

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ИСПАРЕНИЯ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-SiO}_2$

Шорников С.И. (ГЕОХИ РАН)

sergey.shornikov@gmail.com

Ключевые слова: *термодинамика и кинетика испарения, система $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-SiO}_2$*

Задача определения состава оксидного расплава, изменяющегося в процессе испарения, является актуальной и находится в основе фундаментальных представлений о происхождении и составе метеоритов. Целью настоящей работы являлось исследование кинетики испарения составов системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-SiO}_2$, близких к CAI, в интервале температур 1600-2300 К.

Процесс испарения оксидных соединений является сочетанием реакций испарения простых оксидов и реакций, образующих газообразные сложные оксиды. Простые оксиды, за небольшим исключением, испаряются без изменения состава конденсированной фазы, находясь как в области твердой, так и жидкой фазы. Оксидные соединения, находясь в области твердой фазы, также испаряются без изменения состава конденсированной фазы [1]. Однако, находясь в жидком состоянии (или твердом растворе), оксидные расплавы испаряются с изменением состава конденсированной фазы. В реакциях испарения оксидного расплава участвует кислород, который является общим в различных реакциях испарения. По этой причине расчет состава конденсированной фазы на основании информации о составе газовой фазы представляется затруднительным.

Общее давление пара над соединением пропорционально скорости его испарения согласно уравнения Герца-Кнудсена:

$$v_e(i) = \frac{\alpha(i)p_{tot}(i)}{\sqrt{2\pi RTM(i)}} \quad (1)$$

где $v_e(i)$ – скорость испарения i -того соединения, $\alpha(i)$ – коэффициент испарения соединения, R – газовая постоянная, T – температура, $M(i)$ – молекулярный вес соединения. Величина $\alpha(i)$ может находиться в пределах от 10^{-6} до 1, оказывая значительное влияние на скорость испарения.

Используемые в ряде работ [2-4] подходы к расчетам изменения состава конденсированной фазы оксидного расплава при испарении базируются на стехиометрических соотношениях значений парциальных давлений компонентов газовой фазы. Однако типичная зависимость общего давления пара над оксидом имеет экстремум (рис. 1), обусловленный изменением состава газовой фазы от величины $p(\text{O}_2)$. Соотношение величин парциальных давлений $p(i)$ над расплавом зависит от окислительно-восстановительных условий процесса испарения, характеризующихся $p(\text{O}_2)$ [5]. Из рис. 1 видно, что стехиометрические соотношения $p(i) / p(j)$ при любом значении $p(\text{O}_2)$ одновременно не реализуются. Поэтому результаты, которые могут быть получены в рамках этих подходов, представляются весьма приблизительными.

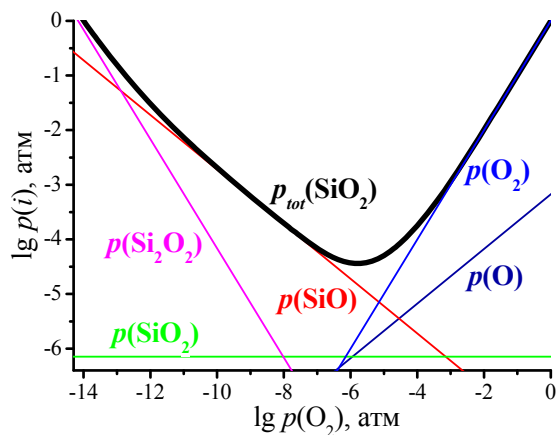


Рис.1. Зависимость парциальных давлений преобладающих компонентов газовой фазы $p(i)$ и общего давления пара $p_{tot}(\text{SiO}_2)$ над диоксидом кремния от парциального давления пара молекулярного кислорода при температуре 2000 К. Расчет выполнен на основании данных [6]

В настоящей работе предлагается подход для расчета изменения состава конденсированной фазы при испарении, базирующийся на экспериментальных термодинамических данных.

Поскольку в случае испарения расплавов системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-SiO}_2$ газообразные сложные оксиды присутствуют в незначительных количествах, процесс испарения расплава можно представить как испарение комбинации простых оксидов. Тогда общее давление газовой фазы над расплавом можно найти, используя следующее соотношение

$$p_{tot} = \sum_i p_{tot}(i) , \quad (2)$$

где $p_{tot}(i)$ – общее давление газовой фазы над i -тым простым оксидом, содержащимся в расплаве.

Значения $p_{tot}(i)$ были рассчитаны на основании данных о преобладающих компонентах газовой фазы над простым оксидом и оксидным соединением системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-SiO}_2$. Для оксида кальция преобладающим компонентом газовой фазы является (Ca), для оксида магния – (Mg), для оксида алюминия – (Al), для оксида железа – (Fe), для диоксида кремния – (SiO). Необходимые значения парциальных давлений компонентов газовой фазы над расплавами системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-SiO}_2$ были рассчитаны, как и ранее [7], в рамках теории идеальных ассоциированных растворов. Используемая модель рассматривала межмолекулярные взаимодействия с помощью полуфеноменологических энергетических параметров, рассчитанных из экспериментальных и теоретических данных [6, 8, 9].

Количество испарившегося из расплава каждого простого оксида $\Delta q(i)$ за время Δt определялось по следующему соотношению

$$\Delta q(i) = K(i)\alpha(i)p_{tot}(i)\Delta t , \quad (3)$$

где $K(i)$ – коэффициент пропорциональности.

Таким образом, выбирая единичный временной интервал Δt можно определить количество испарившегося i -того простого оксида из расплава и рассчитать изменение концентрации конденсированной фазы в процессе испарения.

Для корректных расчетов величин парциальных давлений, необходимых для определения скоростей испарения оксидов, образующих расплав, учитывались величины коэффициентов испарения оксидов в твердой фазе. Коэффициент испарения оксида кальция был оценен равным 0.66 ± 0.15 на основании данных [10], оксида магния – 0.50 ± 0.20 [11, 12], оксида алюминия – 0.32 ± 0.02 [12, 13], оксида железа – 1.0 ± 0.3 [14-16] и диоксида кремния – 0.022 ± 0.003 [17]. Величины коэффициентов испарения оксидов в жидкой фазе предполагались равными единице и поправка в расчетах не требовалась.

Для расчета изменения состава расплава системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-SiO}_2$ в процессе испарения был выбран средний состав CAI [18]: 33 мол. % CaO, 16 мол. % MgO, 18 мол. % Al_2O_3 , 33 мол. % SiO_2 . Содержание оксидов железа и титана в этом образце было незначительным, в расчетах они не учитывались.

Второй рассматриваемый состав представлял собой экспериментально изученный лунный базальт Ар-16 68415,40 [19]: 19.5 мол. % CaO, 7.3 мол. % MgO, 18.8 мол. % Al_2O_3 , 4.0 мол. % FeO, 50.5 мол. % SiO_2 . Суммарное содержание оксидов натрия, калия и титана в этом образце не превышало 0.8 вес. %, в расчетах ими пренебрегалось.

Расчеты были выполнены для интервала температур 1600-2300 К.

Как следует из рис. 2, на первой стадии испарения средний состав CAI теряет MgO и перемещается в область, близкую к составу геленита $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$. Затем из состава образовавшегося расплава системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ удаляется SiO_2 и содержание CaO в конденсированной фазе в зависимости от значения потери веса q достигает экстремального значения. На последней стадии происходит испарение расплава системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ с резким уменьшением содержания CaO вплоть до состава, соответствующего корунду.

Испарение лунного базальта Ар-16 68415,40 (рис. 3) происходит несколько иначе. На первой стадии испарения этот состав теряет FeO и SiO_2 . При этом содержание оксидов кальция, магния и алюминия в конденсированной фазе несколько возрастает. При значении q , равном приблизительно 60 %, оксид железа исчезает из расплава. Дальнейшее испарение расплава лунного базальта характеризуется последовательной потерей из расплава MgO и затем SiO_2 . Последняя стадия, как и в первом случае, протекает с преимущественным испарением CaO из состава расплава и достижением поля корунда.

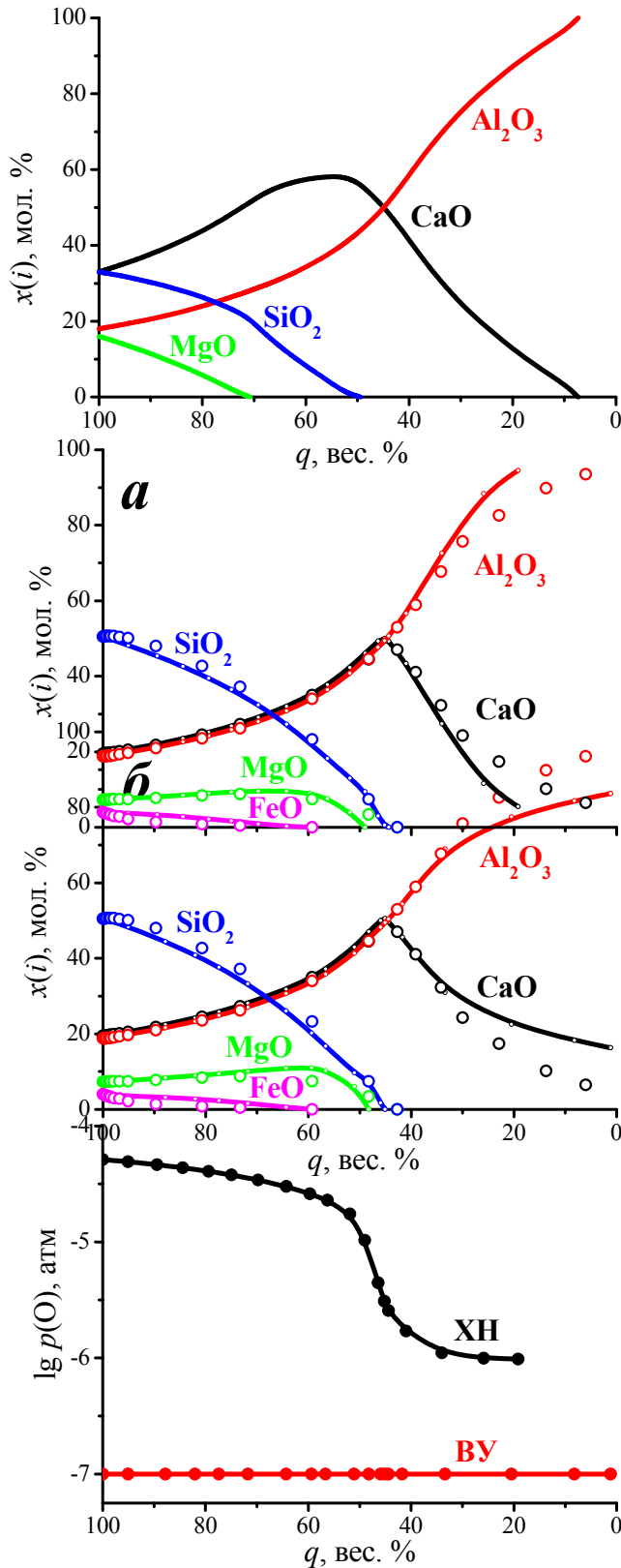


Рис.2. Расчет изменения содержания оксидов в конденсированной фазе расплава среднего состава САИ в зависимости от потери веса при испарении в интервале температур 1800-2300 К

Рис.3. Изменение содержания оксидов в конденсированной фазе расплава лунного базальта Ар-16 68415,40 в зависимости от потери веса в процессе испарения при температуре 2300 К в различных окислительно-восстановительных условиях: (а) в химически нейтральных условиях; (б) в восстановительных ($p(\text{O}) = 1.00 \cdot 10^{-7}$ атм, $p(\text{O}_2) = 4.13 \cdot 10^{-10}$ атм) условиях. Экспериментальные результаты, полученные Марковой и др. [19] масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена, обозначены символами. Результаты расчетов, выполненных в настоящей работе, обозначены линиями

Рис.4. Парциальное давление атомарного кислорода, рассчитанное для случая испарения расплава лунного базальта Ар-16 68415,40 в химически нейтральных условиях (ХН), и заданное для случая испарения расплава лунного базальта Ар-16 68415,40 в восстановительных условиях (ВУ) при температуре 2300 К

Достоверность предлагаемого подхода показана на примере имеющихся экспериментальных данных. Сопоставление результатов, полученных в настоящей работе, с экспериментальными данными [19], найденными масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена, показывает их удовлетворительное соответствие (рис. 3). Заметим, что изменение температурного режима не влияет на ход концентрационно-весовых зависимостей, характеризующих испарение расплава.

К интересному выводу приводит наблюдаемое небольшое различие между экспериментальными и рассчитанными в настоящей работе зависимостями на последней стадии испарения расплава (рис. 3а). Результаты расчета кинетики испарения этого расплава в заданных восстановительных условиях ($p(\text{O}) = 1.00 \cdot 10^{-7}$ атм, $p(\text{O}_2) = 4.13 \cdot 10^{-10}$ атм) показывают (рис. 3б), что это различие обусловлено условиями проведения эксперимента [19]. Исследуемые образцы были помещены в рениевую лодочку, находящуюся на дне вольфрамового контейнера, что не исключало полностью восстановительное действие вольфрама. Поэтому экспериментальные данные и находятся в интервале между рассчитанными значениями, относящимся к химически нейтральным и заданным восстановительным условиям. Из рис. 3а и 3б также следует, что окислительно-восстановительные условия испарения, которые могут быть охарактеризованы значением $p(\text{O}_2)$ или $p(\text{O})$ (рис. 4), оказывают значительное влияние не только на скорость испарения расплава [5], но и на состав остаточного расплава.

Литература

1. Куликов И.С. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1971. Т. 7. № 9. С. 1557-1560.
2. Alexander C.M.O'D. // Met. Planet. Sci. 2001. V. 36. No. 2. P. 255-283.
3. Alexander C.M.O'D. // Met. Planet. Sci. 2002. V. 37. No. 2. P. 245-256.
4. Fedkin A.V., Grossman L., Ghiorso M.S. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. V. 70. No. 2. P. 206-223.
5. Шорников С.И. // Геохимия. 2008. Т. 46. № 7. С. 780-786.
6. 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.
7. 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
8. Robie R.A., Hemingway B.S. // U.S. Geol. Surv. Bull. 1995. No. 2131. 461 p.
9. 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
10. Sata T., Sasamoto T., Matsumoto K. // High Temp. – High Press. 1982. V. 14. No 4. P. 399-408.
11. Sata T., Yokoyama T. // J. Ceram. Soc. Japan. 1973. V. 81. No 4. P. 170-177.
12. Peleg M., Alcock C.B. // High Temp. Sci. 1974. V. 6. No 1. P. 52-63.
13. Burns R.P. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. No 9. P. 3307-3319.
14. Darken L.S., Gurry R.W. // J. Amer. Chem. Soc. 1946. V. 68. No 5. P. 798-816.
15. Drowart J., Goldfinger P., Detry D., Rickert H., Keller H. // Adv. Mass Spectrom. 1968. V. 4. P. 499-510.
16. Чижиков Д.М., Цветков Ю.В., Казенас Е.К. // Изв. АН СССР. Металлы. 1971. № 3. С. 55-61.
17. Шорников С.И., Арчаков И.Ю., Шульц М.М. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 2. С. 197-206.
18. Raque J.M., Stolper E. // Lunar Planet. Sci. Conf. 1984. V. 15. P. 631-632.
19. Маркова О.М., Яковлев О.И., Семенов Г.А., Белов А.Н. // Геохимия. 1986. № 11. С. 1559-1569.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(27) 2009

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2009 года (ЕСЭМПГ-2009)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/planet-34.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