

И. А. ОСТРОВСКИЙ

**ДИАГРАММА РАВНОВЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ В СИСТЕМЕ
СИЛИКАТ — ВОДА ДЛЯ СЛУЧАЯ ОГРАНИЧЕННОЙ СМЕСИМОСТИ
И ВОЗМОЖНОЕ ИСТОЛКОВАНИЕ ДАННЫХ ГОРАНСОНА**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 30 III 1950)

Основываясь на опытных данных, Горансон (7) построил диаграммы равновесий в системах альбит — вода и ортоклаз — вода.

По Горансону, трехфазовая кривая быстро становится почти параллельной оси P и уходит в область исключительно высоких давлений. Давление, которое должна, по Горансону, развить газовая фаза, может преодолеть практически любую статическую нагрузку верхнего слоя земной коры.

Такую форму трехфазовой кривой Горансон объяснял ограниченной смесимостью в системе силикат — вода, однако он не попытался приложить к своим данным диаграммы несмесимости классической физико-химии.

Рассматривая результаты Горансона, В. А. Николаев также сделал вывод о наличии несмесимости в системе силикат — вода и предложил свою диаграмму (3, 4).

Диаграмма В. А. Николаева необычна с физико-химической точки зрения*, так как она имеет только одну точку пересечения критической кривой и трехфазовой кривой. Необычно также выглядят соотношения составов насыщенного раствора и находящейся с ним в равновесии газовой фазы.

В связи с вышесказанным было решено сопоставить данные Горансона с диаграммами для случая частичной несмесимости в системе силикат — вода.

В работе П. Ниггли (5) и Розебома (Бюхнера) (8) приводятся соответствующие проекции. Было интересно, однако, вывести изобарические сечения и полную диаграмму $P-T-X$ графически, при помощи кривых термодинамического потенциала (1, 2). При этом принималось, что в насыщенных растворах не имеют места критические явления.

Первое сечение (см. рис. 1, I) характеризуется более высоким давлением, нежели максимальная упругость пара на трехфазовой кривой. Построенная (в произвольном масштабе) изобарическая диаграмма отличается от диаграммы Розебома (8) для случая полной смесимости компонентов. На диаграмме рис. 1, I появляются поля раздельного существования двух жидкостей, а на кривых $L = L + G$ и $L = L + S_B$ образуются горизонтальные участки инвариантного превращения.

Второе сечение (см. рис. 1, II) отвечает давлению менее высокому, чем максимальное давление на трехфазовой кривой. От соответствующей

* См. редакционное примечание к статье В. А. Николаева (3).

щей диаграммы Розебома для случая полной смесимости диаграмма рис. 1, II почти не отличается.

Схематическая PTX -диаграмма изображена на рис. 2. Изобарические сечения рис. 1 отмечены соответствующими цифрами.

Трехфазовая кривая показана на диаграмме жирной линией. Разрыв смесимости в жидкой фазе выражается ступенькой* на поверхности равновесия $L = L' + S_B$. Так как давление мало влияет на точку плавления (2); то эта ступенька будет почти горизонтальна и может продолжаться далеко в направлении оси давления до исчезновения разрыва смесимости.

PT -проекция трехфазовой кривой Горансона приведена на рис. 3. Форма этой кривой необычна: кривая не имеет максимума упругости пара и вообще обращена выпуклостью к началу координат. Нетрудно показать, что PT -проекция трехфазовой кривой в «идеальной» системе** силикат — вода обращена

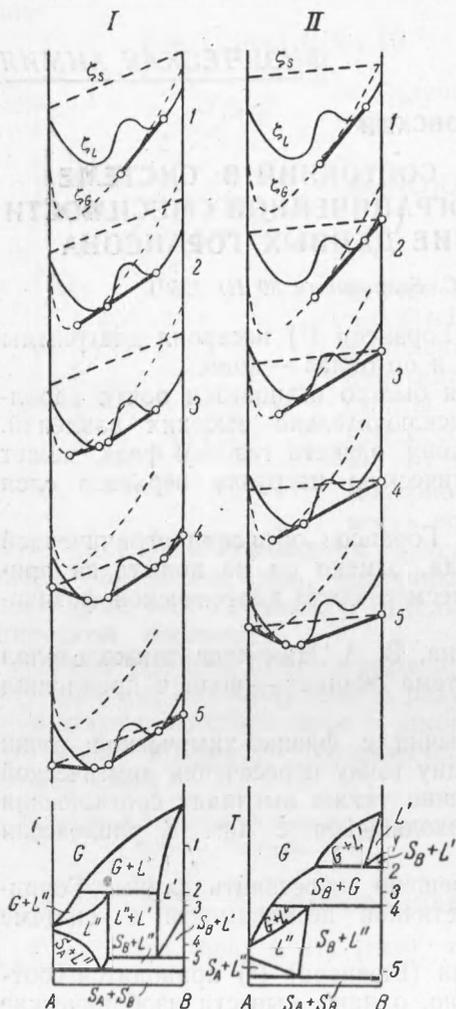


Рис. 1. Построение изобарических сечений PTX -диаграммы при помощи кривых термодинамического потенциала ζ для высокого (I) и низкого (II) давлений в случае несмесимости в системе летучий (A) — нелетучий (B)

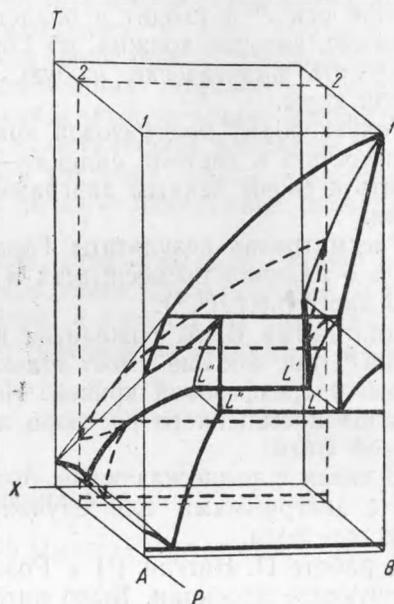


Рис. 2. PTX -диаграмма для случая несмесимости в системе летучий (A) — нелетучий (B)

выпуклостью в противоположную сторону и должна иметь максимум давления. Поэтому, не изменяя фактического материала и лишь дополнив его первичными точками Горансона, мы видоизменили существо его диаграммы в соответствии с нашими представлениями о диаграммах

* Трехфазовая кривая тут является четырехфазовой.

** В узких пределах концентраций, при условии отсутствия твердых растворов, определенных соединений и критических явлений, можно принять, что PT -проекция трехфазовой кривой характеризуется уравнением $P = AT - BT^2$, где A и B — постоянные. Отсюда $\partial P/\partial T = A - 2BT$ и $\partial^2 P/\partial T^2 < 0$.

несмесимости в системе силикат — вода. Новая интерпретация изображена на рис. 4. Жирным пунктиром показана предполагаемая проекция кривой $S_B + L' + L'' + G$ *

Предлагаемая физико-химическая схема удовлетворительно согласуется с данными Горансона. Точки, располагающиеся на PT -проекции, при высоких давлениях могут рассматриваться как продукты кристаллизации в изобарических условиях одной из двух жидкостей вдоль линии $L' - L'$ рис. 2 ($S_B + L' + L''$). Совместное существование двух жидкостей может быть объяснено спецификой методики Горансона, стремившегося работать с минимальным избытком воды. То, что вторая жидкость не была фактически обнаружена Горансоном, может быть вызвано тем, что она оставалась жидкой и при низких температурах и, главное, из-за первоначальной дозировки присутствовала лишь в очень малом количестве.

В соответствии с схематической диаграммой рис. 4, можно думать, что интервал несмесимости в системе альбит — вода начинается при 8,5% H_2O и мало изменяется от давления до величины около 3000 бар. В то же время максимальная упругость пара на трехфазовой кривой при инвариантном равновесии $S_B + L' + L'' + G$ приблизительно равна 1500 бар, что соответствует статической нагрузке на глубине около 6 км.

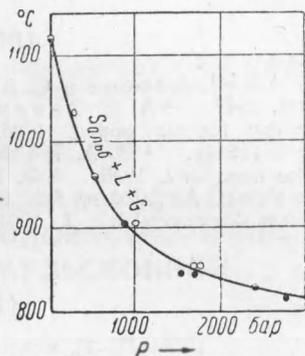


Рис. 3. PT -проекция трехфазовой кривой альбит — вода по Горансону

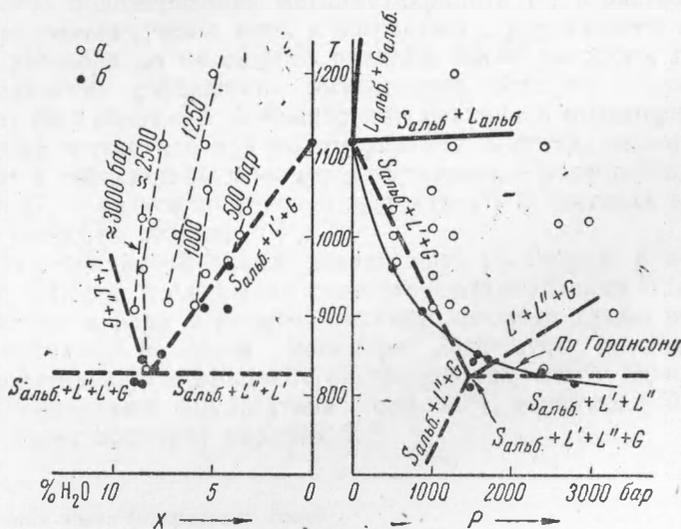


Рис. 4. TX - и PT -проекции диаграммы альбит — вода с учетом явлений несмесимости; а — стекло, б — кристаллы

Эти предположения расходятся с выводами Горансона и В. А. Николаева.

Практическая важность правильного решения этих вопросов для петрографа и геолога-рудника очевидна. Это может вызвать потребность радикального пересмотра наших взглядов на глубину возможного

* Для упрощения она изображена прямыми линиями. Для сравнения нанесена и кривая Горансона.

