений ДФП, выполненных разными авторами для одних и тех же условий.
- г.* При наличии многочисленных определений и единичных ДФП, а также уравнений Аррениуса $D = D_0 \exp(-E/RT)$ (E - энергия активации диффузии) нет анализа уравнения компенсации $\ln D_0 = aE + A$ и сущности точки кроссовера D^* и T^* . При решении обратных задач геологии проблема механизма протекания ДФ роли не играет.

2.Обобщение представлений о ДФ позволяет построить схему использования ДФ при исследованиях. Исходными являются частные определения параметров D_i при T_i .



Дальнейшее обобщение возможно в двух направлениях (см. схему):

А. Перемещение двух частиц в изотермических условиях ведет к их диффузионному разделению, описываемому параметром $\alpha_d = D/D_T = \sqrt{(M_T/M)}$ (D - коэффициенты ДФ; M - молекулярные веса для газов). Как обобщение- представления о теоретической тарелке (М. Шемля и др., 1980). Общее разделение описывается равенством $\alpha = \alpha_d^N$, где величина N - число теоретических тарелок, которое в природных процессах характеризует глубину диффузионного разделения элементов [1]. Эти факторы использованы при изучении распределения изотопов ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ и δD) в кальците, биотите, мусковите и роговой обманке. В результате установлено влияние ДФ на изотопный состав минералов в широком интервале T . При формировании карбонатов (скарнов, мраморов, немагматических карбонатитов) величина n изменяется в пределах 0,03- 3,0 для H_2O , $^{13}\text{CH}_4$, $^{13}\text{CO}_2$ и C^{18}O_2 . Полностью отсутствует диффузия в магматических карбонатитах. На практике это явление учитывается при определении $T_{\text{обр}}$ по изотопным данным [2]. В гидроксилсодержащих силикатах основным диффундантом является молекула H_2O : в мусковитах аплитов, сланцев и гранито- гнейсов $n = 0-1,0$; в биотитах аляскистов, гранодиоритов, сланцах, гнейсах- 0-0,65; в роговых обманках гранодиоритов $n = 1,5$.

Б. Изучение ДФ при переменных T . Первый шаг здесь построение диффузионных прямых, описываемых уравнением Аррениуса для конкретного интервала температур. Физический смысл D_0 не ясен, но известна зависимость D_0 и E от структуры минерала- матрицы, что позволяет уверенно оценивать T ТФП. Величину D_0 часто связывают с внутренним строением кристаллической решетки; так по Верту- Зинеру- Ле Клеру $D_0 = V\nu v$, (a - постоянная решетки, v - частота колебаний атома – метки около его положения равновесия, V - геометрический фактор). По Динесу (1950) $D_0 = k\nu\delta^2 \exp(E/RT_{\text{пл}})$ ($k = \text{const}$, ν - дебаевская частота, δ - межатомное расстояние; $T_{\text{пл}}$ - температура плавления). Крайние пределы изменения D_0 пытался оценить В.М. Катлинский (1984).

3. Дальнейшее обобщение ДФП - компенсационные уравнения (КУ) $\ln D_0 = aE + A$, с переменными D_0 и E . КУ возникают при само-, гетеро- и взаимодиффузии. С КУ связано понятие о точке кроссовера - точке с координатами D^* и T^* пересечения нескольких прямых диффузии. Это наименее изученная область ДФ, хотя попытки анализа проводились Н.Д. Сорокиным (1992), который связывал КУ с механизмом протекания ДФ. Он ошибочно также отделял точку кроссовера от КУ, хотя между ними имеется функциональная связь (К. Крон, Т. Крон, 1978; В.П. Макаров, 2000): параметры КУ – функции координат D^* и T^* ($A = \ln D^*$, $a = -1/RT^*$). Если $E = E^* = RT^*$, то $D = D^*$.

4. Исследования показали, что в простых системах (легированные сплавы Fe, W, Mo, Nb и др.) КУ отсутствует. КУ устанавливается в сложных системах- стекла, минералы, породы. В

изучении КУ возможны два принципиально отличных пути. Первый - изучение поведения одного и того же элемента в различных матрицах, например, в стеклах переменного состава. Здесь, таким образом, изучаются некоторые (?) **свойства самого элемента**.

Во втором случае - поведение разных диффундантов в одной и той же матрице. В этом случае изучаются уже **свойства (?) самой матрицы**. Положение прямых, в первую очередь, определяется валентностью элемента, а элементов на прямых - составом стекол. При наличии меток-ионов Y^{+1} прямые совпадают. В искусственных стеклах, если $Y = Na$, то катионы образуют последовательность: $Na < Li < K < Rb < Cs$; $Y = K$: $K < Rb < Na < Cs$; $Y = Cs$: $Cs < Rb < Na$; $Y = Rb$: $Rb < K < Cs < Na$. Здесь минимальной энергией E обладают элементы самой матрицы. Далее элементы располагаются по возрастанию атомного веса или ионного радиуса. Для меток-ионов Y^{+2} прямые уже разделяются. Сложные взаимоотношения между метками характерны для матриц – природных минералов. В последних либо $T^* > T_{пл}$ (в расплавах), либо $T^* \ll T_{пл}$ в (кристаллах): альбит (Al) $T^* = 421$ ($T_{обр} = 440^\circ C$), флогопит – 483 (Mu- 490), калишпат- 507 (570), сфалерит – $624^\circ C$, приближаясь к $T_{обр}$ их в природных условиях. С этими T^* связаны значения lgD^* соответственно: -15.10; -16.79; -14.36 и -12.04, близкие значениям D воды в расплаве Al при $T = 1100-1400^\circ C$ (Хитаров и др, 1975).

Литература

1. Макаров В.П. Способ определения глубины диффузионного фракционирования изотопов элементов природных соединений. Авт. свид. №1260906 от 09.01.1985.// Бюлл. изобр. откр., 1986, №36, С. 197.
2. Макаров В.П. Способ определения температуры образования природных соединений. Авт. свид. №1312504 от 09.01.1985 г.// Бюлл. изобр. откр., 1988, №19, С.192.

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-16.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