

**Термодинамическое исследование закономерностей в составе газовой фазы над оксидными соединениями (система CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–FeO–SiO<sub>2</sub>)**

С. И. Шорников

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, Москва

[sergey.shornikov@gmail.com](mailto:sergey.shornikov@gmail.com)

На основании экспериментальных данных, полученных масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена, рассмотрены закономерности диссоциации сложных газообразных оксидов, содержащихся в газовой фазе над соединениями системы CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–FeO–SiO<sub>2</sub>. Термодинамические расчеты учитывали влияние окислительно-восстановительных условий на испарение соединений и возможное изменение состава конденсированной фазы при испарении.

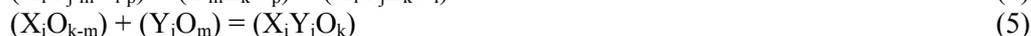
*Ключевые слова:* термодинамика испарения, система CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–FeO–SiO<sub>2</sub>, газообразные оксиды

**Ссылка:** Шорников, С. И. (2012), Термодинамическое исследование закономерностей в составе газовой фазы над оксидными соединениями (система CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–FeO–SiO<sub>2</sub>), *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ\_ASEMPG.

Исследования высокотемпературного испарения вещества являются актуальными и важными для понимания как геохимических и космохимических явлений, так и их практического применения в различных областях техники. Особую значимость они приобретают в изучении происхождения и состава метеоритов, в частности, вещества белых включений CAI, образованного преимущественно соединениями системы CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–FeO–SiO<sub>2</sub>.

Целью настоящей работы являлось рассмотрение закономерностей испарения соединений системы CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–FeO–SiO<sub>2</sub>, связанных с наличием в газовой фазе над ними сложных газообразных оксидов.

Как известно [Семенов *с сотр.*, 1976], в газовой фазе над оксидными соединениями могут присутствовать как *простые* газообразные оксиды, состоящие из соединения одного элемента с кислородом (X<sub>i</sub>O<sub>j</sub>), так и *сложные* газообразные оксиды (X<sub>i</sub>Y<sub>j</sub>O<sub>k</sub>), образующиеся по следующим реакциям:



где X и Y – элементы, круглые скобки обозначают газовую фазу, а квадратные – конденсированную. Обычно их содержание в газовой фазе невелико. Однако известны случаи, когда газовая фаза над оксидным соединением состояла преимущественно из сложных газообразных оксидов.

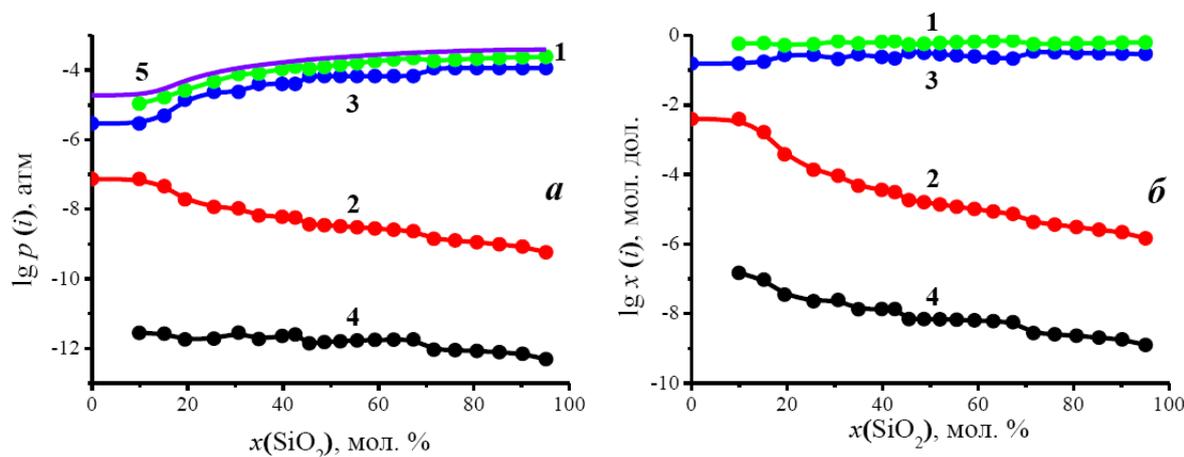
В случае соединений системы CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–FeO–SiO<sub>2</sub>, как следует из экспериментальных данных, полученных масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена, в интервале температур 1500–2500 К в газовой фазе над этими расплавами обнаружены следующие сложные газообразные оксиды: (CaAlO), (CaSiO), (CaSiO<sub>3</sub>), (MgAlO), (AlSiO) [Шорников, 2003]. Их количество в газовой фазе незначительно и не превышает 1 % в суммарной концентрации, преобладающими компонентами газовой фазы являются атомарные и монооксидные газовые соединения – (Ca), (Mg), (Al), (AlO), (Fe), (FeO), (SiO).

Рассмотрим закономерности испарения соединений системы CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–FeO–SiO<sub>2</sub> с точки зрения изменения содержания этих сложных газообразных оксидов в газовой фазе над

## ШОРНИКОВ: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ

оксидными соединениями в зависимости от 1) состава конденсированной фазы, 2) температуры и 3) окислительно-восстановительных условий испарения соединений этой многокомпонентной системы.

На рис. 1 представлены парциальные давления компонентов газовой фазы  $p(i)$  и изменение состава газовой фазы  $x(i)$  над алюмосиликатным расплавом в зависимости от состава конденсированной фазы  $x(\text{SiO}_2)$  при температуре 2200 К. Как следует из рис. 1, количество сложного газообразного оксида (AlSiO) в газовой фазе возрастает с уменьшением содержания оксида  $[\text{SiO}_2]$  в конденсированной фазе.



**Рис. 1.** Рассчитанные на основании экспериментальных данных [Shornikov, 2002] зависимости парциальных давлений компонентов газовой фазы (а) и состава газовой фазы (б) над системой  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  в зависимости от состава конденсированной фазы при температуре 2200 К. Обозначения: 1 – (SiO), 2 – (Al), 3 – ( $\text{O}_2$ ), 4 – (AlSiO), 5 – общее давление пара над расплавом

Отмеченное возрастание содержания (AlSiO) в газовой фазе над расплавом следует из выражения, обусловленного равновесием (5):

$$p(\text{X}_i\text{Y}_j\text{O}_k) = \frac{p(\text{X}_i\text{O}_{k-m})p(\text{Y}_j\text{O}_m)}{K_{r5}}, \quad (6)$$

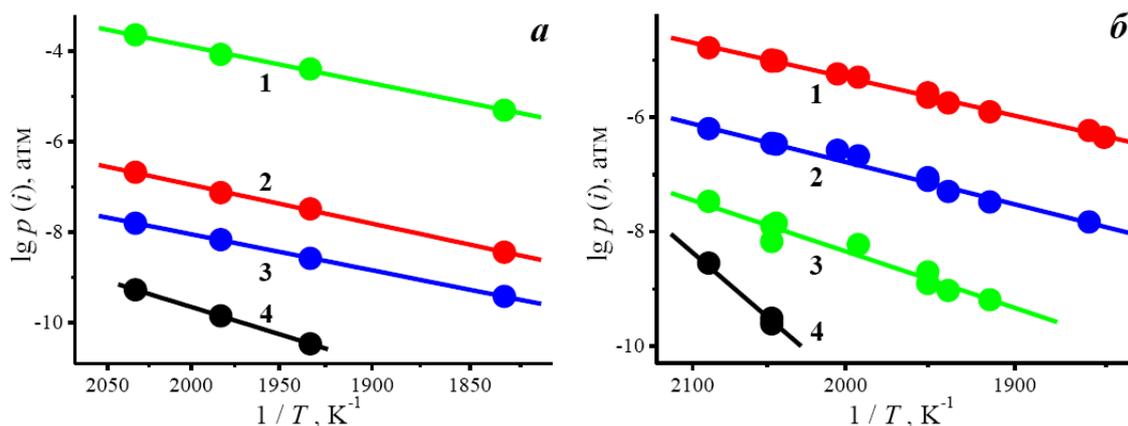
которое в этом случае можно записать в виде:

$$p(\text{AlSiO}) = \frac{p(\text{Al})p(\text{SiO})}{K_r}, \quad (7)$$

где  $K_r$  – константа равновесия реакции. Расчет концентрационных зависимостей  $p(i)$  и  $x(i)$  был выполнен, как и ранее, в рамках разработанного термодинамического подхода [Шорников, 2009].

Таким образом, увеличение содержания газообразного алюмосиликата в газовой фазе пропорционально возрастанию произведения  $p(\text{Al})$  и  $p(\text{SiO})$ , чему соответствует, в свою очередь, уменьшение парциального давления кислорода согласно равновесия (1).

Типичные температурные зависимости парциальных давлений компонентов газовой фазы над оксидными соединениями для случаев муллита  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  и магнезиальной шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  представлены на рис. 2. Из рис. 2 видно, что содержание сложных газообразных оксидов (AlSiO) и (MgAlO) в газовой фазе над оксидными соединениями увеличивается с ростом температуры в исследуемом интервале температур, опережая возрастание парциальных давлений простых компонентов газовой фазы: (Al) и (SiO) – в случае муллита (рис. 2а) и (Mg) и (AlO) – в случае шпинели (рис. 2б). Это увеличение также, как и в случае, рассмотренном выше, по-видимому, обусловлено равновесием (5), согласно которому парциальное давление сложного газообразного оксида пропорционально произведению соответствующих парциальных давлений простых компонентов газовой фазы.



**Рис. 2.** Экспериментально найденные температурные зависимости парциальных давлений компонентов газовой фазы над оксидными соединениями:

*a* – муллит: 1 – (SiO), 2 – (Al), 3 – (O), 4 – (AlSiO);

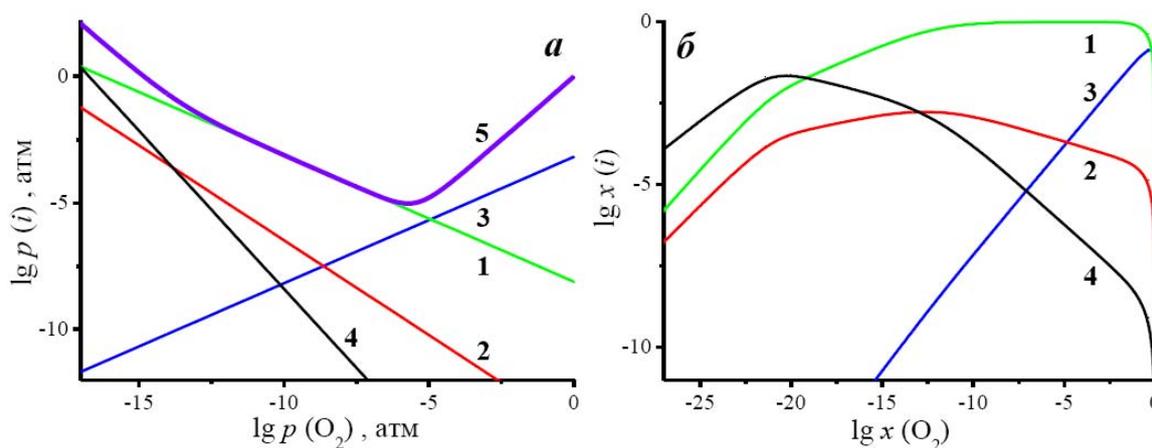
*б* – шпинель: 1 – (Mg), 2 – (O), 3 – (AlO), 4 – (MgAlO).

Результаты получены масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена [Shornikov, 2002; Шорников, 2001].

Влияние окислительно-восстановительных условий испарения соединений системы CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–FeO–SiO<sub>2</sub> на содержание в газовой фазе сложных газообразных оксидов может быть проиллюстрировано рис. 3. На рис. 3 изображены две характерные высокотемпературные зависимости для случая муллита:

1) зависимость парциальных давлений компонентов газовой фазы над оксидным расплавом от парциального давления молекулярного кислорода (рис. 3*a*) и

2) зависимость состава газовой фазы над оксидным расплавом в зависимости от содержания молекулярного кислорода в газовой фазе (рис. 3*б*). Обе зависимости рассчитаны, как и выше, в рамках разработанного термодинамического подхода, подробно описанного в работе [Шорников, 2009].



**Рис. 3.** Рассчитанные на основании экспериментальных данных [Shornikov, 2002] парциальные давления компонентов газовой фазы над муллитом в зависимости от парциального давления молекулярного кислорода (*a*) и состав газовой фазы над муллитом в зависимости от содержания молекулярного кислорода в газовой фазе (*б*) при температуре 2000 К.

Обозначения: 1 – (SiO), 2 – (Al), 3 – (O), 4 – (AlSiO), 5 – общее парциальное давление пара над расплавом.

## ШОРНИКОВ: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ

Как следует из рис. 3а, парциальное давление сложного газообразного оксида (AlSiO), также как и парциальные давления простых компонентов газовой фазы (Al) и (SiO), возрастают с понижением парциального давления молекулярного кислорода над расплавом. Вместе с тем, наблюдается резкое увеличение содержания газообразного (AlSiO) при низком содержании молекулярного кислорода в газовой фазе над расплавом (рис. 3б). Эти закономерности, вероятно, также обусловлены, как и для случаев зависимостей содержания сложных газообразных оксидов в газовой фазе над рассматриваемыми расплавами от состава конденсированной фазы (рис. 1) и температуры (рис. 2), процессами их диссоциации, согласно равновесий (1) и (5).

Таким образом, на основании проведенного исследования закономерностей испарения соединений системы CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–FeO–SiO<sub>2</sub>, связанных с наличием в газовой фазе над ними сложных газообразных оксидов, можно сделать следующие выводы:

1. Для случая оксидных соединений рассматриваемой системы содержание сложных газообразных оксидов (X<sub>i</sub>Y<sub>j</sub>O<sub>k</sub>) в газовой фазе над оксидными соединениями низкое, что, по-видимому, связано с их значительной диссоциацией.

2. Содержание сложных газообразных оксидов (X<sub>i</sub>Y<sub>j</sub>O<sub>k</sub>) в газовой фазе над рассматриваемыми оксидными соединениями зависит от состава конденсированной фазы, обуславливающей протекание процессов диссоциации.

3. Содержание сложных газообразных оксидов (X<sub>i</sub>Y<sub>j</sub>O<sub>k</sub>) в газовой фазе над рассматриваемыми оксидными соединениями возрастает с ростом температуры согласно равновесия в газовой фазе (5).

4. Содержание сложных газообразных оксидов (X<sub>i</sub>Y<sub>j</sub>O<sub>k</sub>) в газовой фазе над рассматриваемыми оксидными соединениями зависит от окислительно-восстановительных условий испарения конденсированной фазы. Для испарения в восстановительных условиях характерно значительное увеличение содержания сложных газообразных оксидов (X<sub>i</sub>Y<sub>j</sub>O<sub>k</sub>) в газовой фазе над соединениями.

*Автор выражает благодарность И. В. Каспину (Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена) за техническую поддержку.*

### Литература

Семенов, Г. А., Е. Н. Николаев, К. Е. Францева (1976). Применение масс-спектрометрии в неорганической химии. Л., Химия. 152 с.

Шорников, С. И. (2001). Процессы испарения и термодинамические свойства алюмината магния, Труды X Российской конф. *Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов*. Т. 3. Экспериментальные исследования структуры и свойств шлаковых расплавов. Челябинск: ЮУГУ, сс. 73–76.

Shornikov, S. I. (2002). Thermodynamic study of the mullite solid solution region in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> system by mass spectrometric techniques, *Geochem. Int.*, vol. 40, suppl. 1, pp. S46–S60.

Шорников, С. И. (2003). Термодинамические свойства расплавов и паров системы CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> по результатам масс-спектрометрических исследований, *Вестник ОНЗ РАН*, Т. 21, № 1, [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2003/informbul-1/magm-10.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/magm-10.pdf).

Шорников, С. И. (2009). Исследование возможностей теоретических подходов для расчетов активностей оксидов в соединениях системы CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>, *Вестник ОНЗ РАН*, Т. 27, № 1, [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2009/informbul-1\\_2009/planet-33.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/planet-33.pdf).

Шорников, С. И. (2009). Термодинамическое исследование кинетики испарения расплавов системы CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–FeO–SiO<sub>2</sub>, *Вестник ОНЗ РАН*, Т. 27, № 1, [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2009/informbul-1\\_2009/planet-34.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/planet-34.pdf).