

КИНЕТИКА ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ ВОДА-CO₂ В КАНАЛАХ СТРУКТУРЫ (Mg, Fe²⁺)-КОРДИЕРИТА

Бульбак Т.А., Шведенков Г.Ю.*, Свердлова В.Г., Рипинен О. И.

Институт минералогии и петрографии СО РАН
 taras@uiggm.nsc.ru.; факс: (3832) 33-27-92; тел.: (3832) 33-24-12
 *Новосибирский государственный университет
 shved@nsu.ru, факс: (3832) 30-22-42; тел.: (3832) 39-78-10

Ключевые слова: Fe-Mg кордиерит, флюид, изотопный обмен

Использование кордиерита в качестве сенсора флюидной среды метаморфогенного минералообразования предопределяет необходимость оценки степени сохранности флюидных компонентов в каналах структуры кордиерита при регрессивном изменении P-T параметров. В решении этой проблемы важное место занимает характеристика диффузионного процесса обмена содержимого структурных каналов с внешним флюидом. Это создает основу для количественных оценок изменений флюидного содержимого каналов кордиерита в ходе геологических процессов. В настоящей работе определены коэффициенты диффузии воды в кордиерите в условиях близких к равновесным выполнено на основе результатов экспериментов по изучению кинетики изотопного обмена между водным содержимым каналов кордиерита и D₂O в окружающем флюиде. Идея опытов заключалась в следующем: поместить предварительно насыщенный водой кордиерит в неравновесные условия, тем самым инициировать частичный сброс H₂O и обеспечить возможность обмена компонентами, содержащимися в каналах его структуры и окружающем флюиде.

Исходный Mg-кордиерит получен гидротермальным синтезом в золотой ампуле при P_{H₂O} = 275 МПа и T=595 °C в течение 52 часов из высушенного геля состава 2MgO-2Al₂O₃-5SiO₂. Исходный секанинаит с железистостью $F = \frac{Fe^{2+}}{Fe^{2+} + Mg} \cdot 100 = 97,7\%$ синтезирован гидротермально при P_{H₂O} = 200 МПа и T=650 °C в течение 240 часов из железистого стехиометричного геля соответствующего состава на затравки предварительно полученного кордиерита с железистостью 75% по традиционной двухампульной методике буферирования P_{O₂}. В дальнейшем магнезиальный и железистый образцы со средним размером кристаллитов 37±2 μm подвергались обработке тяжелой водой и двуокисью углерода при P=50, 100, 150, 200 МПа и температурах от 700 до 200 °C с различными временными экспозициями.

На основе экспериментального изучения кинетических характеристик обменных реакций H₂O→D₂O и H₂O→CO₂ в каналах структуры кордиерита определены параметры "закрытия" системы (Mg, Fe²⁺)-кордиерит - водно-углекислотный флюид. Обмен флюидными компонентами между водным кордиеритом и внешним флюидом прекращается вне поля устойчивости Mg- и Fe-кордиеритов при изменении общего давления от 50 до 200 МПа в интервале температур 200-350°C.

Поскольку миграция молекул флюида в кордиерите вероятнее всего происходит вдоль каналов структуры, то вполне допустимо применение решения дифференциального уравнения диффузии в цилиндре для одномерного случая [1]. Средние значения коэффициента диффузии воды в Mg-кордиерите лежат в интервале (2,49±1,15)*10⁻¹² – (2,62±0,618)*10⁻¹⁵ см²/сек при T=700-200 °C, а энергия активации оценена на уровне 16,54±0,99 ккал/моль H₂O, частотный фактор D₀=(2,71±0,34)*10⁻⁸ см²/сек. Для секанинаита коэффициенты диффузии воды определены как (1,13±0,33)*10⁻¹² – (5,60±0,336)*10⁻¹⁵ см²/сек в интервале температур 700-300 °C, энергия активации составляет 17,35±1,87 ккал/моль H₂O, D₀=(1,29±0,76)*10⁻⁸ см²/сек.

Значение энергии активации диффузии, определенное по нашим данным (рис. 1), в пределах точности совпадает с энергией активации реакции гидратации кордиерита, определенной Мирвальдом с соавторами (13±2,5 ккал/моль H₂O) [2]. Это означает, что основным фактором, опре-

деляющим скорость реакции гидратации, является диффузионная подвижность воды в каналах структуры кордиерита. Определенные нами значения коэффициентов диффузии, в подтверждение результатов Мирвальда с соавторами [2], оказались несколько ниже эффективных значений, определенных для условий дегидратации в работах Лепезина и Осоргина [3, 4].

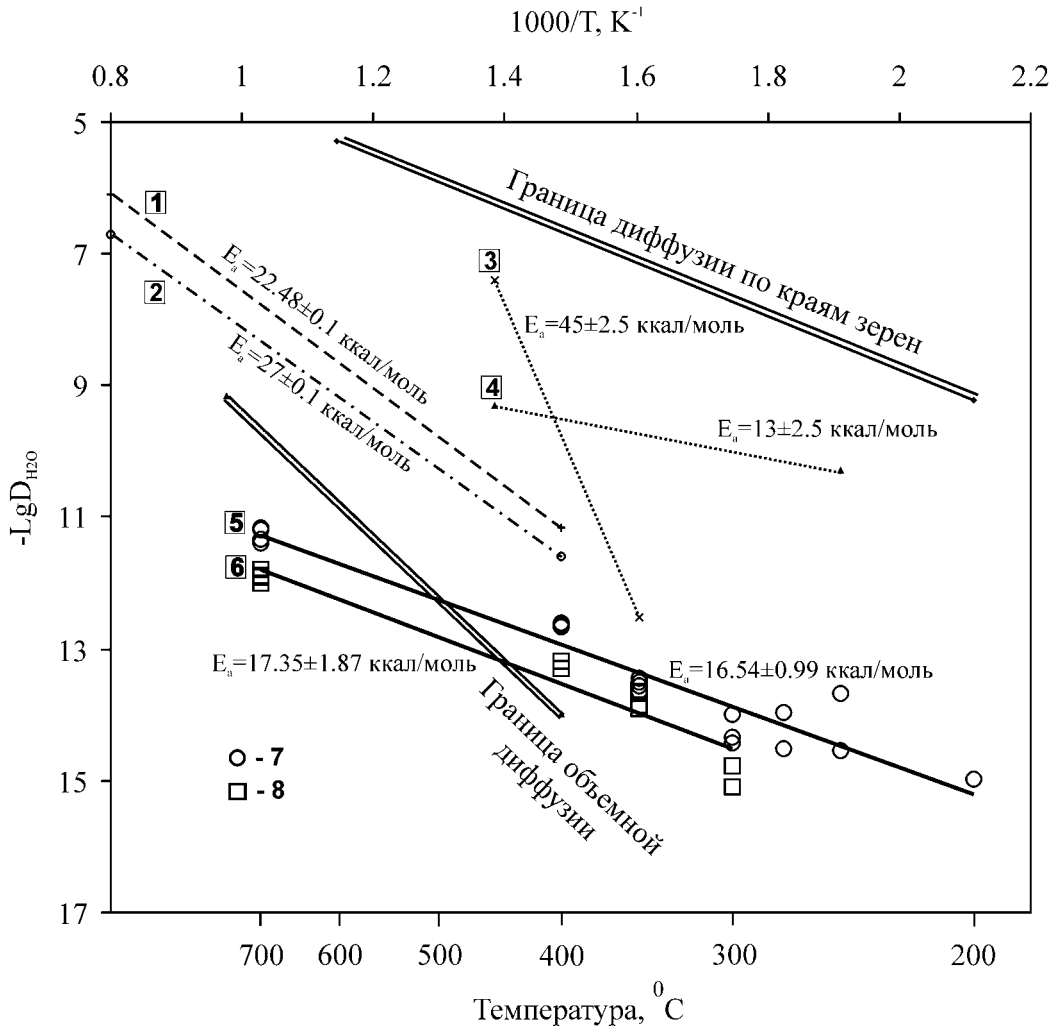


Рис. 1. Результаты определения энергии активации диффузии воды в кордиерите по экспериментальным данным: 1 - расчет по модели диффузии из цилиндра [4]; 2 - расчет по модели диффузии из сферы [3]; 3 - дегидратация Mg-кордиерита [2]; 4 - гидратация Mg-кордиерита [2]; 5, 6 - наши определения по данным изотопного обмена для магнезиального кордиерита и секанинита, соответственно. 7, 8 – наши результаты определений коэффициентов диффузии воды по данным изотопного обмена для магнезиального кордиерита и секанинита, соответственно. Границы по межзерновой и объемной диффузии указаны по [2].

Исследования, описанные в этой публикации, выполнены при финансовой поддержке по грантам CRDF REC-008 (NO-008-XI) для независимых государств бывшего Советского Союза, YI-CG-08-06 CRDF и Минобрания России в рамках Программы “Фундаментальные исследования и высшее образование”, РФФИ 03-05-65076, Минобрания РФ (ЕЗН ЗН-116-00, ЕЗН ЗН-018-00), а также по грантам Президента РФ для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ РФ НШ-225.2003.5 и СО РАН для молодых ученых (2003-88).

Литература

1. Араманович И.Г., Левин В.И. Уравнения математической физики // М.: Наука, 1969, С. 288.
2. Mirwald P.W., Jochum C., Maresch W.V. Rate studies on hydration on and dehydration of synthetic Mg-cordierite // Materials Science Forum, 1986, V. 7. PP. 113-122.
3. Лепезин Г.Г., Осоргин Н.Ю. Кинетика дегазации природных кордиеритов: определение коэффициентов диффузии H_2O в изотермических условиях // Доклады РАН, 1994, Т. 339, № 5. СС. 658-661.
4. Осоргин Н.Ю. Кинетика дегазации (H_2O и CO_2) кордиеритов и ее значение для метаморфической петрологии // Диссертация на соискание степени кандидата геолого-минералогических наук. Новосибирск. 1991. С. 163.

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПИГ-2004)
URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/informbul-1/mineral-30.pdf
Опубликовано 1 июля 2004 г.

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2004

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