

В.Ю. ГЕРАСИМОВ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДИФфуЗИИ  
ЖЕЛЕЗА И МАГНИЯ В ГРАНАТАХ

(Представлено академиком Н.А. Шило 27 III 1986)

Гранатсодержащие парагенезисы метapelитов являются наиболее информативными с точки зрения термобарометрии и кинетики минеральных равновесий. В гранулитах гранат хорошо сохраняет диффузионную зональность регрессивного метаморфизма. Она возникает на контакте граната с другими железо-магнезиальными силикатами вследствие неравновесного перераспределения компонентов между фазами и является потенциальным источником информации о скорости охлаждения метаморфических систем при изменении регионального геодинамического режима.

Механизм образования зональных кристаллов рассматривался во многих работах [1-4], имеются хорошие данные по термодинамике минеральных равновесий с участием граната [5, 6], и только отсутствие надежных кинетических коэффициентов тормозит построение количественных моделей. Исследования по диффузии в гранатах в [7, 8] проводились с использованием порошковых агрегатов минерала и результаты экспериментов существенно зависели от дисперсности и диффузии по границам зерен, скорость которой в несколько раз выше, чем в объеме кристалла [9].

Для устранения этого негативного явления в наших экспериментах использовались гомогенные природные гранаты пироп-альмандинового ряда. Содержание в них спессартинового и гроссулярового компонентов в сумме не превышало 5 мол.%. Таким образом, система была сведена практически к бинарной с небольшим постоянным фоном Са и Мп, очень характерным для гранатов из глиноземистых гнейсов гранулитовых комплексов. Это обстоятельство в перспективе должно облегчить прикладные исследования.

Поскольку гранат изотропный минерал, то диффузионная задача может быть сведена к одномерной с простейшими граничными и начальными условиями: диффузия в бесконечном стержне с двумя полубесконечными пространствами, в каждом из которых в начальный момент времени имеется определенная постоянная концентрация диффундирующего компонента, а первоначальная граница раздела между ними перпендикулярна оси стержня.

Для изотермического случая решение второго уравнения Фика

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial(D(\partial c/\partial x))}{\partial x}$$

с заданными начальными и граничными условиями

$$c(x, 0) = \begin{cases} c_1, & x > 0, \\ c_2, & x < 0; \end{cases} \quad \left. \frac{dc(x, t)}{dx} \right|_{x = \pm\infty} = 0$$

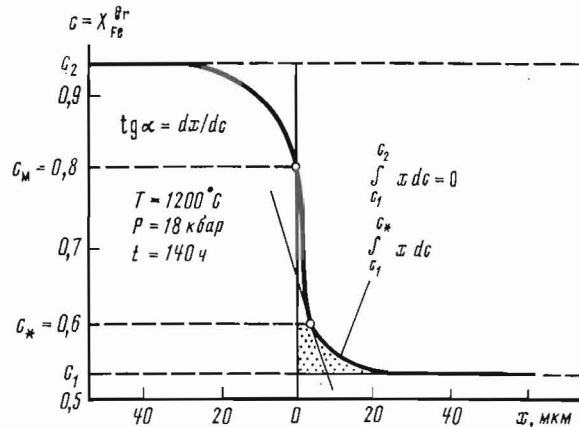


Рис. 1. Графическое представление метода Больцмана-Матано

может быть получено в виде решения Больцмана-Матано [10] (рис. 1):

$$D_{c_*} = - \frac{1}{2t} \frac{dx}{dc} \int_{c_1}^{c_*} x dc,$$

где точка  $x_M = 0$  находится из условия

$$\int_{c_1}^{c_M} x dc = - \int_{c_M}^{c_2} x dc.$$

Опыты проводили на установке типа цилиндр-поршень [11] с твердой средой, передающей давление, в температурном интервале 1050–1200 °С при давлениях 18 и 23 кбар. Кристаллы природных гранатов разрезали на секции толщиной 0,5–0,8 мм при помощи алмазной пилы, поверхности секций полировали на алмазной пасте 1/0 мкм. Затем фрагменты полированных пластинок площадью около 1 мм<sup>2</sup>, взятых от каждого из кристаллов граната, попарно соединяли полированными поверхностями и запечатывали в платиновую капсулу. Капсулу заваривали и помещали в просушенную тальковую ячейку с графитовым нагревателем. Ячейку загружали в камеру высокого давления аппарата цилиндр-поршень и подвергали высокобарному изотермическому отжигу от 140 до 300 ч.

Температуру контролировали при помощи платино-родиевой термопары ПР 6/30 и ВРТ-2. Давление измеряли по жидкостному манометру, с учетом калибровочных поправок для ячеек данного типа точность измерений составляла ± 1,5 кбар. Температуру измеряли по цифровому вольтметру с точностью ± 5 °С.

После эксперимента капсулу разрезали перпендикулярно первоначальной границе раздела контактирующих гранатовых пластинок. Срез тщательно полировали на алмазной пасте и после напыления углеродом анализировали на рентгеновском микроанализаторе "Сamebax". Съемку проводили в автоматическом режиме по профилю, перпендикулярному исходной границе раздела, с шагом 1 мкм. В каждой точке производили полный количественный силикатный анализ на 10 элементов.

Фотография зоны профилирования в характеристическом рентгеновском излучении железа показывает равномерное распределение элемента вдоль фронта диффузии и его градиентный характер в перпендикулярном направлении — вдоль диффузионного потока (рис. 3). Такая картина свидетельствует о беспрепятственном протекании диффузии через первоначальную границу раздела. В зависимости от температуры и длительности опыта мощность диффузионных зон колебалась от 20 до 60 мкм.

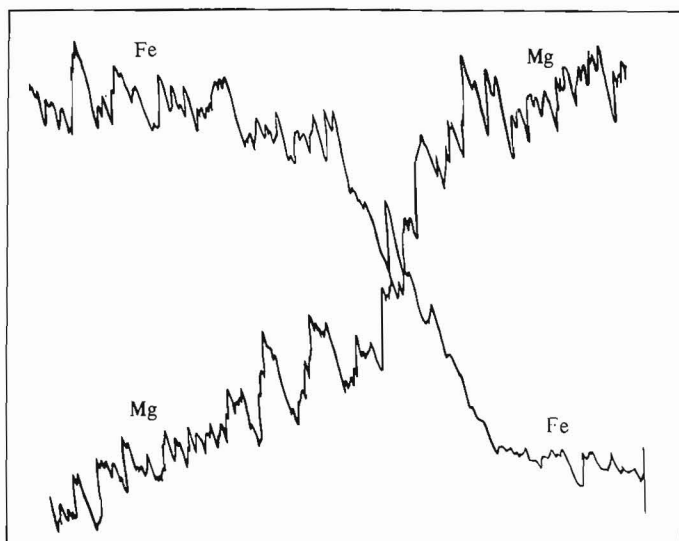


Рис. 2. Интенсивность характеристического рентгеновского излучения Fe и Mg вдоль линии сканирования через диффузионную зону. Отчетливо проявлен взаимокомпенсирующий характер распределения элементов

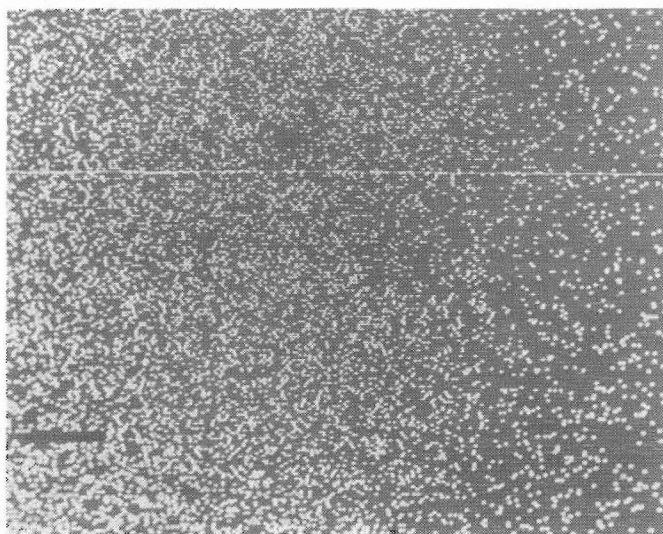
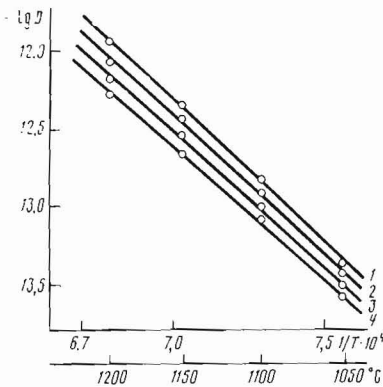


Рис. 3. Фотография диффузионной зоны в характеристическом рентгеновском излучении Fe. Линия автоматического профилирования (светлая горизонтальная черта) перпендикулярна фронту диффузии. Размер микрон-маркера (темная черта) 10 мкм

Увеличение давления в опытах на 5 кбар заметного влияния на ход и результаты эксперимента не оказало.

Фугитивность кислорода в эксперименте контролировалась на уровне буфера C-CO-CO<sub>2</sub> и во всем диапазоне температур не превышала величины  $10^{-10}$  бар [12], железо в гранатах по результатам анализов сохраняло закисную форму.

Рис. 4. Зависимость коэффициента взаимодиффузии Fe и Mg в гранатах пироп-альмандинового ряда от обратной температуры и состава твердого раствора.  $\bar{D}_0 = 1,662 \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $\bar{Q} = 345 \text{ кДж/моль}$ . 1 -  $X_{\text{Fe}}^{\text{Gr}} = 0,9$ , 2 - 0,8, 3 - 0,7, 4 - 0,6



Для определения температурной зависимости коэффициента диффузии была проведена серия изотермических опытов с шагом по температуре в  $50^\circ\text{C}$ . Полученные диффузионные профили обсчитывали по методу Больцмана—Матано. Результаты экспериментов приведены на рис. 4. Указанный интервал железистости практически полностью перекрывает диапазон составов природных гранатов из метapelитов. Средняя величина энергии активации составила  $82,6 \text{ ккал/моль}$  ( $345 \text{ кДж/моль}$ ). Поскольку в интересующем нас интервале температур и давлений в гранатах пироп-альмандинового ряда отсутствуют фазовые переходы, то экстраполяцию коэффициента диффузии на сравнительно низкие температуры природных процессов можно проводить по уравнению Аррениуса.

$$D = D_0 \exp(-Q/RT).$$

В нашем случае с учетом зависимости коэффициента диффузии от концентрации предэкспоненциальный фактор описывается соотношением

$$D_0 = \exp(8,96X_{\text{Fe}}^{\text{Gr}} - 6,54) \text{ см}^2/\text{с},$$

а энергия активации становится линейной функцией состава

$$Q = (21,63X_{\text{Fe}}^{\text{Gr}} + 65,67) \text{ ккал/моль}, \quad X_{\text{Fe}}^{\text{Gr}} - \text{железистость}.$$

Таким образом, коэффициент диффузии увеличивается с возрастанием железистости граната и резко убывает с падением температуры.

Сравнивая аналогичные характеристики по гранату и оливину [13], следует заметить, что возрастание коэффициента диффузии с увеличением железистости, вероятно, является общей тенденцией для железо-магнезиальных силикатных твердых растворов, хотя в гранате она проявлена относительно слабо. Поэтому для практических расчетов в малом диапазоне изменения концентрации можно пользоваться усредненными значениями энергии активации, ограничиваясь вычислением только предэкспоненциального фактора в уравнении Аррениуса. Температурная зависимость коэффициента диффузии в гранате выражена значительно сильнее, чем в оливине, так как энергия активации для граната почти в два раза выше.

В целом низкие значения коэффициентов диффузии, полученные в данной работе, хорошо согласуются с природными наблюдениями и результатами исследований в [8] по диффузии в порошковых агрегатах, для которых при тех же параметрах эксперимента получены несколько более высокие значения коэффициентов диффузии с относительно более низкими значениями энергии активации. Такое отклонение вполне закономерно, так как диффузия в порошках сильно зависит от диффузии по границам зерен, которая облегчает транспортные процессы в среде и создает видимость более быстрой диффузии.

Ошибку метода можно оценить, учитывая параболическую зависимость координаты профиля от времени, при этом из приближенного соотношения  $x_{\text{max}}^2 \approx 4Dt$

[10] величина абсолютной ошибки метода будет определяться формулой

$$(1) \quad \Delta D = \pm \frac{2x \cdot \Delta x \cdot t + \Delta t \cdot x^2}{4t^2} \text{ см}^2/\text{с},$$

где  $\Delta x$  и  $\Delta t$  — ошибки измерения координаты профиля и длительности эксперимента соответственно. Тогда относительная ошибка метода с учетом погрешности измерений в условиях описанного эксперимента составит 10–15%, а абсолютная ошибка логарифма коэффициента диффузии определится выражением

$$\Delta \lg D = \pm \frac{\Delta D}{D \ln 10} \approx \pm 0,050 - 0,075.$$

В заключение отметим, что в соответствии с выражением (1) величина ошибки метода может быть уменьшена путем увеличения длительности эксперимента, так как  $x \sim \sqrt{t}$ .

Институт экспериментальной минералогии  
Академии наук СССР  
Черноголовка Московской обл.

Поступило  
27 III 1986

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Lasaga A.C., Richardson S.M., Holland H.D.* In: Energetics of Geological Processes. N.Y.: Springer-Verlag, 1977, p. 353–388.
2. *Lasaga A.C.* In: Kinetics and equilibrium in mineral reactions. Advances in Physical Geochemistry. N.Y.: Springer-Verlag, 1983, vol. 3, p. 81–114.
3. *Loomis T.P.* Ibid., p. 1–60.
4. *Королюк В.Н.* — ДАН, 1982, т. 266, № 4, с. 984–988.
5. *Перчук Л.Л.* Равновесия породообразующих минералов. М.: Наука, 1970. 318 с.
6. *Перчук Л.Л. и др.* Биотит-гранат-кордиеритовые равновесия и эволюция метаморфизма. М.: Наука, 1983, 196 с.
7. *Freer R.* — Nature, 1979, vol. 280, p. 220–222.
8. *Freer R.* In: Progress in experimental petrology. Nat. Environm. Res. Council Publ. Ser. D, 1981, № 18, p. 36–39.
9. *Зайт В.* Диффузия в металлах. М.: ИЛ, 1958. 381 с.
10. *Crank J.* The mathematics of diffusion. Oxford: Univ. Press, 1975.
11. *Boyd F.R., England J.L.* — J. Geophys. Res., 1960, vol. 65, p. 741–748.
12. *Бабанский А.Д., Рябчиков И.Д., Богатиков О.А.* Эволюция щелочноземельных магм. М.: Наука, 1983. 96 с.
13. *Misener D.J.* In: Geochemical transport and cinetics. Washington: Carnegie Inst. Press, 1974, vol. 634, p. 117–129.