

УДК 541.123+541.127+549.613.4

**Г. Т. Остапенко, Л. И. Горогоцкая, Л. П. Тимошкова, В. А. Куц,
Б. Г. Яковлев****О метастабильных реакциях распада кианита
и андалузита на муллит и кварц в поле силлиманита**

Экспериментально установлено, что при давлении воды 200 МПа кианит и андалузит разлагаются с заметной скоростью по метастабильным реакциям на муллит и кварц при температуре 900 °С и выше (кианит) и 1000 °С и выше (андалузит). Силлиманит остается неизменным и при 1100 °С. Полученные результаты согласуются с положением расчетных *PT*-кривых метастабильных равновесий 3(кианит, андалузит) = муллит + кварц, располагающихся в поле силлиманита. Протекание указанных метастабильных реакций можно допустить в условиях высокотемпературного контактового метаморфизма.

Полиморфные модификации состава Al_2SiO_5 — андалузит, кианит, силлиманит — устойчивы при нагревании на воздухе до температуры (T) ~1200 °С, выше которой они разлагаются на муллит и кварц [1, 2]. Детальные количественные данные по кинетике этих реакций на воздухе приведены в работе Х. Вильсона [13]. Этот исследователь установил, что из трех модификаций состава Al_2SiO_5 при самой низкой T ~1250 °С разлагается кианит, при более высокой ~1300 и 1450 °С — андалузит и силлиманит соответственно. Реакция распада полиморфа на муллит и кварц начинается на поверхности зерен полиморфа и далее продолжается в глубь зерна. Она контролируется процессами зародышеобразования и диффузионного переноса компонентов, однако количественной модели автору [13] создать не удалось. Достаточно четко им выделены первая (более быстрая) и вторая (более медленная) стадии. Для первой стадии получены значения энергии активации 418,68; 586,152 и 711,756 кДж/моль для кианита, андалузита и силлиманита соответственно [13].

В условиях давления воды, которые представляют большой интерес для генетической минералогии и петрологии, реакции в системе Al_2O_3 — SiO_2 протекают, как известно, когда температура значительно ниже. По данным многочисленных экспериментальных работ, обзор и критический анализ многих из которых приведен в работе [10], а также по нашим данным [4, 5], при $T < 1000$ °С полиморфы состава Al_2SiO_5 превращаются один в другой уже с заметной скоростью при T ~ 800 °С. Это обычно происходит в присутствии исходной и конечной фаз, т. е. когда не требуется преодолевать практически заторможенную стадию образования зародышей. Суть превращения состоит в растворении неустойчивой фазы и кристаллизации устойчивой. В связи с заторможенностью стадии зародышеобразования в системе Al_2O_3 — SiO_2 возможно протекание метастабильных реакций, в частности, кианит — андалузит и андалузит — кианит в поле силлиманита. Возможны и другие метастабильные реакции. Так, Д. Харлов и Р. Ньютон [9] показали, что при давлении воды 700–800 МПа и температуре 700–800 °С, что соответствует полю устойчивости силлиманита, кианит и андалузит могут разлагаться на корунд и кварц. Авторами [9] построены *PT*-кривые метастабильных равновесий для этих реакций.

Цель данной работы — выяснение поведения кианита и андалузита, а также смеси кианит + андалузит и кианит + силлиманит при $T > 800$ °С, но, в отличие от данных работы [9], при не очень высоком давлении воды и в присутствии кварца (т. е. при высокой активности кремнезема в растворе). Помимо чисто экспериментального интереса эта задача привлекательна тем, что условия постановки опытов приближаются к *PT*-границе силлиманит = муллит + кварц и отвечают *PT*-области наиболее высокотемпературной (санидинитовой) фации контактового метаморфизма, в условиях которой возможно образование муллита [2].

Нами проведена серия опытов, в которых измельченные зерна размером 10–100 мкм (как и в опытах, описанных в работе [4]) кианита, андалузита и силлиманита,

© Г. Т. Остапенко, Л. И. Горогоцкая, Л. П. Тимошкова, В. А. Куц, Б. Г. Яковлев, 2001

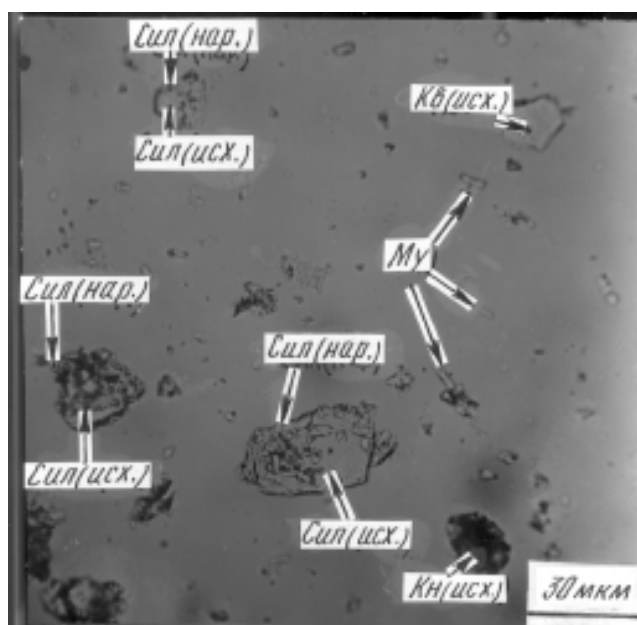


Рис. 1. Образование призматических и игольчатых кристалликов муллита (Му) за счет разложения кианита (Кн) и наращивание игольчато-конусных кристаллов силлиманита (Сил_{нар.}) на исходных зернах силлиманита (Сил_{исх.}). Исходная смесь зерен кианита и силлиманита с добавкой зерен кварца (Кв) (опыт 187/4, $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$)

в отдельных случаях с добавкой зерен кварца (10–15 %), а также смеси двух полиморфов с кварцем, выдерживались в присутствии воды при давлении 200 МПа ($\pm 0,05$ МПа) и температуре 800, 900, 950, 1000 и 1100 $^{\circ}\text{C}$ ($\pm 5\text{--}10\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Опыты проводились в двухслойной бомбе газового давления с охлаждающимся проточной водой наружным слоем. Сжатие осуществлялось аргоном. Образцы (навески 30–50 мг с 8–10 мг воды) находились в платиновых ампулах, которые размещались в специальном металлическом блоке, располагавшемся в зоне постоянной температуры. Термопары устанавливались в блоке рядом с ампулами. Продолжительность опытов составляла 1–2 сут. Ввод в режим (по T) достигался за 30–40 мин. Закалка осуществлялась (очень быстро) выключением внутреннего нагревателя бомбы. Образцы после опыта были исследованы рентгенографически и под микроскопом. При рентгенографическом изучении образцов возникают трудности из-за почти полной идентичности дифрактограмм силлиманита и муллита.

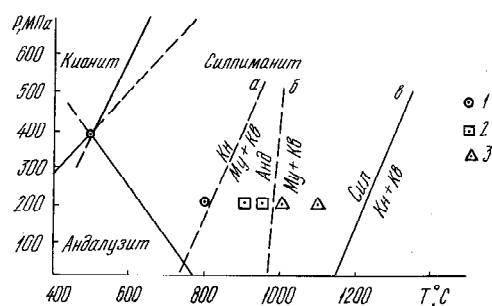
Некоторые авторы идентифицируют данные минералы, рассматривая отражения в области углов 2θ , равных $65\text{--}77^{\circ}$ [8]. Полученные нами образцы не всегда хорошо окристаллизованы, рефлексы в этой угловой области имеют слабую интенсивность и размыты. Небольшие различия в межплоскостных расстояниях также обнаруживаются в области углов $31\text{--}41^{\circ}$ (2θ) [8]. В этой области углов определенные нами межплоскостные расстояния силлиманита (природный образец из Драгунского месторождения, Приазовье) и муллита (синтетический образец, полученный Ю. И. Гончаровым [3]) имеют следующие значения:

Номер пика	Силлиманит			2θ , град	Муллит	
	2θ , град	d , нм	hkl		d , нм	hkl
1	31,00	0,2885	002	30,98	0,2886	001
2	33,52	0,2673	220	33,26	0,2694	220
3	35,40	0,2536	112	35,30	0,2542	111

Была измерена разница в угловых расстояниях $\Delta 2\theta$ между парами пиков (002) и (220); (220) и (112) для силлиманита, а также между пиками (001) и (220); (220) и (111) для муллита.

Значения $\Delta 2\theta$ между указанными отражениями для силлиманита и муллита различаются. Средние полученные значения $\Delta 2\theta$ следующие, град: $\Delta 2\theta$ (1–2) = 2,52 (силлиманит); $\Delta 2\theta$ (1–2) = 2,28 (муллит); $\Delta 2\theta$ (2–3) = 1,88 (силлиманит); $\Delta 2\theta$ (2–3) = 2,04 (муллит). Используя данную методику, удалось однозначно идентифицировать силлиманит и муллит в экспериментальных образцах. Параметры опытов и их результаты приведены в таблице. Из полученных экспериментальных данных следует, что при 900 $^{\circ}\text{C}$ и выше кианит разлагается с заметной скоростью на муллит и кварц. Андалузит разлагается по аналогичной реакции начиная с 1000 $^{\circ}\text{C}$. Силлиманит и при 1100 $^{\circ}\text{C}$ остается неизменным в условиях опыта. Муллит фиксируется как рентгенографически, так и под микроскопом: наблюдаются "псев-

Рис. 2. Экспериментальные результаты по реакциям распада кианита, андалузита и силлиманита, нанесенные на *PT*-диаграмму фазовых равновесий системы $Al_2O_3 - SiO_2$. Экспериментальные точки: 1 — Кн, Анд, Сил не распадаются; 2 — Кн распадается на Му + Кв, а Анд и Сил не разлагаются; 3 — Кн (более интенсивно) и Анд (менее интенсивно) распадаются на Му + Кв, но Сил не разлагается. Кривые фазового равновесия: а, б, в — расчетные *PT*-кривые метастабильных равновесий $3Кн = Му + Кв$ и $3Анд = Му + Кв$ и стабильного равновесия $3Сил = Му + Кв$ соответственно; г — тройная система кианит — андалузит — силлиманит, по [10]. Символы минералов: см. в примечании таблицы



доморфное" развитие спутанно-волокнутого агрегата с низким двупреломлением по исходным зернам кианита и андалузита и образование отдельных призматических и игольчатых кристаллов муллита толщиной 1–10 и длиной 10–100 мкм с характерными оптическими свойствами.

Если в ампулах находились зерна кианита и силлиманита (таблица), то наряду с образованием муллита наблюдалось и наращивание силлиманита на исходных зернах силлиманита (рис. 1). В этом случае в опыте параллельно протекали две реакции: $3\text{кианит} \rightarrow \text{муллит} + \text{кварц}$ и $\text{кианит} \rightarrow \text{силлиманит}$. Первая реакция (метастабильная) при $T = 900^\circ\text{C}$ протекала быстрее второй (стабильной), очевидно, из-за очень быстрого образования многочисленных зародышей муллита. Если в ампуле находились зерна кианита и андалузита, то аналогично при $T = 900^\circ\text{C}$ наряду с образованием муллита за счет распада кианита отмечалось также наращивание андалузита на исходных зернах андалузита, т. е. протекание уже двух метастабильных реакций: $3\text{кианит} \rightarrow \text{муллит} + \text{кварц}$ и $\text{кианит} \rightarrow \text{андалузит}$. Если же в ампуле находились зерна андалузита и силлиманита, то при 1000°C и выше наблюдалось только образование муллита за счет реакции $3\text{андалузит} \rightarrow \text{муллит} + \text{кварц}$. Реакция $\text{андалузит} \rightarrow \text{силлиманит}$ практически не происходила, очевидно, из-за ее очень малой скорости, что было доказано и в нашей предыдущей работе [4].

Полученные *PT*-условия реакций $3\text{кианит} \rightarrow \text{муллит} + \text{кварц}$ и $3\text{андалузит} \rightarrow \text{муллит} + \text{кварц}$ нанесены на *PT*-диаграмму (рис. 2), на которой приведены: тройная Al_2SiO_5 -диаграмма, по [10], с которой хорошо согласуется расчетная диаграмма, основанная на наших данных растворимости [6]; расчетная *PT*-кривая равновесия $3\text{силлиманит} = \text{муллит} + \text{кварц}$, основанная также на наших данных растворимости [3, 6]; *PT*-кривые метастабильных равновесий $3\text{кианит} = \text{муллит} + \text{кварц}$ и $3\text{андалузит} = \text{муллит} + \text{кварц}$, рассчитанные нами по термодинамическим данным из работы [12] (к сожалению, в более поздних сводках [7, 11] термодинамических констант отсутствуют данные для муллита). Как видно из рис. 2, полу-

Условия экспериментов и их результаты

Номер опыта	Исходный минерал	T, °C	Продолжительность опыта, сут	Результат
179/4	Кн	800	2	Кн
187/4	Кн	900	1	Му, Кн (следы), Кв
192/4	Кн	1000	1	Му, Кв
189/4	Кн	1100	1	Му, Кв
282/4	Кн + Кв	900	2	Му, Кв
179/5	Анд	800	2	Анд
187/5	Анд	900	1	Анд
192/5	Анд	1000	1	Анд, Му, Кв
189/5	Анд	1100	1	Му, Кв
282/5	Анд + Кв	900	2	Анд, Кв
282/3	Сил	900	2	Сил
282/6	Сил + Кв	900	2	Сил, Кв
187/2	Кн + Анд + Кв	900	1	Му, Кн (следы), Анд, Кв
192/2	Кн + Анд + Кв	1000	1	Му, Кв
187/4	Кн + Сил + Кв	900	1	Му, Сил, Кв
192/1	Кн + Сил + Кв	1000	1	Му, Сил, Кв
189/1	Кн + Сил + Кв	1100	1	Му, Сил, Кв
187/3	Анд + Сил + Кв	900	1	Анд, Сил, Кв
158/7	Анд + Сил + Кв	1000	1	Анд, Му, Сил, Кв
189/3	Анд + Сил + Кв	1100	1	Му, Сил, Кв

Примечание. Символы минералов: Анд — андалузит, Кв — кварц, Кн — кианит, Му — муллит, Сил — силлиманит.

ченные результаты по *PT*-условиям метастабильных реакций распада кианита и андалузита согласуются с положением метастабильных равновесии этих реакций.

Следует также отметить, что установленное нами соотношение скорости реакций разложения алюмосиликатов Al_2SiO_5 (на муллит и кварц) в зависимости от температуры такое же, как и для этих реакций в "сухих" условиях при атмосферном давлении, по данным [13]: кианит распадается при самой низкой, а силлиманит — при самой высокой температуре. Возможно, это объясняется тем, что при одинаковой температуре (начиная с 1250 °С) термодинамическое сродство реакции $A(A = -\Delta G_{\text{реакции}})$ наибольшее при реакции разложения кианита и наименьшее — при реакции разложения силлиманита.

Полученные экспериментальные результаты по метастабильным реакциям распада кианита, андалузита и стабильной реакции распада силлиманита можно, по-видимому, использовать при выяснении образования муллита в метапелитах, содержащих полиморфы состава Al_2SiO_5 , в условиях метаморфизма санидинитовой фации. В этом случае муллит может образоваться не только в поле своей устойчивости, но и при более низкой температуре за счет метастабильных реакций распада кианита и силлиманита. В дальнейшем такой "метастабильный" муллит может сохраниться в породе, как часто сохраняются метастабильные метаморфические минеральные ассоциации (например, корунд + кварц [9], два или даже три полиморфа Al_2SiO_5 и другие случаи) по следующим причинам: а) исчезновение межзеренного водного флюида; б) резкое уменьшение доли воды в поровом флюиде [5].

В результате проведенных экспериментов установлено, что кианит и андалузит при давлении воды 200 МПа и температуре выше 900 и 1000 °С, т. е. в поле устойчивости силлиманита, распадаются на муллит и кварц. Этим метастабильные реакции можно объяснить, вероятно, легкостью образования зародышей муллита и чрезвычайной трудностью образования зародышей силлиманита. Можно предположить, что такие реакции и, соответственно, метастабильное образование муллита происходят в условиях высокотемпературного контактового метаморфизма при относительно непродолжительном сохранении условий существования межзеренного флюида.

1. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов. — Киев: Наук. думка, 1970. — 544 с.
2. Минералы: в 4 т. — М.: Наука, 1981. — Т. 3. — 398 с.
3. Остапенко Г. Т., Гончаров Ю. И., Тимошкова Л. П. Свободная энтальпия образования муллита по данным его растворимости в воде при 530 °С и 1300 бар // Геохимия. — 1975. — № 5. — С. 630–634.
4. Остапенко Г. Т., Горогоцкая Л. И., Тимошкова Л. П., Чибисов А. Н. Кинетика превращений кианит — андалузит, кианит — силлиманит, андалузит — силлиманит // Геохимия. — 1991. — № 7. — С. 654–659.
5. Остапенко Г. Т., Горогоцкая Л. Е., Тимошкова Л. П. Влияние давления воды на скорость превращений кианит — андалузит и кианит — силлиманит // Там же. — 1997. — № 3. — С. 277–281.
6. Остапенко Г. Т., Тимошкова Л. П. Минеральные равновесия в системе $SiO_2 - Al_2O_3 - H_2O$ при повышенных температурах и давлениях // Тр. X Всесоюз. совещ. по эксперимент. и технич. минералогии и петрографии. — Киев: Наук. думка, 1978. — С. 97–98.
7. Berman R. G. Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system $Na_2O - K_2O - CaO - MgO - FeO - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 - H_2O - CO_2$ // J. Petrol. — 1988. — 29, pt. 2. — P. 445–522.
8. Carr R. M., Fyfe W. S. Synthesis field of some aluminium silicates // Geochim. et cosmochim. acta. — 1960. — 27, N 2. — P. 99–109.
9. Harlow D. E., Newton R. C. Reversal of the metastable kyanite + corundum + quartz and andalusite + corundum + quartz equilibria and the enthalpy of formation of kyanite // Amer. Miner. — 1993. — 78, N 5/6. — P. 594–600.
10. Holdaway M. J., Mukhopadhyay B. A reevaluation of the stability relations of andalusite: Thermochemical data and phase diagram for the aluminum silicates // Ibid. — N 3/4. — P. 298–315.
11. Holland T. J. B. An enlarged and updated internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: the system $K_2O - Na_2O - CaO - MgO - MnO - FeO - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2 - C - H_2 - O_2$ // J. Metamorphic. Geol. — 1990. — 8, N 1. — P. 89–124.
12. Robie A. R., Hemingway B. C., Fisher J. R. Thermodynamic properties of minerals // Bull. Geol. Surv. — N 1452. — 1978. — 456 p.
13. Wilson H. H. Mullite formation from the sillimanite group minerals // Bull. Amer. Ceram. Soc. — 1969. — 48, N 8. — P. 796–797.

Ин-т магнетизма НАН Украины, Киев

Поступила 20.10.99

Ин-т геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины, Киев

РЕЗЮМЕ. Экспериментально встановлено, що при тиску води 200 МПа кiанiт та андалузит розкладаються з помітною швидкістю за метастабiльними реакціями на мулiт та кварц за температури 900 і вище (кiанiт) та 1000 °С і вище (андалузит). Силiманiт залишається незмiнним і при 1100 °С. Отримані результати узгоджуються з положенням розрахункових *PT*-кривих метастабiльних рiвноваг 3(кiанiт, андалузит) = мулiт + кварц, що розташовуються у полі силiманiту. Протiкання зазначених метастабiльних реакцій можна допустити в умовах високотемпературного контактового метаморфiзму.

SUMMARY. Experiments showed that at 200 MP water pressure kyanite and andalusite decompose with noticeable rates into mullite and quartz by the metastable reactions at 900 and 1000 °C, respectively. Sillimanite remains unchangeable even at 1100 °C. Obtained results agree with the position of the following calculated *PT*-curves for the metastable equilibrium in the sillimanite field: 3(kyanite or andalusite) = mullite + quartz. It is assumed that the above metastable reactions take place under conditions of high-temperature contact metamorphism (sanidinite facies).