

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ СОСТАВОВ БАЗАЛЬТОВЫХ ПОРОД

Бычинский В.А., Мухетдинова А.В.

*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: val@jgc.irk.ru; mukh@jgc.irk.ru*

Экспериментальное изучение фазового состава расплавов базальтов представляет собой трудную задачу в связи с высокими температурами процесса, длительным временем установления равновесия, одновременной кристаллизацией из расплава трех-четырёх фаз со значительным перекрыванием областей их образования в широком интервале температур (1000-1300°C). В подобных ситуациях одним из перспективных путей решения мы видим в привлечении возможностей химической термодинамики, позволяющей давать оценку фазового состава и вероятного направления преобразования веществ, исходя из величин свободной энергии начального и конечного состояния системы.

Современное термодинамическое моделирование представляет основу компьютерного исследования процессов физико-химического взаимодействия и превращения вещества в природных и технологических системах, включая частично равновесные и метастабильные процессы растворения, отложения, кристаллизации, фракционирования, ассимиляции, смешения, испарения, конденсации, горения, взрыва. Ключевое значение в таких разработках принадлежит вычислительным алгоритмам и методам, с помощью которых рассчитываются химические равновесия с определением компонентного и фазового состава сложных многокомпонентных, многофазовых и многоагрегатных природных систем [Чудненко, 2010]. Но этот подход имеет некоторые недостатки, одним из которых является использование стехиометрически идеальных фаз, в то время, как в природных образованиях минералы представлены твердыми растворами. Это обстоятельство было обусловлено отсутствием данных о термодинамических функциях твердых растворов (энтальпия и энтропия смешения, удельная теплоемкость, объем смешения).

Широко применяемая программа ТЕРРА [Синярев и др., 1982] допускает включение твердых растворов. Если термодинамические функции растворов неизвестны, то принимается модель идеального твердого раствора, для которой теплоты взаимного растворения компонентов равны нулю, а изменения объема при смешении не происходит. Допустимость такого подхода на практике проиллюстрирована на примере сопоставления результатов расчета процесса термического разложения фосфорниобиевого концентрата (смесь $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$, $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, Fe_2SiO_4), выполненных с учетом твердых растворов и без него [Синярев и др., 1982]. Установлено, что состав твердых растворов в целом совпадает с составом смеси индивидуальных фаз, а связанное с температурой изменение количества компонентов твердого раствора строго коррелирует с изменением их содержания как индивидуальных фаз. Однако с позиций термодинамики такое приближение является достаточно грубым упрощением реально происходящих процессов.

Ранее в статье [Бабиевская и др., 2009] был предложен способ пересчета данных химического анализа базальтовых пород на минеральный состав методом физико-химического моделирования. Сопоставление результатов расчета с нормативным минералогическим составом базальтов, приведенных в [Йодер, Тилли, 1965] и результатами экспериментальных исследований показало их высокую степень соответствия (табл.1). В настоящей работе показано дальнейшее развитие компьютерной методики моделирования минералогического состава базальтов с применением способа расчета, учитывающего равновесное образование твердых растворов.

Расчеты проводились с помощью программного комплекса (ПК) «Селектор» [Чудненко, 2010]. Модели твердых растворов в ПК «Селектор» делятся на две группы – идеальные растворы и модели, рассчитываемые с помощью симметричного формализма.

Таблица 1.

Сравнение результатов расчета минерального состава базальтов с данными, полученными экспериментально [Йодер, Тилли, 1965]

Экспериментальные и расчетные данные	Qz	Ort	Ab	Nph	An	Di	Hу	Ol	Mt	Ilm
	Минеральный состав, мас. %									
Эксперимент (3)	7.6	2.8	25.2	–	23.4	12.8	19.3	–	4.6	3.3
Терра	7.6	2.9	25.4	–	23.4	12.7	19.3	–	4.6	3.4
Селектор	8.0	2.9	25.4	–	23.4	12.7	18.4	–	5.2	3.4
Эксперимент (5)	1.9	2.2	19.9	–	25.8	19.2	24.5	–	3.0	3.3
Терра	2.0	2.3	19.9	–	25.8	18.1	24.7	–	3.0	3.3
Селектор	2.2	2.3	19.9	–	25.8	18.1	24.0	–	3.2	3.3
Эксперимент (7)	0.3	2.2	20.9	–	26.2	22.0	22.4	–	1.9	4.04
Терра	0.8	2.6	20.2	–	26.3	20.6	23.2	–	2.0	4.0
Селектор	0.7	2.5	20.2	–	26.3	20.6	23.1	–	1.9	4.1
Эксперимент (14)	–	2.8	17.8	–	25.3	22.9	15.4	9.1	2.1	4.4
Терра	–	3.0	18.2	–	24.9	22.1	13.5	11.6	1.9	4.4
Селектор	–	3.0	16.5	–	25.2	23.4	17.3	7.4	2.4	4.3
Эксперимент (16)	–	0.6	23.6	0.0	37.0	15.2	–	20.6	1.4	1.7
Терра	–	0.8	23.6	0.4	37.0	14.4	–	22.2	1.5	1.7
Селектор	–	0.8	23.7	–	36.9	12.9	–	21.7	1.2	1.7
Эксперимент (20)	–	5.3	20.0	2.2	23.6	20.9	–	18.5	4.4	4.4
Терра	–	5.0	20.7	0.5	29.3	15.8	–	22.5	–	4.3
Селектор	–	5.0	20.5	1.1	23.7	18.1	–	22.0	2.3	4.4

Примечание. Qz – кварц, Ort – ортоклаз, Ab – альбит, Nph – нефелин, An – анортит, Di – диопсид, Hу – гиперстен, Ol – оливин, Mt – магнетит, Ilm – ильменит; результаты расчетов округлены до первого знака после точки.

Определение минерального состава раствора производится с учетом конфигурационной энтропии (часть энтропии, связанная с перестановками атомов в каждом типе структурных позиций), которая позволяет добиться более высокой точности по сравнению с молекулярными моделями.

При выборе интервала температур и атмосферы, для которых выполнялись расчеты, мы исходили из нижеследующего. По данным [Йодер, Тилли, 1965], температура жидкой лавы, а также лавового фонтана во время извержения составляет 1000-1200°C. Точное значение температуры, при которой в природных условиях происходит окончательная кристаллизация лав, не установлена. Однако ее приближенная оценка, сделанная на основе измерения температуры в точке соприкосновения с вязкой лавой (в буровой скважине, пробуренной в корковой части лавового озера), составила 1057-1065°C [Йодер, Тилли, 1965]. На основе этих сведений расчеты были выполнены в интервале 900-1200°C (1173-1473 K).

Условия равновесия в изливающихся лавах устанавливаются в земной атмосфере при парциальном давлении кислорода ~ 0.2 атм. Что касается присутствия воды, то авторы [Йодер, Тилли, 1965] считают: «Магма, кристаллизующаяся на поверхности или в околоповерхностных условиях в виде базальта или габбро, должна либо терять воду при подъеме, либо быть исходно преимущественно «сухой». Поэтому в расчет не был включен гидроксилпатит. Это также обусловлено и тем, что в [Йодер, Тилли, 1965] не приводится содержание водорода.

Расчетные и экспериментальные данные имеют некоторые расхождения (табл. 2), значения которых ниже технологических требований, предъявляемых к минеральному составу сырья при составлении шихты для получения волокон или изделий каменного литья.

Одна из причин наблюдаемых расхождений объясняется тем, что в расчете в отличие от эксперимента учитывается состав равновесной газовой фазы.

Интервал температур, в котором образовались базальты, достаточно широк (1173-1473 K), следовательно, ход кристаллизации твердых растворов может привести к существенным различиям в минеральном составе. Например, оливин в условиях высоких температур

существует в виде расплава, степень кристаллизации которого оказывает существенное влияние на равновесное содержание гиперстена и магнетита. Если исследуемый базальт имеет сравнительно низкую ликвидусную температуру, при которой он представляет собой частично закристаллизованный расплав, то необходимо учитывать образование стеклообразных фаз, что соответствует петрографическим наблюдениям. Поэтому в условиях температур ниже 1473 К процесс спекания базальтов можно рассматривать без образования расплава.

Таблица 2.

Сравнение результатов расчета минерального состава базальтов с данными, полученными экспериментально [Neal et al., 1994]

Минералы	Образец 12040		Образец 12012	
	эксперимент	модель	эксперимент	модель
Ol	22.7	25.3	21.6	20.8
Chr	1.2	0.7	0.7	0.7
Py	51.5	49.0	53.5	53.2
Fs	21.6	19.4	19.0	20.3
Op	3.7	5.0	4.1	4.9

Примечание: Ol – оливин, Chr – хромит, Py – пироксены, Fs – полевые шпаты, Op – темноцветные минералы.

Используя химико-аналитические данные, приведенные в [Йодер, Тилли, 1965], следует учитывать, что точность анализов, выполненных почти 50 лет назад, существенно ниже, чем требуется для выполнения современных термодинамических расчетов.

Результаты расчета равновесного состава системы, с учетом твердых растворов, при температуре 1273 К наиболее близки к экспериментальным и расчетным данным по программе TEPRA. Отличия в величинах содержания гиперстена связаны с тем, что в модели для ПК Селектор он описывается не как индивидуальная фаза, а в виде твердого раствора энстатит–ферросилит. Таким образом, пересчет химических анализов горных пород на типичные для нее минералы дает состав, наиболее точно отвечающий действительному минеральному составу.

Выполненные исследования показали, что для исследования процессов спекания базальтов без образования равновесных расплавов, предложенная модель позволяет получать результаты, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными.

Таким образом, на основе физико-химической модели процессов спекания базальтов с учетом образования твердых растворов предложен способ определения минеральных составов габбро-базальтовых пород.

Литература

Бабиевская И.З., Дробот Н.Ф., Фомичев С.В., Кренев В.А. Расчет состава базальтовых пород // Неорганические материалы. 2009. Т. 45. №8. С. 987-989.

Йодер Г.С., Тилли К.Э. Происхождение базальтовых магм. – М.: Мир, 1965. – 248с.

Синярев Г.В., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. – М.: Наука, 1982. – 263 с.

Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. – Новосибирск: Академическое издательство «Гео», 2010. – 287с.

Neal C.R., Hacker M.D., Snyder G.A. et al. // Meteorit. Planet. Sci. 1994. V.29. P.334.