

ная микроскопия стекол, синтезированных при тех же условиях, также не обнаружила признаков кристаллических примесей.

В пятой главе описывается построение полной диаграммы состояния для изученной области составов системы, основанное на авторских и литературных экспериментальных данных, а также в результатах топологического анализа.

1. Сопоставление авторских и литературных данных по составам фаз при 350°C и давлении пара при принципиальном сходстве диаграмм обнаруживает ряд отличий в проведении границ полей равновесий, однако нанесение экспериментальных точек по литературным данным на диаграмму, изображенную на рис. 1, показывает практически полное соответствие их этой диаграмме. Исключения наблюдаются лишь в области разбавленных растворов. Такое сопоставление представляет особый интерес, так как впервые позволяет оценить точность метода закалки при определении растворимости кварца в щелочных растворах.

2. Зависимость состава концентрированных растворов, находящихся в равновесии с разбавленными растворами (газовыми или жидкими), во всем исследованном интервале отношений $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ однообразна: рост температуры приводит к снижению концентрации воды, рост давления - к повышению ее. Оценки абсолютных содержаний воды следующие: в области сокристаллизации кварца и дисиликата натрия в концентрированном растворе при $200-450^{\circ}\text{C}$ содержание воды меняется от 50 до 20 масс.%, дальнейшая потеря воды происходит более постепенно по мере приближения температуры к температуре эвтектики $T_s - Q_2$ (790°C); в области сокристаллизации метасиликата натрия концентрированный раствор появляется при температуре около 370°C , значительная потеря воды происходит вплоть до $400-450^{\circ}\text{C}$ (от 60 до 20 масс.%), в интервале $450-846^{\circ}\text{C}$ теряется остальное количество.

Увеличение давления вначале приводит к медленному сближению составов равновесных растворов, затем, при приближении к критическим параметрам бинадаль распада растворов быстро замыкается. Критическая концентрация воды практически не зависит от отношения $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ и изменяется от 30-50 масс.% при 500°C и выше до 50-70 масс.% при более низких

графически по пересечению экспериментальных кривых кристаллизации и критических кривых (точки Q), а также по визуальнополитермическим данным (точки N), приведены в таблице I.

Таблица I.

	T, °C	P, бар	SiO_2/Na_2O	H_2O , масс.%
Q_{a2} *	1080	9700	-	20-40
N_{a2}	200	10-15	3,6-3,1	50-70
N_{D5}	160	~ 10	2,5-2,0	50-70
Q_{D5}	390	2400	1,9	40-60
$Q_{D5}-M_s$	370	1900	1,6	40-60
Q_{M_s}	530	1900	0,8	30-50

*данные (Kennedy G.C., e.a., 1962)

4. Поверхность ликвидуса изученной области системы $SiO_2-Na_2O-H_2O$ имеет весьма сложную форму. Экспериментально исследованные участки ее показаны на P-T проекции (рис. 2), сопоставление авторских и литературных данных позволяет полностью описать ее форму и положение в изученной области составов.

На рис. 3-а тонкими сплошными линиями условно показаны температуры плавления кристаллических фаз и эвтектик в зависимости от давления. Наклон этих линий соответствует обычно наблюдаемому для силикатов. Жирная линия $T_{Q_2} - Q_{Q_2}$ - кривая плавления SiO_2 в присутствии избытка воды - является фрагментом поверхности ликвидуса при нулевом содержании натрия в системе. Прибавление натрия резко снижает P-T параметры поверхности кристаллизации кварца. При отношении SiO_2/Na_2O около трех эта поверхность располагается при низких давлениях и ограничивается линией сокристаллизации кварца и дисиликата натрия в присутствии пара (максимум давления не выше 0,5 килобар) при температурах ниже 700°C, и линией сокристаллизации Q_2 и T_5 выше 700°C. Со стороны высоких давлений поверхность кристаллизации кварца ограничена соответствующим участком критической кривой (жирная пунктирная линия).

Точка ST_S (образование T_S из Qz и D_S в присутствии расплава и пара) является пересечением кривых сокристаллизации Qz и D_S , кривой инконгруэнтного плавления T_S и кривой $Qz + D_S + T_S + \text{расплав}$ (индифф.). Последняя кривая показана штрих-пунктирной линией. В масштабе рис. 3-а Р-Т-Х параметры кривых $PT_S - ST_S$ и $ET_S-Qz - ST_S$, ограничивающих поверхность кристаллизации T_S , сливаются. Так как между точками NQz и ND_S критическая поверхность ограничена поверхностью парообразования, то кривая сокристаллизации Qz и D_S и примыкающие к ней участки поверхностей кристаллизации этих фаз в данном интервале составов протягиваются в область низких температур, оканчиваясь в эвтектике с участием льда и ее окрестностях.

Таким образом, поверхность ликвидуса псевдотройной системы $Qz - D_S - H_2O$, располагающаяся между кривыми кристаллизации каждого из соединений в отдельности в условиях избытка воды (линии $TQz - QQz$ и $TD_S - QD_S$), обнаруживает смену характера растворимости твердых фаз при увеличении компонентности системы. В то время как в пограничных разрезах и примыкающих к ним областях составов равновесие $x_1(\text{пар}) + x_2 + \text{тв.}$ при понижении температуры прерывается в результате критических явлений, в области составов, близких к эвтоническому разрезу тройной системы, поверхность ликвидуса имеет вид, характерный для систем I типа.

Поверхность ликвидуса псевдотройной системы $D_S - M_S - H_2O$, ограниченная трехфазными кривыми псевдобинарных систем $D_S - H_2O$ и $M_S - H_2O$ (жирные линии $TD_S - QD_S$ и $TM_S - QM_S$), также демонстрирует резкое снижение Р-Т параметров поверхностей кристаллизации этих фаз при приближении к эвтоническим составам (жирная линия $QD_S - M_S - ED_S - M_S$). Однако общий характер фазовых равновесий в любом из разрезов этой системы одинаков.

5. Несколько дополнительных замечаний к рис. 3. Жирная кривая, расположенная в левом нижнем углу рисунка 3-а (при температурах ниже K_{H_2O}), представляет собой проекции линии кипения воды, низкотемпературного участка линии сокристаллизации Qz и D_S , нижних трехфазных кривых систем $D_S - H_2O$, $M_S - H_2O$ и $Qz - H_2O$, нижней четырехфазной

можно рассматривать в качестве моделей для описания различных вариантов смены фазовых ассоциаций при остывании природного магматического очага. Различия вариантов состоят в наличии или отсутствии стадии дистилляции расплава, а также в наличии или отсутствии критических явлений между расплавом и флюидной фазой. Реализация того или иного варианта зависит от положения линии, вдоль которой движется фигуративная точка состояния системы и ее состава в P - T - X пространстве. Для геохимии природных процессов наибольший интерес представляют варианты, не затрагивающие критических явлений. В этом случае при одновременном понижении температуры и давления в пределах составов псевдотройной системы $SiO_2 - Na_2O - H_2O$ и крайних частей псевдотройной системы $Q_2 - SiO_2 - H_2O$ обязательно пересекается поверхность ликвидуса. При этом основная масса нелетучих компонентов кристаллизуется, а концентрация равновесного флюидного раствора, который при дальнейшем охлаждении образует гидротермальный раствор, оказывается весьма небольшой. Такая схема протекания процесса остывания магматических расплавов внутри земной коры обычно рассматривается в современной литературе.

Однако теоретически показано, что водно-силикатный расплав, находящийся в равновесии с кристаллами и паром, может при понижении температуры постепенно переходить в гидротермальный раствор весьма высокой концентрации. Исследование области сокристаллизации кварца и дисиликата натрия дало экспериментальное доказательство этого положения.

Осуществление непрерывного перехода расплав-раствор в тройной системе, пограничные разрезы которой относятся к P - Q типу, связано с изменением характера фазовых равновесий при увеличении компонентности системы. Этот факт следует учитывать при использовании фазовых диаграмм простых систем для модельного описания многокомпонентных природных систем.

ВЫВОДЫ

I. Изучены фазовые равновесия в широкой области составов системы $SiO_2 - Na_2O - H_2O$ (от разреза $3,6 SiO_2 \cdot Na_2O - H_2O$ до разреза $0,8 SiO_2 \cdot Na_2O - H_2O$) при температурах $200-850^\circ C$ и

наблюдаемого при синтезе монокристаллов кварца; б) рассмотреть модели возможных вариантов смены фазовых ассоциаций при охлаждении содержащего воду силикатного расплава. Показано, что дистилляция не является обязательной стадией эволюции магматических очагов.

Список работ по теме диссертации.

1. Валяшко В.М., Кравчук К.Г., Равич М.И., "Исследование фазовых равновесий при повышенных параметрах в системе $SiO_2 - Na_2O - H_2O$ " - Сборник "IX Всесоюзное совещание по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Тезисы докладов", СО АН СССР, Иркутск, 1973.

2. Кравчук К.Г., Валяшко В.М., "Фазовые равновесия в системе $SiO_2 - Na_2O - H_2O$ при повышенных температурах и давлениях". - Сборник "У Всесоюзное совещание по физико-химическому анализу. Тезисы докладов.", "Наука", Москва, 1976.

3. Валяшко В.М., Кравчук К.Г., "Система $SiO_2 - Na_2O - H_2O$ при 350°C и давлении пара растворов". - Х. неорг. химии, т.22, №1, 1977.

4. Кравчук К.Г., Валяшко В.М., "Фазовые равновесия в системе $SiO_2 - Na_2O - H_2O$ при повышенных температурах и давлениях". - Сборник "Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Тезисы докладов и Всесоюзному совещанию", т.3, СО АН СССР, Новосибирск, 1977.

5. Валяшко В.М., Кравчук К.Г., "P-T-X параметры кри- тических явлений в растворах системы $SiO_2 - Na_2O - H_2O$ ". - Докл. АН СССР, т.242, №5, 1978.

6. Кравчук К.Г., Валяшко В.М., "Анализ фазовых равновесий в системе $SiO_2 - Na_2O - H_2O$ ". - Сборник "X Всесоюзное совещание по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Тезисы докладов.", "Наукова думка", Киев, 1978.

7. Кравчук К.Г., Валяшко В.М., "Исследование фазовых равновесий в системе $SiO_2 - Na_2O - H_2O$ при высоких температурах и давлениях". - ВИНТИ, РЖ "Химия", №2Б, 2Б887 Дел., 1979.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Изучение водно-солевых систем при высоких температурах и давлениях получает в настоящее время широкое развитие в связи с запросами науки и техники. Результатом этих исследований явилось создание таких новых отраслей промышленности, как гидротермальный синтез кристаллов и высокотемпературная гидрометаллургия. Сведения о свойствах высокотемпературных водных растворов имеют большое значение для развития тепловой и атомной энергетики, а также для геохимии и петрологии.

Основой практического использования любой гидротермальной системы является знание фазовых равновесий и составов фаз при тех или иных температурах и давлениях, то есть, знание диаграммы состояния системы.

Система $SiO_2 - Na_2O - H_2O$ уже давно привлекает внимание исследователей как с точки зрения проблем технологии синтеза кварца, так и для построения модели природного процесса эволюции магматических очагов в земной коре и гидротермального минералообразования. Но сложность выполнения эксперимента по изучению гидротермальных равновесий, а также недостаточная разработанность теории гетерогенных равновесий в водно-солевых системах при высоких температурах и давлениях, привели к тому, что литературные данные по системе $SiO_2 - Na_2O - H_2O$, в основном полученные в сороковые и пятидесятые годы, фрагментарны, противоречивы как в количественном, так и в принципиальном отношении, относятся к узкой области температур и давлений и в целом не дают возможности построить полную диаграмму состояния.

Целью работы является получение полной диаграммы состояния системы $SiO_2 - Na_2O - H_2O$ в широком интервале температур, давлений и составов, соответствующих потребностям промышленного гидротермального синтеза кварца и геохимии природных процессов минералообразования. Для решения этой проблемы сформулированы следующие конкретные задачи:

I - анализ литературных данных по системе $SiO_2 - Na_2O - H_2O$ на основе современных представлений о строении диаграммы состояния систем с компонентами различной летучести и выбор

место в равновесии только с концентрированным эвтоническим раствором H . Поле $B - C - F - G$ отвечает равновесию концентрированного и разбавленного растворов. Координаты точек F и G определены приблизительно по составам стекол с минимальным содержанием воды, точка H и связанные с ней поля нанесены условно, в согласии с теорией строения фазовых диаграмм. То, что концентрированный раствор действительно является жидкостью, дополнительно подтверждается следующими наблюдениями: а) в некоторых опытах пробы оказались более концентрированными, чем загрузки, хотя проникновение даже очень мелких кристаллов в пробоотборник исключается (в случае расслаивания растворов состав пробы определяется соотношением масс разбавленного и концентрированного растворов, попавших в пробоотборник); б) прямые $B - F$ и $C - G$, ограничивающие поле равновесия ненасыщенных концентрированного и разбавленного растворов, расходятся при уменьшении содержания воды в системе, тогда как в случае образования тройного промежуточного соединения эти прямые должны сходиться в точке его состава.

В области составов $Ds - Ms - H_2O$ наблюдается эвтонический тип диаграммы растворимости.

Для определения минимальных температур расслаивания при давлении пара выполнены визуальные наблюдения за изменением состояния системы при нагревании. Раствор состава 23,6 SiO_2 , 7,8 Na_2O , 68,6 H_2O (масс.%) загружался в толстостенную кварцевую ампулу. Ампула запаивалась и нагревалась в печи, конструкция которой позволяет вести непрерывное наблюдение за происходящими в ампуле процессами и регистрировать температуры фазовых превращений. Объем загружаемого раствора выбирался таким, чтобы в ампуле присутствовало паровое пространство. По результатам четырех параллельных опытов установлено, что расслаивание в исследуемом растворе происходит при $199 \pm 1^\circ C$. Процесс расслаивания весьма быстротечный, практически моментальный.

При давлениях, превышающих давление пара, фазовые равновесия в системе исследовались закалочным методом.

Загрузка, состоящая из известных количеств силикатного стекла определенного состава и воды (общий вес 20-30 мг),

графически по пересечению экспериментальных кривых кристаллизации и критических кривых (точки Q), а также по визуальнополитермическим данным (точки N), приведены в таблице I.

Таблица I.

	T, °C	P, бар	SiO_2/Na_2O	H_2O , масс.%
Qa_2 *	1080	9700	-	20-40
Na_2	200	10-15	3,6-3,1	50-70
Nds	160	~ 10	2,5-2,0	50-70
Qds	390	2400	1,9	40-60
$Qds-Ms$	370	1900	1,6	40-60
QMs	530	1900	0,8	30-50

* данные (Kennedy G.C., e.a., 1962)

4. Поверхность ликвидуса изученной области системы $SiO_2-Na_2O-H_2O$ имеет весьма сложную форму. Экспериментально исследованные участки ее показаны на P-T проекции (рис. 2), сопоставление авторских и литературных данных позволяет полностью описать ее форму и положение в изученной области составов.

На рис. 3-а тонкими сплошными линиями условно показаны температуры плавления кристаллических фаз и эвтектик в зависимости от давления. Наклон этих линий соответствует обычно наблюдаемому для силикатов. Жирная линия $Ta_2 - Qa_2$ - кривая плавления SiO_2 в присутствии избытка воды - является фрагментом поверхности ликвидуса при нулевом содержании натрия в системе. Прибавление натрия резко снижает P-T параметры поверхности кристаллизации кварца. При отношении SiO_2/Na_2O около трех эта поверхность располагается при низких давлениях и ограничивается линией сокристаллизации кварца и дисиликата натрия в присутствии пара (максимум давления не выше 0,5 килобар) при температурах ниже $700^\circ C$, и линией сокристаллизации Qz и Ts выше $700^\circ C$. Со стороны высоких давлений поверхность кристаллизации кварца ограничена соответствующим участком критической кривой (жирная пунктирная линия).

кривые моновариантных равновесий (в присутствии пара) инконгруэнтного плавления соединения C , распада C на A и B и совместного плавления C и B пересекаются в инвариантной точке тройной системы. В связи с тем, что пар в равновесии распада C является индифферентной фазой, P - T параметры этого равновесия в тройной и двойной системах совпадают. Следовательно, и в тройной системе увеличение давления может привести лишь к росту температуры распада C .

При построении схематических диаграмм системы $A - B$ и участка системы $A - B - H$ были использованы те относительные температуры инвариантных точек, которые соответствуют системе $Q_2 - Ds - H_2O$, поэтому результаты рассмотрения являются схемой высокотемпературного участка этой системы. Таким образом, ниже $700^\circ C$ в системе $Q_2 - Ds - H_2O$ имеет место сокристаллизация Q_2 и Ds , выше $700^\circ C$ наблюдается появление кристаллов Ts и образование соответствующих инвариантного и моновариантных равновесий.

2. Гипотеза о возникновении кристаллогидратов трисиликата натрия при сопоставлении всех имеющихся в литературе экспериментальных данных по системе $SiO_2 - Na_2O - H_2O$ оказывается несостоятельной. Во-первых, если концентрированная водно-силикатная фаза, относительно природы которой имеются разногласия, является кристаллической, то она должна быть твердым раствором воды в структуре тройного водно-силикатного соединения, чтобы удовлетворять данным о ее составе при более высоких температурах и давлениях. В то же время твердые растворы воды в неорганических солях являются редчайшим исключением. Топологический анализ возможной диаграммы для случая образования такого твердого раствора обнаруживает противоречия с экспериментально установленными фактами:

а) при увеличении температуры уменьшение концентрации воды в твердом растворе должно сопровождаться уменьшением ее и в равновесном жидком растворе (в системе $Q_2 - Ds - H_2O$ в интервале $200-400^\circ C$ наблюдается обратное положение); б) при увеличении давления в изотермических условиях сближение составов равновесных твердого и жидкого растворов может наблюдаться только в случае, если на поверхностях ликвидуса и со-
лидуса системы имеется температурный максимум, смещающийся в

Разрез $Na_2SiO_3-H_2O$ изучен недостаточно полно, но установлены следующие характеристики его: 1- разрез псевдобинарен, 2- в области низких температур имеет место образование ряда кристаллогидратов и 3- при повышении температуры наблюдается понижение концентрации насыщенного раствора, что дает возможность предположить наличие критических явлений между ним и паром в присутствии кристаллов Ms .

Изотермы системы $SiO_2 - Na_2O - H_2O$ в изученной области составов при невысоких температурах обнаруживают эвтонический тип диаграммы, усложненный наличием многочисленных кристаллогидратных форм в разрезах $Ms - H_2O$ и $Os - H_2O$. Исследование изотерм тройной системы при повышенных P-T параметрах проводилось в интервале 200-350°C при давлении пара растворов, при 400°C в интервале давлений 0,2-2,5 килобар, и при 450°C в условиях неизмеряемого давления. Используя соединения Ds и Ms в качестве условных компонентов можно разделить изученную область составов на две псевдотройные системы $Qz - Ds - H_2O$ и $Ds - Ms - H_2O$ (растворимость Os в воде при повышенных параметрах не изучалась). В интервале 200-350°C при давлении пара первая псевдотройная система относится к эвтоническому типу, причем эвтонический раствор разбавленный и концентрация воды в нем с ростом температуры возрастает. Во второй псевдотройной системе наблюдается расщепление растворов, как ненасыщенных, так и насыщенных одной из твердых фаз. Содержание воды в эвтоническом (концентрированном) растворе падает с ростом температуры, отношение SiO_2/Na_2O в нем близко к трём.

Существуют различные точки зрения на природу содержащих воду фаз. При температурах 400-450°C разбавленный раствор одними авторами рассматривается как газ, другими - как жидкость; есть точка зрения, согласно которой концентрированный раствор в псевдотройной системе $Qz - Ds - H_2O$ в интервале температур 160-300°C при давлении пара представляет собой не жидкость, а кристаллогидраты трисиликата натрия, количество молекул кристаллизационной воды в которых равно II, 6 и 5 при 200, 250 и 300°C соответственно.

В целом, литературные данные по фазовым равновесиям в системе $SiO_2 - Na_2O - H_2O$ недостаточны для построения полной

ИОНХ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ
И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ имени Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

КРАВЧУК Константин Григорьевич

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$
В ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

(02.00.01 — неорганическая химия)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 1979

Работа выполнена в лаборатории химии и технологии природных солей ордена Ленина Института общей и неорганической химии имени П. С. Курнакова АН СССР.

Научные руководители:

заслуженный деятель науки и техники РСФСР,
доктор химических наук, профессор И. Н. ЛЕПЕШКОВ
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник В. М. ВАЛЯШКО

Официальные оппоненты:

доктор химических наук Г. М. САФРОНОВ
доктор геолого-минералогических наук И. Д. РЯБЧИКОВ

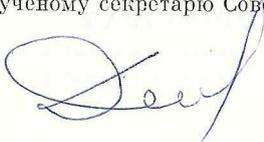
Ведущее предприятие: ордена Ленина Институт геохимии и аналитической химии имени В. И. Вернадского АН СССР.

Автореферат разослан «11» мая 1979 г.

Защита диссертации состоится «14» июня 1979 г. в 10 часов на заседании специализированного Совета К.002.37.02 по химии и технологии неорганических веществ при ордена Ленина Институте общей и неорганической химии имени П. С. Курнакова АН СССР.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР (Москва, Ленинский проспект, 31).

Ваши отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 117071, Москва, В-71, Ленинский проспект, 31, ИОНХ АН СССР, ученому секретарю Совета.



Ученый секретарь Совета
кандидат химических наук
В. П. ДАНИЛОВ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Изучение водно-солевых систем при высоких температурах и давлениях получает в настоящее время широкое развитие в связи с запросами науки и техники. Результатом этих исследований явилось создание таких новых отраслей промышленности, как гидротермальный синтез кристаллов и высокотемпературная гидрометаллургия. Сведения о свойствах высокотемпературных водных растворов имеют большое значение для развития тепловой и атомной энергетики, а также для геохимии и петрологии.

Основой практического использования любой гидротермальной системы является знание фазовых равновесий и составов фаз при тех или иных температурах и давлениях, то есть, знание диаграммы состояния системы.

Система $SiO_2 - Na_2O - H_2O$ уже давно привлекает внимание исследователей как с точки зрения проблем технологии синтеза кварца, так и для построения модели природного процесса эволюции магматических очагов в земной коре и гидротермального минералообразования. Но сложность выполнения эксперимента по изучению гидротермальных равновесий, а также недостаточная разработанность теории гетерогенных равновесий в водно-солевых системах при высоких температурах и давлениях, привели к тому, что литературные данные по системе $SiO_2 - Na_2O - H_2O$, в основном полученные в сороковые и пятидесятые годы, фрагментарны, противоречивы как в количественном, так и в принципиальном отношении, относятся к узкой области температур и давлений и в целом не дают возможности построить полную диаграмму состояния.

Целью работы является получение полной диаграммы состояния системы $SiO_2 - Na_2O - H_2O$ в широком интервале температур, давлений и составов, соответствующих потребностям промышленного гидротермального синтеза кварца и геохимии природных процессов минералообразования. Для решения этой проблемы сформулированы следующие конкретные задачи:

I - анализ литературных данных по системе $SiO_2 - Na_2O - H_2O$ на основе современных представлений о строении диаграммы состояния систем с компонентами различной летучести и выбор

возможных вариантов диаграммы.

2 - проведение экспериментальных исследований фазовых равновесий в интервале температур 200–850°C, давлений от давления пара до 5,4 килобар и составов от разреза

$3,6 SiO_2 \cdot Na_2O - H_2O$ до разреза $0,8 SiO_2 \cdot Na_2O - H_2O$

3 - построение диаграммы состояния системы $SiO_2 - Na_2O - H_2O$ для изученной области составов в интервале температур 150–1800°C и давлений до 10 килобар на основе полученных экспериментальных определений, результатов топологического анализа и обобщения литературных данных.

Научная новизна. В результате проведенного изучения получена полная диаграмма состояния системы $SiO_2 - Na_2O - H_2O$ в широкой области температур, давлений и составов. Показан непрерывный переход находящегося в равновесии с паром водно-силикатного расплава в раствор при понижении температуры, связанный с преобразованием метастабильных равновесий в стабильные при увеличении компонентности системы. Впервые для тройных водно-солевых систем экспериментально установлены форма и положение критической поверхности, определены P-T-X параметры критических точек системы, выявлен и обоснован вариант взаиморасположения точек ρ и Q в $\rho - Q$ системах, возможность которого не обосновалась в литературе. С привлечением различных методов физико-химического анализа доказано, что "тяжелая фаза", возникающая при промышленном синтезе ионокристаллов кварца, является концентрированным жидким водно-силикатным раствором, а не твердыми кристаллогидратными фазами.

Практическая значимость работы определяется возможностью использования полученной фазовой диаграммы системы $SiO_2 - Na_2O - H_2O$ при поиске оптимальных условий синтеза кварца в промышленности. В работе охарактеризованы области составов, температур и давлений, в которых осуществляется равновесие кварца с разбавленным раствором и "тяжелой фазой", и показаны зависимости составов растворов от параметров состояния системы.

Полученная диаграмма служит простейшей моделью для анализа различных вариантов последовательности смены фазовых ассоциаций при остывании природных магматических очагов.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 печатных работ.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на Всесоюзных семинарах экспериментаторов в ГЕОХИ АН СССР (Москва, 1976 и 1978 гг.), на У Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу (Москва, 1976 г.), на Всесоюзном совещании по основным параметрам природных процессов эндогенного рудообразования (Новосибирск, 1977 г.), на IX и X Всесоюзных совещаниях по экспериментальной и технической минералогии и петрографии (Иркутск, 1973 г., Киев, 1978 г.), на объединенном коллоквиуме ИЭМ АН СССР (Черноголовка, 1978 г.), на заседании НТС ВНИИСИМС Мингос СССР (Александров, 1979 г.), на конференции молодых ученых ИОНХ АН СССР (1975 и 1977 гг.).

Объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав и выводов, содержит 108 страниц машинописного текста, 46 рисунков, 7 таблиц, список литературы из 162 названий.

Работа выполнена в лаборатории химии и технологии природных солей ИОНХ АН СССР под руководством профессора И.Н.Лепешкова и старшего научного сотрудника В.М.Валашко. Часть эксперимента поставлена в ИЭМ АН СССР, электронная микроскопия стекол выполнена в ИГЕМ АН СССР. Автор пользуется случаем, чтобы выразить свою благодарность руководителям за предоставление столь интересной темы исследования и постоянное участие в работе. Автор благодарит сотрудников ИОНХ и сотрудников других институтов - доктора геол.-мин. наук И.П. Иванова, кандидатов геол.-мин. наук Л.П.Плюснину и Г.Г.Лихойдова, младшего научного сотрудника О.А.Иванову и других - оказавших большую помощь в выполнении эксперимента.

Первая глава диссертации посвящена изложению некоторых аспектов теории строения диаграммы состояния систем с компонентами существенно различной летучести, частным случаем которых являются водно-солевые системы. Рассмотрены варианты бинарных систем, показано, что разнообразие их связано с наличием или отсутствием в системе расщепления жидких фаз и с расположением параметров критических равновесий жидкость (ж) - пар и $\alpha_1 - \alpha_2$ относительно параметров кристаллизации не-

летучего компонента в условиях трехфазного равновесия. Этот вывод распространен на трехкомпонентные системы. Подробно разобраны варианты диаграммы системы вода - две соли, в которой обе пограничные системы вода - соль относятся к $p - Q$ типу с метастабильными областями расслаивания. Анализ литературных данных по водно - силикатным (алюмосиликатным) системам показывает, что все они, за исключением системы $SiO_2 - K_2O - H_2O$, относятся к $p - Q$ типу, причем характер равновесий в критических точках p и Q различен: пар $\bar{ж} + тв.$ и $ж_1 = ж_2 + тв.$ соответственно.

Во второй главе на основе теории строения фазовых диаграмм обобщены все известные автору литературные данные по параметрам гетерогенных равновесий в системе $SiO_2 - Na_2O - H_2O$.

Диаграмма плавкости системы $SiO_2 - Na_2O$ изучена в области кристаллизации полиморфных модификаций $SiO_2 (Q_2)$, полиморфных модификаций $Na_2Si_2O_5 (D_5)$, а также соединений $Na_2SiO_3 (M_5)$, $Na_4Si_4O_4 (O_5)$ и $Na_6Si_6O_{19} (T_5)$. Установлены параметры эвтектик $Q_2 - T_5$, $D_5 - M_5$ и $M_5 - O_5$. Соединения D_5 и M_5 плавятся конгруэнтно, T_5 разлагается как при повышении температуры (на расплав и D_5), так и при понижении ее (на Q_2 и D_5), характер плавления O_5 не достаточно ясен. Температуры фазовых переходов в системе $SiO_2 - Na_2O$ для интервала составов $Q_2 - M_5$ частично показаны на рис. 3-а (зависимость температур от давления изображена схематически).

Система $SiO_2 - H_2O$ относится к $p - Q$ типу с метастабильной областью расслаивания: для нее установлены P-T-X параметры нижней и верхней трехфазных областей и критических точек p и Q . Эти данные также отражены на рис. 3-а.

Разрез $Na_2Si_2O_5 - H_2O$ одними авторами рассматривается как бинарный, другими - как псевдобинарный (в связи с инконгруэнтным растворением дисиликата натрия), однако установлено, что в нем наблюдается характер фазовых взаимоотношений, свойственный системам $p - Q$ типа. По вопросу о P-T параметрах верхней трехфазной кривой и верхней критической точки Q имеются разногласия количественного свойства.

Разрез $Na_2SiO_3-H_2O$ изучен недостаточно полно, но установлены следующие характеристики его: 1- разрез псевдобинарен, 2- в области низких температур имеет место образование ряда кристаллогидратов и 3- при повышении температуры наблюдается понижение концентрации насыщенного раствора, что дает возможность предположить наличие критических явлений между ним и паром в присутствии кристаллов Ms .

Изотермы системы $SiO_2 - Na_2O - H_2O$ в изученной области составов при невысоких температурах обнаруживают эвтонический тип диаграммы, усложненный наличием многочисленных кристаллогидратных форм в разрезах $Ms - H_2O$ и $Os - H_2O$. Исследование изотерм тройной системы при повышенных P-T параметрах проводилось в интервале 200-350°C при давлении пара растворов, при 400°C в интервале давлений 0,2-2,5 килобар, и при 450°C в условиях неизмеряемого давления. Используя соединения Ds и Ms в качестве условных компонентов можно разделить изученную область составов на две псевдотройные системы $Qz - Ds - H_2O$ и $Ds - Ms - H_2O$ (растворимость Os в воде при повышенных параметрах не изучалась). В интервале 200-350°C при давлении пара первая псевдотройная система относится к эвтоническому типу, причем эвтонический раствор разбавленный и концентрация воды в нем с ростом температуры возрастает. Во второй псевдотройной системе наблюдается расщепление растворов, как ненасыщенных, так и насыщенных одной из твердых фаз. Содержание воды в эвтоническом (концентрированном) растворе падает с ростом температуры, отношение SiO_2/Na_2O в нем близко к трём.

Существуют различные точки зрения на природу содержащих воду фаз. При температурах 400-450°C разбавленный раствор одними авторами рассматривается как газ, другими - как жидкость; есть точка зрения, согласно которой концентрированный раствор в псевдотройной системе $Qz - Ds - H_2O$ в интервале температур 160-300°C при давлении пара представляет собой не жидкость, а кристаллогидраты трисиликата натрия, количество молекул кристаллизационной воды в которых равно II, 6 и 5 при 200, 250 и 300°C соответственно.

В целом, литературные данные по фазовым равновесиям в системе $SiO_2 - Na_2O - H_2O$ недостаточны для построения полной

фазовой диаграммы, однако отнесение систем $Q_2 - H_2O$, $Ds - H_2O$ и, возможно, $Ms - H_2O$ к системам $p - Q$ типа с метастабильными областями расщепления позволяет проанализировать варианты типов диаграмм, которые возможно соответствуют псевдотройным системам $Q_2 - Ds - H_2O$ и $Ds - Ms - H_2O$. Для построения полной количественной диаграммы системы $SiO_2 - Na_2O - H_2O$ в области составов $Ms - Q_2 - H_2O$ необходимо:

- 1 - установить параметры равновесий, в которых участвует высокотемпературное соединение $Na_6Si_4O_{19}$ (T_3)
- 2 - рассмотреть гипотезу о высокотемпературных кристаллогидратах трисиликата натрия
- 3 - рассмотреть возможные варианты взаиморасположения точек p и Q в $p - Q$ системах с метастабильной областью расщепления
- 4 - выяснить тип фазовых равновесий в разрезе $Ms - H_2O$
- 5 - уточнить диаграмму разреза $Ds - H_2O$
- 6 - найти параметры критических явлений в насыщенных и ненасыщенных растворах; определить положение критической кривой и критических точек системы
- 7 - определить P-T-X параметры кристаллизации твердых фаз, уточнить составы равновесных с ними некристаллических фаз.

Решение этих вопросов потребовало существенного расширения как экспериментальных, так и топологических исследований.

В третьей главе приводятся результаты топологического анализа вопросов 1, 2 и 3 из перечисленных выше.

1. Построена схематическая P-T проекция системы А - В (А - более легкоплавкий компонент) с промежуточным соединением С, плавящимся инконгруэнтно с образованием кристаллов А и расплава и разлагающимся на кристаллы А и В при понижении температуры. При построении проекции использованы правила Скрейнмакера для расчета инвариантных, моновариантных и дивариантных равновесий. Показано, что минимальная температура существования соединения С с ростом давления может только увеличиваться. При введении добавок летучего компонента Н в систему А - В (не вызывающих появления новых фаз)

кривые моновариантных равновесий (в присутствии пара) инконгруэнтного плавления соединения C , распада C на A и B и совместного плавления C и B пересекаются в инвариантной точке тройной системы. В связи с тем, что пар в равновесии распада C является индифферентной фазой, P - T параметры этого равновесия в тройной и двойной системах совпадают. Следовательно, и в тройной системе увеличение давления может привести лишь к росту температуры распада C .

При построении схематических диаграмм системы $A - B$ и участка системы $A - B - H$ были использованы те относительные температуры инвариантных точек, которые соответствуют системе $Q_2 - Ds - H_2O$, поэтому результаты рассмотрения являются схемой высокотемпературного участка этой системы. Таким образом, ниже $700^\circ C$ в системе $Q_2 - Ds - H_2O$ имеет место сокристаллизация Q_2 и Ds , выше $700^\circ C$ наблюдается появление кристаллов Ts и образование соответствующих инвариантного и моновариантных равновесий.

2. Гипотеза о возникновении кристаллогидратов трисиликата натрия при сопоставлении всех имеющихся в литературе экспериментальных данных по системе $SiO_2 - Na_2O - H_2O$ оказывается несостоятельной. Во-первых, если концентрированная водно-силикатная фаза, относительно природы которой имеются разногласия, является кристаллической, то она должна быть твердым раствором воды в структуре тройного водно-силикатного соединения, чтобы удовлетворять данным о ее составе при более высоких температурах и давлениях. В то же время твердые растворы воды в неорганических солях являются редчайшим исключением. Топологический анализ возможной диаграммы для случая образования такого твердого раствора обнаруживает противоречия с экспериментально установленными фактами:

а) при увеличении температуры уменьшение концентрации воды в твердом растворе должно сопровождаться уменьшением ее и в равновесном жидком растворе (в системе $Q_2 - Ds - H_2O$ в интервале $200-400^\circ C$ наблюдается обратное положение); б) при увеличении давления в изотермических условиях сближение составов равновесных твердого и жидкого растворов может наблюдаться только в случае, если на поверхностях ликвидуса и со-
лидуса системы имеется температурный максимум, смещающийся в

область низких температур с ростом давления. При этом увеличение давления должно вызывать снижение концентрации воды в обеих равновесных фазах, совпадение их составов при определенном значении давления и сохранение гетерогенного равновесия при более высоких давлениях (находящиеся в равновесии водные фазы системы $SiO_2 - Na_2O - H_2O$ при изменении давления испытывают разнонаправленное изменение концентрации воды и, как показано в настоящей работе, при давлениях выше давления гомогенизации образуют единую фазу).

Рассмотрение других вариантов диаграммы невозможно, так как они должны предусматривать критические явления между жидкой и твердой фазами (принципиальная возможность таких явлений сомнительна даже при сверхвысоких давлениях).

Кроме того, гипотеза о возникновении высокотемпературных кристаллогидратов сомнительна еще и потому, что она предусматривает распад их на твердые соли и раствор при понижении температуры - явление, которое не наблюдается ни в одной водно-солевой системе.

3. Имеющиеся в литературе данные по параметрам критических явлений в насыщенных растворах разреза $DS - H_2O$ интерпретированы в рамках традиционного взгляда на строение диаграмм систем $p - Q$ типа, согласно которому между критическими точками p и Q обязательно должен быть температурный интервал, и точка p располагается при меньших температурах, чем точка Q . Нами показано, что это справедливо только для тех $p - Q$ систем, в которых обе критические точки отвечают одному и тому же равновесию: пар $\bar{x} + \text{тв.}$ В $p - Q$ системах с метастабильной областью расслаивания точка Q соответствует другому равновесию: $x_1 \bar{x} + \text{тв.}$, поэтому температура ее может быть как ниже, так и выше температуры точки p . При этом, если температуры точек p и Q близки, то давление точки Q выше. Если точка Q располагается при существенно более низких температурах, чем точка p , то давление, свойственное точке Q , может быть и ниже, чем давление точки p .

Четвертая глава посвящена описанию аппаратуры, методов и результатов выполненных автором экспериментов. Исследова-

ния охватывают интервалы температур 200-850°C, давления от давления пара до 5,4 килобар и составов от разреза $3,6 \text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ до разреза $0,8 \text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$.

Для получения изотермы растворимости силикатов натрия и кварца при 350°C и давлении пара растворов, вид которой определяет общий тип диаграммы системы, удалось применить метод отбора проб жидких фаз в режиме опыта, разработанный М.И. Равичем. Загрузки (гомогенные водно-силикатные растворы известного состава) помещались в рабочую емкость автоклава ("бомба" М.И. Равича), автоклав выдерживался необходимое время при заданной температуре, затем открывался соединительный канал и проба жидкости, фильтруясь через помещенный в канале плотный фильтр из пресованной тонкой серебряной проволоки, проникала в емкость пробоотборника. Объем загрузки выбирался таким образом, чтобы обеспечить наличие парового пространства. При температуре опыта, перемешивание загрузки велось путем качания печи во время экспозиции. После остужения автоклава проба извлекалась из пробоотборника и анализировалась. Исследовался также остаток загрузки, частично извлекаемый из рабочей емкости "бомбы": если в остатке обнаруживалось водно-силикатное стекло, то оно подвергалось химическому анализу, а кристаллические фазы диагностировались с помощью поляризационного микроскопа (достоверность диагностики подтверждена рентгенофазовым анализом). Суммарная погрешность определения температуры в опытах не превышает $\pm 4-6^\circ\text{C}$, определения состава фаз - $\pm 0,1$ масс.% для каждого из компонентов; время достижения равновесия устанавливалось по постоянству составов проб из параллельных опытов (от нескольких часов до нескольких недель в зависимости от состава кристаллизующейся твердой фазы). Результаты эксперимента приведены на рис.1. Как видно из рисунка, в области составов $\text{Qz} - \text{D}_5 - \text{H}_2\text{O}$ дисиликат натрия и кварц могут находиться в равновесии с разбавленными растворами (поля $E - B - \text{D}_5$ и $K - C - \text{Qz}$ соответственно), с концентрированными растворами (поля $F - H - \text{D}_5$ и $G - H - \text{Qz}$ соответственно), а также с обоими растворами одновременно (поля $B - F - \text{D}_5$ и $C - G - \text{Qz}$ соответственно). Сокристаллизация этих твердых фаз может иметь

место в равновесии только с концентрированным эвтоническим раствором H . Поле $B - C - F - G$ отвечает равновесию концентрированного и разбавленного растворов. Координаты точек F и G определены приблизительно по составам стекол с минимальным содержанием воды, точка H и связанные с ней поля нанесены условно, в согласии с теорией строения фазовых диаграмм. То, что концентрированный раствор действительно является жидкостью, дополнительно подтверждается следующими наблюдениями: а) в некоторых опытах пробы оказались более концентрированными, чем загрузки, хотя проникновение даже очень мелких кристаллов в пробоотборник исключается (в случае расслаивания растворов состав пробы определяется соотношением масс разбавленного и концентрированного растворов, попавших в пробоотборник); б) прямые $B - F$ и $C - G$, ограничивающие поле равновесия ненасыщенных концентрированного и разбавленного растворов, расходятся при уменьшении содержания воды в системе, тогда как в случае образования тройного промежуточного соединения эти прямые должны сходиться в точке его состава.

В области составов $Ds - Ms - H_2O$ наблюдается эвтонический тип диаграммы растворимости.

Для определения минимальных температур расслаивания при давлении пара выполнены визуальные наблюдения за изменением состояния системы при нагревании. Раствор состава 23,6 SiO_2 , 7,8 Na_2O , 68,6 H_2O (масс.%) загружался в толстостенную кварцевую ампулу. Ампула запаивалась и нагревалась в печи, конструкция которой позволяет вести непрерывное наблюдение за происходящими в ампуле процессами и регистрировать температуры фазовых превращений. Объем загружаемого раствора выбирался таким, чтобы в ампуле присутствовало паровое пространство. По результатам четырех параллельных опытов установлено, что расслаивание в исследуемом растворе происходит при $199 \pm 1^\circ C$. Процесс расслаивания весьма быстротечный, практически моментальный.

При давлениях, превышающих давление пара, фазовое равновесие в системе исследовались закалочным методом.

Загрузка, состоящая из известных количеств силикатного стекла определенного состава и воды (общий вес 20-30 мг),

помещалась в платиновую ампулу, ампула заваривалась и подвергалась воздействию регулируемых температуры и давления внутри реактора УВД.

Погрешности измерения температуры и давления не превышают $\pm 5-7^{\circ}\text{C}$ и $\pm 0,1$ кбар; необходимое для достижения равновесия время опыта оценивалось по литературным данным, относящимся к системам близкого состава, и по результатам параллельных определений. После закалки ампула извлекалась из реактора, вскрывалась, содержимое ее исследовалось визуально и с помощью поляризационного микроскопа. В некоторых опытах использовались большие ампулы с массой загрузки 0,6-0,8 грамма. В этих случаях проводился химический анализ стекла и, по возможности, рентгенофазовый анализ кристаллов.

Всего исследовано семь разрезов системы по составу:
1 - $3,6 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2 - $2,7 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 3 - $2,0 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 4 - $1,9 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 5 - $1,6 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 6 - $1,0 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 7 - $0,8 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В результате исследования для каждого из разрезов выяснены границы области равновесия разбавленного и концентрированного растворов (последний при закалке образует стекло). Со стороны высоких давлений эта область ограничена критическими равновесиями между растворами - при более высоких давлениях в ампуле обнаруживается лишь одна некристаллическая фаза. Граница этой области со стороны низких давлений проведена по результатам опытов, в которых обнаружены кристаллы.

Полученные данные представлены в виде P-T проекции на рис. 2. Хирные линии являются критическими кривыми, номера соответствующих разрезов обозначены цифрами сколо них. Тонкие сплошные линии отвечают параметрам пересечения разрезов 4 - 7 с поверхностью ликвидуса системы (при исследовании разрезов 2 и 3 кристаллизация твердых фаз не наблюдалась, а в опытах по разрезу 1 присутствие кристаллов кварца устанавливалось постоянно).

Для дополнительного исследования стекол и кристаллов был проведен их синтез в конических никелевых автоклавах, позволяющих получать относительно большие массы фаз и извлекать их в механически неповрежденном виде. Спонтанная кристаллизация метасиликата натрия и последующий рентгенофазовый ана-

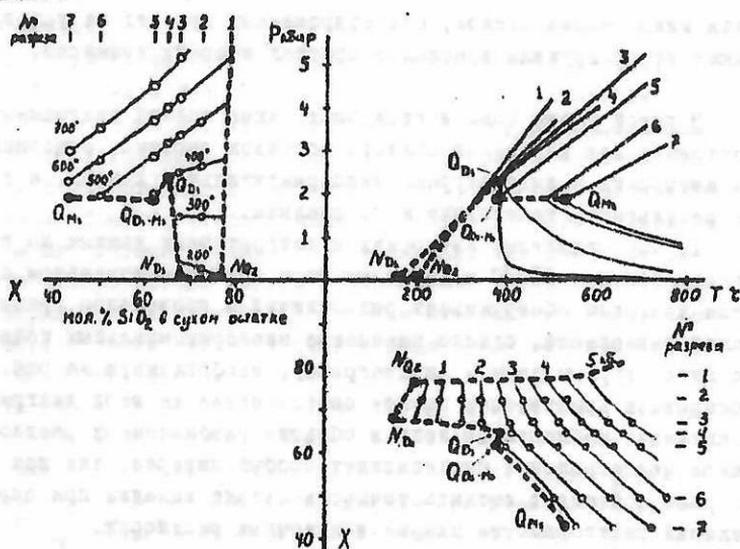


Рис. 2. P-T, P-X, T-X проекции критической поверхности системы $SiO_2-Na_2O-H_2O$. На P-T проекции показаны изученные фрагменты поверхности ликвидуса. Пояснения в тексте.

лиз показали, что из растворов с отношением SiO_2/Na_2O 0,7-1,0 в интервале температур 200-650°C и давлений 0,01-1,0 килобар образуется одна модификация этого соединения, межплоскостные расстояния которой соответствуют данным картотехи ASTM. Из растворов с отношением $SiO_2/Na_2O = 1,9-2,0$ в интервале температур 200-530°C и давлений 0,01-1,0 килобар кристаллизуется смесь γ и β модификаций дисиликата натрия, что также совпадает с литературными данными.

Термогравиметрические исследования, проведенные при 450 и 600°C из растворов с отношением SiO_2/Na_2O равным 3, показывают, что отделение воды, в основном, происходит при температурах 100-150°C, при 300-350°C вода в образце полностью отсутствует. Термические эффекты, соответствующие кристаллизации стекол при нагревании или изначальному присутствию кристаллических фаз в образце, не обнаружены. Электрон-

ная микроскопия стекол, синтезированных при тех же условиях, также не обнаружила признаков кристаллических примесей.

В пятой главе описывается построение полной диаграммы состояния для изученной области составов системы, основанное на авторских и литературных экспериментальных данных, а также в результатах топологического анализа.

1. Сопоставление авторских и литературных данных по составам фаз при 350°C и давлении пара при принципиальном сходстве диаграмм обнаруживает ряд отличий в проведении границ полей равновесий, однако нанесение экспериментальных точек по литературным данным на диаграмму, изображенную на рис. 1, показывает практически полное соответствие их этой диаграмме. Исключения наблюдаются лишь в области разбавленных растворов. Такое сопоставление представляет особый интерес, так как впервые позволяет оценить точность метода закалки при определении растворимости кварца в щелочных растворах.

2. Зависимость состава концентрированных растворов, находящихся в равновесии с разбавленными растворами (газовыми или жидкими), во всем исследованном интервале отношений $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ однообразна: рост температуры приводит к снижению концентрации воды, рост давления - к повышению ее. Оценки абсолютных содержаний воды следующие: в области сокристаллизации кварца и дисиликата натрия в концентрированном растворе при $200-450^{\circ}\text{C}$ содержание воды меняется от 50 до 20 масс.%, дальнейшая потеря воды происходит более постепенно по мере приближения температуры к температуре эвтектики $T_s - Q_2$ (790°C); в области сокристаллизации метасиликата натрия концентрированный раствор появляется при температуре около 370°C , значительная потеря воды происходит вплоть до $400-450^{\circ}\text{C}$ (от 60 до 20 масс.%), в интервале $450-846^{\circ}\text{C}$ теряется остальное количество.

Увеличение давления вначале приводит к медленному сближению составов равновесных растворов, затем, при приближении к критическим параметрам бинадаль распада растворов быстро замыкается. Критическая концентрация воды практически не зависит от отношения $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ и изменяется от 30-50 масс.% при 500°C и выше до 50-70 масс.% при более низких

температурах.

3. Критические P-T-X параметры представлены на рис. 2 в виде P-T, P-X и T-X проекций критической поверхности изученной области составов системы $SiO_2-Na_2O-H_2O$. Составы исследованных разрезов системы, приведенные выше, выбраны с учетом инконгруэнтного растворения силикатов натрия таким образом, чтобы максимально вылить форму критической кривой системы (линии пересечения критической поверхности с поверхностями других дивариантных равновесий), форму поверхности ликвидуса и положения инвариантных критических точек (точки смены фазовой ассоциации, соответствующей участкам критической кривой).

Как видно из рис. 2 P-T-X параметры критической поверхности связаны монотонными зависимостями: критическое давление плавно повышается при увеличении температуры в условиях постоянства состава и понижается при уменьшении отношения SiO_2/Na_2O в изотермических условиях.

Критическая кривая начинается в верхней критической точке Q_{O_2} системы SiO_2-H_2O (см. рис. 3-а) и представляет собой пересечение критической поверхности с поверхностью кристаллизации твердых модификаций SiO_2 (здесь и ниже под поверхностями кристаллизации понимаются элементы диаграммы, отвечающие равновесию $x_1 + x_2 + тв.$ или пар + ж + тв.). При температурах 160-200°C и давлениях менее 15 бар критическая поверхность пересекается с областью ненасыщенного расслаивания в присутствии пара, а образующаяся критическая кривая отвечает равновесию $x_1 \rightleftharpoons x_2 + пар$. В более щелочных областях системы критическая поверхность ограничена пересечениями с поверхностями кристаллизации ди- и метасиликата натрия, критические кривые отвечают равновесиям $x_1 \rightleftharpoons x_2 + D_s$ и $x_1 \rightleftharpoons x_2 + M_s$. Сочленение участков критической кривой имеет место в критических точках N_{Q_2} ($x_1 \rightleftharpoons x_2 + Q_2 + пар$), N_{D_s} ($x_1 \rightleftharpoons x_2 + D_s + пар$) и $Q_{D_s-M_s}$ ($x_1 \rightleftharpoons D_s + M_s$). Кроме того, экстремумам на критической кривой соответствуют точки Q_{D_s} и Q_{M_s} ($x_1 \rightleftharpoons x_2 + D_s$ и $x_1 \rightleftharpoons x_2 + M_s$), которые можно рассматривать как критические точки псевдобинарных систем. Параметры критических точек в изученной части системы $SiO_2-Na_2O-H_2O$, полученные

графически по пересечению экспериментальных кривых кристаллизации и критических кривых (точки Q), а также по визуальнополитермическим данным (точки N), приведены в таблице I.

Таблица I.

	T, °C	P, бар	SiO_2/Na_2O	H_2O , масс.%
Qa_2 *	1080	9700	-	20-40
Na_2	200	10-15	3,6-3,1	50-70
Nds	160	~ 10	2,5-2,0	50-70
Qds	390	2400	1,9	40-60
$Qds-Ms$	370	1900	1,6	40-60
QMs	530	1900	0,8	30-50

*данные (Kennedy G.C., e.a., 1962)

4. Поверхность ликвидуса изученной области системы $SiO_2-Na_2O-H_2O$ имеет весьма сложную форму. Экспериментально исследованные участки ее показаны на P-T проекции (рис. 2), сопоставление авторских и литературных данных позволяет полностью описать ее форму и положение в изученной области составов.

На рис. 3-а тонкими сплошными линиями условно показаны температуры плавления кристаллических фаз и эвтектик в зависимости от давления. Наклон этих линий соответствует обычно наблюдаемому для силикатов. Жирная линия $Ta_2 - Qa_2$ - кривая плавления SiO_2 в присутствии избытка воды - является фрагментом поверхности ликвидуса при нулевом содержании натрия в системе. Прибавление натрия резко снижает P-T параметры поверхности кристаллизации кварца. При отношении SiO_2/Na_2O около трех эта поверхность располагается при низких давлениях и ограничивается линией сокристаллизации кварца и дисиликата натрия в присутствии пара (максимум давления не выше 0,5 килобар) при температурах ниже 700°C, и линией сокристаллизации Q_2 и T_3 выше 700°C. Со стороны высоких давлений поверхность кристаллизации кварца ограничена соответствующим участком критической кривой (жирная пунктирная линия).

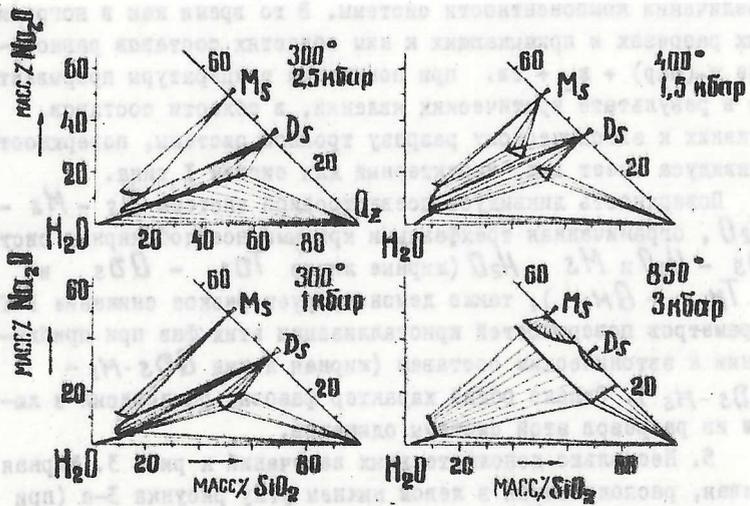
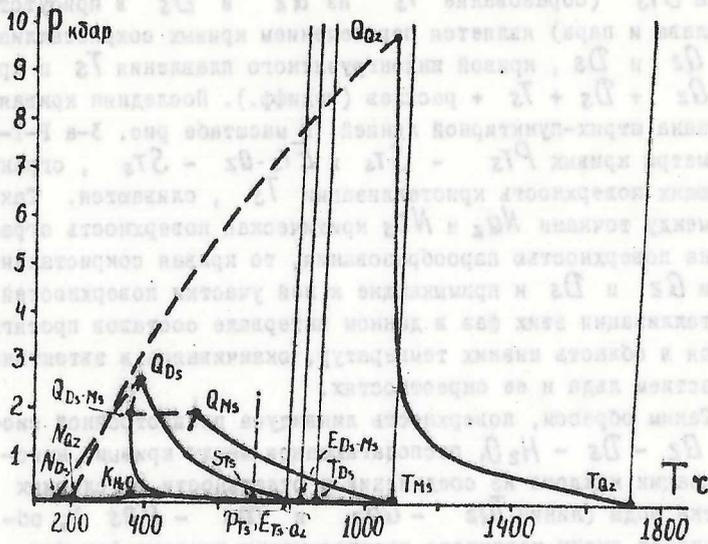


Рис. 3. Диаграмма состояния изученной области составов системы $SiO_2 - Na_2O - H_2O$. а - P-T проекция, б - некоторые изобаро-изотермические сечения. Пояснения в тексте.

Точка ST_S (образование T_S из Qz и D_S в присутствии расплава и пара) является пересечением кривых сокристаллизации Qz и D_S , кривой инконгруэнтного плавления T_S и кривой $Qz + D_S + T_S + \text{расплав}$ (индифф.). Последняя кривая показана штрих-пунктирной линией. В масштабе рис. 3-а Р-Т-Х параметры кривых $PT_S - ST_S$ и $ET_S-Qz - ST_S$, ограничивающих поверхность кристаллизации T_S , сливаются. Так как между точками NQz и ND_S критическая поверхность ограничена поверхностью парообразования, то кривая сокристаллизации Qz и D_S и примыкающие к ней участки поверхностей кристаллизации этих фаз в данном интервале составов протягиваются в область низких температур, оканчиваясь в эвтектике с участием льда и ее окрестностях.

Таким образом, поверхность ликвидуса псевдотройной системы $Qz - D_S - H_2O$, располагающаяся между кривыми кристаллизации каждого из соединений в отдельности в условиях избытка воды (линии $TQz - QQz$ и $TD_S - QD_S$), обнаруживает смену характера растворимости твердых фаз при увеличении компонентности системы. В то время как в пограничных разрезах и примыкающих к ним областях составов равновесие $x_1(\text{пар}) + x_2 + \text{тв.}$ при понижении температуры прерывается в результате критических явлений, в области составов, близких к эвтоническому разрезу тройной системы, поверхность ликвидуса имеет вид, характерный для систем I типа.

Поверхность ликвидуса псевдотройной системы $D_S - M_S - H_2O$, ограниченная трехфазными кривыми псевдобинарных систем $D_S - H_2O$ и $M_S - H_2O$ (жирные линии $TD_S - QD_S$ и $TM_S - QM_S$), также демонстрирует резкое снижение Р-Т параметров поверхностей кристаллизации этих фаз при приближении к эвтоническим составам (жирная линия $QD_S - M_S - ED_S - M_S$). Однако общий характер фазовых равновесий в любом из разрезов этой системы одинаков.

5. Несколько дополнительных замечаний к рис. 3. Жирная кривая, расположенная в левом нижнем углу рисунка 3-а (при температурах ниже K_{H_2O}), представляет собой проекции линии кипения воды, низкотемпературного участка линии сокристаллизации Qz и D_S , нижних трехфазных кривых систем $D_S - H_2O$, $M_S - H_2O$ и $Qz - H_2O$, нижней четырехфазной

кривой системы $Ds - Ms - H_2O$, низкотемпературных поверхностей кристаллизации Qz , Ds и Ms . Точка K_{H_2O} - критическая точка воды, по P-T параметрам (в масштабе рис. 3-а) с ней совпадает нижняя критическая кривая тройной системы (пар = ж + тв.) и относящиеся к ней критические точки.

Полная диаграмма трехкомпонентной системы может быть графически изображена только в виде различных проекций и сечений. Примеры изобаро-изотермических сечений показаны на рис. 3-б. Полная диаграмма представляет собой совокупность таких сечений, построенных для каждой точки P-T проекции.

Для полученной диаграммы системы $SiO_2 - Na_2O - H_2O$ точность нанесения элементов на P-T проекции (рис. 3-а) определяется погрешностью эксперимента. Точность построения изотерм-изобар (рис. 3-б) включает в себя еще и погрешности экспериментального определения составов фаз. В области высоких P-T параметров (например 850°C и 3,5 килобар) определение составов фаз связано с дальнейшей интерполяцией и экстраполяцией (для расплавов Ds и Ms) экспериментальных величин, что естественно снижает точность результатов.

В шестой главе разобраны некоторые вопросы использования полученной диаграммы.

Диаграмма количественно характеризует P-T-X условия равновесия кварц + ж₁ + ж₂ ("тяжелая фаза"), наблюдаемого при промышленном гидротермальном синтезе монокристаллов кварца. В диссертации приводится анализ зависимости состава "тяжелой фазы" от температуры, давления и состава системы. Рассмотрение показывает, что увеличение давления в изотермических условиях ведет к подавлению "тяжелой фазы" и к расширению области параметров, в которой существует равновесие кварца с одним раствором. Давление, при котором "тяжелая фаза" исчезает, тем ниже, чем ниже температура. Полученные численные характеристики могут стать основой для проведения экспериментов по оптимизации условий синтеза кварца и подбора параметров с целью получения заданных масс и составов фаз в равновесии кварц + раствор + "тяжелая фаза" или кварц + раствор.

Полные диаграммы двух изученных псевдотройных систем

можно рассматривать в качестве моделей для описания различных вариантов смены фазовых ассоциаций при остывании природного магматического очага. Различия вариантов состоят в наличии или отсутствии стадии дистилляции расплава, а также в наличии или отсутствии критических явлений между расплавом и флюидной фазой. Реализация того или иного варианта зависит от положения линии, вдоль которой движется фигуративная точка состояния системы и ее состава в P - T - X пространстве. Для геохимии природных процессов наибольший интерес представляют варианты, не затрагивающие критических явлений. В этом случае при одновременном понижении температуры и давления в пределах составов псевдотройной системы $SiO_2 - Na_2O - H_2O$ и крайних частей псевдотройной системы $Q_2 - SiO_2 - H_2O$ обязательно пересекается поверхность ликвидуса. При этом основная масса нелетучих компонентов кристаллизуется, а концентрация равновесного флюидного раствора, который при дальнейшем охлаждении образует гидротермальный раствор, оказывается весьма небольшой. Такая схема протекания процесса остывания магматических расплавов внутри земной коры обычно рассматривается в современной литературе.

Однако теоретически показано, что водно-силикатный расплав, находящийся в равновесии с кристаллами и паром, может при понижении температуры постепенно переходить в гидротермальный раствор весьма высокой концентрации. Исследование области сокристаллизации кварца и дисиликата натрия дало экспериментальное доказательство этого положения.

Осуществление непрерывного перехода расплав-раствор в тройной системе, пограничные разрезы которой относятся к P - Q типу, связано с изменением характера фазовых равновесий при увеличении компонентности системы. Этот факт следует учитывать при использовании фазовых диаграмм простых систем для модельного описания многокомпонентных природных систем.

ВЫВОДЫ

I. Изучены фазовые равновесия в широкой области составов системы $SiO_2 - Na_2O - H_2O$ (от разреза $3,6 SiO_2 \cdot Na_2O - H_2O$ до разреза $0,8 SiO_2 \cdot Na_2O - H_2O$) при температурах $200-850^\circ C$ и

давлениях до 5,4 килобар. Используются методы отбора проб жидких фаз в режиме опыта, закалки высокотемпературных фазовых ассоциаций, а также визуально-политермический.

2. В изученных условиях мета- и дисиликат натрия растворяются в воде инконгруэнтно, поэтому системы $Na_2SiO_3-H_2O$, $Na_2Si_2O_5-H_2O$, $Na_2SiO_3-Na_2Si_2O_5-H_2O$ и $SiO_2-Na_2Si_2O_5-H_2O$ следует считать соответственно псевдобинарными и псевдотройными.

3. В псевдобинарных системах $Na_2SiO_3-H_2O$ и $Na_2Si_2O_5-H_2O$ установлено наличие критических явлений как в ненасыщенных, так и в насыщенных растворах и показано, что фазовые равновесия в этих системах обладают особенностями, характерными для систем $p-Q$ типа с метастабильной областью расслаивания.

4. Критические явления в насыщенных растворах изученной области составов системы $SiO_2-Na_2O-H_2O$ имеют место при любых отношениях SiO_2/Na_2O кроме интервала значений 2-3, то есть, характер совместной растворимости мета- и дисиликата натрия аналогичен таковому для каждой соли в отдельности, а при совместном растворении дисиликата натрия и кварца наблюдаются фазовые равновесия, свойственные системам первого типа (типа $NaCl-H_2O$).

5. Впервые установлены форма и положение критической поверхности для тройной водно-солевой системы, определены параметры критической кривой и пяти инвариантных критических точек для изученной области составов системы $SiO_2-Na_2O-H_2O$.

6. Впервые экспериментально показано и топологически обосновано, что критическая точка Q в системах $p-Q$ типа с метастабильной областью расслаивания по температуре может располагаться ниже точки p .

7. Построена диаграмма состояния изученной области составов системы $SiO_2-Na_2O-H_2O$ для температур 150-1800°C и давлений от давления пара до 10 килобар, основанная на экспериментальных результатах, выводах топологического анализа и литературных данных.

8. Анализ полной фазовой диаграммы системы $SiO_2-Na_2O-H_2O$ дает возможность: а) количественно охарактеризовать P - T - X параметры равновесия кварц + раствор + "тяжелая фаза",

наблюдаемого при синтезе монокристаллов кварца; б) рассмотреть модели возможных вариантов смены фазовых ассоциаций при охлаждении содержащего воду силикатного расплава. Показано, что дистилляция не является обязательной стадией эволюции магматических очагов.

Список работ по теме диссертации.

1. Валяшко В.М., Кравчук К.Г., Равич М.И., "Исследование фазовых равновесий при повышенных параметрах в системе $SiO_2 - Na_2O - H_2O$ " - Сборник "IX Всесоюзное совещание по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Тезисы докладов", СО АН СССР, Иркутск, 1973.

2. Кравчук К.Г., Валяшко В.М., "Фазовые равновесия в системе $SiO_2 - Na_2O - H_2O$ при повышенных температурах и давлениях". - Сборник "У Всесоюзное совещание по физико-химическому анализу. Тезисы докладов.", "Наука", Москва, 1976.

3. Валяшко В.М., Кравчук К.Г., "Система $SiO_2 - Na_2O - H_2O$ при 350°C и давлении пара растворов". - И. неорг. химии, т.22, №1, 1977.

4. Кравчук К.Г., Валяшко В.М., "Фазовые равновесия в системе $SiO_2 - Na_2O - H_2O$ при повышенных температурах и давлениях". - Сборник "Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Тезисы докладов и Всесоюзному совещанию", т.3, СО АН СССР, Новосибирск, 1977.

5. Валяшко В.М., Кравчук К.Г., "P-T-X параметры кри- тических явлений в растворах системы $SiO_2 - Na_2O - H_2O$ ". - Докл. АН СССР, т.242, №5, 1978.

6. Кравчук К.Г., Валяшко В.М., "Анализ фазовых равновесий в системе $SiO_2 - Na_2O - H_2O$ ". - Сборник "X Всесоюзное совещание по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Тезисы докладов.", "Наукова думка", Киев, 1978.

7. Кравчук К.Г., Валяшко В.М., "Исследование фазовых равновесий в системе $SiO_2 - Na_2O - H_2O$ при высоких температурах и давлениях". - ВИНТИ, РЖ "Химия", №2Б, 2Б887 Дел., 1979.

Т-08058 от 27/IV-79 г. Обем 1 уч.-изд. л. Заказ 686. Тираж 150

Типография МГПИ имени В. И. Ленина