

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТАСОМАТИЧЕСКАЯ КОЛОНКА КАК ИНСТРУМЕНТ ПОЛУЧЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Зарайский Г.П., Балашов В.Н., Лебедева М.И., Соболева Ю.Б.

Институт экспериментальной минералогии РАН, г. Черноголовка Московской обл.

zaraisky@iem.ac.ru; balashov@UDel.Edu

Факс/тел.: (096) 52-46205

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты №№ 99-05-65438 и 00-15-98504-школа)

Вестник Отделения наук о Земле РАН, № 1(20)'2002

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2002/informbul-1.htm#term-6

Экспериментальное моделирование метасоматического замещения горных пород под воздействием гидротермальных растворов при температурах выше 400°C [1] приводит к образованию по изначально однородной породе зональных метасоматических колонок, характеризующихся резкими границами зон, равновесными соотношениями минеральных ассоциаций внутри зон и правильной термодинамической последовательностью минеральных зон, соответствующей локально-равновесной модели метасоматической зональности Д.С. Коржинского [2]. Однако с уменьшением температуры ниже 400°C границы зон становятся нерезкими, сохраняются реликтовые неравновесные минералы, обнаруживается все большее отклонение структуры колонок от локально-равновесной, все большую роль начинают играть кинетические факторы. Было показано, что структура таких колонок может быть хорошо описана с помощью приложения *макрокинетической модели с обратимыми химическими реакциями* [3,4]. Макрокинетическая модель рассматривает перенос компонентов и растворение исходных и кристаллизацию новых минералов во времени и в пространстве через взаимосвязанную систему транспортных и кинетических уравнений. Модельным результатом является полное количественное описание метасоматической колонки как определенного концентрационного распределения минералов, пористости и компонентов водного раствора по длине колонки для данного момента времени.

Целью настоящего сообщения является демонстрация возможности получения количественной информации о кинетических константах и скоростях гетерогенных химических реакций раствор-порода по результатам экспериментального моделирования диффузионного метасоматоза посредством обработки экспериментальных данных с помощью численной макрокинетической модели. В качестве объекта экспериментального моделирования была выбрана колонка диффузионного метасоматоза, образующаяся в результате воздействия кислого хлоридного калий содержащего раствора на гаплогранитную смесь природных минералов при температуре 350°C и давлении 100 МПа и длительности опыта 118 часов. Порошок гаплогранитной смеси минералов Qtz (38 мас.%) + Ab(38%) + Kfs(24%) плотно набивали в открытую платиновую ампулу диаметром 3 и длиной 30 мм, которая помещалась в большую платиновую ампулу, имевшую диаметр 10 мм и длину 100 мм. Во внешнюю ампулу заливали раствор, к которому добавляли 0,1 г порошка кварца для насыщения кремнеземом, после чего ампулу заваривали и помещали в реактор экзоклавной установки таттловского типа. В процессе опыта раствор воздействовал на гаплогранит путем диффузии компонентов через открытое отверстие малой ампулы. Распределение минералов в измененном гаплограните после опыта изучали в полированных шлифах на микрозонде методом точечного анализа отдельных минералов и методом сканирования по поперечным профилям с целью определения изменения валового химического состава породы в последовательных сечениях колонки. Расстояние между профилями сканирования составляло от 0,5 до 1 мм. Результаты анализа по каждому профилю пересчитывали на количественный минеральный состав. Теоретически локально-равновесный процесс метасоматического преобразования гаплогранита при параметрах эксперимента сводится к замещению полевых шпатов мусковитом и кварцем в средних зонах колонки и пиррофиллитом и кварцем в тыловых зонах с образованием следующей «равновесной» последовательности зон: $\rightarrow | \text{Qtz} | \text{Qtz} + \text{Prl} | \text{Qtz} + \text{Ms} | \text{Qtz} + \text{Ms} + \text{Kfs} | \text{Qtz} + \text{Ab} + \text{Kfs} |$. Реальная экспериментальная колонка, полученная в указанных выше условиях, сильно отличается от локально-равновесной. Только тыловая кварц-пиррофиллитовая зона и передовая зона исходной породы (Qtz + Ab + Kfs) экспериментальной колонки соответствуют теоретически равновесной последовательности зон. Однако в ней отсутствуют две средние мусковит содержащие зоны. Кроме того, границы зон не резкие, а размытые, с постепенным

убыванием количества исходных минералов и увеличением количества новообразованного пиррофиллита, формирование которого не ограничивается тыловой зоной, а прослеживается на протяжении всей колонки. Можно заключить, что строение экспериментальной колонки в значительной мере определяется кинетическими соотношениями скоростей химических реакций, а не локальным равновесием.

В расчетах по макрокинетической модели равноправно участвовали 8 минералов: кварц, альбит, калиевый полевоый шпат, пиррофиллит и мусковит, а также андалузит, каолинит и корунд. Однако последние 3 минерала, являющиеся термодинамически неустойчивыми при данных условиях, в модели не реализовались. Значения констант скоростей реакций конгруэнтного растворения минералов при параметрах опыта были получены путем обработки литературных экспериментальных данных. Величины констант осаждения выбирались близкими к константам растворения. Исходные значения коэффициентов диффузии в растворе для всех компонентов были приняты одинаковыми и равными средней величине для KCl и NaCl при 350°C, P=100МПа по нашим экспериментальным данным $2.22 \cdot 10^{-8}$ м²/сек. Величина эффективного коэффициента диффузии в модели равнялась произведению коэффициента диффузии в растворе на величину переменной пористости, изменение которой учитывалось в модели. Транспортно-реакционная система уравнений в частных производных решалась неявным конечно-разностным методом. Количество узлов конечно-разностной схемы равнялось 101 при их равномерном распределении по длине колонки.

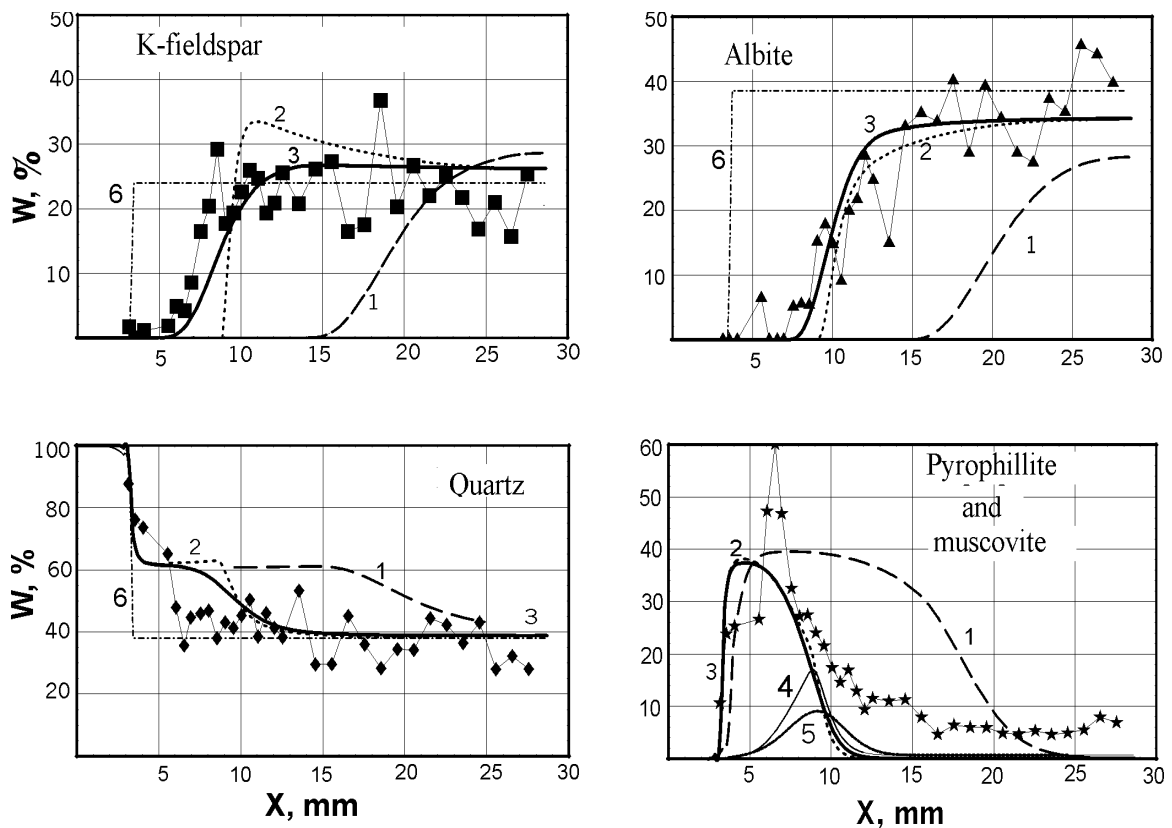


Рис.1. Распределение Kfs, Ab, Qtz, Prl и Ms по экспериментальным данным (значки) и по макрокинетической модели при различных значениях кинетических констант (теоретические кривые 1, 2, 3):

- 1 – при литературных значениях коэффициентов диффузии и кинетических констант.
- 2 - при уменьшенном в 5 раз коэффициенте диффузии и лит. значениях кинетических констант.
- 3 - при уменьшенном в 5 раз коэффициенте диффузии и «наилучшем» значении значениях кинетических констант (см. текст).

Полученные расчетные кривые распределения минералов по длине колонки за время опыта 118 часов отражают значительно более интенсивные преобразования гаплогранита по сравнению с экспериментом (рис. 1). Это свидетельствует о более низком реальном коэффициенте диффузии в поровом растворе в условиях экспериментов по сравнению со значением, принятым в расчетной модели. Для приближения теоретических реакционных фронтов к экспериментальным необходимо уменьшение коэффициента диффузии в 5 раз. Дальнейшее приближение модельных данных к экспериментальным требует уменьшения значений принятых кинетических констант, поскольку расчетные кривые распределения исходных минералов гаплогранита имеют более крутой наклон на фронтах растворения, чем расположение экспериментальных точек. Наилучшее соответствие с экспериментом для всех минералов дают кривые распределения, полученные при следующих значениях констант: $k_{Ab}^+ = 0,2$ литературного значения, $k_{Kfs}^+ = 0,1$ литературного значения, $k_{Kfs}^- = 0,5$ литературного значения, остальные константы равны 1, т.е. соответствуют литературным значениям. Модельные расчеты показывают образование наряду с пиррофиллитом небольшого количества мусковита, максимум которого сдвинут вправо (дальше по колонке) по сравнению с максимумом пиррофиллита. Вполне возможно, что мусковит присутствует и в экспериментальных колонках в тонких срастаниях с пиррофиллитом, Это подтверждается нередким присутствием калия (до 2-3% K_2O) в анализах пиррофиллита точечным зондом. Таким образом, впервые продемонстрирована принципиальная возможность определения кинетических и диффузионных параметров на основании обработки результатов транспортного эксперимента, максимально близкого к процессу природного метасоматического минералообразования.

Литература

1. Зарайский Г.П. (1989). Зональность и условия образования метасоматических пород // М.: Наука. 342 с.
2. Коржинский Д.С. (1969). Теория метасоматической зональности // М.: Наука. 121 с.
3. Балашов В.Н., Лебедева М.И. (1989). О переходе к локальному равновесию при развитии диффузионной биметасоматической зоны // Докл. АН СССР. Т.307. С.703-707.
4. Зарайский Г.П., Балашов В.Н., Лебедева М.И. (1989). Макрокинетическая модель метасоматической зональности // Геохимия. № 10. С.1386-1395.