

ПЕТРОГРАФИЯ

М. П. ВОЛАРОВИЧ

**ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ И ТЕПЛОТЫ ПЛАВЛЕНИЯ
ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ И ПИРОКСЕНОВ ИЗ ИЗМЕРЕНИЙ ВЯЗКОСТИ**

(Представлено академиком Ф. Ю. Левинсон-Лессингом 15 VII 1939)

Одним из характерных физических свойств силикатных расплавов является их высокая вязкость, которая обуславливает их плохую кристаллизационную способность. Представилось интересным применить для выражения температурной зависимости вязкости расплавленных силикатов, в частности основных породообразующих минералов (полевых шпатов и пироксенов), современную теорию вязкости жидкости. Теория вязкости жидкости еще сравнительно мало разработана и только за последние несколько лет разными авторами [Я. И. Френкель⁽²⁾, К. Эйринг⁽²⁾ и Р. Юелл⁽³⁾, Г. Бернал⁽⁴⁾, А. Уорд⁽⁵⁾ и др.] различными путями было обосновано следующее уравнение, которое в качестве эмпирической формулы неоднократно применялось для выражения температурной зависимости вязкости жидкостей, а именно:

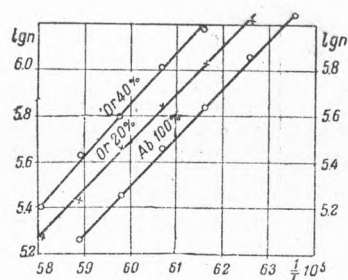
$$\eta = Ae^{\frac{B}{RT}},$$

где η —вязкость, T —абсолютная температура, R —газовая постоянная, A и B —константы. Несколько подробнее приведена литература по обоснованию данного уравнения в нашей статье с Г. Б. Равичем⁽⁶⁾, в которой мы показали приложимость формулы (1) для жирных кислот и триглицеридов. Следует отметить, что А. А. Леонтьева⁽⁷⁾ применила уравнение (1) для ряда стеклообразных боратов, фосфатов и силикатов. Престон и Седдон⁽⁸⁾, Тэйлор⁽⁹⁾, а также Стенворт⁽¹⁰⁾ воспользовались формулой типа (1) для ряда выводов о строении стекол.

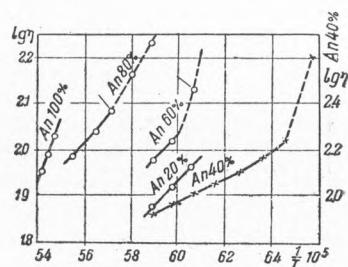
Уравнение (1) представляет интерес потому, что оно позволяет судить о характере действующих в жидкости между молекулами сил, а также потому, что, согласно взглядам многих авторов, подтвержденным экспериментальными данными, B для ряда жидкостей определенного типа близко к теплоте плавления L или для веществ других типов пропорционально L . Проверку формулы (1) для расплавов полевых шпатов и пироксенов можно сделать на основе данных по вязкости этих минералов, полученных К. Кани и К. Гозокава⁽¹¹⁾. На фиг. 1 изображены результаты для альбита и смесей альбита с 20 и 40% ортоклаза, причем по оси абсцисс отложено $\frac{1}{T} \cdot 10^{-5}$, а по оси ординат десятичный логарифм вязкости; с правой стороны отложен масштаб для 100% Аб, а с левой стороны для смесей Аб—Ор. Как видно, в соответствии с уравнением (1), в данной системе координат

нат получаются прямые линии. Такие же прямолинейные графики получаются и для других смесей системы $Ab-Or$, а также для анортита и диопсида и смесей в системе $Ab-An$. Для смесей же системы $Di-An$ наблюдаются две пересекающиеся прямые, как это видно из фиг. 2, где по оси ординат с правой стороны отложен масштаб для смеси Di с 40% Ab , а с левой стороны для смесей с другим процентным соотношением компонент и для 100% An . Такие же две пересекающиеся прямые получились для смесей двойной системы $Di-Ab$ и тройной системы $Di-Ab-An$. Угол наклона прямых обратного характера, как это иногда бывает для обычных жидкостей, для полевых шпатов и пироксенов никогда не наблюдался.

На основании теории Бернала—Уорда следует считать, что для расплавов, которые характеризуются одной прямой, координационное число остается постоянным, и характер взаимодействия молекул не изменяется с температурой. Координационное число, по Берналу, определяет число соседних молекул, которые в среднем граничат с любой выбранной молеку-



Фиг. 1



Фиг. 2

лой. Координационное число для жидкостей при комнатных температурах определяется обычно рентгенографическим анализом.

Для расплавов с двумя пересекающимися прямыми, по Берналу—Уорду, в точке пересечения наблюдается изменение координационного числа. В связи с этим энергия активации B , определяемая из наклона прямой, для расплавов, обнаруживших одну прямую, постоянна во всем интервале температур. В случае же двух прямых энергия активации B оказывается различной для более высоких и более низких температур. Обычно при низких температурах B больше, чем при высоких. Следует заметить, что точки пересечения прямых иногда совпадают, а большей частью не совпадают с температурой начала кристаллизации расплава; последняя обозначена на фиг. 2 стрелками.

Значения B , вычисленные из графиков для двойных систем полевых шпатов и пироксенов, приведены в табл. 1, а для тройной системы в табл. 2. Следует заметить, что для смесей моль следует понимать условно.

Как указано выше, величина B представляет интерес потому, что по Берналу—Уорду она просто связана с теплотой плавления вещества. До последнего времени теплоты плавления силикатов определялись косвенными методами на основании теплот растворения. Лишь недавно Робертс (12) прямым методом определил теплоту плавления одного силиката— Na_2SiO_3 .

Для полевых шпатов и пироксенов приведены у В. Эйтеля (13) следующие значения теплот кристаллизации L по данным Мюллера в $\frac{\text{К. кал}}{\text{моль}}$: $Or-61.4$; $Ab-25.4$; $An-29.0$ и $Di-22.0$. Точнее—это теплоты раство-

Таблица 1

Система Ab—Or			Система Ab—Di		
% Ab	$B \frac{\text{К. Кал.}}{\text{моль}}$	Интервал температур	% Ab	$B \frac{\text{К. Кал.}}{\text{моль}}$	Интервал температур
100%	96.3	1425—1300°	100%	96.3	1425—1300°
80	98.5	1450—1325°	80	36.5	1425—1300°
60	101	1450—1350°	60	34.5	1425—1325°
40	105.5	1450—1350°	40	41	1425—1325°
20	110	1450—1375°	20	20	1425—1375°
0	112	1450—1400°	9	36.7	1425—1400°

% Di	Система Di—An		% An	Система An—Ab	
100%	36.7	1425—1400°	100%	64.0	1575—1555°
80	22.9	1425—1375°	80	48.0	1550—1475°
60	21.7	1425—1325°	60	91.5	1500—1425°
40	18.3	1425—1400°	40	96	1425—1325°
20	27.5	1525—1475°	20	105	1425—1275°
0	64.0	1575—1555°	0	96.3	1425—1300°

Таблица 2

Тройная система Di—Ab—An

Состав смесей в весовых %			$B \frac{\text{К. Кал.}}{\text{моль}}$	Интервал температур
Di	Ab	An		
60%	20%	20%	25.2	1425—1325°
20%	20%	60%	71	1465—1375°
40%	40%	20%	64	1425—1250°
40%	20%	40%	50.5	1425—1350°
20%	40%	40%	75.5	1425—1325°
20%	60%	20%	82.5	1425—1250°

рения этих минералов в плавиковой кислоте; для них сделана соответствующая поправка для перехода от 18° к температуре плавления.

Сравнивая вышеуказанные значения L с соответствующей величиной энергии активации B , приведенной в табл. 1, можно найти отношение $\frac{B}{L}$, которое оказывается для ортоклаза равным 1.8, для альбита 3.8, для анортита 2.2 и для диоксида 1.7. Имея в виду приближенный характер этих вычислений можно заключить, что теплоты плавления полевых шпатов и пироксенов примерно в два раза меньше (¹ их значений энергии активации, приведенных в табл. 1).

Таким образом, следует считать, что только половина энергии активации этих минералов при вязком сдвиге расходуется на нарушения связей между молекулами такого же типа, как при плавлении. Остальная часть величины B , возможно, обусловлена энергией ван-дер-ваальсового

¹ Можно думать, что для альбита экспериментальная цифра теплоты плавления преуменьшена.

взаимодействия молекул или нарушением другого типа связей. В связи с этим интересно заметить, что для высоковязких стеклообразующих окислов SiO_2 и V_2O_5 , расплавы которых обладают, повидимому, особой структурой, энергия активации в несколько десятков раз превышает теплоту плавления. Так, для SiO_2 теплота плавления ⁽¹³⁾ равна всего лишь 2.21

$\frac{\text{К. кал.}}{\text{моль}}$, а энергия активации $B=153 \frac{\text{К. кал.}}{\text{моль}}$; для

V_2O_5 теплота плавления L согласно данным Крачека, Морей и Мервина ⁽¹⁴⁾ равна $97 \frac{\text{кал}}{2}$ или 6.75

$\frac{\text{К. кал.}}{\text{моль}}$, тогда как энергия активации близка

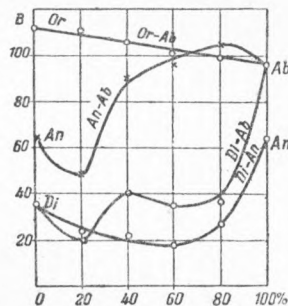
к $70 \frac{\text{К. кал.}}{\text{мол}}$. У расплавов этих окислов, пови-

димому, при вязком течении разрываются особого рода связи, возможно типа валентных, химических связей, для нарушения которых требуется большое количество энергии.

Далее, представляется интересным рассмотреть изменение величины B для двойных систем, приведенных в табл. 1. На фиг. 3 изображены диаграммы энергии активации этих двойных систем, причем по оси абсцисс отложены весовые проценты концентрации соответствующих компонент. Любопытно, что для системы $\text{Ab}-\text{Or}$ получается на фиг. 3 прямая линия. Для других систем зависимость оказывается значительно более сложной.

Институт геологических наук
Академии Наук СССР

Поступило
17 VII 1939



Фиг. 3

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Frenkel, Zeits. f. Phys., 35, 652 (1926); Я. И. Френкель, Изв. Акад. Наук, сер. физич., № 1—2, 371 (1936). ² H. Eyring, Journ. Chem. Phys., 4, 283 (1936). ³ R. H. Ewell, Jour. Appl. Phys., 9, 252, (1938). ⁴ G. D. Bernal, Proc. Roy. Soc., London, A 163, 320 (1937). ⁵ A. G. Ward, Trans. Farad. Soc., 33, 88 (1937). ⁶ М. П. Воларович и Г. Б. Равич, ДАН, XXIII, № 3, 251 (1939). ⁷ А. А. Леонтьева, Журн. Физ. Хим. (1939). ⁸ E. Preston a. E. Seddon, Journ. Soc. Glass Techn., 21, 123 (1937); E. Seddon, Journ. Soc. Glass Techn., 23, 36 (1939). ⁹ N. W. Taylor, Glass Ind., 18, 330 (1937). ¹⁰ G. E. Stanworth, Journ. Soc. Glass Techn., 21, 442 (1937). К. Каниа, К. Носокава, Research. Electrotechn. Labor., Токуо, № 391, 1 (1936); см. также М. П. Воларович, Тр. Петрогр. инст. Акад. Наук, вып. 12, 225 (1938). ¹² H. S. Roberts, Am. Jour. Sci., 35—A, 273 (1938). ¹³ В. Эйттель, Физическая химия силикатов, стр. 165—166 и 216 (1936). ¹⁴ F. C. Krassek, G. W. Morey a. H. E. Merwin, Jour. Wash. Acad. Sci., 28, 461 (1938).