

Член-корреспондент АН СССР Л. Н. ОВЧИННИКОВ,
Н. Ф. ЧЕЛИЩЕВ, В. Н. НАДЖАРЯН

ОЦЕНКА СКОРОСТИ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ЩЕЛОЧНЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Природные геологические процессы имеют глубокое принципиальное отличие от процессов, протекающих в лабораториях и промышленных установках. Их характеризует совершенно иной масштаб времени и вовлекаемых в реакцию масс вещества. По прямым геологическим наблюдениям и радиологическим возрастным данным длительность таких процессов, как магматизм, метаморфизм, метасоматоз и рудообразование исчисляется, как правило, миллионами лет. За такие — геологические — промежутки времени возможны весьма малые и незначительные скорости химических реакций, позволяющие, в свою очередь, прохождение процессов при температурах, значительно более низких по сравнению с теми температурами, к которым мы привыкли в своей деятельности, осуществляя лабораторные и промышленные реакции в отрезки времени, исчисляемые часами и днями.

Предлагаемая статья посвящена результатам изучения кинетики реакций ионного обмена щелочных металлов для санидина и альбитизации микроклина (¹, ²), позволяющим оценить возможные температуры этих широко распространенных в природе процессов в зависимости от их длительности (скорости реакции) в реальных геологических условиях.

Данные о коэффициентах диффузии и энергиях активации (табл. 1) позволяют рассчитать продолжительность времени полного замещения для зерен различного размера из формулы, выражающей зависимость степени прохождения реакции от коэффициента диффузии (³):

$$\frac{N_t}{N_\infty} = \sqrt{t} \cdot \sqrt{D} \cdot \frac{6}{r\sqrt{\pi}},$$

где N_t и N_∞ — мольные проценты элементов в момент времени t и при достижении равновесия, D — эффективный коэффициент диффузии, r — средний размер зерен кристаллической фазы.

При полном прохождении реакции ($N_t/N_\infty=1$) получим следующее выражение для продолжительности полного замещения в зависимости от

Таблица 1

Кинетические параметры реакций

$t, ^\circ\text{C}$	Коэф. диффузии D , см ² /сек	Энергия актив. E , ккал/моль	Пред-экспоненц. множитель D_0	$t, ^\circ\text{C}$	Коэф. диффузии D , см ² /сек	Энергия актив. E , ккал/моль	Пред-экспоненц. множитель D_0
Альбитизация микроклина				Ионный обмен Na и K для санидина			
400	$0,91 \cdot 10^{-12}$	13,0	$1,4 \cdot 10^{-8}$	500	$6,5 \cdot 10^{-12}$	18,0	$8,2 \cdot 10^{-7}$
500	$2,46 \cdot 10^{-12}$			600	$2,6 \cdot 10^{-11}$		
600	$8,05 \cdot 10^{-12}$			700	$7,4 \cdot 10^{-11}$		

коэффициента диффузии при определенном размере замещаемых зерен:

$t=r^2\pi/36D.$

По этой формуле с использованием экспериментально определенных значений энергии активации и предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса может быть рассчитана длительность полного замещения зерен данного размера при любых температурах.

Нами проведены расчеты времени полного прохождения реакций альбитизации микроклина и обмена натрия и калия для санидина при размере зерен 50μ, 0,1 и 1 мм (табл. 2).

Эти данные показывают, что обе реакции значительно замедляются с понижением температуры. Однако в геологическом масштабе времени даже при температурах ниже 100° они имеют достаточно большие скорости для того, чтобы и тот и другой процессы были реально осуществлены (см. рис. 1 и 2). Так, при температуре 50° продолжительность полной альбитизации зерна микроклина размером 50μ составляет менее 1 тыс. лет. С увеличением размера зерен продолжительность полной альбитизации заметно возрастает, но для зерна размером даже в 1 мм она составляет только миллион лет с небольшим. Ионообменная реакция щелочных металлов с участием санидина несколько более значительно замедляется с понижением температуры. Но и для нее процесс обмена в геологическом масштабе времени происходит сравнительно быстро и составляет для зерен размером 50μ при температуре 50° около 33 тыс. лет.

Таким образом, расчетная экстраполяция экспериментальных данных о кинетике обменных реакций с участием щелочных полевых шпатов для 400, 500, 600, 700° на более низкие температуры, вплоть до 50°, позволяет сделать вывод, что даже при низких температурах эти реакции в геологических условиях являются достаточно быстрыми. Процессы альбитизации, широко распространенные как в связи с локальным метаморфизмом зон

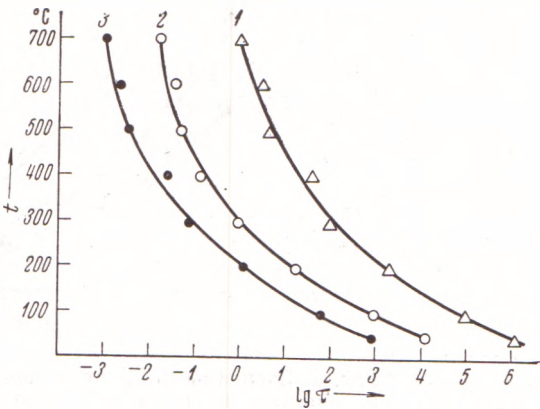


Рис. 1. Зависимость времени альбитизации микроклина от температуры. Размер зерна: 1 — 1 мм, 2 — 0,1 мм, 3 — 50μ

Таблица 2

Зависимость продолжительности полного замещения (в годах) от температуры

t, °C	Размер зерен			t, °C	Размер зерен		
	50μ	0,1 мм	1 мм		50μ	0,1 мм	1 мм
Реакция альбитизации микроклина				Ионный обмен Na и K на санидине			
50	813	12193	1219313	50	32615	489438	48943836
100	59	890	88973	100	878	1318	131734
200	1,3	19	1936	200	4	59	5906
300	7,1·10 ⁻²	1,1	107	300	0,26	4	389
400	2,3·10 ⁻²	0,35	35	400	1,7·10 ⁻²	0,26	26
500	3,2·10 ⁻³	4,8·10 ⁻²	5	500	3,0·10 ⁻³	4,2·10 ⁻²	4
600	2,3·10 ⁻³	3,4·10 ⁻²	3	600	7,0·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻²	1
700	1,4·10 ⁻³	1,6·10 ⁻²	1,1	700	2,0·10 ⁻⁴	4,0·10 ⁻³	0,36

гидротермальной деятельности и рудообразованием, так и в связи с метаморфизмом региональным, вполне могут проходить при температурах менее 100° . Этот вывод касается также процессов амфиболитизации и биотитизации,

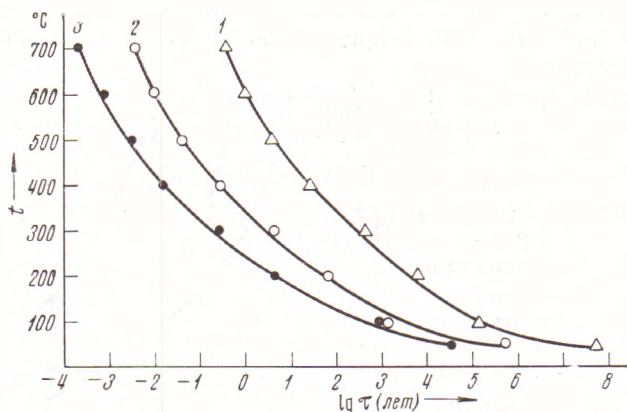


Рис. 2. Зависимость времени полного обмена калия и натрия на санидине от температуры. Размер зерна: 1 — 0,1 мм, 2 — 0,1 мм, 3 — 50 мкм

тизации, о чем, в частности, может свидетельствовать полная сохранность аргона в первичном плагиоклазе, соседствующем с новообразованиями амфибола и биотита в одном из габбро-норитовых массивов Курской магнитной аномалии (⁴).

Институт минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов
Москва

Поступило
16 VIII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Ф. Челищев, В. Н. Наджарян, ДАН, т. 201, № 3 (1971). ² Н. Ф. Челищев, В. Н. Наджарян, В сборн. Кинетика и динамика геохимических процессов, Тр. 1 семинара по кинетике и динамике геохимических процессов, М., 1971. ³ R. M. Barrer, Chem. and Ind., v. 1962, 1258. ⁴ С. Н. Вороновский и др., В сборн. Определение абсолютного возраста рудных месторождений и молодых магматических процессов, М., 1973.