

ПЕТРОЛОГИЯ, ГЕОХИМИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ

АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО КОЭФФИЦИЕНТАМ ДИФФУЗИИ
Fe, Mn, Mg и Ca В ГРАНАТАХ

В.Н. Королюк, Г.Г. Лепезин

Институт геологии и минералогии СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Коптюга, 3, Россия

Обобщены экспериментальные данные по коэффициентам диффузии Mg, Ca, Mn и Fe в гранатах. Оптимизированы частотные факторы (см²/с), энергия (кал/моль) и объем активации (см³/моль). С привлечением компенсационного закона получены зависимости коэффициентов от P (кбар) и T (К):

$$\tilde{D}_{\text{Fe}} = 1.0 \cdot 10^{-3} \exp [-(61450 + 23.9 \cdot 8 \cdot P)/(RT)],$$

$$\tilde{D}_{\text{Mn}} = 2.3 \cdot 10^{-6} \exp [-(44600 + 23.9 \cdot 6 \cdot P)/(RT)],$$

$$\tilde{D}_{\text{Mg}} = 4.9 \cdot 10^{-3} \exp [-(65900 + 23.9 \cdot 9.2 \cdot P)/(RT)],$$

$$\tilde{D}_{\text{Ca}} = 4.1 \cdot 10^{-5} \exp [-(62450 + 23.9 \cdot 11.2 \cdot P)/(RT)].$$

Коэффициенты диффузии, компенсационный закон, гранаты, метаморфизм.

ANALYSIS OF EXPERIMENTAL DATA ON THE COEFFICIENTS
OF DIFFUSION OF Fe, Mn, Mg, AND Ca IN GARNETS

V.N. Korolyuk and G.G. Lepezin

Experimental data on the coefficients of diffusion of Fe, Mn, Mg, and Ca in garnets are generalized. Frequency factors (cm²/s), activation energies (cal/mole), and activation volumes (cm³/mole) are optimized. Based on the compensation law, the dependencies of diffusion coefficients on pressure (kbar) and temperature (K) have been derived:

$$\tilde{D}_{\text{Fe}} = 1.0 \cdot 10^{-3} \exp [-(61450 + 23.9 \cdot 8 \cdot P)/(RT)],$$

$$\tilde{D}_{\text{Mn}} = 2.3 \cdot 10^{-6} \exp [-(44600 + 23.9 \cdot 6 \cdot P)/(RT)],$$

$$\tilde{D}_{\text{Mg}} = 4.9 \cdot 10^{-3} \exp [-(65900 + 23.9 \cdot 9.2 \cdot P)/(RT)],$$

$$\tilde{D}_{\text{Ca}} = 4.1 \cdot 10^{-5} \exp [-(62450 + 23.9 \cdot 11.2 \cdot P)/(RT)].$$

Diffusion coefficients, compensation law, garnets, metamorphism

ВВЕДЕНИЕ

Широкое распространение химически неоднородных минералов, в том числе и гранатов [Vanno, 1965; Hollister, Albee, 1966; Hollister, 1966; Atherton, 1968; Hollister, 1969; Лепезин, Королюк, 1985], позволяет производить оценки длительности метаморфогенного минералообразования, скоростей изменения P и T на прогрессивной и регрессивной стадиях, а также скоростей погружения и эксгумации метаморфических пород. В ранних моделях [Hollister, 1966; Atherton, 1968; Cygan, Lasaga, 1982] образование концентрационной неоднородности в твердых фазах объяснялось влиянием истощения пород теми или иными компонентами в процессе их роста. При этом диффузия никак не учитывалась. Д. Андерсон, Г. Бакли [Anderson, Buckley, 1973] показали, что массоперенос в природных минералах вполне возможен, а поэтому к ним применимы диффузионно-ростовые модели образования концентрационных распределений [Кеппежинская и др., 1974; Loomis, 1978; Авченко, 1982; Лепезин, Королюк, 1984; Королюк, 1990; Королюк и др., 2004].

Гранаты устойчивы в широком интервале P , T -условий, как правило, химически неоднородны и легко препарируемы для работы на микрозонде [Королюк и др., 1980]. Это дает возможность использовать их

в методе реконструкции условий минералообразования. Отсюда понятен и интерес к определению коэффициентов диффузии Mg, Ca, Mn и Fe в них [Yardley, 1977; Freer, 1979, 1981; Duckworth, Freer, 1981; Elphick et al., 1985; Loomis et al., 1985; Cygan, Lasaga, 1985; Герасимов, 1987; Chakraborty, Ganguly, 1992; Chakraborty et al., 1992; Schwandt et al., 1995, 1996; Chakraborty, Rubie, 1996; Ganguly et al., 1998; Freer, Edwards, 1999].

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ

Зависимость коэффициентов диффузии от P и T в общем виде описывается уравнением Аррениуса $D = D_0 \exp [-(E/R + VP/R_1)/T]$. D_0 — частотный фактор ($\text{см}^2/\text{с}$), E и V — соответственно удельные энергия активации и активационный объем. Температура отсчитывается в градусах Кельвина. Величина R — универсальная газовая постоянная. Когда E представлена в кал/моль, то $R = 1.986$ (кал/моль/град). Активационный объем V также отнесен к молю вещества и отражает энергетические затраты на преодоление воздействия внешнего давления при перемещении частицы. Его оценивают в $\text{см}^3/\text{моль}$, для него $R_1 = 0.0831$ ($\text{см}^3\text{кбар}/\text{моль}/\text{град}$). Если использовать газовую константу в единой размерности (кал/моль/град), то в выражение для D войдет переводной коэффициент

$$D = D_0 \exp [-(E + 23.898 VP) / (RT)]. \quad (1)$$

При экспериментальном изучении массопереноса в гранатах применяют два приема оценки коэффициентов диффузии — метод „меченых“ атомов и метод взаимодиффузии. С их помощью определяют разные по смыслу D . В способе „меченых“ атомов на поверхность гомогенного образца, в котором изучают диффузию конкретного элемента, наносят слой вещества, содержащего другой изотоп того же элемента. После термической выдержки методом вторичной ионной масс-спектрометрии с послойным травлением объекта выявляют концентрационное перераспределение изотопов. По нему, сопоставляя модельные и фактические распределения, подбирают коэффициент самодиффузии D^* . Он является наименьшей величиной и характеризует собственные тепловые блуждания атомов в отсутствие движущих сил. В методе „меченых“ атомов контролируются распределения на расстояниях в доли микрона. Это позволяет расширять термический интервал исследований в сторону низких температур и укладываться в приемлемые временные рамки. Данные по D^* служат нижней границей при экстраполяции значений коэффициентов взаимодиффузии за область их измерений и позволяют отследить возможные изменения наклона линии $\lg D = f(1/T)$ при малых T [Бокштейн, 1978], связанные со сменой главного механизма диффузии.

При отжиге диффузионных пар кристаллы разных составов приводят в плотный механический контакт и какое-то время выдерживают при заданных P и T . Перераспределение компонентов между ними взаимозависимо. Оно обусловлено градиентами химических потенциалов и регистрируется записью концентрационных профилей на электронно-зондовом микроанализаторе. По ним рассчитывают коэффициенты взаимодиффузии \bar{D} .

КОЭФФИЦИЕНТЫ САМОДИФФУЗИИ Mg и Ca

Согласно первому закону Фика, коэффициент диффузии вводится формально в качестве величины, характеризующей пропорциональность между плотностью потока частиц J ($\text{моль}/\text{см}^2/\text{с}$) и собственным градиентом концентрации, вызывающим их направленное перемещение: $J = -D \partial C / \partial x$. Применительно к коэффициентам самодиффузии $\partial C / \partial x$ не является градиентом концентрации компонента в обычном понимании, а отражает пространственную зональность части каким-либо способом помеченных атомов. Например, в химически однородном распределении элементов одного сорта могут наблюдаться градиенты концентрации их изотопов или радиоактивных атомов.

В гранатах методом „меченых“ атомов изучена самодиффузия магния и кальция. Опыты ставили на природных кристаллах [Cygan, Lasaga, 1985] в режимах, близких к условиям метаморфогенного минералообразования при f_{O_2} на уровне магнетит-гематитового буфера. Экспериментальные условия, результаты измерений частотного фактора D_0 и энергии активации E приведены в табл. 1 (1). В исследованиях, выполненных со снижением T вплоть до 750°C , зависимость $\lg D^* = f(1/T)$ остается линейной и излома не испытывает. Следовательно, результаты по высокотемпературным измерениям можно экстраполировать в сторону низких значений, по крайней мере, до температур $\sim 700\text{—}750^\circ\text{C}$. Выполненная работа позволила также сделать вывод о слабом влиянии состава граната на коэффициент самодиффузии. Позже опыты были повторены в атмосфере смеси газов CO—CO_2 [Schwandt et al., 1995], фугитивность кислорода составляла $10^{-11}\text{—}10^{-15}$ бар. Полученные результаты в качестве нижней границы значений для \bar{D} железа, марганца и магния показаны на рис. 1 линейной зависимостью $\lg D^*$, а сам коэффициент диффузии параметрами представлен в табл. 1 (2). Влияние химического состава гранатов на его величину оказалось

Таблица 1. Кинетические характеристики коэффициентов диффузии Fe, Mg, Mn и Ca в гранатах

№ п/п	Взаимо-диффузия	Диффузионная пара	<i>P</i> , кбар	<i>T</i> , К	Элемент	lg <i>D</i> ₀ , см ² /с	<i>E</i> _{<i>P</i>=1 атм} , кал/моль	<i>E</i> _{общ.} , кал/моль	<i>V</i> , см ³ /моль	Кол-во измер.
1	²⁵ Mg ↔ ²⁴ Mg	²⁵ MgC ₂ O ₄ (H ₂ O) ₂ ↔ Pyr(²⁴ Mg)-Alm-Grс	2	1023—1173	Mg	-4.009	56780	57110	—	9
2	»	²⁵ MgO ↔ Pyr(²⁴ Mg)-Alm-Grс	0.001	1073—1273	»	-4.000	70250	—	—	16
3	²⁶ Mg ↔ ²⁴ Mg	²⁶ MgO ↔ Pyr(²⁴ Mg)-Alm-Grс/Alm-Pyr-Grс	0.001	1023—1123	»	-3.538	64500	—	—	19
4	»	²⁶ MgO ↔ Alm(²⁴ Mg)-Pyr-Grс	85	1573	»	-3.538	64500	—	8	12
5	⁴⁴ Ca ↔ ⁴⁰ Ca	⁴⁴ CaO ↔ Grс(⁴⁰ Ca)-Pyr	0.001	1073—1273	Ca	-11.10	37030	—	—	3
6	»	»	0.001	»	»	-9.491	45130	—	—	8
7	Fe + Mg ↔ Mn	Alm-Pyr ↔ Sps	0.001	1188—1275	Fe	-8.971	22330	—	—	>9
8	»	»	0.001	»	Mn	-8.971	22330	—	—	>9
9	»	»	0.001	»	Fe	-9.697	17260	—	—	>9
10	»	»	0.001	»	Mn	-9.697	17260	—	—	>9
11	Fe ↔ Mg	Alm-Pyr ↔ Pyr-Alm	30	1323—1623	Fe	0.786	76470	82180	—	4
12	»	»	30	»	Mg	0.786	77280	82180	—	4
13	Fe + Mg ↔ Mn	Alm-Pyr ↔ Sps/Pyr-Alm	29—43.3	1573—1773	Fe	-4.509	61300	—	4.7	13
14	»	»	29—43.3	»	Mg	-4.699	59900	—	4.7	13
15	»	Sps-Alm ↔ Alm-Pyr	29—43.3	»	Mn	-4.658	48100	—	4.7	11
16	»	Alm-Pyr ↔ Sps	13.6—35	1373—1473	Fe	-3.194	65824	—	5.6	17
17	»	»	13.6—35	»	Mg	-2.959	67997	—	5.3	17
18	»	Sps ↔ Alm-Pyr-Grс	13.6—35	»	Mn	-3.292	60569	—	6.04	17
19	Fe ↔ Mg + Ca	Alm-Pyr-Grс ↔ Pyr-Alm-Grс	22—40	1330—1673	Fe	-4.456	56532	—	10.5	9
20	»	»	22—40	»	Mg	-4.332	51760	—	10.2	9
21	Mn ↔ Fe + Mg	Sps ↔ Alm-Pyr, Alm-Sps ↔ Pyr-Alm-Grс	28—43.3	1330—1473	Mn	—	—	—	10.9	19
22	Ca ↔ Fe + Mg	Grс-Alm ↔ Alm-Pyr-Grс	15—32.5	1173—1373	Ca	-1.914	55640	64600	11.2	9
23	»	»	15—32.5	»	Fe	-1.914	58890	64600	11.2	9
24	Fe ↔ Mg/Mn	Alm ↔ Pyr, Sps-Alm ↔ Sps	30	1173—1623	»	-4.033	44540	50255	—	8
25	Fe + Mg ↔ Ca	Alm-Pyr-Grс ↔ Grс-Alm	15—32.5	1173—1373	»	-2.381	53960	—	10.7	16
26	Fe ↔ Mn/Mg + Ca	Sps ↔ Alm-Pyr, Alm-Pyr ↔ Pyr-Alm	13.6—43.3	1330—1753	»	-1.168	80238	—	7.85	50
27	Mn ↔ Fe	Sps ↔ Sps-Alm	30	1173—1523	Mn	-6.804	28740	33670	—	4
28	Mn ↔ Fe + Mg	Sps ↔ Alm-Pyr, Sps-Alm/Alm-Sps ↔ Pyr-Alm	13.6—43.3	1373—1753	»	-4.921	50129	—	5.82	36
29	Mg ↔ Mn/Fe	Alm-Pyr ↔ Sps, Alm-Pyr ↔ Pyr-Alm	13.6—43.3	»	Mg	-3.110	66579	—	7.15	28
30	Mg ↔ Fe	Pyr-Alm ↔ Alm-Pyr	30	1323—1623	»	2.896	92200	97096	—	4
31	Ca ↔ Fe + Mg	Grс-Alm ↔ Alm-Pyr-Grс	15—32.5	1173—1373	Ca	-0.735	62087	—	13.07	16
32	Mg + Ca ↔ Fe	Pyr-Alm-Grс ↔ Alm-Pyr-Grс	20—40	1423—1713	»	-4.392	62425	—	—	4

Примечание. 1 — [Cygan, Lasaga, 1985]; 2 — [Schwandt et al., 1995]; 3, 4 — [Chakraborty, Rubie, 1996]; 5, 6 — [Schwandt et al., 1996]; 7—10 — [Freer, 1979, 1981]; 11, 12 — [Freer, 1981; Duckworth, Freer, 1981]; 13—15 — [Elphick et al., 1985; Loomis et al., 1985]; 16—18 — [Chakraborty, Ganguly, 1992]; 19, 20 — [Chakraborty, Ganguly, 1992]; 21 — [Chakraborty, Ganguly, 1992; Ganguly et al., 1998]; 22, 23, 25, 31 — [Freer, Edwards, 1999]; 24, 27, 30 — [Duckworth, Freer, 1981]; 26, 28, 29 — [Elphick et al., 1985; Loomis et al., 1985; Chakraborty, Ganguly, 1992; Ganguly et al., 1998]; 32 — [Loomis et al., 1985; Ganguly et al., 1998]. Цифры курсивом — расчеты настоящей работы. Pyr — пироп, Alm — альмандин, Grс — гроссуляр, Sps — спессартин.

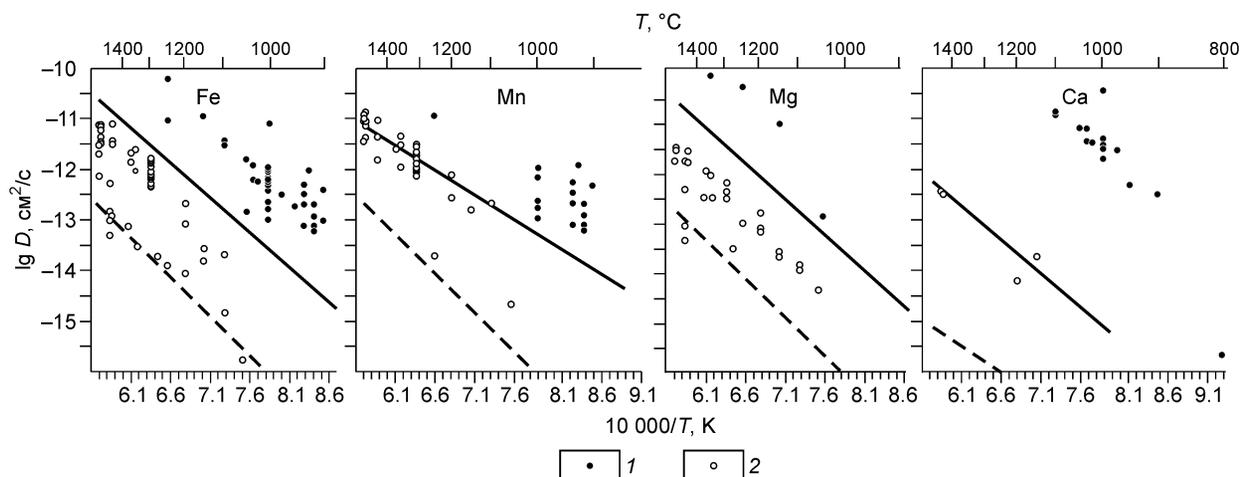


Рис. 1. Зависимости коэффициентов взаимодиффузии железа, марганца, магния и кальция от температуры, приведенные к 1 атм, соответственно по активационным объемам 5.6, 6.0, 5.3, 11.2 см³/моль на основе данных:

1 — [Freer, 1979; Duckworth, Freer, 1981; Freer, Edwards, 1999], 2 — [Elphick et al., 1985; Loomis et al., 1985; Chakraborty, Ganguly, 1992; Ganguly et al., 1998]. Сплошные линии — расчет по формулам (6), штриховые — зависимости коэффициентов самодиффузии магния и кальция.

незначительным. Что же касается роли f_{O_2} , то для магнетит-гематитового буферирования D^* на 1.5—2 порядка выше, чем при кварц-фаялит-магнетитовом контроле летучести.

С. Чакраборти, Д. Рубье [Chakraborty, Rubie, 1996] исследовали самодиффузию магния в гранатах в газовой среде CO—CO₂ с поддержкой фугитивности кислорода на уровне 10^{-17.5} бар. Для оценки воздействия высокого давления на энергию активации ставились дополнительные опыты при $P = 85$ кбар и $T = 1300$ °C (см. табл. 1 (3, 4)). Авторы подтвердили выводы [Cygan, Lasaga, 1985] об отсутствии изменения наклона прямой $\lg D^* = f(1/T)$ при $T \geq 750$ °C и рассчитали активационный объем $V \sim 8$ см³/моль. Он оказался близким к значениям, полученным другими исследователями при меньших давлениях. Это говорит о том, что с ростом P механизм диффузии не меняется, т. е. вклад давления в энергию активации подчиняется одному и тому же закону.

По результатам разных авторов значения $\lg D_{Mg}^*$ различаются между собой почти на три единицы. Если их сопоставить с коэффициентами взаимодиффузии, то наименьшие из них [Schwandt et al., 1995] представляются наиболее вероятными, поскольку только они логично ограничивают снизу массив величин D_{Mg} (см. рис. 1).

Самодиффузию кальция изучали на гранатах гроссуляр-пиропового состава [Schwandt et al., 1996], результаты экспериментов (см. табл. 1 (5)). Коэффициент самодиффузии кальция как элемента с наибольшим ионным радиусом оказался примерно в пять раз ниже D_{Mg}^* . Зависимость $\lg D_{Ca}^* = f(1/T)$ показана линией (см. рис. 1), которая проходит, как и следует из общих соображений, ниже поля рассеяния значений D_{Ca} . При ее построении из всех значений, полученных при 1000 °C, было выбрано без каких-либо объяснений минимальное. Мы пересчитали коэффициенты уравнения по всему массиву данных (см. табл. 1 (6)).

КОЭФФИЦИЕНТЫ ЗАИМОДИФФУЗИИ Mn, Fe, Mg и Ca

В многокомпонентных системах массоперенос характеризуют коэффициентами взаимодиффузии. В отличие от коэффициентов самодиффузии они являются переменной величиной и зависят от состава и градиентов химических потенциалов элементов матрицы. В силу этого \bar{D} не имеет четкого физического истолкования и введен как коэффициент пропорциональности между плотностью потока частиц данного сорта и их градиентом концентрации [Маннинг, 1971; Боровский и др., 1973].

Измерения \bar{D} проводились по схемам кристалл ↔ порошок, кристалл ↔ кристалл. Как и в случае с самодиффузией, влияние концентрации на коэффициенты взаимодиффузии соизмеримо с погрешностями опытов. Обсуждалась и роль воды. Полагают, что она может ускорить массоперенос [Ganguly et al., 1998], но какова степень ее воздействия, осталось неясным, поскольку эксперименты проводились в сухих

Таблица 2.

Коэффициенты диффузии кальция в гранатах

№ п/п	Взаимодиффузия	T , К	P , кбар	$\lg D$, см ² /с	№ п/п	Взаимодиффузия	T , К	P , кбар	$\lg D$, см ² /с
1	Ca ↔ Fe + Mg	1713	40	-13.8239	19	Ca ↔ Fe + Mg	1173	30	-14.0200
2	Ca ↔ Fe + Mn	1705	38	-13.8239	20	»	1273	15	-12.2300
3	»	1473	20	-15.0000	21	»	1273	20	-12.4700
4	»	1423	25	-14.7696	22	»	1273	30	-12.9800
5	Ca ↔ Fe + Mg	1073	6	-16.0000	23*	»	1323	13	-16.5229
6	»	1298	30	-12.8500	24	»	1323	13	-16.5229
7	»	1323	30	-12.5300	25	»	1373	13	-16.3979
8	»	1273	30	-12.9900	26	»	1423	13	-15.5229
9	»	1248	30	-13.0600	27	»	1423	13	-16.0969
10	»	1273	25	-12.6800	28	»	1473	13	-15.8239
11	»	1273	30	-12.8000	29	»	1473	13	-15.0969
12	»	1223	30	-13.7600	30	»	1473	13	-15.6990
13	»	1273	30	-11.8600	31	»	1473	13	-16.0458
14	»	1273	30	-13.1900	32	»	1473	13	-15.8239
15	»	1373	32,5	-12.2600	33	»	1523	13	-15.6990
16	»	1373	30	-12.1200	34	»	1523	13	-15.6021
17	»	1308	30	-12.5700	35	»	1523	13	-15.3979
18	»	1308	30	-12.8100					

Примечание. 1 — [Loomis et al., 1985]; 2—4 — [Ganguly et al., 1998]; 5—22 — [Freer, Edwards, 1999], 23—35 — [Vielzeuf et al., 2007].

* После сдачи рукописи в редакцию журнала опубликована работа, в которой приведены оригинальные экспериментальные данные по коэффициентам диффузии кальция [Vielzeuf et al., 2007]. Они в статистическую обработку не включены, но показаны в таблице (23—35) и на рис. 3.

условиях. Исследования на других минералах показывают, что в присутствии H₂O величины \tilde{D} возрастают на порядки [Yund, 1986; Kubo et al., 2004].

Р. Фрир [Freer, 1979] исследовал диффузию между кристаллами альмандина с примесью пиропы и порошком спессартина. По концентрационным профилям методом Больцмана—Матано рассчитаны, а позже уточнены [Freer, 1981] значения $\tilde{D}_{\text{Fe-Mn}}$ для 10 и 15 % содержания марганца в альмандин-пиропе (см. табл. 1, соответственно 7, 8 и 9, 10). Изучено поведение других изоморфных компонентов для различных сочетаний диффузионных пар [Freer, 1981; Duckworth, Freer, 1981]. В этих работах авторы повторили и поставили ряд новых экспериментов при 30 кбар. Из опытов вида кристалл ↔ порошок найдены, а затем представлены уравнением температурные зависимости $\tilde{D}_{\text{Fe-Mg}}$ при взаимообмене между кристаллами альмандин-пиропового и пироп-альмандинового составов (см. табл. 1 (11, 12)). Отдельные диффузионные реакции воспроизведены и по схеме кристалл ↔ кристалл. Обработанная нами совокупность значений \tilde{D} для Fe, Mn, Mg в виде частотных факторов $\lg D_0$ и полных энергий активаций $E_{\text{общ}}$ помещена в табл. 1 (24, 27, 30).

С. Эльфик и др. [Elphick et al., 1985] изучали диффузию Mg, Mn и Fe при разных P и повышенных температурах. Вместе с величинами \tilde{D} оценены и активационные объемы. В следующей их статье [Loomis et al., 1985] опубликованы уточненные значения. Исправленные и дополненные данные показаны в табл. 1 (13—15). В публикации приведен первый результат определения \tilde{D}_{Ca} . Его величина оказалась соизмеримой с коэффициентами диффузии для других элементов. Спустя семь лет авторы вновь обратились к опытам по диффузии между альмандин-пиропом и спессартином [Chakraborty, Ganguly, 1992]. На этот раз эксперименты проведены при более низких P и T в системе с C—O₂ буфером. Для температур 1100—1200 °C фугитивность кислорода составляла 10⁻¹¹—10^{-9.5} бар. Собранный массив данных позволил с большей достоверностью установить зависимости $\lg \tilde{D} = f(1/T)$ и уточнить V (см. табл. 1 (16—18)). Различие между \tilde{D} не превышает 2.5 крат. Позже в сходных условиях по P и f_{O_2} , но в расширенном диапазоне температур 1057—1400 °C, измерения были повторены [Ganguly et al., 1998]. Для Fe и Mg определены E и D_0 (см. табл. 1 (19, 20)), а для марганца оценен активационный объем (21). Результаты трех измерений \tilde{D}_{Ca} отражены в табл. 2.

Таблица 3.

Коэффициенты диффузии железа в гранатах

№ п/п	Взаимодиффузия	T, К	P, кбар	lgD, см ² /с	№ п/п	Взаимодиффузия	T, К	P, кбар	lgD, см ² /с
1	Fe + Mg ↔ Mn	1188	0.001	-13.2351	45	Fe + Mg ↔ Mn	1748	41	-12.1550
2	»	1188	0.001	-13.1175	46	»	1573	29	-12.6990
3	»	1188	0.001	-12.9393	47	»	1573	29	-12.8861
4	»	1188	0.001	-12.7055	48	»	1638	41	-12.6021
5	»	1207	0.001	-13.1175	49	»	1748	41	-12.0706
6	»	1207	0.001	-12.7055	50	»	1748	41	-12.1871
7	»	1207	0.001	-12.5003	51	»	1753	41	-12.3979
8	»	1207	0.001	-12.2941	52	»	1753	41	-12.8239
9	»	1275	0.001	-13.0000	53	»	1623	43.3	-12.8240
10	»	1275	0.001	-12.7932	54	»	1573	38	-13.0460
11	»	1275	0.001	-12.6478	55	»	1573	38	-13.0460
12	»	1275	0.001	-12.2062	56	»	1573	29	-12.8240
13	Fe ↔ Mg	1323	30	-13.5000	57	»	1703	41	-12.2220
14	»	1423	30	-11.5800	58	Fe ↔ Mg	1713	40	-13.5230
15	»	1523	30	-10.8000	59	Fe + Mg ↔ Mn	1473	35	-13.3768
16	»	1623	30	-10.5300	60	»	1423	36.9	-14.3372
17	»	1173	30	-13.1549	61	»	1473	20.6	-13.4881
18	»	1198	30	-12.7496	62	»	1373	13.6	-13.9914
19	»	1273	30	-12.7545	63	Fe ↔ Mg	1648	38	-13.8097
20	»	1523	30	-11.6003	64	»	1423	25	-14.3279
21	»	1713	40	-12.9630	65	»	1373	26	-15.3979
22	»	1713	40	-12.9630	66	»	1330	28	-16.3979
23	»	1713	40	-14.0000	67	»	1473	20	-14.4559
24	»	1713	40	-13.6990	68	»	1705	38	-13.5770
25	Fe + Mg ↔ Mn	1573	38	-12.5376	69	»	1617	40	-14.2680
26	»	1573	38	-12.5086	70	»	1553	38	-14.4560
27	»	1573	29	-12.4202	71	»	1523	30	-14.4810
28	»	1573	29	-12.4949	72	Fe + Mg ↔ Ca	1298	30	-12.9200
29	»	1573	29	-12.3979	73	»	1323	30	-12.4800
30	»	1753	41	-11.8239	74	»	1273	30	-13.0200
31	»	1748	41	-11.8239	75	»	1248	30	-13.2100
32	»	1748	41	-11.8539	76	»	1273	25	-12.8400
33	»	1623	43.3	-12.8239	77	»	1273	30	-12.8500
34	»	1623	43.3	-12.3980	78	»	1273	30	-12.8800
35	»	1703	41	-11.8240	79	»	1223	30	-13.4500
36	»	1573	38	-12.8540	80	»	1273	30	-11.7900
37	»	1573	38	-12.8240	81	»	1273	32.5	-13.1700
38	»	1573	29	-12.6200	82	»	1308	30	-12.6000
39	»	1573	29	-12.7450	83	»	1308	30	-12.8900
40	»	1573	29	-12.6030	84	»	1173	30	-13.7600
41	»	1638	41	-12.4320	85	»	1373	30	-12.0800
42	»	1703	41	-12.1550	86	»	1373	30	-12.1800
43	»	1753	41	-12.2220	87	»	1273	15	-12.3600
44	»	1748	41	-11.9210	88	»	1273	20	-12.4300

Примечание. 1—12 — [Freer, 1979]; 13—20 — [Duckworth, Freer, 1981]; 21—45 — [Elphick et al., 1985]; 46—58 — [Loomis et al., 1985]; 60—62 — [Chakraborty, Ganguly, 1992]; 63—71 — [Ganguly et al., 1998]; 72—88 — [Freer, Edwards, 1998].

Таблица 4.

Коэффициенты диффузии марганца в гранатах

№ п/п	Взаимодиффузия	T, К	P, кбар	lgD, см ² /с	№ п/п	Взаимодиффузия	T, К	P, кбар	lgD, см ² /с
1	Mn ↔ Fe + Mg	1188	0.001	-13.2351	28	Mn ↔ Fe + Mg	1573	38	-12.8240
2	»	1188	0.001	-13.1175	29	»	1573	29	-12.6200
3	»	1188	0.001	-12.9393	30	»	1573	29	-12.7450
4	»	1188	0.001	-12.7055	31	»	1573	29	-12.6030
5	»	1207	0.001	-13.1175	32	»	1748	41	-12.1550
6	»	1207	0.001	-12.7055	33	»	1638	41	-12.4320
7	»	1207	0.001	-12.5003	34	»	1623	43.3	-12.8240
8	»	1207	0.001	-12.2941	35	»	1703	41	-12.1550
9	»	1275	0.001	-13.0000	36	»	1753	41	-12.2220
10	»	1275	0.001	-12.7932	37	»	1748	41	-11.9210
11	»	1275	0.001	-12.6478	38	»	1748	41	-11.8239
12	»	1275	0.001	-12.2062	39	»	1573	38	-12.3010
13	Mn ↔ Fe	1173	30	-13.1549	40	»	1573	38	-12.3468
14	»	1198	30	-12.7496	41	»	1573	29	-12.3010
15	»	1273	30	-12.7545	42	»	1703	41	-12.6021
16	»	1523	30	-11.6003	43	»	1748	41	-11.6576
17	Mn ↔ Fe + Mg	1573	38	-12.5376	44	»	1753	41	-11.6990
18	»	1573	38	-12.5086	45	»	1753	41	-11.7696
19	»	1573	29	-12.4202	46	»	1573	29	-12.3010
20	»	1573	29	-12.4949	47	»	1573	29	-12.2760
21	»	1573	29	-12.3979	48	»	1623	43.3	-12.2220
22	»	1623	43.3	-12.3979	49	»	1473	20.6	-13.0458
23	»	1753	41	-11.8239	50	»	1373	13.6	-13.0223
24	»	1748	41	-11.8539	51	»	1423	36.9	-13.6480
25	»	1703	41	-11.8240	52	»	1473	35	-12.9031
26	»	1748	41	-11.8240	53	Mn ↔ Mg + Ca	1523	30	-14.3660
27	»	1573	38	-12.8540	54	»	1330	28	-15.3570

Примечание. 1—12 — [Freer, 1979]; 13—16 — [Duckworth, Freer, 1981]; 17—37 — [Elphick et al., 1985]; 38—48 — [Loomis et al., 1985]; 49—52 — [Chakraborty, Ganguly, 1992]; 53, 54 — [Ganguly et al., 1998].

Таблица 5.

Коэффициенты диффузии магния в гранатах

№ п/п	Взаимодиффузия	T, К	P, кбар	lgD, см ² /с	№ п/п	Взаимодиффузия	T, К	P, кбар	lgD, см ² /с
1	Mg ↔ Fe	1323	30	-13.5000	18	Mg + Fe ↔ Mn	1748	41	-12.1871
2	»	1423	30	-11.5800	19	»	1753	41	-12.3979
3	»	1523	30	-10.8000	20	»	1753	41	-12.3979
4	»	1623	30	-10.5300	21	»	1573	29	-12.6990
5	»	1713	40	-12.9630	22	»	1473	35	-13.4437
6	»	1713	40	-12.9630	23	»	1423	36.9	-14.3979
7	»	1713	40	-14.0000	24	»	1473	20.6	-13.4881
8	»	1713	40	-13.6990	25	»	1373	13.6	-14.1079
9	»	1713	40	-12.3979	26	Mg ↔ Fe	1705	38	-12.4023
10	Mg + Fe ↔ Mn	1573	38	-13.0458	27	»	1648	38	-13.1221
11	»	1573	38	-13.0458	28	»	1617	40	-13.1844
12	»	1573	29	-12.8861	29	»	1523	30	-13.5482
13	»	1573	29	-13.0000	30	»	1423	25	-14.0605
14	»	1638	41	-12.6383	31	»	1373	26	-14.4685
15	»	1623	43.3	-12.7700	32	»	1330	28	-14.9208
16	»	1703	41	-12.2220	33	»	1473	20	-13.5528
17	»	1748	41	-12.1249	34	»	1553	38	-14.1870

Примечание. 1—4 — [Duckworth, Freer, 1981]; 5—8 — [Elphick et al., 1985]; 9—21 — [Loomis et al., 1985]; 22—25 — [Chakraborty, Ganguly, 1992]; 26—34 — [Ganguly et al., 1998].

Недостаток данных по диффузии кальция в какой-то мере восполняет работа [Freer, Edwards, 1999], в ней по схеме взаимодействия кристалл \leftrightarrow кристалл исследован обмен $\text{Ca} \leftrightarrow (\text{Fe} + \text{Mg})$ между гроссуляр-альмандином и альмандин-гроссуляром с примесью пироба в присутствии Fe—FeO буфера. Приведены результаты 18 определений (табл. 2, 3). Для интервала температур 900—1100 °C по девяти значениям, полученным при 30 кбар, аналитически выражена связь $\tilde{D}_{\text{Ca-Fe}} = f(1/T)$, а отдельные единичные измерения для 15—32.5 кбар дали возможность авторам оценить и активационный объем (см. табл. 1 (22, 23)). Отмечается слабая зависимость коэффициентов диффузии от концентрации, однако в опытах без буферирования значения \tilde{D} оказались на порядок выше, чем в системах с буфером Fe—FeO.

В ряде публикаций при определении параметров уравнения Аррениуса без какого-либо объяснения не была учтена часть результатов. Нами в статистическую обработку включены все данные (см. табл. 2—5).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для наглядного представления распределению $\tilde{D} = \tilde{D}(T, P)$ требуется трехмерное пространство. Чтобы представить его на двумерном графике и сопоставить между собой авторские данные, приведем коэффициенты диффузии к значениям при 1 атм по известным V (см. табл. 1 (16—18, 22)). Для этого уравнение (1) запишем в виде

$$\lg \tilde{D}_{\text{эксп}} + 5.22596 VP/T = (\lg \tilde{D}_{\text{эксп}})_{P=1 \text{ атм}} = \lg D_0 - 0.21868 E/T. \quad (2)$$

Рассчитанные по формуле (2) для Fe, Mn, Mg и Ca величины $(\lg \tilde{D}_{\text{эксп}})_{P=1 \text{ атм}}$ показаны на рис. 1. Прослеживается определенная закономерность в поведении \tilde{D} . Данные [Elphick et al., 1985; Loomis et al., 1985; Chakraborty, Ganguly, 1992; Ganguly et al., 1998] систематически занижены относительно результатов [Freer, 1979, 1981; Duckworth, Freer, 1981; Freer, Edwards, 1999]. Причины этого никак не комментируются, если не считать давней дискуссии авторов [Freer, 1987; Ganguly et al., 1987]. Вполне логично более высокими относительно реакции кристалл \leftrightarrow кристалл выглядят результаты оценки \tilde{D} по схеме отжига кристалл \leftrightarrow порошок, поскольку в „порошковом“ методе реализация плотного контакта более вероятна. Дополнительно к этому, в мелкоизмельченном материале резко возрастает вклад поверхностной диффузии. Тем не менее часть результатов Р. Фрира, полученных по обоим способам взаимодействия, практически совпадают.

Для оценки достоверности измерения \tilde{D} можно использовать лишь общие соображения. Понятно, что массив значений должен располагаться выше линии температурной зависимости коэффициента самодиффузии соответствующего элемента. Для \tilde{D}_{Mg} границей будет линия $D^*(T)$ из работы [Schwandt et al., 1995], поскольку в ней приведены величины самых низких значений коэффициента самодиффузии магния. Для железа и марганца D^* неизвестны и, следовательно, нижний предел значений \tilde{D} неясен. Однако по коэффициентам взаимодиффузии делается обобщающий вывод, что $\tilde{D}_{\text{Mn}} > \tilde{D}_{\text{Mg}} \approx \tilde{D}_{\text{Fe}}$ [Freer, Edwards, 1999]. Тогда значения D_{Mg}^* можно использовать в качестве граничных оценок и для \tilde{D}_{Fe} и \tilde{D}_{Mn} . По кальцию в качестве ограничивающей величины примем его собственный коэффициент самодиффузии (см. табл. 1 (6)).

Расчет энергий активаций, активационных объемов и частотных факторов проведем методами математической статистики. Информативность массивов различна. Когда отдельная совокупность представляет измерения при разных P и T , то для нее одновременно определяются D_0 , $E_{P=1 \text{ атм}}$ и V . К этому случаю представим соотношение (2) в несколько иной форме:

$$\lg \tilde{D} = \lg D_0 - 0.21868 E_{P=1 \text{ атм}}/T - 5.22596 VP/T = a + b/T + cP/T. \quad (3)$$

Искомые величины содержатся в коэффициентах a , b и c уравнения линейной регрессии относительно переменных $1/T$ и P/T . Для опытов, проведенных при $P = \text{const}$, рассчитывается только D_0 и $E_{\text{общ}}$. Последняя есть сумма энергии активации при нормальном давлении и дополнительной энергии, необходимой частице для преодоления вклада в потенциальный барьер от приложенного давления. Здесь уравнение регрессии будет от одного аргумента $1/T$.

$$\lg \tilde{D} = \lg D_0 - 0.21868 E_{\text{общ}}/T = \lg D_0 - 0.21868 (E_{P=1 \text{ атм}} + 23.898 VP)/T = a + d/T. \quad (4)$$

В свете изложенного подхода обработаем результаты экспериментов.

Железо. Величины \tilde{D} представлены 88 значениями, разделяющимися на два массива (см. табл. 3, рис. 1). Их анализ на грубые выбросы показал, что можно исключить из обработки точки 23 и 80.

Данные Р. Фрира с коллегами [Freer, 1979; Duckworth, Freer, 1981; Freer, Edwards, 1999] с достаточно узким ареалом рассеяния представляют взаимодиффузию железа с марганцем, магнием и кальцием в опытах, проведенных по взаимодействию типа кристалл \leftrightarrow кристалл и кристалл \leftrightarrow порошок при раз-

личных P , T условиях и в разное время. Значения \tilde{D} отражают пять серий опытов (см. табл. 1 (7, 9, 11, 23, 24)). Для первых четырех рассчитаны константы уравнения Аррениуса, для последней — получены нами. В работе [Freer, Edwards, 1999] к обработке привлекались не все данные. Используя весь массив, мы определили коэффициенты уравнения (3), а по ним $\lg D_0$, E и V (см. табл. 1 (25)).

Опыты другого коллектива авторов [Elphick et al., 1985; Loomis et al., 1985; Chakraborty, Ganguly, 1992; Ganguly et al., 1998] проведены по схеме кристалл \leftrightarrow кристалл. Используемые образцы имеют широкий спектр составов и дают самые низкие величины \tilde{D} , образуя вместе с тем достаточно плотную совокупность. Лишь цифры по взаимнообмену между пироп-альмандин-гроссуляром и альмандин-пироп-гроссуляром [Ganguly et al., 1998] устойчиво располагаются у нижней границы разброса значений (см. рис. 1). Для каждой группы измерений оценены энергии активации и активационные объемы (см. табл. 1 (13, 16, 19)). Данные, судя по области рассеяния и учитывая погрешности измерений, можно обрабатывать единой выборкой. Она по размеру наиболее репрезентативна ($n = 50$) и охватывает измерения в широкой области изменения P , что позволило нам рассчитать по уравнению (3) параметры \tilde{D}_{Fe} (см. табл. 1 (26)).

В итоге по диффузии железа имеем 10 пар $\lg D_0$ и E . Активационный объем дан шестью различающимися в 2—2.5 раза значениями. Поскольку объемы выборок при его нахождении разные, то определим средний \bar{V} с учетом статистических весов отдельных измерений. Активационный объем и его доверительный интервал для 95 % вероятности таковы $\bar{V} \approx 7.97 \pm 0.39 \text{ см}^3/\text{моль}$. С этой величиной по выражению в скобках уравнения (4) выделим из полной энергии $E_{\text{общ}}$ энергию активации при нормальном давлении. Например, для 11 (см. табл. 1) $E = 82180 - 23.898 \cdot 7.97 \cdot 3 \approx 76470 \text{ кал/моль}$, подобным способом определим E для 23, 24.

Марганец. Для него собрано 54 значения \tilde{D} (см. табл. 4, рис. 1). Коэффициенты диффузии, представленные разными коллективами, формируют две близкорасположенные, но не пересекающиеся выборки, поля которых разнесены примерно на одну единицу $\lg \tilde{D}$.

Р. Фрир [Freer, 1979, 1981] изучал взаимнообмен $\text{Mn} \leftrightarrow \text{Fe}$ по схеме порошок \leftrightarrow кристалл при нормальном давлении. Им определены D_0 и E для случаев, когда содержание марганца в альмандин-пиропе составляло 10 и 15 мас.% (см. табл. 1, соответственно 8 и 10). Позже проведены эксперименты между спессартином и спессартин-альмандином при 30 кбар [Duckworth, Freer, 1981]. Однако применить совокупную выборку данных для оценки V нельзя. Коэффициенты для высокого давления оказались выше, чем для нормального (см. рис. 1), что приводит в расчетах к отрицательному активационному объему. Поэтому мы использовали значения \tilde{D} вышеприведенной работы для определения D_0 и $E_{\text{общ}}$ (см. табл. 1 (27)).

Эксперименты Д. Генгули с соавторами проведены при разных давлениях, что позволяет определить $\lg D_0$, E и V . По схеме кристалл \leftrightarrow кристалл исследовалось взаимодействие между фазами разных составов [Elphick et al., 1985; Loomis et al., 1985; Chakraborty, Ganguly, 1992; Ganguly et al., 1998] (см. табл. 1 (15, 18, 21)), в последнем случае измерений оказалось недостаточно, чтобы получить все параметры коэффициента взаимодиффузии. Однако с учетом более ранних данных [Chakraborty, Ganguly, 1992] авторам удалось оценить и активационный объем.

Следует отметить, что коэффициенты взаимодиффузии, найденные Д. Генгули с соавторами из разных опытов на широко варьирующих по составу кристаллах, показывают между собой хорошее согласие, изменяясь в пределах одного порядка. Совокупная выборка представлена 36 измерениями. Для нее результаты наших расчетов параметров \tilde{D}_{Mn} даны в табл. 1 (28).

Активационный объем представлен четырьмя значениями (см. табл. 1). Его средневзвешенная величина $\bar{V} \approx 6.88 \pm 0.48 \text{ см}^3/\text{моль}$. По ней рассчитаны энергии активации для одной атмосферы. В общем, по \tilde{D}_{Mn} имеем шесть пар значений $\lg D_0$ и E .

Магний. Измерения для него сведены в табл. 5. Область рассеяния величин указывает на две выборки с резко различающейся репрезентативностью (см. рис. 1). Из 34 значений 30 получены Д. Генгули с соавторами [Elphick et al., 1985; Loomis et al., 1985; Chakraborty, Ganguly, 1992; Ganguly et al., 1998]. Результаты опытов обработаны и представлены в величинах $\lg D_0$, E и V (см. табл. 1 (14, 17, 20)). Эксперименты выполнены при разных давлениях и дают достаточно малый разброс значений \tilde{D} . Из всей совокупности данных выпадают точки 7 и 8 (см. табл. 5), лежащие ниже линии температурной зависимости коэффициента самодиффузии. Обе цифры можно рассматривать как ошибочные. Правомерность этого подтвердили более поздние эксперименты [Ganguly et al., 1998]. Рассчитанные нами по отфильтрованному массиву данных ($n = 28$) величины $\lg D_0$, E и V приведены (см. табл. 1 (29)).

Второй массив из четырех значений [Duckworth, Freer, 1981] расположен выше примерно на две логарифмические единицы. Он отражает исследования по массообмену между пироп-альмандином и

альмандин-пиропом, взаимодействующим по схеме кристалл \leftrightarrow порошок. Все эксперименты проведены при одном давлении, что позволило нам рассчитать только $\lg D_0$ и $E_{\text{общ}}$ (см. табл. 1 (30)).

В совокупности по магнию собрано шесть определений D_0 и E . Для активационного объема имеется пять значений, включая и измерения на самодиффузию. Его средневзвешенная величина $\bar{V} \approx 6.83 \pm 0.38 \text{ см}^3/\text{моль}$. С этой цифрой определены неизвестные для одной атмосферы давления величины E (см. табл. 1 (12, 30)).

Кальций. Преимущественно представлен результатами Р. Фрира с коллегами и характеризуется самым малым числом измерений — 22 (см. табл. 2, рис. 1). Весь массив разбивается на две выборки. Опыты работы [Freer, Edwards, 1999] выполнены на кристаллах гроссуляра одного состава с небольшим содержанием Mg и Fe. Они приводились в контакт с образцами альмандинов с разным количеством Ca, Mg и Mn. Эксперименты относятся к отжигу типа кристалл \leftrightarrow кристалл для давлений 6—32.5 кбар. Только часть данных использована авторами для определения параметров \tilde{D}_{Ca} при 30 кбар (см. табл. 1 (22)). Однако весь массив содержит 18 измерений. Для него статистический анализ на выбросы показал, что значения (5 и 13) можно отбросить. В итоге имеем 16 результатов измерений. Их информативность позволила нам рассчитать параметры для \tilde{D} (см. табл. 1 (31)).

Результаты четырех измерений коэффициентов диффузии [Loomis et al., 1985; Ganguly et al., 1998], выполненных в разное время при различных P , смотрятся достаточно взаимосогласованно, но в расчетах, аналогично случаю с марганцем, дают отрицательный активационный объем, т. е. массив при соответствующих ошибках измерений явно статистически недостаточен для выявления воздействия давления на энергию активации. Тем не менее, учитывая общую малочисленность данных, решено использовать эту совокупность, но только для оценки $\lg D_0$ и E .

В итоге имеем три результата расчетов частотного фактора и энергии активации. Активационный объем представлен двумя значениями, по ним наша оценка составляет $\bar{V} \approx 12.5 \pm 0.38 \text{ см}^3/\text{моль}$. С этой величиной по экспериментам Р. Фрира рассчитали неизвестные энергии активации для 1 атм (см. табл. 1 (22)), а по данным Д. Генгули — E и $\lg D_0$ (см. табл. 1 (32)).

К сожалению, авторы не могли учесть в статистической обработке экспериментальные данные В.Ю. Герасимова [1987] по взаимодиффузии железа и магния, поскольку результаты приведены им только в графической форме. Опыты выполнены при 18 и 23 кбар, но из графика и текста нельзя определить, какая точка отражает тот или иной эксперимент.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ НА ОСНОВЕ СЛЕДСТВИЙ КОМПЕНСАЦИОННОГО ЗАКОНА

Результаты экспериментов разных авторов по определению коэффициентов взаимодиффузии Fe, Mn, Mg и Ca в гранатах различаются на 2—3 порядка. Для практических расчетов необходимо знать причину разброса этих измерений. Попытаемся ее выяснить на базе компенсационного закона. По нему частотный фактор и энергия активации изоморфных компонентов являются взаимосвязанными величинами [Рогинский, Хаит, 1963; Федоров, 1965]:

$$E = a + b \lg D_0, \quad (5)$$

что характерно и для широкого круга силикатных фаз [Winchell, 1969]. Компенсационный закон проявляется и для одного элемента. Он связывает диффузионные константы, полученные для различающихся по составу и реальной структуре образцов одной и той же фазы, и не разделяет коэффициенты само- и взаимодиффузии. Исходя из сказанного, для построения компенсационных зависимостей будем использовать всю совокупность данных. Различие в диффузионных характеристиках элементов (по атомным массам, радиусам и др.), в свойствах кристаллов, а также погрешности измерений выльются в рассеяние точек ($\lg D_0$, E) вокруг прямой (5).

Из компенсационного закона вытекает важное следствие о том, что множество отдельных прямых $\lg D = f(1/T)$ должно пересекаться в одной точке. Эту общую закономерность, как будет показано далее, можно привлечь для уточнения температурной зависимости индивидуальных коэффициентов диффузии. Определим, подчиняется ли набор значений E и $\lg D_0$ компенсационному распределению и, если да, то рассчитаем коэффициенты соотношения (5) и найдем точку пересечения линий $\lg D$. Используем данные, представленные в табл. 1 для 1 атм. Всего имеем 30 пар указанных величин (рис. 2), выстраивающихся в прямую линию с величиной достоверности аппроксимации $r^2 \approx 0.77$. Она указывает на сильную линейную связь между рассматриваемыми признаками. Это дает основание утверждать, что большой разброс в коэффициентах диффузии связан в первую очередь со свойствами используемого материала, а не с экспериментальной погрешностью.

Рис. 2. Корреляция энергий активаций с частотными факторами (закон компенсации) для Fe, Mn, Mg и Ca в кристаллах гранатов.

Из рисунка также видно, что распределение Ca заметно отличается от общего поведения других компонентов. Поэтому уравнение регрессии для него и для группы остальных диффузантов будем искать раздельно. Обе переменные уравнения (5) отягощены ошибками измерений и между ними должна отыскиваться корреляционная связь, аппроксимируемая средней линией.

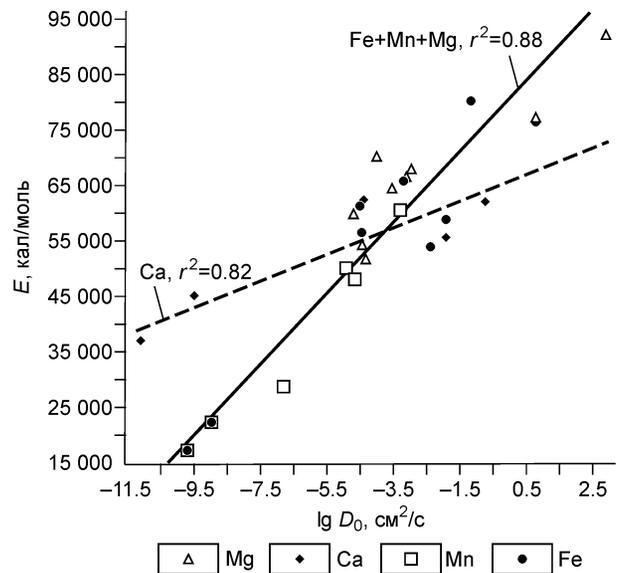
Для кальция, представленного пятью парами значений E и $\lg D_0$ (см. табл. 1), запишем уравнение средней линии: $E = \bar{a} + \bar{b} \lg D_0 \approx 65787 + 2411 \lg D_0$. Аналогично, для тройки элементов Fe, Mn и Mg имеем $E \approx 80667 + 6396 \lg D_0$. Поведение средних линий приведено на рис. 2. Разбивка общего массива

на две совокупности усилила линейную связь между E и $\lg D_0$. Сила связи r^2 по Ca и Fe + Mn + Mg выборкам возросла от общего для них значения 0.77 до 0.82 и 0.88 соответственно. Специально проведенные расчеты показали, что дальнейшая разбивка на подвыборки для тройки элементов не дает особых преимуществ. Нет смысла в разделении и по условиям опытов. В них разные атомы взаимоперемещались как между, так и внутри контактирующих кристаллов сложного состава, т. е. на движении частиц одного типа влияли градиенты концентраций остальных компонентов, их подвижность и индивидуальные свойства диффузионных пар. В итоге из экспериментов извлекаются некоторые коллективные, взаимозависимые характеристики переноса вещества. Надо иметь достаточно сильное отличие в подвижности какого-либо компонента от остальных, чтобы это явно зафиксировать в опыте. В гранатах таким выделяющимся элементом является кальций, имеющий наибольший ионный радиус. Тем не менее отметим, что отдельные компенсационные соотношения для Fe, Mn и Mg достаточно близки друг к другу, но не идентичны. В каком соотношении это различие отражает индивидуальные условия диффузии и погрешности опытов — не совсем ясно, хотя очевидно, что оба фактора играют роль.

По компенсационному закону прямые $\lg D$ должны иметь общую точку пересечения. Ее положение, задающее одну из координат обязательного прохождения каждой диффузионной и, следовательно, некоторой средней для них линии, определится совокупностью всех измерений, что, несомненно, повысит статистическую надежность расчетов. Вместе с тем, если из каких-либо дополнительных соображений удастся определить наклон усредняющей прямой, то можно будет построить для каждого элемента обобщающую зависимость $\lg D (1/T)$.

Существование первой координаты вытекает из математических соображений. Семейство прямых пересекается в одной точке, если их свободные члены и угловые коэффициенты связаны линейно. Тогда для функций $\lg D$ можно определить их общее место $((1/T)_0, (\lg D)_0)$ прохождения. С учетом коэффициента 0.21868 в правой части выражения (2), а также принимая во внимание соотношение (5), запишем требуемые формулы расчета координат: $(1/T)_0 = 1/(0.21868 \bar{b})$, $(\lg D)_0 = -\bar{a}/\bar{b}$. Теперь, привлекая полученные уравнения средних линий $\bar{E} = f(\lg D_0)$, найдем положение точки, которую проходят все диффузионные прямые. Для места пересечения линий $\lg \tilde{D}_{Ca}$ имеем координаты (0.001897, -27.29), а для Fe + Mn + Mg — (0.000715, -12.61). По рис. 1 можно сопоставить их положение с полем значений коэффициентов диффузии. Для кальция, в отличие от остальных элементов, точка расположена далеко в стороне от массива данных.

Определим наклон средних линий. Для этого запишем соотношение (2) для координат пересечения прямых: $(\lg D)_0 = \lg D_0 - 0.21868 E (1/T)_0$, задав тем самым для Ca и группы Fe + Mn + Mg уравнение связи между неизвестными пока подгоночными E и $\lg D_0$. Их будем находить для каждого элемента в отдельности (см. табл. 1), усреднить и выбрать в качестве опорной можно любую величину. Остановимся на энергии активации. Значения E рассчитаем поэлементно, усреднив со статистическими весами энергии активации взаимодиффузии, т. е. самодиффузию в расчеты не включаем. Затем, найдя соответствующие частотные факторы, придем к обобщающим выражениям для логарифмов коэффициентов взаимодиффузии элементов при нормальном давлении. Полученные прямые $\lg D$ для Fe, Mn, Mg показаны графически на рис. 3. Они продолжены за нижнюю границу интервала измерений в 750 °С, поскольку данные по



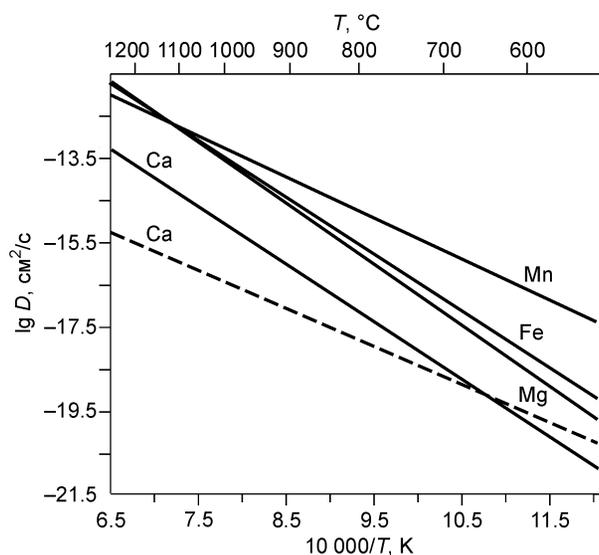


Рис. 3. Зависимости коэффициентов взаимодиффузии Fe, Mn, Mg и Ca в гранатах от температуры для $P = 1$ атм, полученные на основе обработки экспериментальных данных с привлечением компенсационного закона.

Штриховая линия — поведение коэффициента взаимодиффузии кальция, по [Vielzeuf et al., 2007].

оценке низкотемпературной диффузии Fe, Mn, Ca и Mg [Lecture, Carlson, 2006] позволяют сдвинуть границу по крайней мере до 580°C . Авторы использовали для этого зональные гранаты, прошедшие отжиг в природных условиях. Термический режим прогрева породы обусловлен интрузией магмы. По степени сглаживания концентрационных профилей, зависящей от расстояния до магматического очага, рассчитаны D . Результаты хорошо ложатся на продолжение экспериментальных зависимостей в области низких T , т. е. излом линии $\lg \tilde{D}$, обусловленный сменой преобладающего механизма диффузии, не наблюдается.

От области высоких температур и до $550\text{--}600^\circ\text{C}$, когда диффузия еще может сказаться на зональности гранатов, различие между коэффициентами лежит в пределах двух логарифмических единиц. Однако коэффициент взаимодиффузии казался бы малоподвижного кальция оказался устойчиво наибольшим. Это объясняется тем, что массив значений \tilde{D}_{Ca} на 82 % представлен высокими, относительно данных Д. Генгули, результатами Р. Фрира. Естественно, что такое различие в репрезентативности выборок сказалось на статистическом анализе, приведшем к явно завышающим результатам. Логичнее в сопоставлении с другими элементами выглядят результаты обработки данных Д. Генгули (см. табл. 1 (32)). По ним $\lg \tilde{D}_{\text{Ca}}$ демонстрирует наименьшие значения во всем температурном диапазоне измерений (см. рис. 3). Эта зависимость, а также усредненные прямые для Fe, Mn, Mg в виде коэффициентов взаимодиффузии (без барической составляющей), показаны выражениями (6).

Несмотря на малочисленность выборок, по каждому элементу просматривается связь активационных объемов диффузии с угловыми коэффициентами средних линий компенсационных зависимостей. Приведем, как и по кальцию, уравнения средних линий вида (5) отдельно для Mg, Mn и Fe. Fe: $E = 78704 + 6315 \lg D_0$; Mn: $E = 81112 + 6769 \lg D_0$; Mg: $E = 79132 + 4570 \lg D_0$. Связь между средне-взвешенными активационными объемами и угловыми коэффициентами с достоверностью $r^2 = 0.68$ подчиняется уравнению $V_{\text{расч}} = 15.483 - 0.001383 \bar{b}$. Найденные по нему активационные объемы элементов приведены в табл. 6.

Оценим по стандартному отклонению $s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [(\lg \tilde{D}_{\text{эксп}})_i - (\lg \tilde{D}_{\text{расч}})_i]^2}{(n-2)}}$ ошибку воспроиз-

водимости данных выражением (1) в форме (4). Для этого будем использовать величины E и $\lg D_0$ из соотношений (6). В табл. 6 представлены итоги вычислений для разных V . Общим для всех элементов является то, что рассеяние результатов достаточно слабо зависит от V , поскольку сам вклад фактора

Таблица 6. Уравнения для коэффициентов диффузии элементов и ошибки воспроизводимости экспериментальных данных

Элемент и расчетная формула	$V; s$	$\bar{V}; s$	$V_{\text{расч}}; s$	$\Delta \lg \tilde{D}$
Fe: $\lg \tilde{D} = -3.0 - 0.21868 (61450 + 23.898 VP)/T$	5.6 ¹ ; 1.269	7.97; 1.252	6.75; 1.254	0.27
Mg: $\lg \tilde{D} = -2.31 - 0.21868 (65900 + 23.898 VP)/T$	5.3 ¹ ; 1.183	6.83; 1.060	9.16; 0.909	0.38
Mn: $\lg \tilde{D} = -5.64 - 0.21868 (44600 + 23.898 VP)/T$	6.04 ¹ ; 0.635	6.88; 0.661	6.12; 0.638	0.18
Ca: $\lg \tilde{D} = -4.392 - 0.21868(62425 + 23.898 VP)/T$	11.2 ² ; 3.304	12.5; 3.445	12.10; 3.401	1.59

Примечание. Стандартное отклонение s рассчитано для разных источников активационных объемов. V ($\text{см}^3/\text{моль}$) по литературным данным: ¹ — [Chakraborty, Ganguly, 1992], ² — [Freer, Edwards, 1999]. Расчеты настоящей работы: V — средне-взвешенные величины, $V_{\text{расч}}$ — определены с привлечением компенсационного закона. Доверительный интервал $\Delta \lg \tilde{D}$ оценен для 95 % вероятности.

Таблица 7. Зависимость коэффициентов диффузии Mn, Fe, Mg, и Ca в гранатах от P и T , $\text{см}^2/\text{с}$

Элемент	$T, ^\circ\text{C}$	P , кбар						
		1	5	10	15	20	25	30
Марганец	500	5.06E-19	3.48E-19	2.18E-19	1.36E-19	8.57E-20	5.37E-20	3.36E-20
	600	1.43E-17	1.02E-17	6.77E-18	4.47E-18	2.96E-18	1.95E-18	1.29E-18
	700	2.02E-16	1.50E-16	1.03E-16	7.15E-17	4.93E-17	3.40E-17	2.35E-17
	800	1.75E-15	1.33E-15	9.54E-16	6.82E-16	4.87E-16	3.48E-16	2.48E-16
	900	1.05E-14	8.19E-15	6.02E-15	4.42E-15	3.25E-15	2.39E-15	1.75E-15
	1000	4.74E-14	3.77E-14	2.84E-14	2.14E-14	1.61E-14	1.21E-14	9.14E-15
Железо	500	3.65E-21	2.21E-21	1.18E-21	6.37E-22	3.42E-22	1.83E-22	9.84E-23
	600	3.63E-19	2.33E-19	1.34E-19	7.74E-20	4.46E-20	2.57E-20	1.48E-20
	700	1.40E-17	9.42E-18	5.74E-18	3.50E-18	2.13E-18	1.30E-18	7.94E-19
	800	2.74E-16	1.91E-16	1.22E-16	7.79E-17	4.97E-17	3.17E-17	2.02E-17
	900	3.22E-15	2.32E-15	1.54E-15	1.02E-15	6.77E-16	4.49E-16	2.98E-16
	1000	2.58E-14	1.90E-14	1.30E-14	8.94E-15	6.12E-15	4.19E-15	2.87E-15
Магний	500	9.66E-22	5.44E-22	2.66E-22	1.30E-22	6.35E-23	3.11E-23	1.51E-23
	600	1.34E-19	8.08E-20	4.28E-20	2.27E-20	1.20E-20	6.39E-21	3.39E-21
	700	6.76E-18	4.28E-18	2.42E-18	1.37E-18	7.78E-19	4.40E-19	2.49E-19
	750	3.60E-17	2.33E-17	1.35E-17	7.91E-18	4.60E-18	2.68E-18	1.56E-18
	800	1.64E-16	1.08E-16	6.48E-17	3.86E-17	2.30E-17	1.37E-17	8.22E-18
	900	2.31E-15	1.58E-15	9.88E-16	6.16E-16	3.84E-16	2.39E-16	1.49E-16
	1000	2.15E-14	1.51E-14	9.81E-15	6.35E-15	4.11E-15	2.66E-15	1.72E-15
Кальций	500	7.42E-23	3.69E-23	1.54E-23	6.45E-24	2.70E-24	1.12E-24	4.72E-25
	600	7.99E-21	4.30E-21	1.99E-21	9.20E-22	4.25E-22	1.96E-22	9.08E-23
	700	3.29E-19	1.89E-19	9.45E-20	4.73E-20	2.36E-20	1.18E-20	5.92E-21
	800	6.77E-18	4.09E-18	2.18E-18	1.16E-18	6.22E-19	3.32E-19	1.77E-19
	900	8.33E-17	5.25E-17	2.96E-17	1.66E-17	9.38E-18	5.28E-18	2.97E-18
	1000	6.90E-16	4.51E-16	2.66E-16	1.56E-16	9.23E-17	5.43E-17	3.20E-17

давления относительно невысок на фоне разброса найденных величин энергий активации. Так, для Mg при 30 кбар барическая компонента энергии активации составит около 6000 кал/моль или порядка 9 % от E при нормальном давлении. Для железа и марганца разброс отдельных значений энергий активации еще выше. Менее всего он у кальция (~3500 кал/моль), что эквивалентно вкладу от давления в 13 кбар.

У кальция стандартное отклонение между экспериментальными и рассчитанными значениями $\lg \tilde{D}$ наибольшее. Для него доверительный интервал $\Delta \lg \tilde{D}$ более единицы. В этом нет ничего неожиданного, поскольку данные предоставлены преимущественно экспериментами Р. Фрира, а используемое выражение для коэффициента диффузии опирается на измерения Д. Генгули. Для остальных элементов эти характеристики существенно ниже. В целом же несколько предпочтительнее выглядят результаты с рассчитанными активационными объемами, но для кальция V из работы [Freer, Edwards, 1999] дает чуть меньшую дисперсию. С этими значениями активационных объемов рекомендуем использовать коэффициенты взаимодиффузии изоморфных компонентов в гранатах:

$$\left. \begin{aligned} \tilde{D}_{\text{Fe}} &= 1.0 \cdot 10^{-3} \exp [-(61450 + 23.9 \cdot 8 \cdot P)/(RT)] \\ \tilde{D}_{\text{Mn}} &= 2.3 \cdot 10^{-6} \exp [-(44600 + 23.9 \cdot 6 \cdot P)/(RT)] \\ \tilde{D}_{\text{Mg}} &= 4.9 \cdot 10^{-3} \exp [-(65900 + 23.9 \cdot 9.2 \cdot P)/(RT)] \\ \tilde{D}_{\text{Ca}} &= 4.1 \cdot 10^{-5} \exp [-(62450 + 23.9 \cdot 11.2 \cdot P)/(RT)] \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Коэффициенты диффузии, рассчитанные для разных температур и давлений по выражениям (6), представлены в табл. 7. Намечается следующий ряд подвижности: $D_{\text{Mn}} > D_{\text{Fe}} > D_{\text{Mg}} > D_{\text{Ca}}$. Это накладывает определенные ограничения на использование каждого из них при оценках длительностей процессов метаморфогенного минералообразования и скоростей изменения P и T на прогрессивной и регрессивной стадиях. Так, например, при 500 °С для гомогенизации зерна граната радиусом в 1 мм с исходным

предельно неоднородным распределением слагающих элементов для марганца необходим 1 млрд лет, железа — 1.5, магния — 2, кальция — 3 млрд лет. Но уже при 650 °С для этого потребуется соответственно 10, 50, 100, 150 млн лет. Таким образом, значения коэффициентов диффузии ограничивают определяемые по концентрационным профилям элементов продолжительности процессов.

Из представленных в таблице данных также видно, что влияние давления на коэффициенты диффузии относительно слабое. Во всяком случае его воздействием применительно к контактовому и региональному метаморфизму ($P = 1\text{—}10$ кбар) можно пренебречь и использовать уравнения для промежуточного давления в 5 кбар. Получаемые в таком случае разбросы величин \tilde{D} будут находиться в пределах воспроизводимости их экспериментальных значений.

Следует обратить внимание еще на одно немаловажное обстоятельство. Коэффициенты диффузии в гранатах в природных условиях должны быть выше, чем найденные из эксперимента. Во-первых, опыты проводились в сухих условиях, в то время как метаморфогенное минералообразование протекает в присутствии флюида, а он, как это показывают эксперименты с другими минералами, существенно влияет на скорость массопереноса в твердых фазах. Во-вторых, в экспериментах использовались гранаты ювелирного качества, тогда как природные кристаллы всегда дефектны, что неизбежно должно способствовать усилению диффузии.

ЛИТЕРАТУРА

Авченко О.В. Петрогенетическая информативность гранатов метаморфических пород. М., Наука, 1982, 103 с.

Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. М., Металлургия, 1978, 248 с.

Боровский И.Б., Гуров К.П., Марчукова И.Д., Угасте Ю.Э. Процессы взаимной диффузии в сплавах. М., Наука, 1973, 359 с.

Герасимов В.Ю. Экспериментальное изучение взаимодиффузии железа и магния в гранатах // Докл. АН СССР, 1987, т. 295, № 3, с. 684—688.

Кеpezинская К.Б., Королюк В.Н., Лаврентьев Ю.Г., Лепезин Г.Г., Хлестов В.В. Зональность в гранатах — показатель продолжительности метаморфических процессов // Докл. АН СССР, 1974, т. 216, № 5, с. 1131—1134.

Королюк В.Н. Теоретическое распределение изоморфных компонентов в фазах переменного состава // Критерии оценки эволюции параметров метаморфизма / Ред. Г.Г. Лепезин. Новосибирск, Наука, 1990, с. 6—17.

Королюк В.Н., Лепезин Г.Г., Лаврентьев Ю.Г. Изучение минералов переменного состава методом рентгеноспектрального микроанализа // Геология и геофизика, 1980 (12), с. 78—85.

Королюк В.Н., Лепезин Г.Г., Корсаков А.В. Оценка термической истории метаморфических пород по обменно-диффузионной зональности в минералах // Геология и геофизика, 2004, т. 45 (4), с. 501—512.

Лепезин Г.Г., Королюк В.Н. Динамика роста зональных гранатов в дивариантных парагенезисах // Геология и геофизика, 1984 (12), с. 116—125.

Лепезин Г.Г., Королюк В.Н. Типы зональности в гранатах // Геология и геофизика, 1985 (6), с. 71—78.

Маннинг Д. Кинетика диффузии атомов в кристаллах. М., Мир, 1971, 277 с.

Рогинский С.З., Хаит Ю.Л. К теории компенсационного эффекта в диффузионных процессах в твердых телах // Докл. АН СССР, 1963, т. 153, № 1, с. 147—150.

Федоров Г.Б. Некоторые закономерности в изменении параметров D_0 и Q при диффузии в металлах и сплавах // Подвижность атомов в кристаллической решетке / Ред. И.В. Евсеенко-Нисюренько. Киев, Наук. думка, 1965, с. 40—49.

Anderson D., Buckley G. Zoning in garnets — diffusion models // Contr. Miner. Petrol., 1973, v. 40, p. 87—104.

Atherton M.P. The variation in garnet, biotite, and chlorite composition in medium grade pelitic rocks from the Dalradian, Scotland, with particular reference to the zonation in garnet // Contr. Miner. Petrol., 1968, v. 18, p. 347—371.

Banno S. Notes on rock-forming minerals, zonal structure of pyrospite garnet in Sanbagawa schists in the Besshi area, Sikoku // J. Geol. Soc. Jap., 1965, v. 71, № 835, p. 185—188.

Chakraborty S., Ganguly J. Cation diffusion in aluminosilicate garnets: experimental determination in spessartine — almandine diffusion couples, evaluation of effective binary diffusion coefficients, and applications // Contr. Miner. Petrol., 1992, v. 111, p. 74—86.

Chakraborty S., Rubie D.C. Mg tracer diffusion in aluminosilicate garnets at 750—850 °C, 1 atm and 1300 °C, 8.5 GPa // Contr. Miner. Petrol., 1996, v. 122, p. 406—414.

Chakraborty S., Rubie D.C., Elphick S.C. Mg tracer diffusion in aluminosilicate garnets at 800 °C, 1 atm and 1300 °C, 8.5 GPa // EOS, 1992, v. 73, № 43, p. 567.

Cygan R., Lasaga A. Crystal growth and the formation of chemical zoning in garnets // Contr. Miner. Petrol., 1982, v. 79, p. 187—200.

Cygan R.T., Lasaga A.C. Self-diffusion of magnesium in garnet at 750 to 900 °C // Amer. J. Sci., 1985, v. 285, p. 328—350.

Duckworth S., Freer R. Cation diffusion studies in garnet and garnet — pyroxene couples at high temperatures and pressures // Progress in experimental petrology. Fifth Progress Report of Research Supported by Natural Environment Research Council (1978—1980) / Ed. C.E. Ford. Wallasey, Eaton Press, 1981, ser. D, № 18, p. 36—39.

Elphick S.C., Ganguly J., Loomis T.P. Experimental determination of cation diffusivities in aluminosilicate garnets // Contr. Miner. Petrol., 1985, v. 90, p. 36—44.

Freer R. An experimental measurement of cation diffusion in almandine garnet // Nature, 1979, v. 280, № 5719, p. 220—222.

Freer R. Diffusion in silicate minerals and glasses: a data digest and guide to the literature // Contr. Miner. Petrol., 1981, v. 76, p. 440—454.

Freer R. A discussion of „Experimental determination of cation diffusivities in aluminosilicate garnets. I. Experimental methods and interdiffusion data“ by S.C. Elphick, J. Ganguly and T.P. Loomis // Contr. Miner. Petrol., 1987, v. 97, p. 535—536.

Freer R., Edwards A. An experimental study of Ca—(Fe, Mg) interdiffusion in silicate garnets // Contr. Miner. Petrol., 1999, v. 134, p. 370—379.

Ganguly J. Diffusion kinetics in minerals: principles and applications to tectono-metamorphic process // Energy modelling in minerals / Ed. C.M. Gramaccioli. Budapest, Eötvös University Press, 2002, p. 271—309.

Ganguly J., Loomis T., Elphick S. Experimental determination of cation diffusivities in aluminosilicate garnets: reply to the discussion by Freer of Part I, and correction of Mn tracer diffusion data in Part II // Contr. Miner. Petrol., 1987, v. 97, p. 537—538.

Ganguly J., Cheng W., Chakraborty S. Cation diffusion in aluminosilicate garnets: experimental determination in pyrope — almandine diffusion couples // Contr. Miner. Petrol., 1998, v. 131, p. 171—180.

Hollister L.S. Garnet zoning: an interpretation based on the Rayleigh fractionation model // Science, 1966, v. 154, № 3757, p. 1647—1651.

Hollister L.S. Contact metamorphism in the Kwoiek area of British Columbia: an end member of the metamorphic process // Geol. Soc. Amer. Bull., 1969, v. 80, p. 2465—2494.

Hollister L.S., Albee A.L. Electron-microprobe analysis of some naturally zoned garnets from British Columbia and their interpretation based on the Rayleigh fractional model // The Geological Society of America. Abstract for 1965, 1966, Special GSA Paper № 87. New York, 1966, p. 79.

Kubo T., Shimojuku A., Ohtani E. Mg-Fe interdiffusion rates in wadsleyite and the diffusivity jump at the 410-km discontinuity // Phys. Chem. Miner., 2004, v. 31, p. 456—464.

Lecture D., Carlson W.D. Rates of Fe, Mg, Mn and Ca diffusion in garnet // Amer. Miner., 2006, v. 91, p. 1—11.

Loomis T. Multicomponent diffusion in garnet. I. Formulation of isothermal models // Amer. J. Sci., 1978, v. 278, № 8, p. 1099—1137.

Loomis T.P., Ganguly J., Elphick S.C. Experimental determination of cation diffusivities in aluminosilicate garnets: II. Multicomponent simulation and tracer diffusion coefficients // Contr. Miner. Petrol., 1985, v. 90, № 1, p. 45—51.

Schwandt C.S., Cygan R.T., Westrich H.R. Mg self-diffusion in pyrope garnet // Amer. Miner., 1995, v. 80, p. 483—490.

Schwandt C.S., Cygan R.T., Westrich H.R. Ca self-diffusion in grossular garnet // Amer. Miner., 1996, v. 81, p. 448—451.

Vielzeuf D., Baronnet A., Perchuk A.L., Laporte D., Baker M.B. Calcium diffusivity in aluminosilicate garnets: an experimental and ATEM study // Contr. Miner. Petrol., 2007, v. 154, № 1, p. 153—170.

Winchell P. The compensation law for diffusion in silicates // High Temperature Science, 1969, v. 1, p. 200—215.

Yardley B.W.D. An empirical study of diffusion in garnet // Amer. Miner., 1977, v. 62, p. 793—800.

Yund R.A. Interdiffusion of NaSi—CaAl in peristerite // Phys. Chem. Miner., 1986, v. 13, p. 11—16.