

УДК 553.21

ГЕОХИМИЯ

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 $D, \text{ см}^2/\text{сек}$	Энергия актив. E_a , ккал/моль	Пред- экспо- ненц. множи- тель D_0	$t, ^\circ\text{C}$	Коэф. диффузии $D, \text{ см}^2/\text{сек}$	Энергия актив. E_a , ккал/моль	Пред- экспо- ненц. множи- тель 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:

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

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 50 μ , 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 50 μ 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 50 μ 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

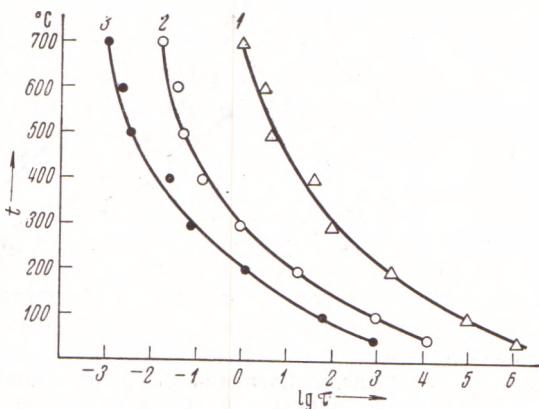


Рис. 1. Зависимость времени альбитизации микроклина от температуры. Размер зерна: 1 – 1 мм, 2 – 0,1 мм, 3 – 50 μ

Таблица 2

Зависимость продолжительности полного замещения (в годах) от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	Размер зерен			$t, ^\circ\text{C}$	Размер зерен		
	50 μ	0,1 мм	1 мм		50 μ	0,1 мм	1 мм
Реакция альбитизации микроклина							
50	813	12193	1219313	50	32615	489438	48943836
100	59	891	88973	100	878	1318	131734
200	1,3	19	1936	200	4	59	5906
300	$7,1 \cdot 10^{-2}$	1,1	107	300	0,26	4	389
400	$2,3 \cdot 10^{-2}$	0,35	35	400	$1,7 \cdot 10^{-2}$	0,26	26
500	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$	5	500	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	4
600	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	3	600	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	1
700	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	1,1	700	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	0,36
Ионный обмен Na и K на санидине							

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

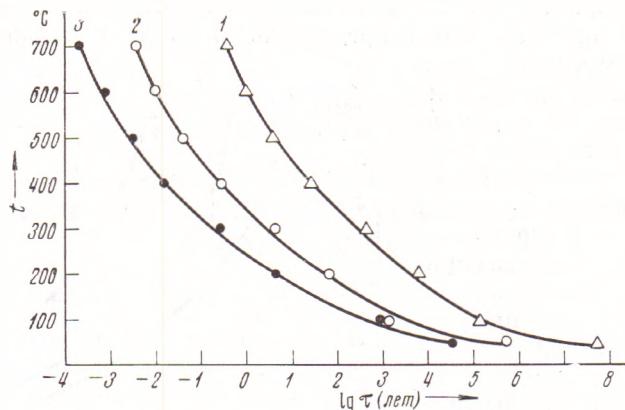


Рис. 2. Зависимость времени ионного обмена калия и натрия на санидине от температуры. Размер зерна: 1 – 0,1 мм, 2 – 0,1 мм, 3 – 50 м

тизации, о чём, 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.