

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ ДЛЯ РАСЧЕТОВ АКТИВНОСТЕЙ ОКСИДОВ В СОЕДИНЕНИЯХ

СИСТЕМЫ CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂

Шорников С.И. (GEOKHI RAS)

sergey.shornikov@gmail.com

Ключевые слова: *термодинамическое моделирование, активность оксидов в расплаве, система CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂*

Для изучения возможностей термодинамических подходов для расчетов активностей оксидов в соединениях системы CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ были рассмотрены образцы, являющиеся синтетическими аналогами метеоритного вещества. Образцы представляли собой силикаты магнезия, общее содержание остальных оксидов не превышало 10 мол. %. Средний состав образцов (мол. %): CaO – 4.9; MgO – 51.6; Al₂O₃ – 3.5; SiO₂ – 40.0.

Результаты исследования этих образцов были положены в основу расчетов, моделирующих кинетику испарения хондритов в различных окислительно-восстановительных условиях [1-3]. В этих расчетах применялись термодинамические модели расплавов *pMelts* [4] и *CMAS* [5, 6].

Модель *pMelts* ориентирована на широкий диапазон составов и условий кристаллизации магматических расплавов. Условия равновесия рассчитываются *методом минимизации энергии Гиббса* при фиксированных параметрах – *p*, *T* и *f*(O₂), или $\Delta_f H_T$, *p* и *f*(O₂), или $\Delta_f S_T$, *p* и *f*(O₂) или *T*, *V* и *f*(O₂). Фазовые взаимоотношения подчиняются *законам регулярных растворов*, что означает

$$\Delta_f S = -R \sum_i x(i) \ln x(i) , \quad (1)$$

где *x*(*i*) – мольная доля компонента, $\Delta_f S$ – энтропия образования расплава.

Однако для случая расплавов системы CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ рассчитанные по соотношению (1) значения $\Delta_f S$ значительно отличаются от экспериментальных (табл. 1). Отметим, что достоверность моделирования равновесий в *pMelts* столкнулась с рядом трудностей. По мнению авторов модели [4], они обусловлены проблемами термодинамической обработки и качеством многих экспериментальных данных, на которых построена модель. Берман и Браун [6] считают, что модель *pMelts* не может описать фазовые равновесия между компонентами расплава и рассчитать термодинамические свойства составов, находящихся вне пределов допустимого диапазона концентраций.

Таблица 1

Энтропии образования соединений в расплавах системы CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂, рассчитанные по соотношению (1) и найденные экспериментально [7, 8].

Соединение	$\Delta_f S$, Дж/(моль · К)			Ссылка	Соединение	$\Delta_f S$, Дж/(моль · К)			Ссылка
	$\Delta_f S_{calc}$	$\Delta_f S_{sol}$	$\Delta_f S_{liq}$			$\Delta_f S_{calc}$	$\Delta_f S_{sol}$	$\Delta_f S_{liq}$	
CaAl ₁₂ O ₁₉	3.41	5.00	–	[8]	Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	7.25	–4.23	–	[7]
Ca ₃ SiO ₅	4.68	6.57	–	[7]	Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	7.25	–0.41	21.52	[7]
Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	5.03	9.11	25.96	[8]	Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	8.27	–0.43	21.64	[7]
CaAl ₄ O ₇	5.29	9.94	23.21	[8]	Ca ₃ MgAl ₄ O ₁₀	8.41	8.00	–	[8]
Mg ₂ SiO ₄	5.29	–0.92	9.55	[7]	Ca ₃ MgSi ₂ O ₈	8.41	2.50	13.77	[7]
Ca ₂ SiO ₄	5.29	4.75	9.60	[8]	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	8.64	–1.10	17.10	[8]
Al ₆ Si ₂ O ₁₃	5.60	11.64	19.81	[8]	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	8.64	2.11	25.20	[8]
Ca ₃ Si ₂ O ₇	5.60	–3.81	–	[7]	CaMgSi ₂ O ₄	8.64	–3.10	20.60	[8]
CaAl ₂ O ₄	5.76	11.10	28.10	[8]	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	8.77	2.41	14.35	[7]
MgAl ₂ O ₄	5.76	4.38	44.28	[8]	Mg ₂ Al ₄ SiO ₉	8.77	0.75	–	[7]
MgSiO ₃	5.76	–2.68	–	[8]	CaAl ₂ SiO ₆	9.13	7.52	–	[7]
CaSiO ₃	5.76	1.74	8.03	[7]	CaMgSiO ₄	9.13	–0.23	–	[7]

В основе модели *CMAS*, разработанной Берманом и Брауном [5, 6], лежит *модифицированное уравнение Маргулеса*, в котором коэффициент активности $\gamma(i)$ двойной системы записывается в виде следующего степенного ряда:

$$\ln \gamma(i) = \sum_i a(i)x^{i+1}(k), \quad (2)$$

где $a(i)$ – константы.

Для описания тройного оксидного расплава системы CaO–Al₂O₃–SiO₂ [6] потребовалось рассчитать 24 параметра – по 6 параметров Маргулеса для каждой бинарной системы (CaO–Al₂O₃, CaO–SiO₂ и Al₂O₃–SiO₂) и 6 параметров для самой тройной системы. Эти параметры были найдены в результате решения уравнения Маргулеса четвертой степени, оптимизированного по массиву экспериментальных данных о термодинамических свойствах 24 твердых и 3 жидких фаз кальциевоалюмосиликатной системы, включающего стандартные энтальпии и энтропии образования, молярные объемы и температурные зависимости теплоемкостей перечисленных фаз.

Авторы [5, 6] заявляют, что предлагаемая модель пригодна для расчетов термодинамических свойств неидеальных жидкостей и построения фазовых диаграмм многокомпонентных систем путем добавления новых компонентов и для полиномов любой степени, определяемых соотношениями, подобными (2). Однако рассчитанные на основании модели *CMAS* значения энтальпий плавления ($\Delta_m H$) оксидных соединений в системе CaO–Al₂O₃–SiO₂ в ряде случаев довольно далеки от экспериментальных данных (табл. 2). Поэтому утверждения авторов многопараметрической модели *CMAS* о ее возможностях для расчетов термодинамических свойств оксидных расплавов при ограниченных ресурсах экспериментальных данных, по-видимому, малоубедительны.

Таблица 2

Энтальпии плавления соединений в системе CaO–Al₂O₃–SiO₂, рассчитанные по модели *CMAS* [6] и найденные экспериментально [7-9]

Соединение	Расчет по модели <i>CMAS</i>		Экспериментальные результаты		
	T_m , К	$\Delta_m H$, кДж/моль	T_m , К	$\Delta_m H$, кДж/моль	Ссылка
CaO	3374	122.1	2900±175	52.0±5.0	[9]
Al ₂ O ₃	2305	126.9	2327±4	111.4±3.0	[9]
SiO ₂	1999	12.6	1996±5	9.6±0.6	[9]
CaSiO ₃	1823	24.9	1821±5	28.7±1.4	[7]
Ca ₂ SiO ₄	2478	14.2	2403±10	18.1±0.4	[7]
CaAl ₂ O ₄	1886	44.3	1887±5	31.9±3.0	[8]
CaAl ₄ O ₇	2049	63.9	2035±10	27.0±2.5	[8]
CaAl ₁₂ O ₁₉	2133	96.8	2148±10	16.8±1.9	[8]
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	1828	35.1	1830±2	33.3±1.0	[8]
Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	1863	34.6	1863±5	43.0±1.5	[8]

В этой связи особый интерес вызывают решеточные модели, являющиеся на сегодняшний день наиболее простым подходом к проблеме учета сильных взаимодействий в теории жидкостей и растворов. Разработанные в рамках *теории идеальных ассоциированных растворов (IAS)* модели рассматривают раствор, как идеальную смесь мономерных молекул и ассоциативных комплексов при всех концентрациях. Детальный анализ термодинамических свойств идеальных ассоциированных растворов дан в известной монографии Пригожина и Дефея [10]. Такой подход для расчета термодинамических свойств многокомпонентных оксидных расплавов уже был успешно применен ранее в работах Хэсти и Боннелла [11], использующих метод нахождения условий равновесия минимизацией общей энергии системы. В настоящей работе также использовался этот подход. Исходными термодинамическими данными для расчетов активностей оксидов в расплавах являлись энергии Гиббса образования конденсированных фаз и компонентов газовой фазы из элементов.

В табл. 3 приведены результаты расчетов активностей оксидов среднего состава образцов системы CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂, выполненных в рамках моделей *pMelts*, *CMAS* и *IAS*.

Таблица 3

Активности оксидов в расплавах системы CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂.

Метод	T, К	$a(i)$				Ссылка
		CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
<i>pMelts</i>	1673	$3.99 \cdot 10^{-6}$	$1.51 \cdot 10^{-2}$	$5.21 \cdot 10^{-3}$	$2.21 \cdot 10^{-1}$	[2]
<i>CMAS</i>		$7.89 \cdot 10^{-6}$	$1.33 \cdot 10^{-2}$	$4.39 \cdot 10^{-3}$	$2.05 \cdot 10^{-1}$	[2]
<i>IAS</i>		$1.03 \cdot 10^{-3}$	$2.70 \cdot 10^{-1}$	$1.53 \cdot 10^{-1}$	$3.00 \cdot 10^{-1}$	Данная работа
Эксп.	1933	$1.00 \cdot 10^{-1}$	$3.60 \cdot 10^{-2}$	$3.10 \cdot 10^{-2}$	$8.40 \cdot 10^{-2}$	[12]
<i>IAS</i>		$3.88 \cdot 10^{-3}$	$5.88 \cdot 10^{-1}$	$1.43 \cdot 10^{-2}$	$6.30 \cdot 10^{-2}$	Данная работа
Эксп.	2000	$9.49 \cdot 10^{-2}$	$3.48 \cdot 10^{-2}$	$1.19 \cdot 10^{-2}$	$1.52 \cdot 10^{-1}$	[13]
<i>IAS</i>		$3.58 \cdot 10^{-3}$	$5.57 \cdot 10^{-1}$	$1.17 \cdot 10^{-2}$	$6.22 \cdot 10^{-2}$	Данная работа
<i>pMelts</i>	2073	$8.08 \cdot 10^{-5}$	$5.86 \cdot 10^{-2}$	$8.32 \cdot 10^{-3}$	$2.07 \cdot 10^{-1}$	[2]
<i>CMAS</i>		$4.09 \cdot 10^{-5}$	$5.60 \cdot 10^{-2}$	$1.18 \cdot 10^{-2}$	$2.22 \cdot 10^{-1}$	[2]
<i>IAS</i>		$3.97 \cdot 10^{-4}$	$3.57 \cdot 10^{-1}$	$3.10 \cdot 10^{-2}$	$1.74 \cdot 10^{-1}$	Данная работа

Как следует из табл. 3, различия в значениях активностей $a(\text{SiO}_2)$, найденных в работе [2] и в настоящей работе невелики. Различия в значениях $a(\text{MgO})$ значительны – в 30 раз, а в величинах $a(\text{Al}_2\text{O}_3)$ и $a(\text{CaO})$ – до 100 раз. Низкие значения активностей $a(\text{Al}_2\text{O}_3)$ и $a(\text{CaO})$, найденные Александром [2], нетипичны для расплавов системы CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂, содержащих приблизительно от 3 до 5 мол. % оксидов кальция и алюминия в отдельности.

Поскольку исследуемые составы представляют собой в основном силикаты магния, на рис. 1а сопоставлены результаты расчетов для расплавов системы MgO–SiO₂. Видно, что данные, полученные в работе [1] и в настоящей работе значительно отличаются. Рассчитанные Александром [1] активности оксидов также не соответствуют принятой диаграмме состояния системы MgO–SiO₂ (рис. 1б). Эти зависимости не имеют перегибов и, следовательно, характеризуют гомогенную область. Однако согласно фазовой диаграмме сечения при рассматриваемых температурах пересекают гетерогенные области, содержащие твердые фазы.

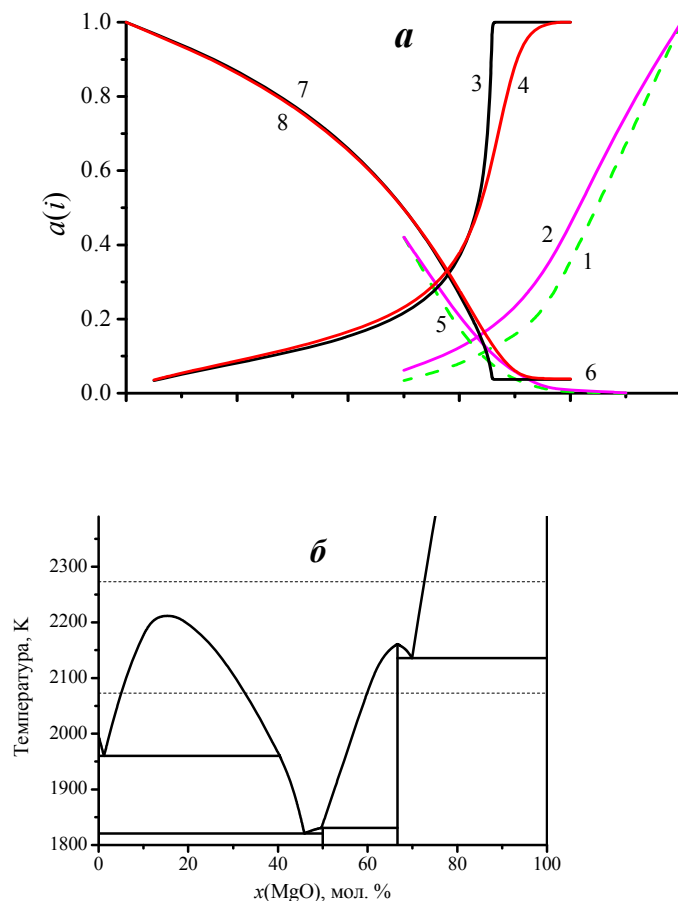


Рис. 1. Активности оксидов (*a*) и диаграмма состояния системы MgO–SiO₂ (*б*).

Активности MgO (1-4) и SiO₂ (5-8) в системе MgO–SiO₂ при температурах 2073 (1, 3, 5, 7) и 2273 К (2, 4, 6, 8) рассчитаны:

1, 2, 5, 6 – Александром [1] по модели *CMAS*;

3, 4, 7, 8 – в настоящей работе по полуэмпирической модели в рамках теории идеальных ассоциированных растворов.

Диаграмма состояния системы MgO–SiO₂ приведена согласно данным [14]

Ранее, уже рассматривались термодинамические данные довольно близкого состава системы $\text{CaO-MgO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при температуре 2000 К [12, 13]. Этот состав содержал значительное количество примесей (до 15 вес. %), что, безусловно, могло исказить результаты, однако другой экспериментальной информации в настоящее время пока не имеется. Сопоставление представленных экспериментальных данных (табл. 3), полученных при температурах 1933 и 2000 К, показывает, что рассчитанные в настоящей работе активности оксидов в исследованном составе в пределах порядка соответствуют экспериментальным результатам, учитывая наличие примесей в образцах. Рассчитанные в настоящей работе более высокие значения $a(\text{MgO})$ и более низкие значения $a(\text{SiO}_2)$ по сравнению с экспериментальными данными для расплавов систем MgO-SiO_2 и $\text{CaO-MgO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, вероятно, обусловлены большей близостью поля MgO .

Таким образом, выполненное в настоящей работе термодинамическое исследование показало, что в рамках теории регулярных растворов, лежащей в основе модели *pMelts* [4], не удастся удовлетворительно рассчитывать равновесия с участием твердых фаз системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. В случае модели *CMAS* [5, 6] ограничения вызваны применением полуэмпирического уравнения Маргулеса, требующего значительного количества экспериментальных данных в широком интервале температур и концентраций для расчетов параметров, описывающих расплав. Проведенное в настоящей работе сопоставление рассчитанных по модели *CMAS* данных с имеющейся экспериментальной информацией выявило значительные расхождения между ними. В этой связи предлагаемый подход в рамках теории идеальных ассоциированных растворов представляется интересным и перспективным. Это подтверждается соответствием теоретически рассчитанных и экспериментальных данных о термодинамических свойствах ряда оксидных систем [15, 16].

Литература

1. Alexander C.M.O'D. // *Met. Planet. Sci.* 2001. V. 36. No. 2. P. 255-283.
2. Alexander C.M.O'D. // *Met. Planet. Sci.* 2002. V. 37. No. 2. P. 245-256.
3. Fedkin A.V., Grossman L., Ghiorso M.S. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2006. V. 70. No. 2. P. 206-223.
4. Ghiorso M.S., Hirschmann M.M., Reiners P.W., Kress V.C. // *Geochem. Geophys. Geosystems.* 2002. V. 3. No. 5. 1030, doi: 10.1029/2001GC000217.
5. Berman R.G. Thesis. Vancouver. // Univ. British Columbia. 1983. 153p.
6. Berman R.G., Brown T.H. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1984. V. 48. No 4. P. 661-678.
7. Robie R.A., Hemingway B.S. // *U.S. Geol. Surv. Bull.* 1995. No. 2131. 461p.
8. Шорников С.И. // *Электрон. науч.-информ. журн. Вестник Отделения наук о Земле РАН.* № 1'(21), 2003.
URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/magm-10.pdf
9. Глушко В.П., Гурвич Л.В., Бергман Г.А., Вейц И.В., Медведев В.А., Хачкурузов Г.А., Юнгман В.С. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. - Справочник (под ред. В.П. Глушко) // М.: Наука. 1978-1982. Т. 1-4.
10. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика // Новосибирск. Наука. 1966. 509с.
11. Hastie J.W., Plante E.R., Horton W.S., Bonnell D.W. // *High Temp-High Press.* 1982. V. 14. No 6. P. 669-679.
12. Шорников С.И. / Автореф. дисс. к.х.н // СПб: ИХС РАН, 1993. 21с.
13. Шорников С.И. // *Геохимия.* 2008. Т. 46. № 7. С. 780-786.
14. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. - Справочник. Выпуск первый. Двойные системы // Л.: Наука. 1969. 822с.
15. Шорников С.И. // *Электрон. науч.-информ. журн. Вестник Отделения наук о Земле РАН.* № 1'(25), 2007.
URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2007/informbul-1_2007/term-48.pdf
16. Шорников С.И. // *Электрон. науч.-информ. журн. Вестник Отделения наук о Земле РАН.* № 1'(26), 2008.
URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2008/informbul-1_2008/planet-36.pdf

Опубликовано 1 сентября 2009 г.

*© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2009
При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала,
ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна*