

# ОЦЕНКА АНИЗОТРОПИИ СКОРОСТИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ АНДАЛУЗИТА И СИЛЛИМАНИТА ПРИ ПРЕВРАЩЕНИЯХ КИАНИТ→АНДАЛУЗИТ, КИАНИТ→СИЛЛИМАНИТ И АНДАЛУЗИТ→СИЛЛИМАНИТ

Г.Т.Остапенко

Институт магнетизма НАН Украины, Киев, Украина

Вестник ОГГГН РАН № 5 (15) 2000 т.1

URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/5-2000/magm23](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/5-2000/magm23)

В ранее опубликованной работе [1] были получены кинетические уравнения превращений кианит(Ky)→андалузит(And), кианит(Ky)→силлиманит(Sil) и андалузит (And) →силлиманит (Sil):

$$(dm/dt)_{Ky \rightarrow And} = -5.96 \cdot 10^{-9} \exp(-E/RT) (P-P_*) \text{ моль/см}^2 \cdot \text{сек}, \quad (1)$$

$$(dm/dt)_{Ky \rightarrow Sil} = -1.19 \cdot 10^{-9} \exp(-E/RT) (P-P_*) \text{ моль/см}^2 \cdot \text{сек}, \quad (2)$$

$$(dm/dt)_{And \rightarrow Sil} = 0.50 \cdot 10^{-9} \exp(-E/RT) (P-P_*) \text{ моль/см}^2 \cdot \text{сек}, \quad (3)$$

где  $m$  – масса растущего кристалла (And или Sil),  $\tau$  – время,  $E$  – энергия активации, равная  $112 \pm 38$  кДж/моль для указанных превращений [1],  $P$  и  $P_*$  – выраженные в барах значения конкретного и равновесного (для равновесий  $Ky \leftrightarrow And$ ,  $Ky \leftrightarrow Sil$  и  $And \leftrightarrow Sil$  соответственно) давлений  $H_2O$  при данной температуре.

Линейная зависимость от  $(P-P_*)$  и, соответственно, от термодинамического сродства реакции  $A$  ( $A = -\Delta G_{\text{реакции}} = -\Delta V(P-P_*)$ , где  $\Delta V$  – изменение объема при реакции) соблюдается при не слишком большом отклонении от равновесия [2]. Уравнения (1) – (3) получены на основе экспериментального определения степени превращения ( $\xi$ ) в смесях, состоящих из зерен Ky и And, Ky и Sil и And и Sil (с добавлением зерен кварца). Принималось (что было, конечно, сильным упрощением, учитывая призматический габитус данных минералов, особенно Ky и Sil), что исходные зерна данных минералов имеют изометрическую (сферическую) форму и растут с одинаковой скоростью в разных направлениях. Однако детальное микроскопическое изучение характера нарастания андалузита и силлиманита на исходных зародышевых зернах этих минералов показало, что с наибольшей скоростью рост осуществляется в направлении оси C ( $\parallel C$ ), и с наименьшей – в направлениях, перпендикулярном оси C ( $\perp C$ ). На зернах андалузита отмечается ограничение за счет: а) относительно большого нарастания слоя (толщиной 5-15 мкм) в направлении  $\parallel C$ , с последующим ограничением его гранями, по-видимому,  $\{001\}$  и  $\{101\}$ ; б) очень слабого нарастания слоя (толщиной порядка 1-3 мкм) в направлении  $\perp C$  с ограничением его, по-видимому, гранью призмы  $\{110\}$ . Отношение скоростей роста  $\parallel C$  и  $\perp C$  можно весьма приближенно оценить величиной 5-10. Эти результаты согласуются с результатами работы [3], в которой показано, что такое же отношение скоростей роста монокристалла андалузита (за счет раство-

рения кианита) составляет ~ 4-8, т.е. его, в среднем, можно принять близким к 6, что близко к оценкам для микроскопических зерен андалузита. Рост в направлении  $\parallel C$  монокристалла андалузита, т.е. рост грани  $\{001\}$ , относится к типу нормального роста на К-грани, а рост грани в направлении  $\perp C$ , т.е. рост грани  $\{110\}$  (которую следует отнести к F-грани), является по характеру послынным [3]. На зернах силлиманита в направлении  $\parallel C$  формируется не сплошной наростовой слой, а острые конуса роста, контактирующие между собой у основания. Рост и формирование ограничения в направлении  $\perp C$  проявлен крайне слабо (на что указывает и образование изолированных конусов роста). Отношение скоростей роста в направлениях  $\parallel C$  и  $\perp C$  можно в первом приближении охарактеризовать числом  $\geq 10$ . Близкое значение анизотропии скорости кристаллизации характерно, по-видимому, и для кристаллов кианита.

Статистические замеры зерен исходных смесей (со средним размером зерен ~30 мкм [1,2]) показали, что ширина ( $m$ ) и длина ( $l$ ), которая обычно  $\parallel C$ , составляют в среднем 25,5 и 40,5 мкм у зерен андалузита ( $l:m=1,59$ ), 26,5 и 44,5 мкм у зерен силлиманита ( $l:m=1,68$ ) и 20,8 и 53,5 мкм у зерен кианита ( $l:m=2,57$ ). Если условно принять эти исходные зерна за четырехгранные призмы  $m \times m \times l$ , то можно вычислить пирамиды роста на гранях,  $\parallel C$  и  $\perp C$ . Таким образом были определены, вместо усредненных значений (1) – (3) по всем направлениям, скорости роста в направлении  $\parallel C$ :

$$(dm/dt)_{Ky \rightarrow And} = -10.86 \cdot 10^{-9} \exp(-E/RT) (P-P_*) \text{ моль/см}^2 \cdot \text{сек}, \quad (4)$$

$$(dm/dt)_{Ky \rightarrow Sil} = -3.15 \cdot 10^{-9} \exp(-E/RT) (P-P_*) \text{ моль/см}^2 \cdot \text{сек}, \quad (5)$$

$$(dm/dt)_{And \rightarrow Sil} = 1.01 \cdot 10^{-9} \exp(-E/RT) (P-P_*) \text{ моль/см}^2 \cdot \text{сек}. \quad (6)$$

Уравнения скорости кристаллизации (4) – (6) полезно представить как функции термодинамического сродства:

$$(dm/dt)_{Ky \rightarrow And} = 14.59 \cdot 10^{-9} \exp(-E/RT) \cdot A \text{ моль/см}^2 \cdot \text{сек}, \quad (7)$$

$$(dm/dt)_{Ky \rightarrow Sil} = 5.42 \cdot 10^{-9} \exp(-E/RT) \cdot A \text{ моль/см}^2 \cdot \text{сек}, \quad (8)$$

$$(dm/dt)_{And \rightarrow Sil} = 6.19 \cdot 10^{-9} \exp(-E/RT) \cdot A \text{ моль/см}^2 \cdot \text{сек}, \quad (9)$$

где  $A$  выражается в джоулях.

Значение скорости в направлении  $\perp C$  определяются из (4) – (9) делением численных коэф-

фициентов на 6 (превращение  $Ky \rightarrow And$ ) и на 10 (превращение  $Ky \rightarrow Sil$  и  $And \rightarrow Sil$ ).

Из уравнений (7) – (9) следует, что при одинаковых значениях сродства: 1) с наибольшей скоростью кристаллизуется андалузит, а с наименьшей – силлиманит; отношение этих скоростей составляет 2,35 - 2,69; 2) наблюдается практически одинаковая скорость превращения  $Ky \rightarrow Sil$  и  $And \rightarrow Sil$ , что указывает на то, что скорость кристаллизации силлиманита, а не скорости растворения кианита и андалузита являются лимитирующими стадиями превращений  $Ky \rightarrow Sil$  и  $And \rightarrow Sil$ . Можно также полагать, что скорость кристаллизации кианита является лимитирующей стадией при превращении  $Ky \rightarrow And$ .

Полученные значения скоростей роста кристаллов андалузита и силлиманита, а также кианита, можно применить для установления временных интервалов превращения между  $Al_2SiO_5$ -минералов (при их контакте в метаморфической

породе [1]). Количественные данные по скоростям растворения и кристаллизации указанных алюмосиликатов, рассматриваемых в этой статье, и других метаморфических минералов [4,5] также необходимы для разработки теории процесса роста порфиробластов, как объемных тел с разной степенью идиоморфизма.

1. Ostapenko G.T. et al. (1992) // *Geochem. International*, v. 29, N 2, pp. 1 – 10.
2. Ostapenko G.T. et al. (1997) // *Geochem. International*, v. 35, N 3, pp. 235 – 238.
3. Ostapenko G.T. et al. (1998) // *J. Cryst. Growth*, v. 186, pp. 420 – 426..
4. Murphy W.M., Helgeson H.C. . (1989) // *Amer. J. Sci.*, v. 289, N 1, pp. 17 –101.
5. Schramke J.A. et al. (1986) // *Amer. J. Sci.*, v. 287, N 6, pp. 517 – 559.