

УДК 536.7+550.36

ТP-ДИАГРАММА КРЕМНЕЗЕМА

© 2004 г. Академик В. А. Жариков

Поступило 29.10.2003 г.

Минеральные разновидности кремнезема постоянно привлекают интерес исследователей. Это связано с разнообразием разновидностей SiO_2 , их широким распространением и возможностью их использования (в совокупности с другими признаками) для определения T – P . Последнее стало особенно важным после работ выдающихся экспериментаторов, изучивших равновесия с коэситом и стишовитом. Актуальной остается задача построения общей TP -диаграммы SiO_2 , основанной на всех имеющихся экспериментальных и прогнозных расчетных данных.

Этой цели посвящено настоящее сообщение, причем построение выполнено методом топологического анализа многовариантных мультисистем, разработанным Д.С. Коржинским (1973 г.) и В.А. Жариковым (1961, 1976 гг.). Доказательство приводимых ниже свойств мультисистем можно найти в этих работах.

Однокомпонентная система SiO_2 состоит из шести твердых фаз: кристобалит (Crb), тридимит (Td), α -кварц, низкотемпературный (Q_α), β -кварц, высокотемпературный (Q_β), коэсит (Co), стишовит (St) и расплав SiO_2 (газовую фазу SiO_2 и полиморфные метастабильные разновидности кристобалита и тридимита для упрощения опускаем).

Система четырехвариантна: $n = k + 2 - r = 1 + 2 - 7 = -4$. Она состоит из $h = C_{k+2-n}^{k+2} = C_7^3 = 35$ нонвариантных точек, $l = C_{k+2-n}^{k+1} = C_7^2 = 21$ моновариантной линии. Каждая из моновариантных линий проходит через $1 - n = 5$ нонвариантных точек, из которых только две стабильны (поскольку в однокомпонентной системе не могут существовать сингулярные равновесия). Система имеет $\vartheta = 2^{-n} = 2^4 = 16$ возможных вариантов диаграмм состояния, из которых стабильным является только один.

Совершенно очевидно, что экспериментально определить координаты всех 35 нонвариантных точек и выбрать из них стабильную ассоциацию

практически невозможно. Поэтому воспользуемся одним из главных топологических свойств мультисистем: для построения полной диаграммы состояния n -вариантной мультисистемы необходимо и достаточно знать положение $1 - n$ нонвариантных точек или $2 - n$ моновариантных линий, только две из которых принадлежат одной нонвариантной точке. В нашем случае необходимо знать TP -координаты 5 нонвариантных точек или 6 моновариантных линий. Естественно начать построение с известных экспериментально изученных моновариантных линий.

Для системы SiO_2 экспериментально определено положение в координатах T – P семи моновариантных линий, правда, не во всем диапазоне T – P , но вполне достаточном для построения принципиальной схемы диаграммы. Кроме того, достаточно уверенно может быть намечено положение еще четырех стабильных лучей.

В табл. 1 указаны стабильные моновариантные лучи (l_1, \dots, l_{11}) диаграммы и принадлежащие соответствующим линиям стабильные (h) и метастабильные (h^{mst}) точки.

На рис. 1 представлена стабильная диаграмма системы SiO_2 , где пунктиром показаны недостаточно изученные экспериментально части моновариантных линий. Метастабильные элементы для облегчения диаграммы показаны мелким пунктиром (метастабильные части линий) и полными точками (с индексом mst) только для моновариантной линии $l_1\text{LCrb}$ (а также $h_{12}^{mst} Q_\alpha Q_\beta L$).

Обсудим построение диаграммы. Стабильные лучи $l_1\text{Crb} = L$ и $l_2\text{Crb} = Q_\beta$, положение которых определено экспериментально, на пересечении образуют стабильную точку $h_1\text{Crb}Q_\beta L$. Из точки h_1 выходит также экспериментально изученный в значительной части луч плавления кварца $l_3 Q_\beta = L$. На продолжении этого луча при пересечении с лучом равновесия кварц–коэсит $l_4 Q_\beta = \text{Co}$ расположится нонвариантная точка $h_3 Q_\beta \text{Co} L$, которая также содержит линию плавления коэсита $l_5 \text{Co} = L$. Координаты этой линии показаны крупным пунктиром, поскольку изучены недостаточно. Пересечение l_5 с экспериментально изученной линией равновесия коэсит–стишовит $l_6 \text{Co} = \text{St}$ (уравнение, аппроксимирующее экспериментальные дан-

ные, приведенные на рис. 1, P_{l_6} (кбар) = $73 + 0.0241 \cdot T(^{\circ}\text{C})$) образует неинвариантную точку $h_5\text{CoStL}$. Эта точка содержит третью моновариантную линию $l_7\text{St} = \text{L}$, положение которой на диаграмме показано приблизительно.

Достроим диаграмму в области субсолидуса. Пересечение стабильного луча $l_4\text{Q}_{\beta} = \text{Co}$, выходящего из точки h_3 , с линией равновесия β -кварц = α -кварц : $l_9\text{Q}_{\beta} = \text{Q}_{\alpha}$, образует стабильную неинвариантную точку h_4 .

Из точки h_4 в область более низких температур уходит стабильный луч $l_8\text{Q}_{\alpha} = \text{Co}$, угол между лучами l_4 и l_8 – равновесия коэсита с Q_{β} и Q_{α} – близок к 180° вследствие близости термодинамических свойств Q_{β} и Q_{α} . Общая линия равновесия кварц–коэсит аппроксимируется уравнением P_{l_8} (кбар) = $18 + 0.012 \cdot T(^{\circ}\text{C})$. Пересечение линий $l_2\text{Crb} = \text{Q}_{\beta}$ и $l_{10}\text{Td} = \text{Q}_{\beta}$ образует стабильную точку $h_2\text{CrbTdQ}_{\beta}$, из которой в направлении линии $l_1\text{Crb} = \text{L}$ выходит стабильный луч $l_{11}\text{Crb} = \text{Td}$. Пересечение стабильных лучей l_1 и l_{11} обозначает точку $h_6\text{CrbTdL}$, которая, может быть, существует как стабильная при очень низких давлениях. Точно так же пересечение линий $l_9\text{Q}_{\beta} = \text{Q}_{\alpha}$ и $l_{10}\text{Td} = \text{Q}_{\beta}$ при низких температурах и очень низких давлениях может образовать стабильную точку $h_7\text{TdQ}_{\beta}\text{Q}_{\alpha}$. Стабильные лучи $l_8\text{Q}_{\alpha} = \text{Co}$ и $l_6\text{Co} = \text{St}$, также направленные в область низких температур, могут образовать стабильную точку $h_8\text{Q}_{\alpha}\text{CoSt}$ только при очень низких температурах (на рис. 1 эта точка не нанесена).

Покажем на рис. 1 для линии $l_1\text{CrbL}$ положение метастабильных точек. Как уже отмечалось, каждая моновариантная линия четырехвариантной мультисистемы содержит $1 - n = 5$ неинвариантных точек. На линии l_1 расположены две стабильные точки $h_1\text{CrbQ}_{\beta}\text{L}$ и $h_6\text{CrbTdL}$ и три метастабильные $h_9^{\text{mst}}\text{CrbCoL}$ (на пересечении метастабильных лучей l_1 и l_5), $h_{10}^{\text{mst}}\text{CrbStL}$ (на пересечении метастабильных лучей l_1 и l_7) и $h_{11}^{\text{mst}}\text{CrbQ}_{\alpha}\text{L}$. Для построения последней точки нужно предварительно определить положение метастабильной точки $h_{12}^{\text{mst}}\text{Q}_{\beta}\text{Q}_{\alpha}\text{L}$ (на пересечении метастабильных лучей $l_3\text{Q}_{\beta}\text{L}$ и $l_9\text{Q}_{\beta}\text{Q}_{\alpha}$), и затем на пересечении метастабильных лучей $l_1\text{CrbL}$ и $l\text{Q}_{\alpha}\text{L}$ найдем пятую метастабильную точку $h_{11}^{\text{mst}}\text{CrbQ}_{\alpha}\text{L}$. Поскольку все фазы этой системы имеют постоянный состав, моновариантные равновесия (суть линий полиморфных переходов) с хорошим приближением могут быть представлены прямыми линиями. Физический смысл представленной диаграммы очевиден: в зависимости от T и P кремнезем в природных системах представлен различ-

Таблица 1. Топологические элементы диаграммы SiO_2 (см. рис. 1)

Моновариантные линии	Неинвариантные точки				
$l_1\text{CrbL}$	CrbLQ_{β} h_1	CrbLTd $h_6(?)$	CrbLQ_{α} h_{11}^{mst}	CrbLCo h_9^{mst}	CrbLSt h_{10}^{mst}
$l_2\text{CrbQ}_{\beta}$	$\text{CrbQ}_{\beta}\text{L}$ h_1	$\text{CrbQ}_{\beta}\text{Td}$ h_2	$\text{CrbQ}_{\beta}\text{Q}_{\alpha}$ h^{mst}	$\text{CrbQ}_{\beta}\text{Co}$ h^{mst}	$\text{CrbQ}_{\beta}\text{St}$ h^{mst}
$l_3\text{Q}_{\beta}\text{L}$	$\text{Q}_{\beta}\text{LCrb}$ h_1	$\text{Q}_{\beta}\text{LCo}$ h_3	$\text{Q}_{\beta}\text{LTd}$ h^{mst}	$\text{Q}_{\beta}\text{LQ}_{\alpha}$ h^{mst}	$\text{Q}_{\beta}\text{LSt}$ h^{mst}
$l_4\text{Q}_{\beta}\text{Co}$	$\text{Q}_{\beta}\text{CoL}$ h_3	$\text{Q}_{\beta}\text{CoQ}_{\alpha}$ h_4	$\text{Q}_{\beta}\text{CoSt}$ h^{mst}	$\text{Q}_{\beta}\text{CoCrb}$ h^{mst}	$\text{Q}_{\beta}\text{CoTd}$ h^{mst}
$l_5\text{CoL}$	CoLQ_{β} h_3	CoLSt h_5	CoLQ_{α} h^{mst}	CoLTd h^{mst}	CoLCrb h^{mst}
$l_6\text{CoSt}$	CoStL h_5	CoStQ_{α} $h_8(?)$	CoStQ_{β} h^{mst}	CoStCrb h^{mst}	CoStTd h^{mst}
$l_7\text{StL}$	StLCo h_5	StLQ_{α} h^{mst}	StLQ_{β} h^{mst}	StLTd h^{mst}	StLCrb h^{mst}
$l_8\text{Q}_{\alpha}\text{Co}$	$\text{Q}_{\alpha}\text{CoQ}_{\beta}$ h_4	$\text{Q}_{\alpha}\text{CoSt}$ $h_8(?)$	$\text{Q}_{\alpha}\text{CoCrb}$ h^{mst}	$\text{Q}_{\alpha}\text{CoSt}$ h^{mst}	$\text{Q}_{\alpha}\text{CoL}$ h^{mst}
$l_9\text{Q}_{\beta}\text{Q}_{\alpha}$	$\text{Q}_{\alpha}\text{Q}_{\beta}\text{Co}$ h_4	$\text{Q}_{\beta}\text{Q}_{\alpha}\text{Td}$ $h_7(?)$	$\text{Q}_{\beta}\text{Q}_{\alpha}\text{Crb}$ h^{mst}	$\text{Q}_{\beta}\text{Q}_{\alpha}\text{St}$ h^{mst}	$\text{Q}_{\beta}\text{Q}_{\alpha}\text{L}$ h_{12}^{mst}
$l_{10}\text{TdQ}_{\beta}$	$\text{TdQ}_{\beta}\text{Crb}$ h_2	$\text{TdQ}_{\beta}\text{Q}_{\alpha}$ $h_7(?)$	$\text{TdQ}_{\beta}\text{Co}$ h^{mst}	$\text{TdQ}_{\beta}\text{St}$ h^{mst}	$\text{TdQ}_{\beta}\text{L}$ h^{mst}
$l_{11}\text{CrbTd}$	CrbTdQ_{β} h_2	CrbTdL $h_6(?)$	CrbTdCo h^{mst}	CrbTdSt h^{mst}	CrbTdQ_{α} h^{mst}

Примечание. h_1, \dots, h_5 – реальные стабильные неинвариантные точки; $h_6(?), \dots, h_8(?)$ – возможные стабильные неинвариантные точки; h^{mst} – метастабильные неинвариантные точки.

ными полиморфными разновидностями, присутствие которых является, в свою очередь, индикаторами T и P . Эти индикаторы не очень чувствительны к изменению T и P , поскольку занимают широкие дивариантные поля. Особое петрологическое значение имеют, как известно,

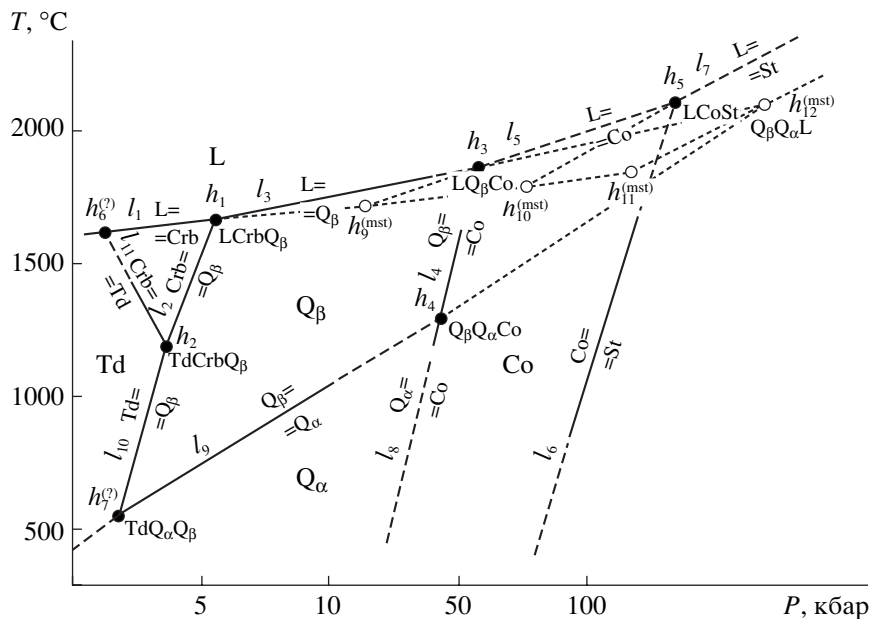


Рис. 1. Диаграмма состояния однокомпонентной мультисистемы SiO₂ в координатах T–P для semifазового ансамбля (n = k + 2 – 7 = –4).

моновариантные равновесия кварц–коэсит и коэсит–стишовит, фиксирующие переходы в область высоких и сверхвысоких давлений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 02–05–64205) и НШ–491.2003.5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коржинский Д.С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, 1972. С. 288.

2. Жариков В.А. В сб.: Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд. М.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 56–77.

3. Жариков В.А. Основы физико-химической петрологии. М.: Изд-во МГУ, 1976. С. 420.

4. Островский И.А. // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1965. Т. 10. С. 134.

5. Boyd F.R., England Y.L. Carnegie Inst. Year book. 1958–1959. Wash. (D. C.); 1959. P. 58–88.