

УДК 550.93+550.89

## ДИФФУЗИЯ КИСЛОРОДА И ДИФФУЗИОННАЯ ВЯЗКОСТЬ НЕКОТОРЫХ СИЛИКАТОВ

© 2003 г. А. С. Батырмурзаев, А. А. Бекиева, З. А. Абдуллаева

Представлено академиком М.Ч. Залихановым 18.02.2003 г.

Поступило 05.03.2003 г.

Явления диффузии ионов в силикатах представляют существенный интерес не только для геофизиков, но и при решении геохимических и космохимических задач. Для выяснения условий в мантии Земли должны быть поняты механизмы, контролируемые свойствами мантийных минералов. Доминирующими процессами, определяющими неупругие свойства среды, являются процессы диффузии и самодиффузии. Так как рассматривается в основном верхняя мантия, то диффузия в силикатах обеспечивается механизмами пластического течения – фазовыми переходами в мантии. С другой стороны, оливины распространены обширно в изверженных породах и каменных метеоритах. Следует заметить, что взаимодействие течений вещества в мантии с корой определяется в первую очередь вязкостью верхних частей мантии. Реологическое поведение твердых тел при высоких температурах подобно поведению вязкой жидкости. Такая вязкость называется диффузионной  $\eta$ , так как перенос вещества осуществляется за счет самодиффузии [1, 2].

Определение из данных эксперимента параметров диффузии и на их основе оценки диффузионной вязкости важны при интерпретации зональной структуры discordantных возрастов и (или) термальной истории горных пород и минералов [3]. Согласно Я. Френкелю [4], “носители” диффузии, т.е. возбуждения, осуществляющие элементарные акты диффузии, являются одновременно “носителями” и вязкости жидкостей и аморфных тел.

Задача формулируется следующим образом: определить диффузионную вязкость  $\eta$  минералов (или горных пород) для случая, когда минералы обладают идеальной кристаллической структурой.

Из выражения для высокотемпературной диффузии [1] находим

$$\eta = \frac{AkTr^2}{a^3 D_0} \exp \frac{E}{RT}, \quad (1)$$

где  $A \sim 0.033$  – константа,  $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – постоянная Больцмана;  $a$  – постоянная кристаллической решетки;  $r$  – средний радиус (размер) зерен минерала ( $r \sim 10^{-3}$  м);  $E$  – энергия активации диффузии (ккал/моль);  $T$  – температура (К). Величину  $a^3$  можно определить по формуле [5]:

$$a^3 = \frac{V}{Nn} = 9.5 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3, \quad (2)$$

где  $V$  – молярный объем типичных минералов мантийного вещества;  $N$  – число Авогадро;  $n$  – число ионов в молекуле минерала (в среднем  $n = 7$ ). Ввиду того, что плотность упаковки ионов в решетках мантийных минералов различается незначительно, молярный объем оливина (около  $4 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>/моль [5]) меняется пропорционально количеству ионов.

В конечном итоге расчет диффузионной вязкости производится по формуле [5, 6]

$$\eta = \frac{5 \cdot 10^{-2} T}{D_0} \exp \frac{E}{RT}. \quad (3)$$

Известно [2], что катионы не могут обуславливать диффузионную вязкость, так как они располагаются лишь в некоторых пустотах в почти плотнейшей упаковке из больших кислородных анионов. Поэтому здесь, как и в работе [6], для оценки  $\eta$  использованы именно параметры диффузии кислорода, полученные различными исследователями [8–13]. В табл. 1 приведены основные параметры диффузии кислорода (коэффициенты диффузии  $D_0$ , энергии активации диффузии  $E_D$ ; диффузионные вязкости  $\eta_D$  и энергии активации процесса диффузионной вязкости  $E_\eta$ ) для рассмотренных силикатов. На рис. 1 представлены

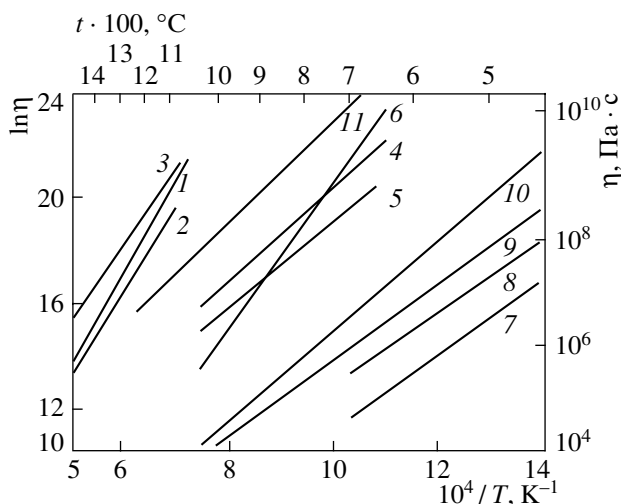
Институт проблем геотермии  
Дагестанского научного центра  
Российской Академии наук,  
Махачкала

**Таблица 1.** Параметры диффузии кислорода в различных силикатах и расчет диффузионной вязкости

№	Образец	$D_0$ , $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$\eta_0$ , $\text{Па} \cdot \text{с}$	$\eta_{373 \text{ К}}$ , $\text{Па} \cdot \text{с}$	Интервал температур, °С	$E_D$ , ккал/моль	$E_\eta$ , ккал/моль	Данные
1	Форстерит-1	$3.5 \cdot 10^{-7}$	$2.0 \cdot 10^4$	$7.0 \cdot 10^{43}$	1275–1700	88.9	83.0	[8]
2	Форстерит-2	$10^{-8}$	$5.0 \cdot 10^4$	$2.0 \cdot 10^{37}$	1150–1600	76.5	72.9	[8]
3	Магнезиальный ортоклаз	$1.2 \cdot 10^{-9}$	$2.0 \cdot 10^3$	$10^{35}$	1300–1600	69.3	66.0	[8]
4	Роговая обманка	$10^{-11}$	$2.0 \cdot 10^0$	$2.0 \cdot 10^{24}$	650–800	41.0	39.0	[9]
5	Тремолит	$2.0 \cdot 10^{-12}$	$7.0 \cdot 10^3$	$2.0 \cdot 10^{22}$	650–800	39.0	38.4	[9]
6	Рихтерит	$3.8 \cdot 10^{-11}$	$2.0 \cdot 10^2$	$2.0 \cdot 10^{29}$	650–800	57.0	54.0	[9]
7	Микроклин ( $\text{Or}_{100}$ )	$2.5 \cdot 10^{-13}$	$5.4 \cdot 10^1$	$2.0 \cdot 10^{15}$	450–700	29.6	28.0	[10]
8	Адуляр ( $\text{Or}_{100}$ )	$2.0 \cdot 10^{-13}$	$3.0 \cdot 10^2$	$1.5 \cdot 10^{16}$	450–700	29.6	28.0	[10]
9	Ортоклаз	$2.5 \cdot 10^{-13}$	$3.4 \cdot 10^2$	$3.0 \cdot 10^{17}$	500–1000	32.2	30.2	[11]
10	Альбит	$7.0 \cdot 10^{-13}$	$2.5 \cdot 10^2$	$3.3 \cdot 10^{19}$	500–1000	36.8	35.1	[11]
11	Оливин	$1.8 \cdot 10^{-13}$	$2.6 \cdot 10^8$	$4.0 \cdot 10^{32}$	1130–1530	54.0	51.5	[12]

графические зависимости диффузионной вязкости  $\eta$  от температуры ( $\ln \eta = f\left(\frac{10^4}{T}\right)$ ) для этих же силикатов. Как зависимости  $\ln D = f\left(\frac{10^4}{T}\right)$ , так и  $\ln \eta = f\left(\frac{10^4}{T}\right)$  для изученных образцов описываются соотношениями Аррениуса

$$D = D_0 \exp \frac{E_D}{RT}, \quad \eta = \eta_0 \exp \frac{E_\eta}{RT},$$



**Рис. 1.** Зависимости диффузионной вязкости  $\eta$  от температуры: 1 – форстерит-1; 2 – форстерит-2; 3 – магнезиальный ортоклаз; 4 – роговая обманка; 5 – тремолит; 6 – рихтерит; 7 – микроклин ( $\text{Or}_{100}$ ); 8 – адуляр ( $\text{Or}_{100}$ ); 9 – ортоклаз; 10 – альбит; 11 – оливин.

что в конечном итоге позволяет путем экстраполяции оценить величины  $D_0$  и  $\eta_0$  (табл. 1). Величины диффузионных вязкостей, экстраполированные к  $T = 373 \text{ К}$ , колеблются в пределах:  $\eta_{373 \text{ К}} \sim 10^{15} - 10^{43} \text{ Па} \cdot \text{с}$ , а  $\eta_0 \sim 2.5 \cdot 10^0 - 5 \cdot 10^4 \text{ Па} \cdot \text{с}$ , в то время как величина  $\eta_D$  при 473 К, рассчитанная теоретически для пород из первичных очагов вулканов В.Н. Жарковым [1], составляет  $\eta_{473 \text{ К}} \sim 10^{33} \text{ Па} \cdot \text{с}$ . Величины диффузионных вязкостей, полученные нами, удовлетворительно согласуются со значениями, полученными в [4] для платформенных ( $10^{29} - 10^{26} \text{ Па} \cdot \text{с}$ ) и геосинклинальных ( $10^{16} - 10^{25} \text{ Па} \cdot \text{с}$ ) областей верхней мантии и астеносферы ( $h \sim 50 - 40 \text{ км}$ ).

Приводя оцененные нами по параметрам диффузии кислорода диффузионные вязкости изученных силикатов, отметим также “компенсационный эффект”. Анализ приведенных экспериментальных параметров диффузии кислорода  $D_0$  и  $E$  (табл. 1) в разных минералах [8–13] показывает, что указанные параметры не являются независимыми, а связаны так называемым компенсационным законом. Этот закон, как показано в [14], характерен для разнообразных физических зависимостей аррениусовского типа и заключается в том, что изменение энергии активации отчасти компенсируется обратным ходом предэкспоненциального множителя ( $D_0$  и  $\eta_0$ ), так что свойство в целом меняется незначительно. Оказалось, что компенсационный закон применим не только к диффузионным процессам, но и к вязкостному процессу. Зависимости  $\ln D_0$  и  $\ln \eta_0$  для изученных силикатов от энергий активации представлены на рис. 2. Аппроксимация экспериментальных дан-

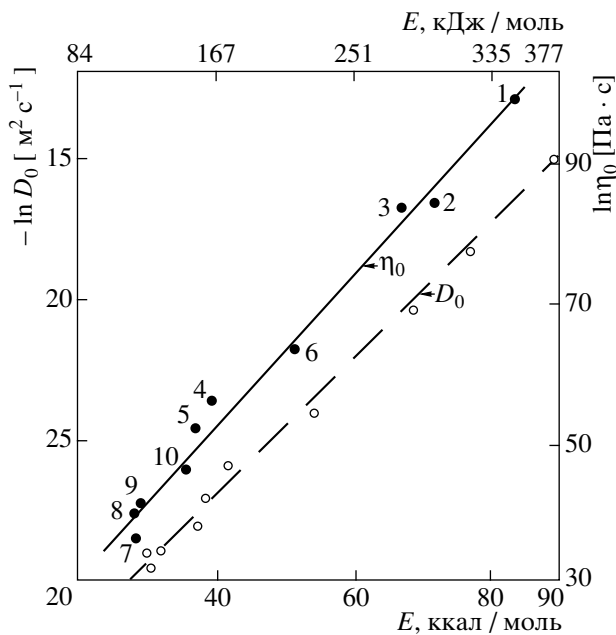


Рис. 2. Зависимости предэкспоненциальных множителей  $D_0$  и  $\eta_0$  в законах Аррениуса для изученных силикатов от энергий активации (номера у точек соответствуют порядковым номерам образцов в табл. 1).

ных (табл. 1) методом наименьших квадратов привела к следующим аналитическим зависимостям:

$$\begin{aligned} \ln D_0 &= -35.88 + 0.22E, \\ \ln \eta_0 &= 6.12 + 1.06E. \end{aligned} \quad (4)$$

Расчетные значения энергий активаций (табл. 1), полученные по (4), в пределах погрешности совпадают с экспериментально полученными значениями и свидетельствуют о том, что процессы диффузионного течения, как и процессы диффузии кислорода, во многих силикатных системах подчиняются одинаковым физическим закономерностям.

Таким образом, наличие компенсационного закона для процессов диффузионной подвижности и вязкого течения позволяет расчетными методами оценить как диффузионные, так и вязкостные параметры, что крайне важно для решения реологических задач. Более того, компенсацион-

ные законы применительно к ряду свойств, где соблюдаются аррениусовские зависимости, позволяют рассчитывать соответствующие показатели, предсказывать свойства с приемлемой точностью [7] при ограниченном количестве экспериментальных данных, что очень важно для описания глубинных процессов, мало поддающихся экспериментальному моделированию.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 03-05-64602).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жарков В.Н., Трубицын В.П. Физика планетных недр. М.: Наука, 1980. 448 с.
2. Магницкий В.А. Внутреннее строение и физика Земли. М.: Недра, 1965. 379 с.
3. Летников Ф.А. // ДАН. 2001. Т. 378. № 3. С. 387–389.
4. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.: Наука, 1975. 592 с.
5. Гордиенко В.В., Стадниченко В.Н. В сб.: Астеносфера по комплексу геофизических методов. Киев: Наук. думка, 1988. С. 183–188.
6. Батырмурзаев А.С., Гаджиев С.З. // ДАН. 1997. Т. 356. № 2. С. 251–253.
7. Чехмир А.С., Симакин А.Г., Эпельбаум М.Б. Динамические явления во флюидно-магматических системах. М.: Наука, 1991. 141 с.
8. Marioka M., Nagasava H. In.: Diffusion Atomic Ordering and Mass transport // Adv. Phys. Geochem. 1991. V. 8. P. 176–197.
9. Farver J.R., Giletti B.J. // Geochim. et cosmochim. acta. 1985. V. 46. № 6. P. 1403–1411.
10. Yund R.A., Anderson T.F. In.: Geochemical Transport and Kinetics. Wash. (D.C.): Carnegie Inst. 1974. P. 99–105.
11. Вуар Ж., Сабатье Г. В кн.: Очерки физико-химической петрографии. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 12–21.
12. Farver J.R. // Earth and Planet. Sci. Lett. 1984. V. 92. P. 386–396.
13. Fortier S.M., Giletti B.J. // Science. 1989. V. 245. P. 1481–1484.
14. Winchell P. // High Temperature Sci. 1969. V. 45. № 3. P. 200–215.