

В. Н. Анфилогов, А. Ю. Волков, В. Н. Быков, Э. Н. Эрлих

Ликвация в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$

V. N. ANFILOGOV, A. J. VOLKOV, V. N. BYKOV,
E. N. ERLICH
LIQUATION IN SYSTEM $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$

In the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ the stable liquation was revealed and on basis of analysis of phase diagrams and thermochemistry of equilibriums in system silicate- H_2O , it has been suggested that the water is the factor of immiscibility in these systems. In area of immiscibility, three phases are in equilibrium: silicate melt, concentrated hydrous-silicate solution, after quenching possessing of concentrated gel consistence, and fluid phase represented by above-critical hydrous solution. The contents of water in melt determined from a weigh loss, is ranged from 4.6 to 16.3 wt %. In the second phase (gel), the contents of water vary from 21.6 to 69 wt %. The area of liquation in this system is located above surface of cotectic minimum, formed by eutectics E_1-E_4 and connecting them by cotectic lines. In this respect the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ is analogous to system leucite-fayalite-silica, in which the area of liquation is also located above cotectic minimum.

Вода является одним из оксидных компонентов силикатного расплава и, так же, как и для оксидов металлов, ее растворимость и формы нахождения в расплаве, определяются механизмом взаимодействия H_2O со структурой силикатного расплава. При высоких содержаниях мостиковых связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ преобладающей является реакция:



При низких содержаниях мостиковых связей и в тех случаях, когда вместе с SiO_2 в качестве оксидсеткообразователя выступает Al_2O_3 преобладает механизм протонно-катионного обмена



В результате этой реакции в расплаве появляются избыточные катионы Na^+ и группы OH^- , которые можно рассматривать как свободный гидроксид натрия.

Первым принципиальным отличием воды от оксидов металлов и прежде всего Na_2O и K_2O является то, что в реакции (1) вместо концевых атомов кислорода Si-O_k и координирующих их катионов металлов M^+ образуются гидроксильные группы OH^- , координирующие положительный атом кремния. Благодаря этому вода не является аналогом оксидов щелочных металлов и ведет себя по отношению к кремнию как очень слабое основание.

Структурный анализ несмесимости в силикатных расплавах показал, что причиной их расслаивания является структурная несовместимость тетраэдров SiO_4 с различными соотношениями концевых и мостиковых связей кислорода в тетраэдрах [1]. В случае H_2O , когда вместо Si-O_k образуются связи Si-(OH) появляется дополнительный фактор, обусловленный различиями между тетраэдрами SiO_4 и $\text{SiO}_n(\text{OH})_{4-n}$. Это дает основание предполагать, что в системе $\text{H}_2\text{O-SiO}_2$ и в более сложных системах с водой при высоких содержаниях H_2O должны существовать широкие поля несмесимости расплавов.

Вторым принципиальным отличием воды от оксидов металлов является зависимость ее растворимости в силикатном расплаве от парциального давления воды над расплавом, в то время как в оксидно-силикатных системах выше температуры ликвидуса взаимная растворимость оксида и SiO_2 ограничивается только границами поля несмесимости расплавов. Зависимость растворимости воды от давления увеличивает вариантность системы и значительно усложняет конфигурацию полей фазовых равновесий.

В. М. Валяшко относит систему $\text{H}_2\text{O-SiO}_2$ ко 2-му p-Q типу с двумя критическими точками и двумя областями ликвидации: стабильной, расположенной выше второй критической точки Q и метастабильной, выше первой критической точки p [2]. Диаграмма фазовых равновесий в этой системе, построенная нами по данным Кеннеди [3] с учетом принципов построения диаграмм 2-го p-Q типа, приведена на рис. 1. При построении диаграммы предполагалось, что вторая критическая точка Q расположена на вершине критической кривой в проекции P-x. Область

стабильного расслаивания ограничивается критической кривой, начинающейся в точке Q и заканчивающейся в TSiO_2 - тройной точке SiO_2 , рис. 1. Область метастабильной ликвации в координатах T-x располагается ниже второй критической точки Q и заканчивается в точке N — критического равновесия жидкость 1 + жидкость 2 + газ. В процессе опытов эта область по-видимому была упущена и продукты метастабильной ликвации (fish roe) Кеннеди с соавторами были приняты за продукты закалки.

С 1950 г. известна ликвация в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. В последние годы границы области расслаивания в ней уточнены [2]. Установлено, что расслаивание наблюдается в интервале от $0.57\text{Na}_2\text{O}-0.43\text{SiO}_2$ до $0.24\text{Na}_2\text{O}-0.76\text{SiO}_2$. P-x, P-T и T-x проекции критической области в этой системе приведены на рис. 2. Форма фазовой диаграммы системы $\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и наличие несмесимости в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ подтверждает сделанное выше предположение о наличии широких полей несмесимости на фазовых диаграммах H_2O . Для того, чтобы расширить круг систем с H_2O , в которых установлена ликвация, и определить влияние Al_2O_3 — одного из важнейших компонентов магматических

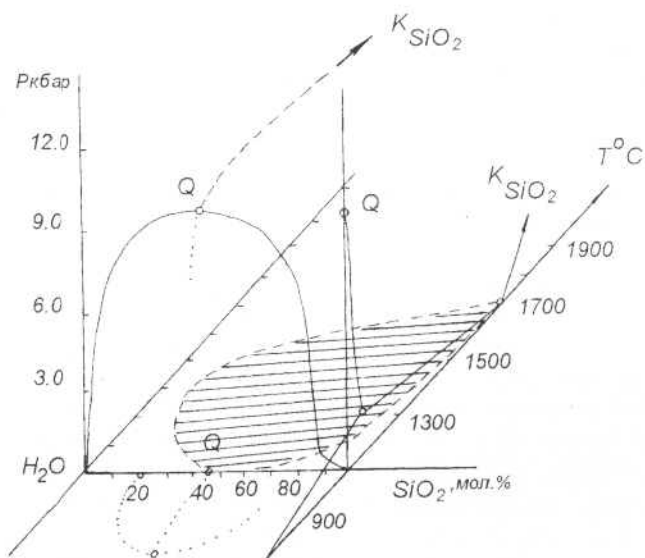


Рис. 1. Схематическая диаграмма фазовых равновесий в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Обозначения в тексте. Заштрихованная область: проекция области стабильной ликвации на плоскость T-x.

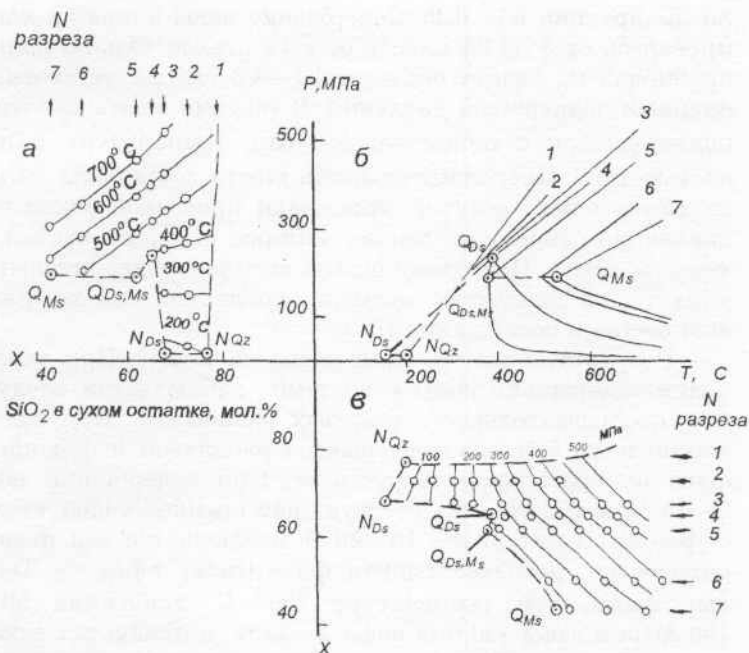


Рис. 2. P-x-(а), P-T-(б), T-x-(в) проекции критической поверхности системы $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$. $N_{Qz}, N_{Ds}, Q_{Ds}, Q_{Ds Ms}, Q_{Ms}$ — невариантные критические точки соответствующие равновесиям $\text{ж1}=\text{ж2-г-SiO}_2$, $\text{ж1}=\text{ж2-г-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\text{ж1}=\text{ж2-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{SiO}_3$, $\text{ж1}=\text{ж2-Na}_2\text{SiO}_3$. Пунктир — моновариантные критические кривые. P-x, T-x-проекция: линии с кружками — изотермы и изобары критической поверхности. P-T-проекция: прямые линии — критические кривые соответствующих разрезов (цифры у прямых); кривые линии — экспериментально изученные разрезы поверхности ликвидуса.

расплавов, нами были поставлены опыты в системе $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Предварительные результаты изучения фазовых равновесий в ликвидусной области этой системы представлены в настоящей статье.

Мы предположили, что наиболее вероятным положением области расслаивания является область тройных эвтектик в треугольнике между стороной $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ и линией составов с отношением $\text{Na}_2\text{O:Al}_2\text{O}_3=1$. Поэтому в первую очередь были изучены составы эвтектик: E_1 — альбит + кварц + $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, E_2 — альбит + нефелин + $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, E_3 — нефелин + $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{+Na}_2\text{SiO}_3$ и E_4 — Na_2SiO_3 + нефелин + карнегиит. В качестве шихты использовали стекла, сваренные из Na_2CO_3 марки (х. ч.), Al_2O_3 марки (ч. д. а.). Перед загрузкой в ампулы стекла дробили и истира-

ли до фракции $0.1 < 0.25$. Содержание воды в опытах варьировалось от 5 до 25 масс.% от веса стекла. Опыты вели в пробирках из золота объемом 1.1—4.3 см³ на установке с внешней поддержкой давления. В течение опыта давление поддерживали с точностью ± 50 бар, температуру с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$. Продолжительность опыта составляла 24 часа. После опыта реактор охлаждали проточной водой при давлении, равном давлению, которое поддерживалось в течение опыта. Поскольку опыты носили предварительный характер, в продуктах закалки определяли только фазовый состав и содержание H₂O.

Результаты опытов приведены на рис. 3. При увеличении содержания воды в системе наблюдается следующая последовательность фазовых равновесий. При содержании воды 5 % она поглощается расплавом и флюидная фаза над расплавом отсутствует. При содержании воды 5—15 % в ампуле присутствует насыщенное водой стекло и флюид. В интервале 10—20 % наблюдается 3-х фазное равновесие: расплав+жидкая фаза (гель) + флюид. Твердые фазы, при температуре 700° С, давлениях 50 и 100 МПа и содержаниях воды 5—25 %, в продуктах закалки отсутствуют. Содержание воды в расплаве, определенное по потере веса закаленных стекол при прокаливании до 1000° С, колеблется от 4.6 до 16.3 масс. %. Вторая жидкая фаза после закалки имеет консистенцию геля. Ее плотность меньше плотности расплава и она образует слой над расплавом с общим мениском (рис. 4), содержание воды в ней варьирует от 21.6 до 69 масс. %. По соотношению воды и твердого остатка эту фазу можно определить как расплав или как концентрированный раствор. Аналогичные по составу гели были получены нами в опытах, выполненных в системе Na₂O-K₂O-Al₂O₃-SiO₂, где в качестве шихты использовали природный аляскитовый гранит, содержащий кроме указанных выше компонентов 1.0FeO, 0.2Fe₂O₃, 0.3MgO и 0.3CaO [4]. Отношение Na₂O:K₂O в полученном при закалке геле варьирует от 5 до 12. Для того, чтобы доказать, что гель не является продуктом закалки, были поставлены два опыта с использованием внутренней перфорированной ампулы в качестве ловушки. В первом опыте шихта помещалась на

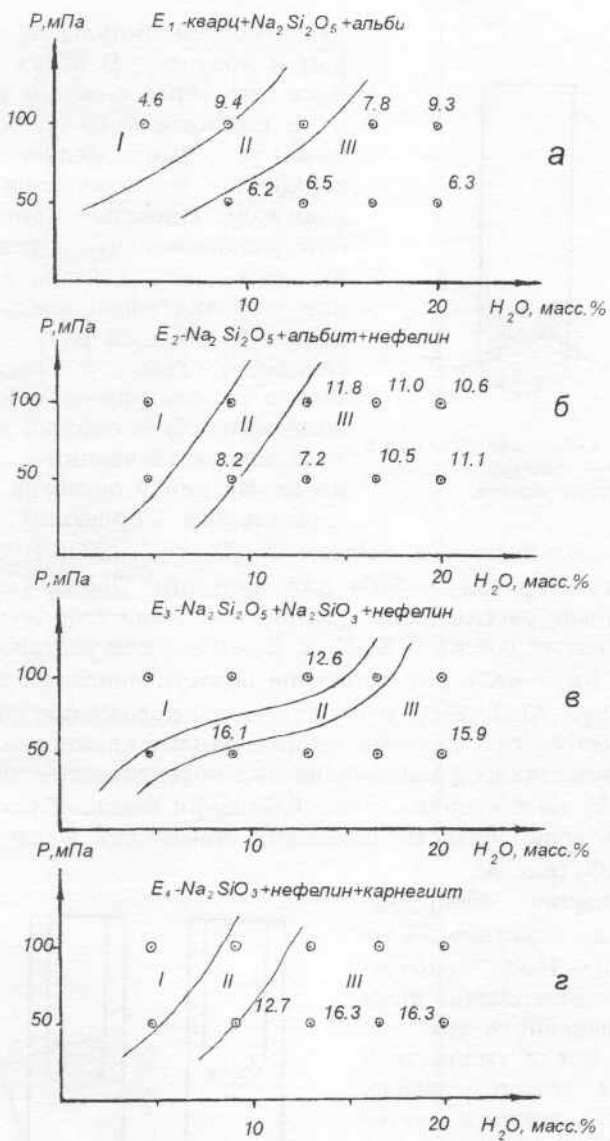


Рис. 3 (а, б, в, г). Р-х сечения области расщавления для эвтектик E_1 , E_2 , E_3 , E_4 , соответственно, при изотерме $700^\circ C$. I - III — номера полей. I — расплав, II — расплав+флюид, III — расплав+гель+флюид. 6.5; 6.3 — содержание воды в расплаве масс. %.

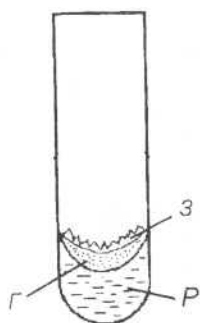


Рис. 4. Распределение фаз в опыте. p — расплав, $г$ — гель, $з$ — продукты закалики.

дно основной ампулы, во втором в ловушку. В обоих случаях гель образовывался только в контакте с расплавом и имел с ним общую поверхность с отрицательным радиусом кривизны (рис. 5). Это доказывает, что в условиях опыта гель действительно представлял собой конденсированную жидкую фазу и ассоциацию гель + расплав можно рассматривать как две жидкости, образованных в результате расслаивания расплава. На рис. 6 показана изотермическая проекция области расслаивания в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ на плоскость $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ для изотермы 700°C . Экспериментально расслаивание установлено нами для четырех эвтектических составов E_1-E_4 и Валяшко для составов на стороне $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Расположение области ликвации в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ аналогично положению области несмесимости в системе лейцит-фаялит-кремнезем, где эта область также расположена над котектическим минимумом [5], но в нашем случае, благодаря большой растворимости воды, область ликвации примыкает к стороне $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (рис. 6).

Ликвация, обнаруженная в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, окончательно подтверждает наше предположение о том, что растворение в силикатном расплаве такого слабого основания, каким является H_2O , должно приводить к расслаиванию расплава. Следует иметь в виду, что несмесимость в водно-силикатных системах проявляется при таких кон-

дно основной ампулы, во втором в ловушку. В обоих случаях гель образовывался только в контакте с расплавом и имел с ним общую поверхность с отрицательным радиусом кривизны (рис. 5). Это доказывает, что в условиях опыта гель действительно представлял собой конденсированную жидкую фазу и ассоциацию гель + расплав можно рассматривать как две жидкости, образованных в результате расслаивания расплава. На рис. 6 показана изотермическая проекция области

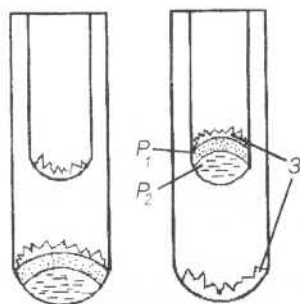


Рис. 5. Распределение фаз в опыте для определения стабильности тяжелой фазы. P_1 — расплав, P_2 — тяжелая фаза, $з$ — продукты закалики.

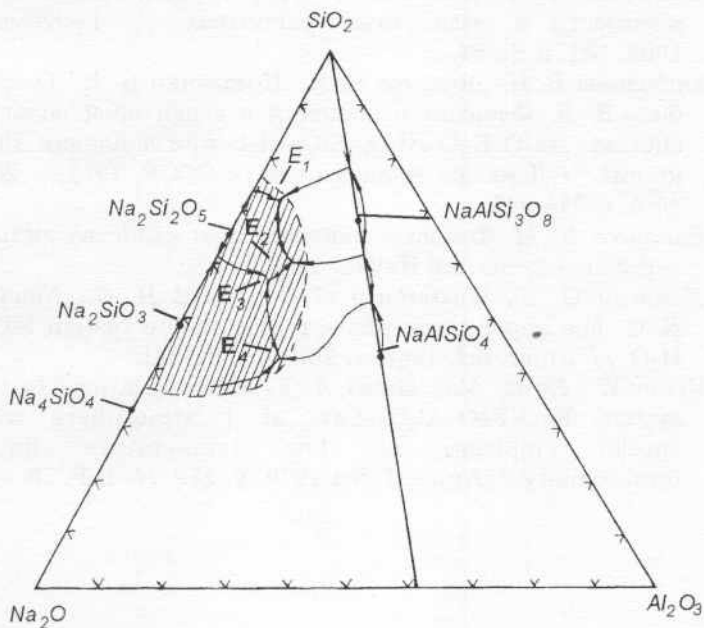


Рис. 6. Проекция области раслаивания в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ на плоскость $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ для изотермы 700°C .

центрациях воды в расплаве, существование которых в природных условиях маловероятно. Значительно больший интерес представляют области метастабильной ликвации, которые на диаграммах 2-го р-Q типа располагаются при более низкой температуре и давлении, и при содержаниях H_2O , близких к ее концентрации в природных расплавах. Исследование этих областей является следующим этапом настоящей работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-05-16697а)

Литература

1. Анфилогов В. Н., Быков В. Н. Структурный анализ несмесимости в силикатных расплавах. // Геохимия, 1993, №1, с. 88-96.
2. Анфилогов В. Н., Абрамов В. Н., Коваленко В. И., Огородова В. Я. Фазовые отношения в апгаитовой области системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при давлении 1000 кг/см². // Доклады Академии наук СССР, 1972, т. 204, № 4, с. 944-947.
2. Валяшко В. М. Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем. Наука, 1990, с. 270.
4. Kennedy G. C., Wasserburg G. I., Heard H. C., Newton R. C. The upper three-phase region in the system $\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. // Amer. Sci, 1962, v. 260, p. 501-521.
5. Visser W., Koster Van Groos A. F. Phase relations in the system $\text{K}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ at 1 atmosphere with special emphasis on low temperature liquid immiscibility // Amer. J. Sci 1979. V. 279. № 1. P. 70.