

Е.Б.Лебедев
Н.И.Хитаров

**ФИЗИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА
МАГМАТИЧЕСКИХ
РАСПЛАВОВ**



Издательство «Наука»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Ордена Ленина институт геохимии
и аналитической химии имени В. И. Вернадского

Е. Б. Лебедев,
Н. И. Хитаров

ФИЗИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА
МАГМАТИЧЕСКИХ
РАСПЛАВОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва 1979



62481

Лебедев Е. Б., Хитаров Н. И. **Физические свойства магматических расплавов.** М.: Наука, 1979, 200 с.

Современные представления о геологических процессах, происходящих в земной коре и верхней мантии, в значительной степени основываются на экспериментальных данных.

В книге обобщаются теоретические и экспериментальные данные по физическим свойствам водно-силикатных и магматических расплавов при высоких давлениях и температурах. Влияние воды на физическую природу и свойства магматических расплавов рассматривается в широкой области температур и давлений.

На основе экспериментальных данных оценивается структурное состояние расплава, анализируются общие закономерности физических свойств расплава и рассматриваются вопросы эволюции и динамики магм.

Книга предназначена для широкого круга специалистов: геологов, геохимиков и геофизиков, интересующихся вопросами глубинных процессов.

Табл. 63, ил. 90, список лит. 248 назв.

Ответственный редактор

профессор М. П. ВОЛАРОВИЧ

ВВЕДЕНИЕ

Современные представления о геологических процессах, происходящих в земной коре и верхней мантии, связанных с магмаобразованием, в значительной мере основываются на экспериментальных исследованиях при высоких температурах и давлениях с учетом летучих компонентов.

Вода — главный летучий компонент, содержащийся в магмах, намного превосходит по количеству другие компоненты и в значительной степени изменяет физические свойства расплавов. Поэтому при изучении магматических процессов на данном уровне знаний могут рассматриваться упрощенные модельные системы, содержащие один летучий компонент — воду. Эти системы представляют собой наиболее простые модели естественных расплавов, позволяющие, однако, проследить физико-химические условия эволюции магм.

В Институте геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР была создана аппаратура высокого давления с внутренним нагревом, которая рассматривается в книге вместе с описанием современной отечественной и зарубежной аппаратуры. Были также разработаны методики исследования растворимости воды в силикатных расплавах и изучения ряда физических свойств магматических расплавов в присутствии летучих компонентов. Результаты части экспериментальных исследований, выполненных в этом направлении, явились основой данной книги.

Влияние воды и других летучих компонентов на физическую природу и свойства магматических расплавов рассматривается в широкой области температур и давлений. В книге приводятся оригинальные экспериментальные данные по физическим свойствам водно-силикатных и магматических расплавов (вязкость, плотность, диффузия, электропроводность, поверхностное натяжение в присутствии летучих компонентов и без них) при высоких давлениях и температурах. Приводится сравнительный анализ физических свойств с природными магматическими системами.

На основе экспериментальных данных и рассчитанных термодинамических свойств анализируется физико-химическое состояние расплава и структурное положение воды в системе силикат—вода, рассматривается ряд моделей ионных жидкостей в примене-

нии к водно-силикатным расплавам. Главное внимание уделяется анализу вязкости расплавов. Изменение вязкости магматических расплавов рассматривается в зависимости от температуры, давления и состава. Исследуется зависимость вязкости магматических расплавов от давления в сухих условиях, в насыщенных водой расплавах и в расплавах с небольшим содержанием воды (в ненасыщенных условиях) под высоким давлением.

С учетом изученных физических свойств магматических расплавов рассмотрены вопросы магмаобразования и эволюции расплавов, вопросы тепломассообмена при различных гидродинамических условиях в расплавах под давлением на различных уровнях при движении расплава к поверхности Земли.

В монографию вошли некоторые совместные работы с А. А. Кадиком, А. Б. Слуцким, А. М. Дорфманом и Н. Ш. Багдасаровым.

Большую помощь в подготовке и оформлении монографии оказали А. М. Дорфман, Э. Е. Коровушкина и Н. Ш. Багдасаров. Всем им авторы приносят искреннюю благодарность.

ТЕХНИКА И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Небольшое количество экспериментальных работ в области изучения водно-силикатных расплавов в значительной мере объясняется техническими трудностями, возникающими при одновременном сочетании высоких температур ($1000\text{--}1500^\circ\text{C}$) и давлений ($5000\text{--}10\,000$ атм) в присутствии летучего компонента.

Значительная часть исследований проводится при использовании наиболее простых аппаратов высокого давления с наружным нагревом, которые получили большое развитие для гидротермального синтеза, особенно в результате применения в качестве материала для изготовления аппаратов специальных сплавов. Пределы давлений и температур этих аппаратов имеют взаимную зависимость. При повышении температуры снижаются давления. Обычно это $700\text{--}800^\circ\text{C}$ и $3000\text{--}5000$ атм, но известны работы при давлениях в $10\,000$ атм (рис. 1) [200—201].

Однако в настоящее время накоплен уже достаточный опыт по использованию сложной аппаратуры высокого давления с внутренним нагревом, которая наиболее удобна для решения определенных исследовательских задач. Существующие две тенденции конструкций вертикального и горизонтального расположения реактора аппарата в силу своей специфики оказались приспособленными для решения различных задач. Так, если при горизонтальном расположении температурная однородность в реакционной зоне более высокая и аппаратура используется для определения растворимости газов в расплавах и изучения фазовых отношений, то при вертикальном расположении аппарата (несмотря на то, что труднее поддерживать однородность температурного поля, а это связано с использованием многосекционных нагревателей и термоблоков) наиболее удобно изучать такие физические свойства, как вязкость, электропроводность, плотность, поверхностное натяжение и другие, а также можно изучать растворимость газов в расплавах. Для обеих конструкций возможно использование буферных систем для регулирования парциального давления водорода.

Третий вспомогательный тип аппаратов с внутренним нагревом — это небольшие переносные аппараты с ограниченным пределом давлений до $1000\text{--}2000$ атм, поэтому более простые. Их

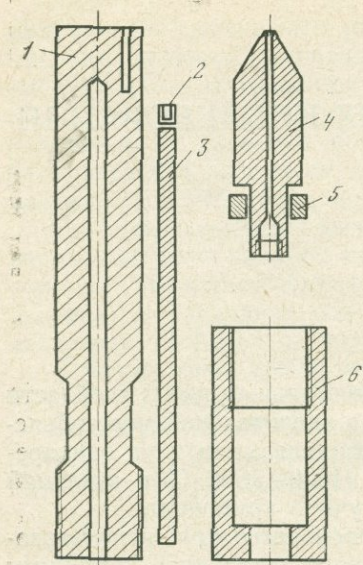


Рис. 1.
Аппарат с холодным затвором [201]

1 — корпус; 2 — контейнер; 3 — стержень; 4 — конус уплотнения; 5 — шайба; 6 — нажимная гайка

колец из хлорвинила фторопласта, резины, установленных между медными кольцами, прижимается головкой аппарата к корпусу.

Тип аппарата определяет конструкцию запирающего устройства камеры высокого давления.

Наиболее простой способ уплотнения аппарата осуществляется при помощи затвора с плоской прокладкой (рис. 2, а). В этом случае головка затвора с уплотнительными кольцами поджимается к корпусу аппарата нажимной гайкой. Преимущество аппарата состоит в простоте устройства и обслуживания, но в то же время этот затвор требует работы с большими рычагами при затяжке уплотнения, причем уплотнение должно быть затянуто до опыта на максимальное давление. Конструкция такого типа наиболее проста и безотказно работает до 5000 атм. Основной недостаток затвора состоит в том, что в процессе опыта нельзя произвести подтяжку уплотнения аппарата, что ограничивает пределы давлений этого аппарата.

Применение модифицированного бриджменовского затвора в аппарате Йодера [247] позволяет работать при давлениях до 10 кбар и температуре до 1500° С.

можно использовать, не создавая громоздкой техники.

Существует тип аппаратов, в которых для уплотнения используются гидравлические прессы или гидравлические затворы, а также мультипликаторы с встроенной реакционной камерой.

Следующий тип аппаратов с внутренним нагревом представляет собой аппараты, в которых при загрузке и выгрузке образца при проведении опытов производится неполная разборка аппаратов, что уменьшает время его перезарядки, увеличивая тем самым производительность [175].

Существует еще целый ряд оригинальных конструкций установок с внутренним нагревом.

Обычно аппараты, работающие до 5000 атм, отделены от устройства, создающего давление. Они представляют собой толстостенные стальные цилиндры, имеющие с одной стороны затвор. Головка аппарата одновременно является стержнем уплотнения и корпусом электропровода в камеру давления. Набор мягких уплотнительных

И. А. Островский [82] сконструировал подобный аппарат (рис. 2, б), до 5000 атм и $T = 1600^{\circ}\text{C}$, с применением бриджменовского затвора и использованием мягких уплотнительных прокладок.

Конструкция аппарата с модифицированным бриджменовским затвором применяется Бернемом, Холловеем и Девисом до 10 кбар [155]. Схематично аппарат показан на рис. 2, в [180].

В затворе, известном как бриджменовский затвор 2-го рода, используется О-образное резиновое кольцо в сочетании с клинообразными кольцами.

Аппарат с внутренним нагревом до 10 кбар в лаборатории Ж. Сабатея имеет внутренний диаметр 35 мм. Уплотнение состоит из чередующихся колец: медь, свинец, О-образное резиновое кольцо. Принцип уплотнения — бриджменовский затвор 2-го рода.

Удачной конструкцией затвора, примененной в нашем аппарате, по-видимому, служит съемный гидравлический затвор (рис. 2, г) [48]. Затвор посредством резьбы соединяется с корпусом аппарата, поршень пресса прижимает головку аппарата с уплотнительными кольцами к корпусу. После окончания опыта давление под поршнем затвора сбрасывается, корпус затвора отворачивается и снимается.

Аппарат Умберта [183] предназначен для работы до 2 кбар и температуры 1000°C (рис. 2, д). Он представляет собой маленький аппарат, легко изготавливаемый в лаборатории и несложный в обслуживании. Внутренний диаметр его — 30 мм, наружный — 80 мм и длина — 250 мм. Он изготовлен из нержавеющей стали Х18Н11Т04. Пробка затвора для этих давлений была изготовлена из дюралюминиевого сплава.

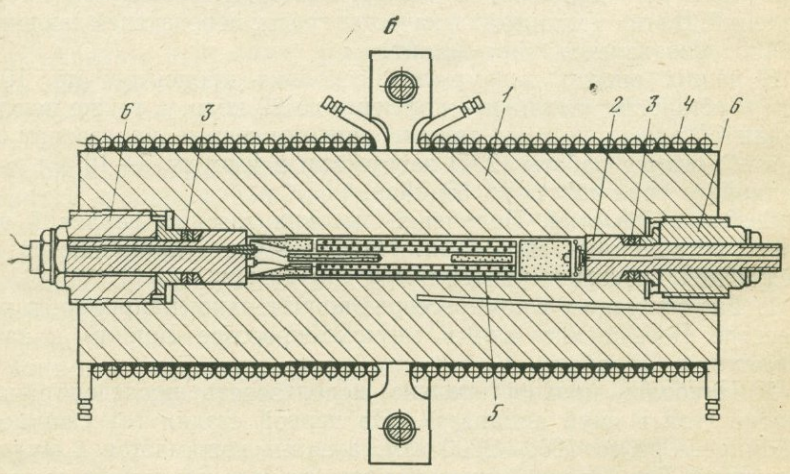
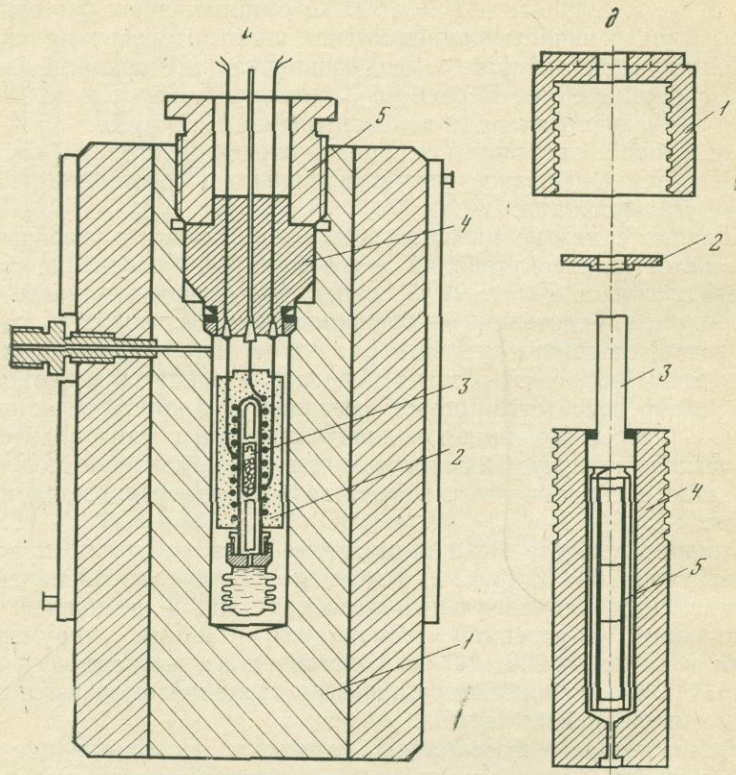
Использование твердофазовых установок. Использование заваренных ампул, содержащих воду, в твердофазовых установках типа «цилиндр—поршень» и «белт» позволяет расширить предел давлений. В этих установках в качестве среды, передающей давление, обычно используется пиррофиллит.

В наших опытах загружали несколько процентов (до 10%) воды в установку «цилиндр—поршень» до 20 кбар, а также использовали содержащие воду стекла, приготовленные на газовом аппарате. Авторы работы [237] загружали в ампулу 5—10 мл воды в аппарате типа «белт» до 30 кбар.

Создание давления. Получение высоких газовых давлений возможно несколькими способами. Наиболее часто применяются два следующих способа.

1. Газ сжимается в компрессоре окончательно (например, в компрессоре Верещагина или в термокомпрессоре Бокши) и затем подается в аппарат.

2. Наиболее предпочтительно использовать последовательное сжатие газа в двух аппаратах. На первой стадии газ сжимается в компрессоре до 1000—2000 атм, а затем дожимается в мультипликаторе. Применение термокомпрессора и мембранного компрессора обеспечивает подачу чистого газа.



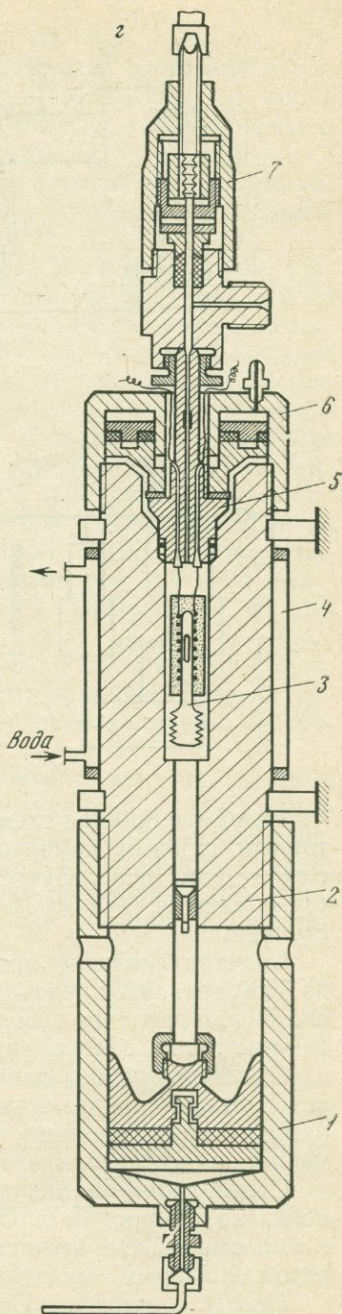
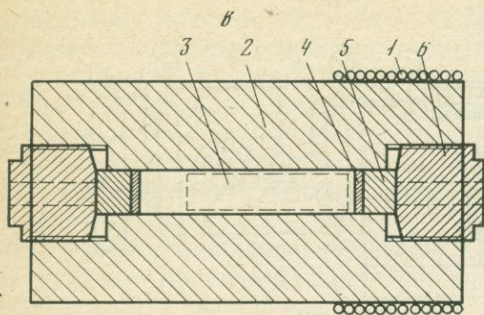


Рис. 2.

Аппараты Е.Б. Лебедева, Н. И. Хитарова до 5000 атм [48] (а), И. А. Островского [82] (б), Холлова [180] (в), Е. Б. Лебедева, Н. И. Хитарова до 10 000 атм со съёмным гидравлическим затвором [48] (г), Умберта [183] (д)

а: 1 — корпус, 2 — нагреватель, 3 — реакционная камера, 4 — головка аппарата, 5 — нажимная гайка; **б:** 1 — корпус, 2 — пробки, 3 — прокладки, 4 — трубка охлаждения, 5 — печь, 6 — гайка; **в:** 1 — холодильник, 2 — корпус, 3 — печь, 4 — уплотнение, 5 — головка уплотнения, 6 — нажимная гайка; **г:** 1 — мультипликатор, 2 — корпус, 3 — реакционная камера, 4 — холодильник, 5 — головка аппарата, 6 — затвор, 7 — вентиль высокого давления; **д:** 1 — гайка, 2 — шайба, 3 — пробка, 4 — корпус, 5 — нагреватель

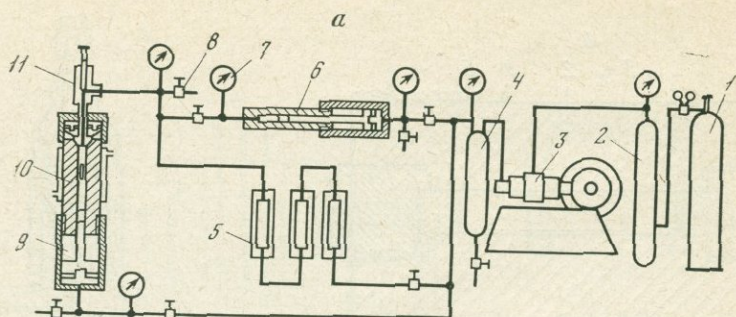
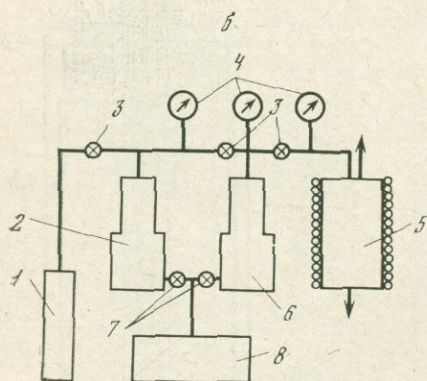


Рис. 3.
Схемы получения высокого газового давления

a — используемая Н. И. Хитаровым, Е. Б. Лебедевым, А. А. Кадиком до 10 кбар [48]: 1 — баллон, 2 — газгольдер, 3 — компрессор, 4 — ресивер, 5 — очиститель газа, 6 — мультипликатор, 7 — манометр, 8 — вентиль, 9 — мультипликатор высокого давления, 10 — аппарат высокого давления, 11 — вентиль высокого давления; *б* — используемая Бернемом, Холловеем [156, 180]: 1 — баллон, 2 — мультипликатор первой ступени, 3 — вентили, 4 — манометры, 5 — сосуд высокого давления, 6 — мультипликатор второй ступени, 7 — вентили, 8 — гидравлический насос



Наиболее простая схема сжатия газа, обеспечивающаяся лабораторным газовым компрессором с дожимающим газовым мультипликатором, используется в работе [48]. На рис. 3, *a* приведена схема сжатия газа до 10 000 атм. Сжатие газа производится в две ступени.

Сначала давление при помощи мультипликатора поднимается до 5000 атм, затем перекрывается вентиль, отсекающий аппарат от системы, и давление доводится до требуемой величины вторым мультипликатором самого аппарата.

Схема получения давления, которой пользуется Йодер [247], осуществляется в две стадии. Газ сжимается до 2000 бар масляным насосом через пережимное устройство. На второй стадии газ сжимается в мультипликаторе.

Схема, которой пользуются Бернем, Холловей, Девис [155], показана на рис. 3, *б*. Отличительная черта этой схемы состоит в том, что в схеме имеется вентиль высокого давления между аппаратом и вторым мультипликатором.

Корпус аппарата. Первостепенную роль в технике высоких давлений играет использование современных высокопрочных материалов и специальных методов упрочнения аппаратов. Применение

высокопрочных сталей типа 45ХНМФА и АЕ4340¹ только до известного предела обеспечивает работу аппарата. Примерно вдвое увеличивает прочность сосудов применение автофреттажа и горячая посадка (автоскрепление). Большую выгоду дают конические оправки, увеличивающие прочность сосудов [11, 54, 216].

При работе до 5000 атм можно построить аппарат с большой внутренней камерой, обеспечивающей работу с большими нагрузками образца.

Конструкция аппарата Н. И. Хитарова, Б. А. Корндорфа [57, 125] имеет наружный диаметр аппарата 280 мм, внутренний диаметр 65 мм. Большого размера аппарат с внутренним диаметром 50 мм, наружным — 300 мм, длиной корпуса 1000 мм при использовании модифицированного затвора Бриджмена до 10 кбар описан Холловеем [180]. Однако эти аппараты трудоемки в изготовлении и обслуживании, их трудно герметизировать. В них могут произойти разрушения из-за дефектов металла, возникающих напряжений, неоднородности термообработки. Поэтому эти аппараты требуют особых затрат по безопасному обслуживанию. Более удобны в изготовлении и обслуживании и менее безопасны аппараты с внутренним диаметром 30—40 мм и наружным диаметром 180—200 мм.

Подобного типа аппарат до 5000 атм Н. И. Хитарова и Е. Б. Лебедева показан на рис. 2.

Реакционная камера. Присутствие воды и расплавленного силиката в реакционной зоне чрезвычайно усложняет условия работы, так как вода обладает повышенной реакционной способностью.

Наиболее распространенный способ помещения исследуемого вещества в зону высоких температур и давлений в присутствии летучих компонентов осуществляется при помощи платиновой заваренной ампулы. Ампулы могут помещаться в реакционную камеру, заполненную водой (рис. 4). Балансировка давления между реакционной камерой, в которой находится вода, и камерой высокого

Химический состав сталей

Марка	C	Cr	Mn	Mo	Ni	Si
45ХНМФА	0,42—0,50	0,8—1,1	0,5—0,8	0,20—0,30	1,3—1,8	0,17—0,37
АЕ4340	0,35	0,80	0,95	0,35	1,85	0,75

Марка	V	>P	>S	Источник
45ХНМФА	0,1—0,2	0,035	0,03	[129]
АЕ4340	0,20	—	—	[180]

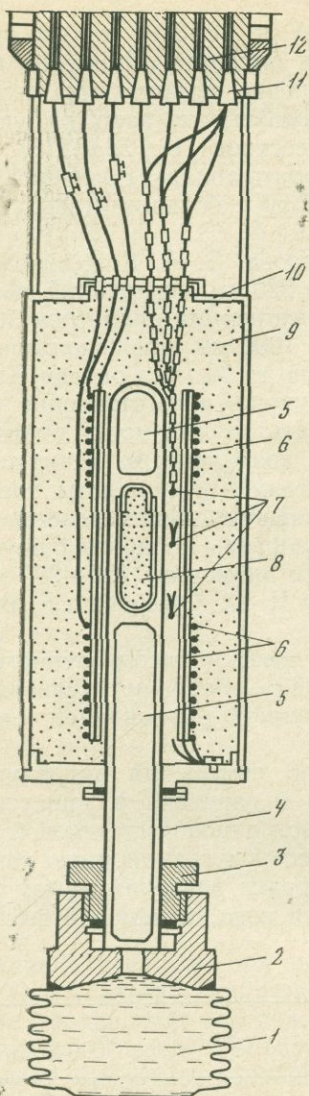


Рис. 4.
Реакционная камера с пережимным устройством [48]

1 — пережимное устройство (сильфон или ртутный затвор); 2 — блок; 3 — гайка; 4 — реакционная камера; 5 — алундовая загрузка; 6 — трехсекционный нагреватель; 7 — термпары; 8 — Загрузка; 9 — теплоизоляция; 10 — корпус изоляции; 11 — электровводы; 12 — головка аппарата

давления, [заполненной азотом, происходит при помощи сильфонного пережимного устройства или ртутного затвора.

В основе конструкции реакционной камеры лежит принцип уплотнения ее в холодной зоне внутри камеры высокого давления. Кроме того, в реакционной камере происходит разделение паров воды и передающего давление газа.

Описанная конструкция реакционной камеры допускает проведение работы с насыщенными водой расплавами в открытых платиновых ампулах. Это особенно важно при проведении различных физико-химических измерений свойств в расплавах. При работе с ненасыщенными водой расплавами в заваренных платиновых ампулах они помещаются в реакционную камеру.

В качестве реактора использовались стандартные платиновые пробирки диаметром 10 мм, длиной 100 мм. Отличительная особенность конструкции реакционной камеры с уравнителем давления состоит в возможности ее многократного использования. Кроме того, реакционная камера играет роль термоблока вследствие высокой теплоемкости воды.

Важное обстоятельство, оправдывающее применение реакционной камеры, заключается в том, что при помещении платиновых ампул в реакционную камеру давление на ампулу передается водой и в этом случае вода в платиновой реакционной камере играет роль собственного водного буфера. Оценки собственной буферной системы воды были сделаны Шоу [230].

Буферная техника. При проведении экспериментов в присутствии воды и других летучих компонентов очень важно контролировать окислительно-восстановительные условия среды. Вследствие того что при высоких температурах платина, из которой изготовлены реактор и ампулы, становится способной пропускать водород, парциальное давление его в реакционной камере или заваренных ампулах может меняться, и это будет сказываться на продуктах реакции. Поэтому при работе в условиях высоких температур и давлений очень важно независимо от общего давления поддерживать фиксированное парциальное давление водорода и кислорода.

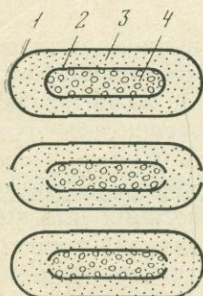


Рис. 5.

Схема использования буферных смесей в опытах [181]

1 — внешняя ампула; 2 — внутренняя ампула; 3 — буферная смесь; 4 — исследуемое вещество

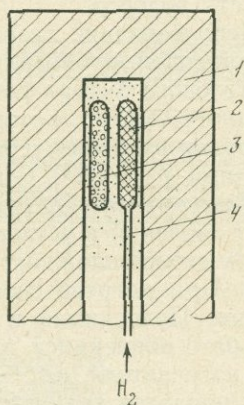


Рис. 6.

Схема устройства для применения газового водородного буфера [230]

1 — автоклав; 2 — полупроницаемая мембрана; 3 — ампула; 4 — капилляр

Для этой цели используется техника «кислородного буфера», которая основана на способности полупроницаемой мембраны пропускать водород к реакционной зоне от независимого источника, в котором поддерживается постоянное парциальное давление водорода. Существуют два метода техники кислородного буфера: это использование газовых буферов и твердофазовых реакций. При использовании твердофазовых буферных реакций применяются двойные ампулы. Во внутреннюю ампулу помещается вещество, а во внешнюю ампулу — буферная смесь.

Обзор буферной техники и методов работы с твердофазовыми реакциями для гидротермальных аппаратов сделан Хюбнером [181].

В нашем аппарате использован буфер NiNiO. Порошок NiNiO помещается в реактор в никелевом стаканчике. Внутри стаканчика находятся заваренные платиновые ампулы (рис. 5).

Второй способ буферной техники основан на применении газового водородного буфера, что позволяет создавать регулируемое парциальное давление водорода, в отличие от буферных смесей. Этот

способ подробно описан Шоу (рис. 6) [230] и Пивинским и др. [214]. Техническое использование сводится к следующему: в реакционной зоне аппарата рядом с исследуемым веществом помещается полупроницаемая мембрана, которая при помощи платинового капилляра соединена с большим резервуаром, в котором поддерживается заданное парциальное давление водорода. Достижение равновесия заданных окислительно-восстановительных условий зависит от скорости перехода водорода через платиновую мембрану и скорости диффузии водорода через инертный газ в капилляре. Платиновый «конвертик» (мембрана) и капилляр во избежание сплющивания заполнены пористой керамикой или пористой сталью, способной пропускать водород.

Использование газовых буферов в реакционной камере, заполненной водой, проводилось по схеме, разработанной Шоу. В отсутствие газового буфера реакционная камера с водой играет роль собственного буфера, который может быть оценен при учете скорости диффузии водорода через платину. В этом случае f_{O_2} поддерживалось при $T = 1400^\circ C$ и $P = 5000$ атм равным 10^{-4} .

Нагреватели. При одновременном сочетании высоких температур и давлений в установках высокого давления с внутренним нагревом особая сложность заключается в конструировании нагревателя. При нагреве сжатого газа возникает сильная газовая конвекция. Подводимая к нагревателю мощность сильно возрастает. Борьба с конвекцией предъявляет особые требования к конструкции нагревателя, системе теплоизоляции и качеству сборки. Выводы проводов термопар и тока из зоны нагрева способствуют развитию конвекции. Трудности, возникающие при работе с высокими температурами, большие. Это особенно хорошо видно при знакомстве с работами различных исследователей.

Горансон [170—173] использовал печь сопротивления из платиновой проволоки, намотанной на керамическую трубку в один слой. Печь занимает всю внутреннюю полость аппарата и намного превосходит длину реакционной части, где расположены ампулы с исследуемым веществом. Между печью и корпусом аппарата установлен цилиндрический экран из алунда, а нижняя и верхняя части печи заглушены алундовыми стержнями и дисками.

В установке Йодера [247] печь из платинородиевой проволоки навита на керамическую трубку с внутренним диаметром 12,0 мм, длиной 200 мм и зацементирована в нержавеющую трубку диаметром 19 мм. Все свободное пространство засыпано обожженным тальком и алундом.

Устройство нагревателя, используемого Бернемом, Холловеем [180], показано на рис. 7, а. Нагреватель навит на алундовую трубку в один слой и имеет две секции: верхнюю и нижнюю, у которых общий конец находится в центре спирали. Спираль покрыта цементом на основе окиси алюминия и зацементирована в нержавеющую тонкостенную трубку (корпус изоляции), которая крепится на головке аппарата.

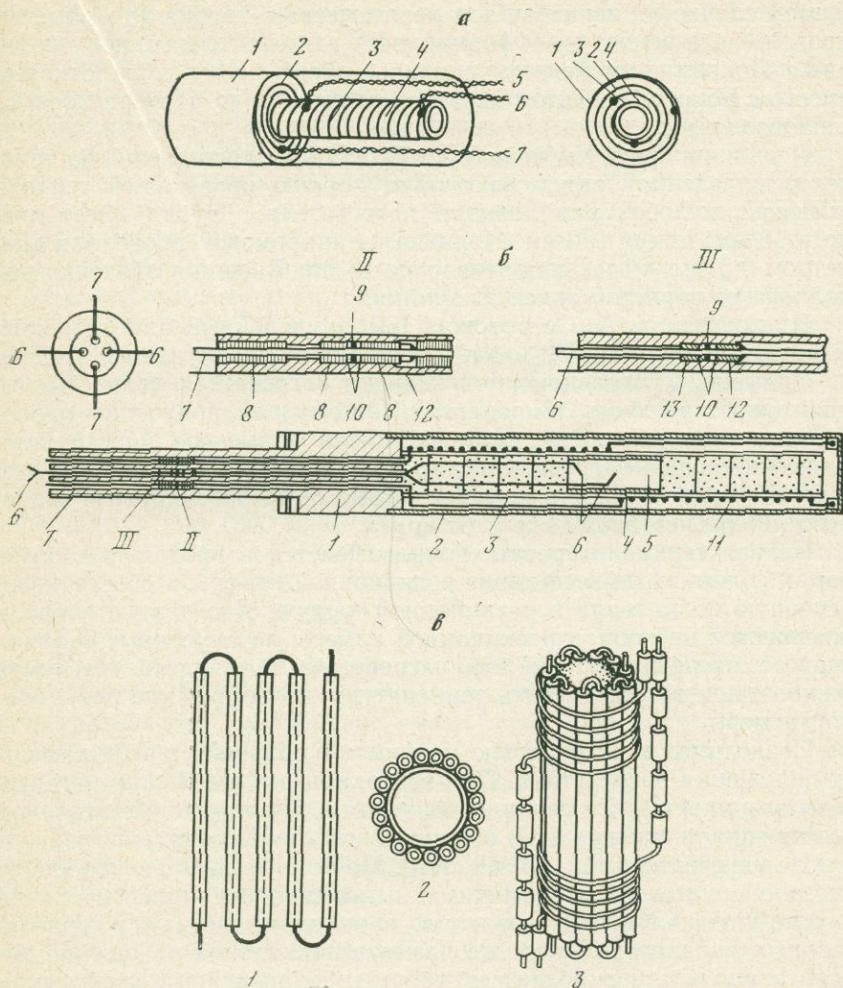


Рис. 7.
Устройство нагревателей

a — нагреватель [180]; поперечное сечение: 1 — корпус изоляции, 2 — изоляция, 3 — спираль, 4 — керамическая трубка; подводные провода: 5 — общий конец, 6 — соединение верхней секции, 7 — соединение нижней секции; *б* — нагреватель [183]: 1 — нагреватель в сборе, 11 — электроввод печи, 111 — электроввод термопары; 1 — пробки, 2 — корпус изоляции, 3 — керамическая трубка, 4, 5 — реакционная камера, 6 — термопары, 7 — токовый ввод, 8 — изоляция, 9 — мягкое уплотнение, 10 — уплотнение, 11 — спираль нагревателя, 12, 13 — уплотнительные кольца; *в* — нагреватель [48]: 1 — продольно уложенная секция, 2 — вид снизу, 3 — три секции в сборе

Для 1200—1500° С нагреватель изготавливается особым способом. В этом случае не используется керамическая трубка для намотки проволоки, а основа печи формируется из цемента на окиси алюминия. Покрытая цементом спираль обертывается стеклотканью вместе с мокрым цементом из окиси алюминия до размера корпуса теплоизоляции.

Печь в аппарате Умберта (рис. 7, б) [183] смонтирована на трубке из плавленной окиси алюминия, хорошо проводящей тепло и имеющей желобок для навивки нагревателя. Трубка имеет диаметр 18 мм, длину 150 мм. Навивка из нихромовой проволоки диаметром 0,5 мм, общее сопротивление 18 ом. Внешняя оболочка выполнена из пористой окиси алюминия.

В аппарате И. А. Островского [82] двухслойный платиновый нагреватель (Pt, 30% Rh) смонтирован на алундовой трубке.

Применение неравномерной навивки нагревателя полностью не уничтожает градиент температур. Поэтому для получения равномерного теплового поля нами [48] была применена конструкция трехсекционного нагревателя с тремя самостоятельными элементами (рис. 7, в), мощность которых можно было регулировать в процессе опыта независимо друг от друга.

Первая секция нагревателя укладывается в продольных алундовых соломах по всей длине реакционной камеры и обеспечивает основную долю тепла в реакционной камере. Две другие спирали навиваются на концах реакционной камеры на алундовые соломки первого нагревателя. На эти нагреватели подавалась требуемая мощность, чтобы выровнять температуру по всей длине реакционной камеры.

Подводимая к нагревателю мощность в сильной степени зависит от положения нагревателя. При вертикальном положении нагревателя возникает более сильная конвекция, чем при горизонтальном положении, и наблюдается значительный температурный градиент в зоне нагревателя [12, 54, 62, 138]. Поэтому если исследование не связано с установкой различных измерительных приспособлений внутри камеры высокого давления, то выгоднее работать в горизонтальных аппаратах. В то же время вертикальное положение аппарата значительно облегчает проведение различных физических измерений свойств расплава. При принятии соответствующих мер против конвекции температурное поле вдоль реакционной зоны может быть безградиентным, как это показано при использовании многосекционных нагревателей в установках [48, 184, 222].

Теплоизоляция. Нагреватель и теплоизоляция помещаются обычно в тонкостенный цилиндр из нержавеющей стали, служащий корпусом теплоизоляции. Корпус теплоизоляции при помощи двух стержней крепится к головке аппарата лево-правой гайкой. К одному торцу корпуса теплоизоляции крепятся заземляемые концы нагревательных спиралей, другие концы спирали проходят через тонкие отверстия в торце изоляции к электровводам. В качестве материала теплоизоляции применяются различные вещества. Наи-

более эффективным материалом теплоизоляции является засыпка всей полости корпуса теплоизоляции порошком Al_2O_3 . Благодаря своей сыпучести порошок Al_2O_3 закрывает все зазоры и обеспечивает максимальное использование подводимой мощности. Основным недостатком этого сорта теплоизоляции состоит в том, что даже при медленном сбросе давления мельчайшие частицы порошка Al_2O_3 попадают в капилляры и вентили высокого давления и могут нарушать герметичность вентиля и со временем создавать непроходимость капилляров. Для того чтобы снизить вынос порошка Al_2O_3 , верхняя и нижняя части изоляции заполняются менее сыпучим порошком MgO и закрываются асбестовыми прокладками. II

Другой тип изоляции, например, применяемый Бернемом и др. [155] и Холловеем [180], состоит из нескольких слоев стеклоткани, которой покрывается нагреватель с одновременным промазыванием между слоями ткани цементом из Al_2O_3 . Спираль нагревателя предварительно обмазывается цементом. Число слоев стеклоткани подбирается так, чтобы теплоизоляция плотно входила в корпус теплоизоляции (тонкостенный нержавеющий цилиндр.) Для высоких температур теплоизоляция и обмазка спирали предварительно обжигаются при $1300^\circ C$. Верхний слой изоляции обожженного цемента протачивается на станке, чтобы она плотно входила в корпус теплоизоляции. С каждой стороны от реакционной зоны устанавливаются алундовые заглушки и затем асбестовые шайбы.

Для температур до $1000^\circ C$ и давления до 2000 атм теплоизоляция Умберта [183] изготовлена из пористой трубы из окиси алюминия, которая плотно надета на спираль печи. С боков реакционная зона термически изолирована рядом пробок из алунда и асбеста.

Термопары. Известно несколько основных конструкций термопарных электровводов (рис. 8) [48, 129, 180].

Наиболее надежным в настоящее время является электроввод К. А. Алексеева (рис. 8, а) [1]. В этом электровводе непрерывная термопарная проволока вводилась в камеру давления через отверстие в конусе, причем проволока со стороны большого основания конуса припаивалась серебряным припоем. В остальной части конуса проволока изолировалась тонкой стеклянной трубкой. Этот электроввод является дальнейшим развитием электроввода Йодера [247].

При работе до $1100^\circ C$ в аппаратах с внутренним нагревом возможно использование хромель-алюмелевых термопар в инконелевой оболочке (рис. 8, б) [180]. Термопарная проволока изолирована от инконелевого чехла порошком окиси магния. Провода, обжаты в чехле, держатся за счет трения. Горячий спай хромель-алюмелевой термопары образуется при сваривании термопарных проволок с инконелевой оболочкой. Со стороны камеры высокого давления устанавливается непроницаемая пробка на основе цемента у выхода проволок из чехла. Уплотнение термопары в аппарате производится при помощи конуса.

Анализ ошибок измерения температуры, обусловленных методом ввода термопарных проволок в камеру высокого давления, проведен-

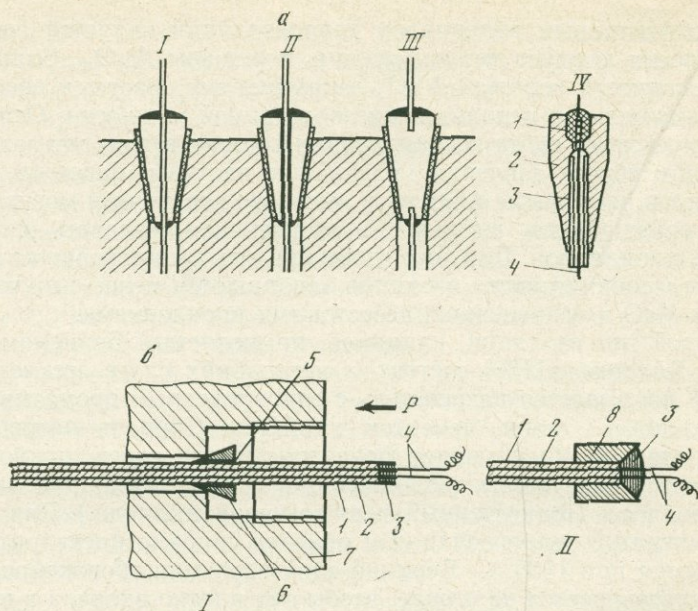


Рис. 8.
Термопарные электровводы

a — на основе обращенного конуса [48, 129]: *I, III* — вводы с двухсторонней пайкой; *II* — ввод с проволокой, пропаянной серебряным припоем, *IV* — электроввод К. А. Алексеева [1]: *1* — серебряный припой, *2* — конус, *3* — стеклянная трубочка, *4* — термопарная проволока; *b* — электроввод с хромель-алюмелевой термопарой в иконицелевой оболочке [180]: *I* — электроввод в сборе, *II* — уплотнение термопары; *1* — металлический чехол, *2* — электроизоляция из окиси магния, *3* — герметичная пробка; *4* — термопарная проволока, *5* — серебряный припой, *6* — стальной конус, *7* — пробка затвора, *8* — втулка

ный К. А. Алексеевым, показал, что при 500°C и $15\ 000$ атм измеренные значения температуры могли быть занижены не более чем на $0,5^{\circ}$ [1].

Влияние давления на ЭДС термопары в условиях высоких давлений и высоких температур изучалось в работах [5, 139]. При давлении $10\ 000$ атм и температуре 1000°C поправка на давление для платина-платинородиевой термопары по данным этих авторов составляет около $20\text{--}22^{\circ}\text{C}$.

Измерение температуры оптическим методом [12, 52, 138, 217] в аппарате с внутренним нагревом требует сложных устройств с окошками. В настоящее время измерение температуры термопарами более предпочтительно.

Токовые электровводы. Электровводы для подачи напряжения к нагревателям значительно проще термопарных. Для этой цели используются обращенные конусы из закаленной стали, обернутые

слюдой в один-два слоя, совместно с фторопластовой пленкой толщиной 0,05 мм и смоченной шеллаком. Более надежная изоляция конуса электропровода состоит из покрытия Al_2O_3 . Холловей [180] приводит конструкцию токового электропровода с использованием пиррофиллитовой изоляции. Для небольших давлений (до 2 кбар) Умберт [183] использовал токовый электропровод из стержня, который уплотнен при помощи мягких прокладок.

Измерение давления. В аппаратах, работающих до 5000 атм, давление измеряется при помощи пружинных образцовых манометров класс точности I. При 5000—10 000 атм измерение давления может производиться манганиновым манометром [129].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО РАСТВОРИМОСТИ ВОДЫ В МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ

Экспериментальные данные по растворимости воды в магматических расплавах, полученные в результате многолетних совместных работ, приведены в монографии А. А. Кадика, Е. Б. Лебедева, Н. И. Хитарова [48]. Здесь подробно рассмотрены экспериментальные данные и методы определения растворимости воды в расплавах в широкой области температур и давлений. Там же приводятся данные и других авторов. Мы кратко остановимся на основных экспериментальных данных, приведенных в совместной работе [48], без которых невозможно обойтись при обсуждении физических свойств содержащих воду магматических расплавов.

Первые экспериментальные данные по растворимости воды в магматических расплавах при высоких давлениях были получены Горансоном [170, 171]. Затем были проведены исследования растворимости воды в магматических расплавах в широких пределах температур и давлений [46—50, 86, 111—125, 177, 246—248]. Большой интерес представляют работы по изучению растворимости воды в расплавах породообразующих минералов [78—86, 150—158, 187—190, 240].

Эти экспериментальные работы дают достаточно полное представление о влиянии давления, температуры и состава на растворимость воды в магматических расплавах и являются основой для физико-химического понимания глубинных процессов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ МЕТОД

В основе экспериментальных методов определения воды в силикатных расплавах при высоких температурах и давлениях лежит закалка расплавов под давлением воды. Предполагается, что закаленные стекла сохраняют почти всю воду и что потери воды пренебрежимо малы.

Поскольку оценка влияния воды на физические свойства расплавов проводится на основе данных о содержании воды в расплаве, полученных методом закалки, рассмотрим причины, которые могут привести к потере воды при закалке расплава под давлением.

В соответствии с диаграммой состояния для случаев, когда растворимость воды с ростом температуры уменьшается, при охлаждении

под постоянным давлением не происходит вскипания расплава, поскольку пересекается фазовое поле расплава, недонасыщенного водой.

Для условий, при которых растворимость воды в расплавах с ростом температуры увеличивается, охлаждение при постоянном давлении приводит к пересыщению расплава водой, вследствие чего часть воды может быть выделена в виде пузырьков и затем потеряна расплавом.

Кроме того, продукты закалки содержат обычно некоторое количество водных пузырьков и при отрицательном значении коэффициента растворимости. Их появление объясняется захватом пузырьков воды при плавлении породы [157, 240].

Применение метода закалки для исследования растворимости воды осложняется также тем, что некоторые расплавы даже при весьма быстром охлаждении не дают стеклообразных продуктов. Например, расплавы базальтового состава закаляются с образованием закалочного пироксена. Растворенная вода при мгновенной кристаллизации сохраняется в межкристаллическом пространстве в виде чрезвычайно мелких пузырьков. Часть воды при кристаллизации может теряться. Потери могут достигать 10% от всего ее количества в образце [48].

Таким образом, вследствие низкой вязкости водно-силикатных расплавов, особенно основных, и чрезвычайно высокой подвижности воды, значительная часть которой при высоких концентрациях в расплаве структурно не связана с расплавом, применение метода закалки для исследования условий насыщения имеет существенные ограничения по своей сущности.

В настоящее время, как показывает опыт, воспроизводимость результатов экспериментов по растворимости воды при высоких температурах укладывается в 0,1—0,3 вес. % при низких температурах (700—900° С).

Однако точность эксперимента достаточна для выяснения влияния температуры, давления, состава расплава на растворимость воды в магматических расплавах. Экспериментальные данные по изучению растворимости воды в расплаве гранита и данные электропроводности показали, что при использовании в качестве исходного материала порошка, приготовленного из стекла изучаемого силикатного вещества, равновесие достигается за 2—4 ч. Большая скорость, с которой это равновесие достигается, обусловлена использованием порошка, имеющего значительную поверхность массообмена с водой.

Измерение электропроводности [48] подтвердило выводы о кинетике растворения воды. При температурах выше 900—1000° С продолжительность опытов обычно составляет 3—6 ч. При 1300—1400° С продолжительность опытов составляет 0,5—1 ч.

При температурах ниже 900—1000° С рекомендуются более длительные выдержки, составляющие ~ 12 ч.

Проведение опытов в запаянных ампулах. При проведении опытов в водно-силикатных системах в аппаратах с внутренним нагревом,

где средой, передающей давление, является газ (азот, аргон), применяется ампульный метод, заключающийся в том, что силикатное вещество вместе с водой помещается в тонкостенную платиновую или золотую пробирку, которая заваривается с помощью электросварки. Этот метод нашел широкое применение в современном эксперименте.

Методика ампульного метода подробно описана в ряде работ.

Проведение опытов в платиновых пробирках. В аппаратах высокого давления, имеющих реактор с пережимным сильфонным устройством (см. рис. 4), в качестве контейнера для силикатного вещества могут быть использованы платиновые пробирки с крышками. В этом случае в реакторе поддерживается парциальное давление воды, соответствующее насыщенным условиям. Применяя специальные приспособления, в этих пробирках, кроме растворимости, можно изучать физические свойства расплавов (при измерениях вязкости используются платиновые шарики, при измерениях электропроводности устанавливаются специальные электроды).

РАСТВОРИМОСТЬ ВОДЫ В РАСПЛАВАХ

Растворимость воды в расплаве эльджуртинского гранита была исследована при давлениях 100—8000 атм и температурах 900—1400° С [48, 115, 123, 125] на установке высокого давления с внутренним нагревом.

По данным электропроводности [63, 64] температура плавления эльджуртинского гранита понижается с 970° С в сухих условиях при нормальном давлении до 670° С при давлении 1000 атм. С дальнейшим ростом давления воды температура плавления понижается незначительно и при 3000 атм составляет ~ 660° С, а при 9000 атм ~ 645° С (рис. 9).

Температура ликвидуса эльджуртинского гранита в условиях избытка воды также понижается с ростом давления, причем температурный интервал между солидусом и ликвидусом постепенно уменьшается (см. рис. 9). При давлении воды 1000 атм температура ликвидуса равна ~ 800° С, при 3000 атм ~ 740° С, а при 9000 атм ~ 660° С и соответственно разность температурой солидуса и ликвидуса при 1000 атм составляет ~ 130°, при 3000 атм ~ 80°, а при 9000 атм ~ 20°.

При определении растворимости опыты проводились в платиновых ампулах с использованием в качестве исходного материала тонко растертого стекла, полученного при предварительном плавлении гранита при 1400° С [48].

Результаты определения содержания воды в продуктах закалки водно-гранитного расплава приведены на рис. 10. Содержание воды в стеклах определялось методом, основанным на поглощении воды ангидроном в трубках Прегля, при нагревании образцов.

По полученным данным, растворимость воды увеличивается с ростом давления (см. рис. 10). При давлениях ниже 500—1000 атм

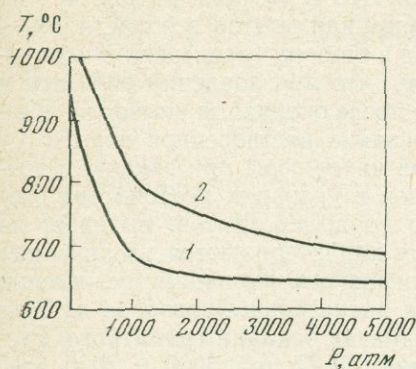
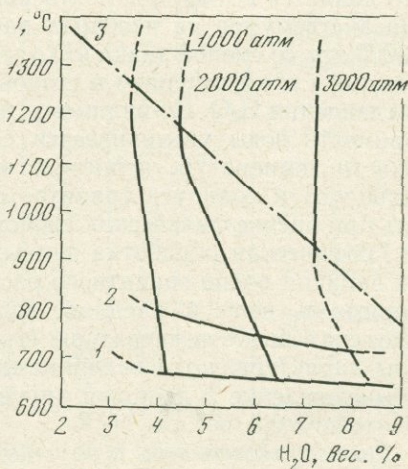
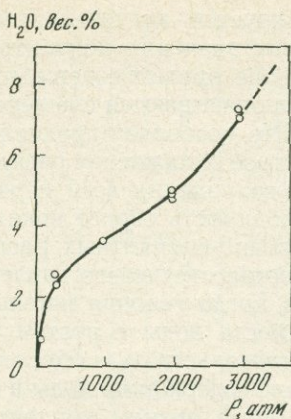


Рис. 9. Солидус (1) и ликвидус (2) эльдзуртинского гранита в условиях избытка воды в системе по данным электропроводности [48]

Рис. 10. Зависимость содержания воды в продуктах закалки расплава эльдзуртинского гранита от давления ($T = 1000^\circ\text{C}$)

Рис. 11. Зависимость содержания воды в продуктах закалки расплава эльдзуртинского гранита от температуры [48]

Экспериментальные данные: 1 — положение солидуса, 2 — положение ликвидуса, 3 — положение экстремума растворимости



изотермы растворимости имеют крутой наклон, который при более высоких давлениях выполаживается, однако начиная с 3000 атм наклон изотерм растворимости вновь увеличивается. С ростом температуры подобный характер кривой растворимости становится более выраженным.

Влияние температуры на содержание воды в продуктах закалки гранитного расплава при 1000 и 2000 атм характеризуется уменьшением концентрации воды в стеклах до определенных температур (рис. 11). Для 1000 атм уменьшение составляет $\sim 0,2$ вес. % H_2O на 100° и наблюдается до $\sim 1200^\circ\text{C}$, для 2000 атм уменьшение составляет $\sim 0,4$ вес. % H_2O на 100° и наблюдается до $\sim 1100^\circ\text{C}$. При более высоких температурах в обоих случаях содержание воды таково, что следует предполагать выполаживание изотермы растворимости с последующей сменой знака $(dN_{\text{H}_2\text{O}}/dT)_P$.

Содержание воды в продуктах закалки водно-гранитного расплава после опытов при 5000 и 7000 атм и температурах 1000—1400° С

характеризуется значительным разбросом величин. Кроме того, полученные значения концентраций H_2O в стеклах не ложатся на продолжение кривых содержания воды для опытов в области 100—3000 атм и оказываются смещенными в сторону более низких концентраций. Это позволяет предполагать, что при давлении 5000 атм и выше быстрое охлаждение расплава после окончания опытов не обеспечивает сохранения всей первоначально растворенной воды.

Необходимость сброса некоторой части воды при закалке насыщенных водно-силикатных расплавов в условиях постоянства давления, соответствующего давлению во время опытов, вытекает из ситуации, когда условия насыщения характеризуются увеличением растворимости воды с ростом температуры. По-видимому, именно этим обстоятельством и обусловлен значительный разброс данных и смещение содержания воды в продуктах закалки гранитного расплава к более низким концентрациям H_2O при 5000 и 7000 атм. Это является косвенным подтверждением предположения о появлении экстремумов на изобарах растворимости воды при 1000, 2000 и 3000 атм со сменой знака $(dN_{H_2O}/dT)_P$ с отрицательного на положительный и его смещением в сторону более низких температур с ростом давления H_2O . По-видимому, при давлении 5000 атм и выше растворимость воды увеличивается с ростом температуры в широкой области температур, непосредственно прилежащей к температуре ликвидуса и солидуса гранита. Это обстоятельство нужно учитывать при оценке физических свойств (вязкости, плотности и других).

Графическая обработка данных по содержанию воды в продуктах закалки водно-гранитного расплава позволяет считать, что растворимость воды в расплаве эльджуртинского гранита при температурах выше температуры его ликвидуса в условиях избытка воды характеризуется величинами, приведенными в табл. 1.

Расхождение с данными других авторов [177] составляет приблизительно 0,5 вес. % H_2O .

Растворимость воды в расплаве альбита изучалась в ряде работ [47, 78, 114, 146, 157, 171].

Изотермические сечения поверхности насыщения альбитового расплава водой характеризуются увеличением концентрации воды с ростом давления (рис. 12). Так же как и в случае расплавов гранита и пегматита, изотерма растворимости при давлениях до 500—1000 атм имеет крутой наклон, затем выполаживается и начиная с 3000—4000 атм $(dN_{H_2O}/dP)_T$ вновь начинает увеличиваться.

Зависимость между растворимостью H_2O и P_{H_2O} при давлениях до 3000—4000 атм приблизительно подчиняется эмпирическому правилу $m_{H_2O} = a \sqrt{P_{H_2O}}$.

При давлениях до 5000 атм и температурах 800—1300° С растворимость воды с ростом температуры уменьшается (рис. 13), подчиняясь практически линейной зависимости $m_{H_2O} = a + bT$.

Сопоставление имеющихся данных по определению содержания воды в продуктах закалки водно-альбитовых расплавов после экспериментов при температурах 900—1200° С и давлениях до 5000 атм

Таблица 1

Растворимость воды в расплаве эльджуртинского гранита (m , вес. %; N , мол. доли) [48]

T, °C	P, атм																	
	100		500		1000		1500		2000		2500		3000		3500		5000	
	m	N	m	N	m	N	m	N	m	N	m	N	m	N	m	N	m	N
700	—	—	—	—	4,2	0,135	5,1	0,161	6,2	0,191	7,3	0,220	8,0	0,237	9,0	0,261	(11,5)	0,317
800	—	—	—	—	4,0	0,130	4,9	0,156	5,8	0,180	6,8	0,207	7,5	0,225	8,5	0,249	—	—
900	—	—	2,9	0,096	3,8	0,124	4,6	0,147	5,4	0,170	6,3	0,194	7,3	0,220	(8,4)	0,247	—	—
1000	1,0	0,035	2,7	0,090	3,6	0,118	4,3	0,138	5,0	0,158	5,8	0,130	7,1	0,215	(8,5)	0,249	(12,7)	0,342
1100	0,9	0,031	2,5	0,084	3,5	0,115	4,1	0,133	4,4	0,141	5,6	0,175	7,1	0,215	(8,6)	0,249	—	—
1200	0,8	0,028	2,3	0,078	3,3	0,109	3,9	0,127	4,4	0,141	5,4	0,170	7,1	0,215	(8,8)	0,257	(13,5)	0,358
1300	0,7	0,025	2,1	0,071	(3,5)	0,115	—	—	(4,6)	0,147	—	—	(7,3)	0,220	(9,0)	0,261	—	—
1400	—	—	—	—	(3,5)	0,115	—	—	(4,6)	0,147	—	—	—	—	—	—	(14,0)	—

Примечание. Здесь и в табл. 2 — в скобках данные экстраполяции.

Таблица 2

Растворимость воды в расплаве альбита [48]

T, °C	P, атм															
	100		500		1000		2000		3000		4000		5000		7000	
	m	N	m	N	m	N	m	N	m	N	m	N	m	N	m	N
900	—	—	—	—	4,8	0,423	6,9	0,519	8,4	0,572	9,1	0,593	(10,3)	0,626	(15)	0,720
1000	—	—	—	—	4,7	0,418	6,8	0,515	8,3	0,569	9,0	0,590	(10,5)	0,631	(15,5)	0,728
1100	—	—	—	—	4,6	0,412	6,7	0,511	8,1	0,562	8,8	0,584	(10,7)	0,635	(16)	0,734
1200	1,0	0,128	3,0	0,310	4,5	0,407	6,6	0,507	8,0	0,559	8,7	0,581	(10,9)	0,641	(17)	0,749
1300	0,9	0,120	2,9	0,303	4,4	0,401	6,5	0,503	7,8	0,552	(8,8)	0,584	(11,3)	0,650	(17,5)	0,731
1400	—	—	—	—	4,3	0,396	6,4	0,499	7,7	0,548	(9,1)	0,593	(12)	0,665	(18)	0,761

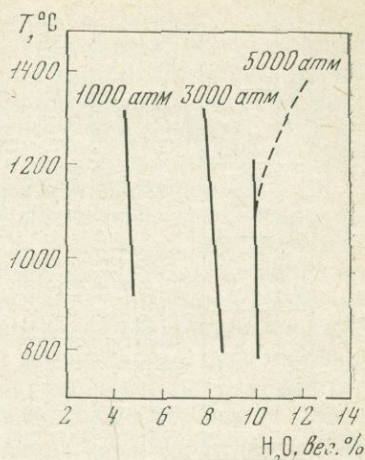
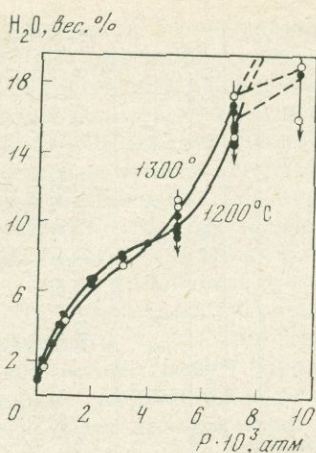


Рис. 12. Зависимость содержания воды в продуктах закалки водно-альбитового расплава от давления

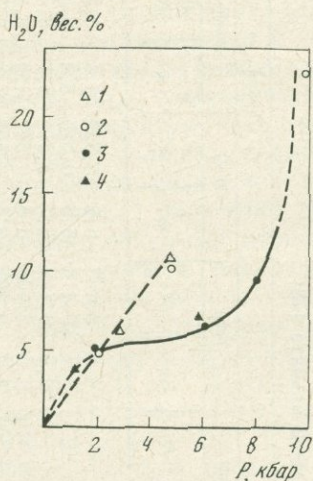


Рис. 13. Зависимость содержания воды в продуктах закалки водно-альбитового расплава от температуры

Рис. 14. Зависимость содержания воды в продуктах закалки в системе вода—кремнезем

Данные: 1 — [120], 2 — [84], 3 — [189], 4 — [236]

показывает, что различие между экспериментальными данными колеблется в пределах 0,1—0,5 вес. % воды по абсолютной величине, т. е. укладывается приблизительно в возможности метода закалки.

После опытов при давлениях 5000 атм и температурах выше 1000° С для воды характерен положительный температурный коэффициент растворимости, когда содержание H_2O в насыщенном расплаве с понижением температуры уменьшается и закалка водно-альбитовых расплавов при постоянном давлении не может обеспечить сохранения воды, и она выделяется в виде пузырьков.

Результаты обработки экспериментальных данных, характеризующих растворимость воды в расплаве альбита (m — в вес. % и N — в мол. долях), приведены в табл. 2.

Растворимость воды в расплаве кремнезема. При давлениях до

5000 атм происходит значительное снижение температуры плавления SiO_2 , в дальнейшем кривая плавления выполаживается. При давлениях до 5000 атм в расплаве кремнезема может раствориться больше 10 вес. % H_2O . В работе [120] определялась растворимость воды в расплаве кремнезема. При давлении воды 5000 атм и $T = 1400^\circ\text{C}$ растворимость составляла 11 вес. % H_2O , при 3000 атм и $T = 1400^\circ\text{C}$ равна 5,7 вес. % H_2O (рис. 14).

Кеннеди с сотрудниками [189] при давлении выше 10 000 бар был определен состав расплава и паровой фазы при $T - P$ условиях трехфазного равновесия пар + расплав + кристаллы.

Результаты опытов Кеннеди с сотрудниками приведены на рис. 14. Растворимость кварца в водной паровой фазе возрастает с ростом давления от 5,7 вес. % SiO_2 при 2000 бар до ~ 75 вес. % SiO_2 при $T - P$ условиях критической точки (9700 бар, 1080°C). Растворимость в расплаве при 2000 бар составляет 4,4 вес. % H_2O , а в критической точке — 25 вес. % H_2O .

В опытах Стюарта [236] были получены более низкие температуры трехфазной кривой (приблизительно на $15-20^\circ$) по сравнению с экспериментами Кеннеди и других. Кроме того, по определениям Стюарта, при 10 000 бар и 1055°C водно-силикатный расплав содержит $22 + 2$ вес. % H_2O , а водяная паровая фаза -38 ± 2 вес. % SiO_2 .

Исследования Накамура [211] показали неограниченную растворимость кремнезема в водном флюиде в надкритических условиях при 15 кбар (рис. 15). Для характеристики флюида использованы термины «газ» и «жидкость», относящиеся соответственно к флюиду, богатому водой и кремнеземом. Температура ликвидуса и кривая растворимости кварца непрерывно движутся в сторону низких температур. Она состоит из двух ветвей: в области до $20-25$ вес. % H_2O кривая имеет резкое снижение. При температурах около 1100°C происходит резкое изменение наклона ликвидуса, и при концентрациях воды $30-70$ вес. % ликвидус имеет пологий ход. Резкое изменение кривой ликвидуса происходит при $20-25$ вес. % H_2O . Эта концентрация почти точно соответствует концентрации критического состава, определенной Кеннеди и др. [189]. Резкое изменение ликвидуса при этих концентрациях связывается со структурным изменением расплава. Ликвидус отделяет поле флюида от поля кварц + жидкость и кварц + газ.

Растворимость воды в расплаве базальта. Первые данные по растворимости воды в расплаве базальта были получены М. П. Воларовичем, который провел единичные опыты при 1300°C и давлении воды 500—600 атм и получил значение ~ 1 вес. % [19]. Позднее были опубликованы результаты более обширных экспериментальных исследований [116, 124, 125, 177].

Химический состав образцов, использованных в опыте, приведен в приложении.

В отличие от силикатных расплавов кислого состава основные расплавы, насыщенные водой, при закалке не образуют стекол.

Продукты закалки представляют собой почти полностью закристаллизованные массы (~95 об. %), состоящие из сферолитов и дендритов неравновесного моноклинного пироксена.

Форма, в которой вода сохраняется в продуктах закалки, неясна. Почти полная закристаллизованность образцов позволяет предполагать, что вода находится в межкристаллическом пространстве. Вполне возможно, что при мгновенной кристаллизации во время закалки происходит частичная потеря первоначально растворенной воды. Однако отсутствие следов вскипания позволяет считать, что если эти потери и существуют, то они невелики.

При 1200° С и давлениях выше 1000 атм и при 1000° С и давлениях выше 3000 атм базальт (Киргурич) был полностью расплавлен и содержание воды в продуктах закалки характеризует ее растворимость при заданных T и P [116, 124]. Области, соответствующие 900—1000° С и давлениям до 3000—4000 атм, расположены ниже температуры ликвидуса базальта, поэтому содержание воды, отнесенное ко всей массе, непосредственно не отражает растворимости воды в расплаве, равновесном с кристаллами.

По данным для полностью расплавленных образцов растворимость воды в базальтовом расплаве увеличивается с ростом давления (рис. 16) и при 5000 атм и 1200° С достигает 8,5 вес. %.

Растворимость воды увеличивается также и с ростом температуры. Например, при 5000 атм и 1000° С растворимость воды равна 7,3 вес. %, а при 1200° С — 8,5 вес. %. Таким образом, система базальт—вода характеризуется положительным температурным коэффициентом растворимости воды.

Растворимость воды в расплаве базальта Колумбия-Ривер [177] близка к растворимости воды в расплаве Киргурича (табл. 3). Растворимость воды в расплаве андезитового состава несколько выше, чем в расплаве базальта.

Таблица 3

Растворимость воды в расплаве базальта (Киргурич) [48]

T, °C	P, атм											
	1000		2000		3000		4000		5000		6000	
	m	N	m	N	m	N	m	N	m	N	m	N
900	2,4*	—	2,6*	—	3,4*	—	—	—	—	—	—	—
1000	2,1*	—	3,8*	—	4,6*	—	6,0	0,183	7,3	0,217	8,8	0,254
1100	2,4*	—	4,2	0,134	—	—	—	—	—	—	—	—
1200	3,3*	—	4,6	0,144	5,7	0,175	7,0	0,209	8,5	0,246	11,1	0,306
1300	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1400	3,3	0,108	4,6	0,144	5,7	0,175	—	—	9,3	0,266	—	—

* Плавнение базальта неполное, содержание воды отнесено к массе из расплава и равновесных кристаллов.

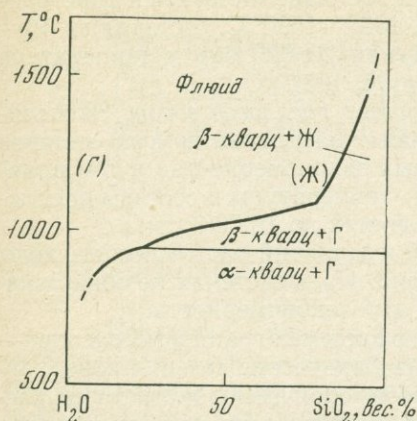
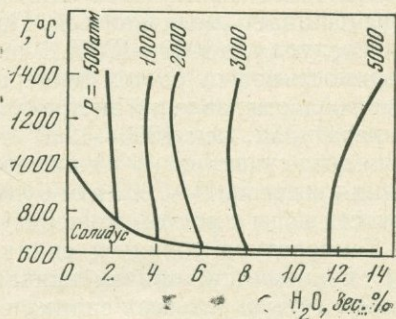
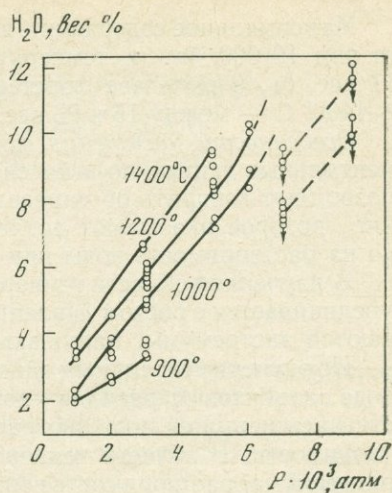


Рис. 15.
Система вода—кремнезем при 15 кбар [211]

Рис. 16.
Зависимость содержания воды в продуктах закалки водно-базальтового расплава от давления [48]

Рис. 17.
Изобарические сечения поверхности насыщения гранитного расплава водой



Обработка экспериментальных данных по растворимости воды в расплаве базальта (Киргурич) после опытов при давлениях выше 6000 атм показала, что в этой области давлений содержание воды в продуктах закалки не ложится на продолжение кривой изотермической растворимости воды при давлениях ниже 6000 атм (см. рис. 16), а оказывается смещенным в сторону более низких концентраций. Как и в случае расплава эльджуртинского гранита и альбита (см. рис. 10), этот эффект, по-видимому, является результатом сброса некоторой части первоначально растворенной воды при закалке в условиях, когда растворимость воды с понижением температуры уменьшается.

Растворимость воды в расплавах ультраосновного состава. Представления о растворимости воды в магмах ультраосновного состава могут быть получены на основании исследований условий насыщения водой расплавов системы диоксид—форстерит—анортит. В этих расплавах при 1400° С и давлении H₂O 5000 атм растворимость воды составляла 3—4 вес. % [49, 50].

Максимальное содержание воды в расплаве энстатита и форстерита при 10 000 бар и температуре 1360—1500° С составляло 10—11 вес. %, в расплаве форстерита при 20 000 бар и температуре ~1400° С — между 15 и 23 вес. % [196, 198].

Особенности насыщения силикатных расплавов водой. Экспериментальные данные по этим системам и расплавам других составов позволяют говорить об определенных закономерностях в том влиянии, которое оказывают давления, температуры и составы расплава на растворимость воды при давлениях до 10 000 атм.

В изученной области температур и давлений растворимость воды увеличивается с ростом давления (рис. 17), в системах не обнаруживаются экстремумы, нарушающие эту закономерность.

По экспериментальным данным, в системах гранитный расплав—вода, альбитовый расплав—вода изобарические сечения поверхности насыщения силикатных расплавов водой имеют экстремумы растворимости. В области температур более низких, чем температура экстремума, растворимость воды с ростом температуры уменьшается, а затем после достижения минимума с дальнейшим ростом температуры начинает увеличиваться. При давлениях до 5000—7000 атм и температурах до 1000—1200° С начиная с температуры солидуса растворимость воды с ростом температуры уменьшается. По-видимому, в этой области давлений экстремумы расположены при более высоких температурах, чем 1000—1200° С. С ростом давления температура минимума существенно понижается и, как предполагается, при давлениях выше 5000—7000 атм будет происходить увеличение растворимости воды с ростом температуры.

Температура солидуса силикатных систем с ростом давления H_2O понижается, причем кривая солидуса в $P - T$ плане имеет форму, общую для всех силикатов. При давлениях до 100—500 атм $P - T$ кривая имеет крутой наклон со значительным понижением температуры плавления. При давлениях выше 1000—2000 атм $P - T$ кривая солидуса выполаживается и в области 3000—10 000 атм характеризуется незначительным наклоном.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ФИЗИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

ВЯЗКОСТЬ

Вязкость — важная физико-химическая константа, которая необходима для описания физико-химических процессов, кроме того, она широко используется для расчетов в технике. Вязкость является свойством вещества, которое при сравнительно небольших изменениях температуры изменяется на несколько порядков. Большой диапазон изменения вязкости всегда привлекал исследователей, стремившихся использовать ее для получения сведений о структуре вещества. Но оказалось, что вязкость трудно описать с теоретических позиций. Существует большое число различного типа теоретических и полуколичественных уравнений, характеризующих процесс вязкого течения с различными приближениями. Тем более это оказалось не простой задачей для описания вязкости водно-силикатных расплавов, в которых, кроме действия температуры и давления на структуру силиката, добавилось деполимеризующее действие летучего компонента — воды.

Вязкость, характеризующая внутреннее трение, возникает при перемещении одного слоя жидкости относительно другого. Количественно вязкость определяется силой, приходящейся на единицу поверхности, действующей в направлении движения и в плоскости ее слоя и необходимой для поддержания постоянного градиента скорости между двумя параллельными плоскостями, расстояние между которыми равно 1. Вязкость выражается уравнением

$$\eta = \frac{F}{S} \left(\frac{dV}{dx} \right) = \tau \left(\frac{dV}{dx} \right),$$

где η — коэффициент внутреннего трения, или коэффициент динамической вязкости, в дальнейшем будем называть его просто вязкостью (в П); F — сила; S — поверхность; (dV/dx) — градиент скорости в направлении, перпендикулярном к поверхности движения; τ — сила, приходящаяся на единицу поверхности, действующая параллельно плоскостям, или напряжение сдвига (в дин/см²). Коэффициент кинематической вязкости выражается как $\nu = \eta/\rho$ см²/с.

Жидкости различного состава в зависимости от температуры изменяют свою вязкость в широких пределах (табл. 4; рис. 18).

Изменение вязкости жидкой воды и водяного пара при изменении температуры укладывается примерно в два с половиной порядка.

Таблица 4

Вязкость некоторых жидкостей при нормальном давлении

Вещество	$T, ^\circ\text{C}$	$\eta, \text{П}$	Источник
Вода	20	0,01005	[28, 88]
Ртуть	18	0,0159	[7, 28, 88]
NaCl	816	0,01490	[7]
KCl	800	0,01080	
MgCl ₂	808	0,04120	
CaCl ₂	800	0,04940	
Глицерин	0	121,00	[28, 88]
	10	39,50	
	20	14,80	
	30	6,00	
	50	1,90	
	100	0,13	
Масло машинное			
легкое	18	1,13	[88]
тяжелое	18	6,60	[88]

С повышением температуры вязкость воды уменьшается, а водяного пара — увеличивается. При критической температуре вязкость воды и водяного пара сливаются.

У органических жидкостей вязкость изменяется в широких пределах в зависимости от изменения температуры. При T_k вязкость жидкости и соответствующего пара сходятся [88].

Расплавленные соли имеют достаточно низкую вязкость. Так, например, вязкость NaNO_3 при 400°C равна 0,0181 П, вязкость NaCl при 816°C — 0,0149 П, в то время как вязкость воды — 0,01005 П (см. табл. 4). Вязкость расплавленных солей быстро уменьшается с температурой (см. рис. 18). Однако при сравнении со шлаками и силикатами диапазон изменения вязкости расплавленных солей лежит в довольно узких пределах [7].

По аналогии характера теплового движения частиц жидкости и частиц твердого тела при температурах, близких к температуре плавления, Я. И. Френкель [108] установил для расплавленных солей простейшего типа следующую зависимость вязкости от температуры: $\eta = Ae^{\frac{\Delta E}{kT}}$, где E — энергия активации вязкого течения, которая необходима для перемещения частиц жидкости из одного положения в другое. Она характеризует потенциальный барьер, отделяющий эти соседние положения равновесия.

Вязкость шлаков при плавлении меняется в широких пределах [38]. Отклонение от простейшей зависимости в шлаках тем сильнее, чем сильнее ассоциирована жидкость. Резкое снижение вязкости

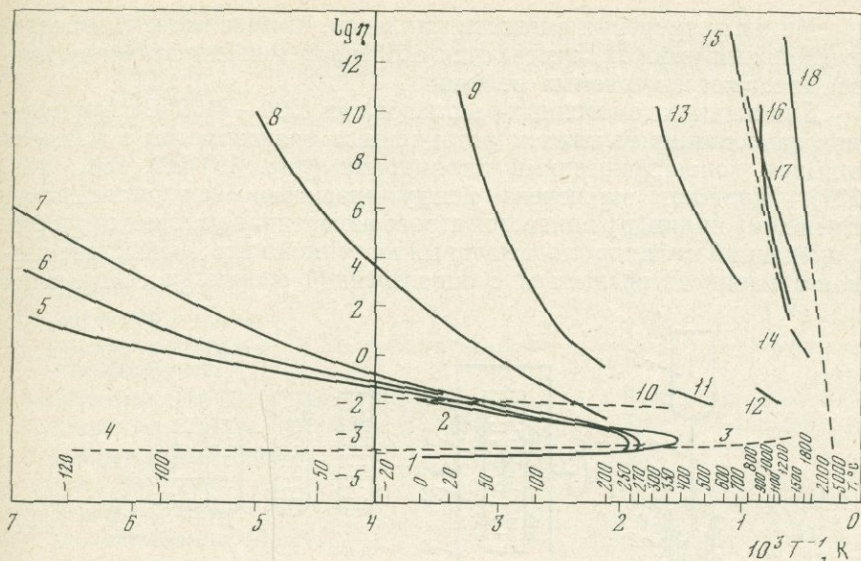


Рис. 18.

Зависимость вязкости различных газов, жидкостей и расплавов от температуры

1 — вода, 2 — водяной пар, 3 — вода при высоких температурах, 4 — азот; спирты: 5 — этиловый, 6 — пропиловый, 7 — изобутиловый; 8 — глиcerin; 9 — канифоль; 10 — ртуть; 11 — NaNO_3 ; 12 — NaCl ; 13 — B_2O_3 ; 14 — $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$; 15—16 — базальт; 17 — обсидиан (Вулкано); 18 — SiO_2

при повышении температуры вызывается либо диссоциацией комплексных анионов, либо изменением характера связи внутри комплексных анионов (т. е. соотношения гетеро- и гомеоплярной связи) [102]. Подтверждением этого служит тот факт, что эти явления не наблюдаются у солей простейшего типа. Поэтому у сложных стекол и малодиссоциированных солей наблюдается отклонение от температурной зависимости простейшего типа.

Вязкость сухих силикатных расплавов при нормальном давлении

Большой вклад в изучение вязкости расплавов магматических пород сделал М. П. Воларович. Первые его работы [17] по изучению вязкости базальта в температурном интервале $1400-1100^\circ\text{C}$ выполнены в 1933 и 1934 гг. Затем появились работы по измерению вязкости целого ряда расплавов пород [23, 25, 185, 186] (табл. 5). Эти исследования и исследования других авторов показали, что вязкость расплавов горных пород в основном подчиняется таким же закономерностям, которые наблюдались при изучении вязкости расплавов стекол и солей.

Методы измерения вязкости расплавов, применяемые в экспериментальных работах, отмечаются особенностями, характеризующими диапазон измеряемых величин.

Для жидких гомогенных расплавов при 1200—1400° С и нормальном давлении применяются ротационные вязкозиметры с вращающимися концентрическими цилиндрами (рис. 19) [17, 168, 224, 231]. Жидкость заключена между вращающимися цилиндрами. Внешнему цилиндру придается строго измеренная угловая скорость. Внутренний цилиндр, подвешенный на тонкой нити, вследствие вязкости начинает вращаться с определенной скоростью. Определяя

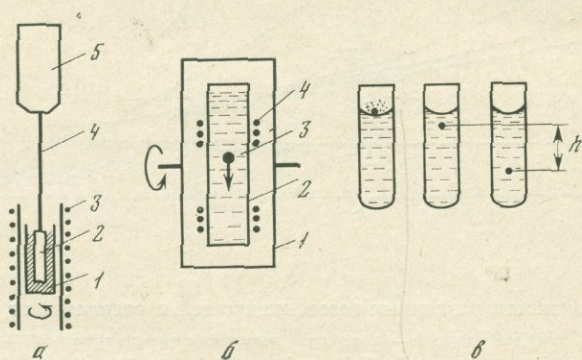


Рис. 19.

Схемы аппаратов для изучения вязкости

a — ротационный вязкозиметр: 1 — тигель с веществом, 2 — внутренний цилиндр, 3 — печь, 4 — стержень; 5 — визкозиметр; *б* — вращающийся визкозиметр: 1 — корпус аппарата, 2 — измерительная ячейка, 3 — падающий груз, 4 — счетчики;

в — схема измерения вязкости расплава методом падающего шарика, показана последовательность операций

момент силы при вращении внутреннего цилиндра, можно определить вязкость. Прибор калибруется по вязкости известной жидкости. Вязкость рассчитывается по формуле

$$\eta = \frac{M}{4\pi\Omega(h+l)} \left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{R^2} \right),$$

где M — момент сил, действующих на вращающийся цилиндр; Ω — угловая скорость внешнего цилиндра; r — радиус внутреннего цилиндра; R — радиус наружного цилиндра; h — высота слоя жидкости между двумя цилиндрами; l — поправка на эффективную длину внутреннего цилиндра.

Широко используется метод измерения скорости падения платиновых шариков в жидкости под действием сил тяжести (см. рис. 19). Вязкость определяется по формуле Стокса [63, 163, 229]

$$\eta = \frac{2}{9} gr^2 \frac{(\delta - d)}{v},$$

Таблица 5

Связь между вязкостью магматических расплавов (при нормальном давлении и температуре 1400°С) и коэффициентом кислотности α по Левинсон-Лессингу [20]

Порода (место взятия проб)	α	$\lg \eta$
1. Базальт (Ереван)	1,47	1,75
2. Тешенит (Курсеби)	1,75	2,94
3. Андезит (Қазбек)	2,53	3,08
4. Диабаз № 1 (Телики)	1,52	1,79
5. Базальт оливинный (Ключевский вулкан, поток Киргурич)	1,71	2,1
6. Обсидиан (Ереван, Сухой фонтан)	4,38	5,24
7. Стекло из трахита, плавленного с добавками	3,93	2,58
8. Диофир (Красноуральск)	1,8	2,85
9. Лава (Везувий)	1,50	2,4
10. Базальт (Алагез)	1,61	2,556
11. Андезитобазальт (Алагез)	1,88	3,297
12. Андезит (Алагез)	2,33	3,895
13. Дацит (Алагез)	2,72	4,182
14. Щелочной дацит (Алагез)	3,26	4,312
15. Диабаз № 101 онежский (Шелика)	1,81	1,900
16. Диабаз № 103 (Шелика)	1,73	1,900
17. Уртит (Кольский п-ов, Мончетундра)	1,04	3,5
18. Эгириновая порода	—	2,0
19. Шлак синтетический	1,11	1,3
20. Шлак № 1276/2	1,92	0,6
21. Стекло	6,2	2,6
22. Стекло	6,89	2,5
23. Кварцевое стекло	—	10,5
24. Базальт оливинный (Гамбудо)	1,54	2,14
25. Базальт оливинный (Конура)	1,66	2,08
26. Андезитобазальт (Мотомура)	1,73	2,13
27. Базальт нефелиновый (Нагахана)	1,05	1,91
28. Андезит авгитовый (Миакосима)	1,89	2,25
29. Двупироксеновый андезит (Азама-нама)	2,22	3,0
30. Двупироксеновый андезит (Тарума)	2,07	3,0
31. Двупироксеновый андезит (Комагадаке)	2,44	3,2
32. Двупироксеновый андезит (Сакурашима)	2,39	3,45
33. Роговообманковый слюдяной андезит (Унзен)	2,89	4,2
34. Пехштейн (Арита)	4,59	6,65
35. Гранит роговообманковый (Сумиоши)	4,56	6,3
36. Пемза (липарит) (Нийима)	4,32	6,65
37. Обсидиан (Оки)	3,78	6,0

Таблица 5 (окончание)

Порода (место взятия проб)	α	$\lg \eta$
38. Ортоклаз синтетический	3	7,009
39. Альбит синтетический	3	5,250
40. Диопсид синтетический	2	1,903
41. Диабаз (Онежское оз.)	1,7	1,22

Примечание. Породы 1—23 изучены М. П. Воларовичем, 24—40 — Кани, 41 — А. С. Гинзбургом.

где r — радиус шарика; v — скорость падения; δ — плотность шарика; d — плотность среды; g — ускорение силы тяжести.

При использовании шариков малых размеров удобно определять вязкость на основе соотношения $\eta_1 v_1 / \Delta \rho_1 = \eta_2 v_2 / \Delta \rho_2$, полученного из уравнения Стокса. В этом случае шарики калибруются по вязкости известной жидкости.

При использовании шариков методы измерения вязкости различаются в зависимости от способа фиксации начального и конечного положения шарика. В случае силикатных расплавов возможно использовать метод закалки расплава для фиксации начального и конечного положения шарика. В этом случае большую роль играет размер шарика. Применение шариков малых размеров с диаметром $\sim 0,1$ мм позволяет измерять низкие значения вязкости. Скорости прохождения шариков в зависимости от вязкости жидкости и размеров шариков могут составлять от нескольких минут до нескольких часов. Режим эксперимента выбирается так, чтобы начальные и конечные моменты времени при закалке расплава мало влияли на точность.

Метод измерения вязкости с использованием шариков малых размеров оказался пригодным для измерений в области высоких давлений в сухих условиях и в расплавах, содержащих летучие компоненты.

Применение шариков больших размеров (с диаметром $\sim 2,5$ мм) позволяет использовать радиоактивный элемент, заделанный в шарик, и при помощи γ -счетчиков фиксировать верхнее и нижнее положение при движении шарика [91].

В диапазоне высоких значений вязкости (10^8 — 10^{13} П) применяются методы растяжения образцов или нитей стекла, приготовленного из породы под определенным грузом (см. рис. 19, в) [21, 23, 225]. Вязкость рассчитывается по формуле

$$\eta = Mgl / 3\pi r^2 v,$$

где M — груз; g — ускорение силы тяжести; l и r — длина и радиус нити; v — скорость удлинения.

Используется также метод прогиба образца породы или приготовленного из нее стекла при определенном режиме нагружения [207]. Вязкость образца рассчитывается по соотношению между напряжением, прогибом и временем в соответствии с моделью Бюргера.

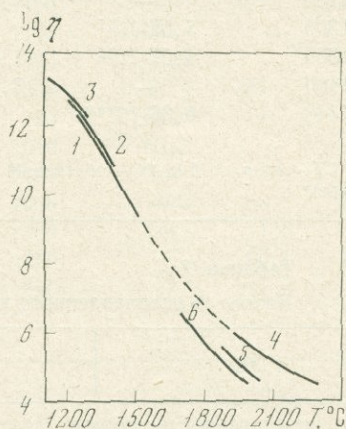
Использовался также метод сжатия образца для определения вязкости базальта методом размягчения [162, 163].

Состав магматических пород отличается значительной сложностью, поэтому для получения общих закономерностей изменения вязкости от состава целесообразно рассмотреть данные, относящие-

Рис. 20.

Зависимость вязкости кремнезема от температуры

Данные: 1 — [199], 2, 3 — [211], 4 — [137],
5 — [144], 6 — [98]



ся к простым бинарным системам, в которых постепенно изменялось содержание кремнезема и катионов.

Вязкость кремнезема при высоких температурах приведена на рис. 20 и в табл. 6—7. Вязкость кремнезема сильно снижается при повышении температуры, однако она остается значительно выше вязкости силикатных расплавов сложного состава. Экспериментальные данные по вязкости расплавленного кремнезема и вязкости кварцевого стекла в области размягчения укладываются на продолжение одной и той же кривой. На основании многочисленных экспериментальных исследований физических свойств и структуры кварцевого стекла считается, что расплав кремнезема представляет сплошную пространственную решетку, состоящую из тетраэдров SiO_4 , и что не существует принципиальных отличий между структурой расплавленного кремнезема и кремнеземом в застывшем состоянии [38]. В соответствии с этими представлениями в расплаве кремнезема должны существовать агрегаты $(\text{SiO}_2)_n$, подобные которым, но большего размера, должны сохраняться в затвердевшем кварцевом стекле. На основании экспериментальных данных и уравнения Шепперда и Хаука Н. В. Соломин [98] оценил число молекул в агрегате. Согласно его данным, при 1275°C $n = 1150$, а при 2000°C $n = 590$.

Таблица 6

Вязкость кварцевого стекла [21] (выборные данные)

T, °C	Измерения*			
	I	II	III	IV
1100	—	—	—	$4,67 \cdot 10^{13}$
1200	—	$4,51 \cdot 10^{12}$	—	—
1240	—	$2,48 \cdot 10^{12}$	$3,90 \cdot 10^{12}$	—
1280	—	$1,06 \cdot 10^{12}$	$1,87 \cdot 10^{12}$	$3,23 \cdot 10^{12}$
1300	$5,05 \cdot 10^{11}$	—	$1,05 \cdot 10^{12}$	$2,04 \cdot 10^{12}$
1360	$1,07 \cdot 10^{11}$	$1,04 \cdot 10^{11}$	$1,81 \cdot 10^{11}$	—
1400	—	$3,52 \cdot 10^{10}$	$4,62 \cdot 10^{10}$	—
1440	$9,35 \cdot 10^{9**}$	—	$1,68 \cdot 10^{10}$	—

* I — III — образец № 1; IV — образец № 2.

** T = 1437° C.

Таблица 7

Вязкость расплавленного кварцевого стекла

T, °C	lg η	η
2060*	—	$2,40 \cdot 10^4$
2000	4,65	$4,62 \cdot 10^4$
1940	4,75	$5,61 \cdot 10^4$
1924	—	$1,47 \cdot 10^5$
1880	5,155	$1,43 \cdot 10^5$
1800	5,75	$5,61 \cdot 10^5$
1720	6,47	$2,95 \cdot 10^6$

* E = 134,1 ± 8,7 ккал/моль;

lg $10^4 = -82 \pm 0,9$.

Примечание. Для 2060 и 1924° C — данные [144], для всех остальных температур — [98].

Бокрис, Маккензи и Китчинер [144] измерили вязкость жидких силикатных систем $\text{Li}_2\text{O} + \text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O} + \text{SiO}_2$, $\text{MgO} + \text{SiO}_2$, $\text{SrO} + \text{SiO}_2$, $\text{BaO} + \text{SiO}_2$ до 1800° C и вязкость чистого кремнезема до 2050° C (табл. 7, 8). Было показано, что с уменьшением содержания кремнезема вязкость расплава уменьшается. Фундаментальные изменения в силикатной сетке наблюдаются при добавлении около 10 мол. % окислов щелочных металлов и около 20 мол. % окислов щелочноземельных металлов. Механизм действия окислов металлов при этих концентрациях сводится к разрушению кремнекислотной сетки. На основе этих данных

Таблица 8

Вязкость бинарных расплавов (в П) при содержании оксида металла в пределах (10—20—45) мол. % [144]

Система	M ₂ O (МО)	SiO ₂	T _{ликвид} °C	T, °C		
				1400	1550	1700
Li ₂ O+SiO ₂	11,0/20,0*	89,0/80,0	1370	191	72,4	27,5
	25,0/40,0	75,0/60,0	1140	9,55	—	—
Na ₂ O+SiO ₂	10,3/10,0	89,7/90,0	1490	—	427	123
	20,5/20,0	79,5/80,0	1150	100	—	—
K ₂ O+SiO ₂	35,8/35,0	64,2/65,0	870	22,9	—	—
	15,9/10,8	84,1/89,2	1360	1180	347	—
Mg+SiO ₂	31,1/22,3	68,9/77,7	780	229	—	—
	48,0/33,4	56,0/66,6	1010	60,3	—	—
Sr+SiO ₂	34,8/44,3	65,2/55,7	1630	—	—	4,63
	30,3/20,1	69,7/79,9	1680	—	—	80,4
BaO+SiO ₂	54,0/40,5	46,0/59,5	1480	—	11,5	4,79
	46,1/25,1	53,9/74,9	1460	—	66,1	21,4
	63,2/40,2	36,8/59,8	1450	—	11,8	5,37

* В числителе — вес.%, в знаменателе — мол.%.

Таблица 9

Сравнение энергии активации вязкого течения и электропроводности для бинарных силикатных расплавов [141]

Компо- нент	Мол. %	E _η , ккал/моль	E _σ , ккал/моль	Компо- нент	Мол. %	E _η , ккал/моль	E _σ , ккал/моль
	45	25	10		45	41	28
	33	33	12		40	43	30
Na ₂ O	50	32	13	SrO	50	36	26
	33	38	12		40	45	30
	25	38	11		33	47	34
	15	48	12		25	53	42
K ₂ O	33	45	8	BaO	50	35	17
	25	45	9		40	43	25
	15	46	13		33	46	32
					20	59	49

была разработана теория дискретных анионов [202]. Согласно данным авторов, в интервале составов от 10 (20) до 50% Me_xO анионы представляют постепенно уменьшающиеся комочки с общей формулой (Si_nO_{2n+3})⁶⁻. Одновременно с уменьшением вязкости происходит снижение и энергии активации вязкого течения (табл. 9).

Способность алюминия к изоморфному замещению кремния была отмечена при экспериментальном изучении алюмосиликатных расплавов. На этом основании кремний и алюминий [209, 226], как и некоторые другие (P^{5+} , Fe^{3+}), рассматривались как сеткообразующие катионы [162]. Детальное изучение вязкости алюмосиликатных расплавов указало на более сложное поведение алюминия. Роль алюминия в алюмосиликатных расплавах изучалась в работах [193, 215, 218].

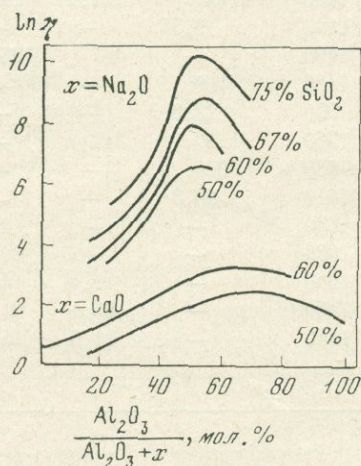


Рис. 21. Зависимость вязкости в системах $SiO_2-Al_2O_3-CaO$ [193, 218] и $SiO_2-Al_2O_3-Na_2O$ [215] от содержания Al

В двойных алюмосиликатных расплавах добавление глинозема к кремнезему приводит к снижению вязкости. В этом случае алюминий не изоморфен с кремнием и находится в шестерной координации. При добавлении его к расплаву кремнезема, очевидно, происходят разрывы в кремнекислотной сетке.

В тройных расплавах $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ [215] и $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ [193] алюминий ведет себя двойственно. При фиксированном содержании кремнезема добавление катионов приводит к снижению вязкости. Добавление глинозема приводит к увеличению вязкости до определенного предела, равного эквимольному количеству Al_2O_3 и Na_2O или CaO . При таком содержании окислов в расплаве наблюдается максимум вязкости, после которого происходит снижение ее (табл. 10; рис. 21). Такой ход кривых вязкости, по-видимому, связан со сменой координации у алюминия. Эти данные послужили основой, на которой Боттинга и Вейл [148] постулировали существование групп $MAIO_2$ и MAI_2O_4 в расплавах при построении модели расчета вязкости сложных систем при нормальном давлении.

Вязкость чистого расплава глинозема при $2150^\circ C$ равна 0,6 П. В расплаве, содержащем 50% Al_2O_3 и 50% SiO_2 , вязкость увеличивается примерно в 3,6 раза (2,2 П) [193]. Вязкость чистого рас-

Таблица 10

Вязкость системы $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ [193] при 1600—1800° С

SiO ₂ , вес. %	Al ₂ O ₃ , вес. %	CaO, вес. %	η, П		
			1600 °С	1700 °С	1800 °С
10	30	60	1,3	0,8	0,6
10	40	50	2,3	1,5	1,0
10	50	40	3,4	1,7	1,2
10	55	35	3,9	1,9	1,4
10	65	25	—	1,7	1,2

Примечание. В работах [193] приведены также данные с различными содержаниями SiO₂ (в вес.%) в интервале температур 1450—2100° С.

плава кремнезема при 2060° С равна $2,4 \cdot 10^4$ П [144], при 2000° С— $2,28 \cdot 10^4$ П [98].

Вязкость расплава магматических пород изменяется в очень широких пределах в соответствии с большим разнообразием пород и различием их химического состава. В значительной степени вязкость магматических пород определяется вязкостью порообразующих минералов, составляющих породу. К сожалению, измерения вязкости расплавов минералов малочисленны. Однако имеющиеся данные показывают их определяющую роль. Вязкость альбита оказалась близкой к вязкости гранита и обсидиана, вязкость диопсида близка к вязкости основных пород [20, 186].

Исследование вязкости обсидианов проводилось рядом авторов [20, 22, 25, 67, 163, 186, 208]. Вязкость расплавов гранитов и обсидианов оказалась близкой. Кислые магматические расплавы обладают наиболее высокой вязкостью из всех магматических расплавов, которая, однако, на четыре-пять порядков ниже вязкости кремнезема (рис. 22; табл. 11). При 1200° С вязкость кислых расплавов лежит в пределах $10^5\text{—}10^8$ П, при 1400° С она равна $10^{4,5}\text{—}10^{6,5}$ П. Из кислых магматических расплавов шире исследовалась вязкость обсидианов.

Исследования М. П. Воларовича и А. А. Леонтьевой [22] показали, что изменение вязкости обсидианов при 800—1200° С имеет линейный характер, т. е. вязкость гомогенного расплава и стеклообразного состояния в области размягчения подчиняется одной и той же температурной зависимости. В более широком интервале температур от 800 до 1700° С линейную зависимость вязкости обсидиана от температуры получил Каррон [163]. Таким образом, линейная зависимость вязкости от температуры в широких пределах у кислых магматических расплавов показывает, что не существует принципиальных различий в агрегатном состоянии между расплавом и стеклом того же состава, как это показано было для кремнезема. В частично закристаллизованных кислых магматических рас-

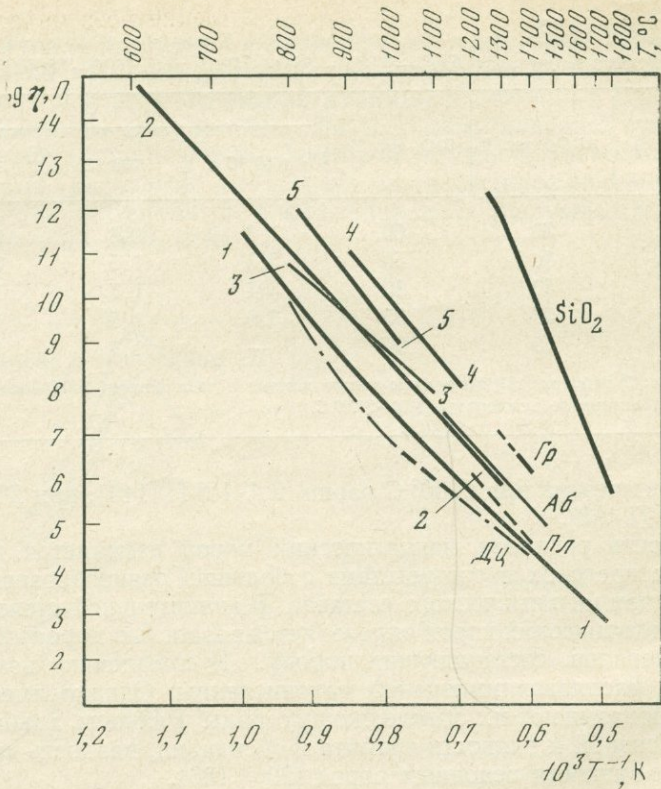


Рис. 22.

Зависимость вязкости обсидианов, кислых пород и минералов от температуры
 Данные: 1 — [163], 2 — [208], 3, 4 — [20, 22], 5 — [219]; Гр — гранит, Аб — альбит, Дц —
 дацит, Пл — плагиоклаз [23, 185]

плавах будут наблюдаться значительные отличия от линейной температурной зависимости вязкости.

Расплавы андезитов, которые имеют в своем составе промежуточное между кислыми и основными составами содержание кремнезема, в соответствие с этим имеют промежуточную между гранитами и базальтами вязкость, которая при $1400^\circ C$ лежит в пределах 10^3 — $10^4 \cdot \Pi$ (см. табл. 5, 11; рис. 23).

Исключительно малая вязкость базальта и диабаза была показана М. П. Воларовичем [17] (рис. 24) в температурном интервале 1110 — $1400^\circ C$. Причем вязкость расплава базальта оказалась значительно ниже не только кислых расплавов, но и меньше, чем у андезита, в 21 раз при $1400^\circ C$, а при $1200^\circ C$ в 40 раз. Вязкость базальтов различного состава изучали в работах [17, 23, 168, 186, 207, 208, 220, 225, 235]. В зависимости от химического состава и главным образом от содержания кремнезема при $T = 1300$ — $1400^\circ C$

Таблица 11

Вязкость расплавов магматических пород в зависимости от температуры

Порода (место взятия проб)	T, °C	η , П	Порода (место взятия проб)	T, °C	η , П
Базальт (Армения, Алагез) [25]	1400	$3,53 \cdot 10^2$	Базальт (Гавайский) [231]	950	$1,3 \cdot 10^6$
	1340	$6,50 \cdot 10^2$		900	$2,9 \cdot 10^6$
	1320	$8,20 \cdot 10^2$		1300	$9,5 \cdot 10$
	1280	$1,34 \cdot 10^3$		1235	$2,0 \cdot 10^2$
	1220	$2,96 \cdot 10^3$		1220	$2,25 \cdot 10^2$
	1160	$6,82 \cdot 10^3$		1210	$2,40 \cdot 10^2$
Андезит (Армения, Алагез) [25]	1400	$7,85 \cdot 10^3$	1200	$3,20 \cdot 10^2$	
	1350	$1,44 \cdot 10^4$	1190	$4,80 \cdot 10^2$	
	1300	$3,0 \cdot 10^4$	1170	$7,80 \cdot 10^2$	
	1250	$4,9 \cdot 10^4$	1165	$7,10 \cdot 10^2$	
	1200	$1,05 \cdot 10^5$	1160	$8,70 \cdot 10^2$	
	1170	$1,57 \cdot 10^5$	1150	$1,90 \cdot 10^3$	
	1140	$2,71 \cdot 10^5$	1400	$1,2 \cdot 10^2$	
Андезито-базальт (Армения, Алагез) [25]	1400	$1,98 \cdot 10^3$	Базальт (Киргурич, Ключевская сопка) [126]	1300	$5,0 \cdot 10^2$
	1300	$5,65 \cdot 10^3$		1200	$5,5 \cdot 10^3$
	1210	$2,02 \cdot 10^4$	Обсидиан (Вулкано) [163]	1700	$1,2 \cdot 10^3$
	1160	$4,8 \cdot 10^4$		1587	$3,1 \cdot 10^3$
	1100	$1,68 \cdot 10^5$		1491	$9,5 \cdot 10^3$
1050	$7,06 \cdot 10^5$	1400	$3,0 \cdot 10^4$		
Дацит (Армения, Ала- гез) [25]	1400	$1,52 \cdot 10^4$	1298	$1,2 \cdot 10^5$	
	1300	$5,3 \cdot 10^4$	900	$5,1 \cdot 10^8$	
	1200	$2,22 \cdot 10^5$	873	$1,6 \cdot 10^9$	
	1100	$1,69 \cdot 10^6$	812	$8,9 \cdot 10^9$	
			768	$4,5 \cdot 10^9$	
Щелочной дацит (Ар- мения, Алагез) [25]	1400	$2,05 \cdot 10^4$	Обсидиан (Арканзас) [163]	950	$2,4 \cdot 10^9$
	1300	$7,4 \cdot 10^4$		900	$1,1 \cdot 10^{10}$
	1200	$2,7 \cdot 10^5$		850	$4,1 \cdot 10^{10}$
	1100	$2,4 \cdot 10^6$		800	$4,4 \cdot 10^{11}$
Обсидиан (Забай- калье, Крестовая го- ра) [67]	1200	$1,91 \cdot 10^7$	Обсидиан (Липари) [163]	950	$1,1 \cdot 10^9$
	1160	$9,5 \cdot 10^7$		900	$4,0 \cdot 10^9$
	1100	$3,5 \cdot 10^8$		850	$2,1 \cdot 10^9$
	1045	$7,0 \cdot 10^8$		800	$1,1 \cdot 10^{11}$
	940	$3,5 \cdot 10^9$			
Обсидиан (Армения, Ани) [67]	1110	$1,11 \cdot 10^8$	Обсидиан (Исланд- ский) [163]	950	$4,0 \cdot 10^9$
	1050	$3,22 \cdot 10^8$		900	$1,8 \cdot 10^{10}$
	1015	$4,02 \cdot 10^8$		850	$1,1 \cdot 10^{11}$
	950	$1,83 \cdot 10^9$	825	$4,5 \cdot 10^{11}$	
	900	$6,28 \cdot 10^9$	Андезит [168]	1498	$3,00 \cdot 10^2$
	850	$1,58 \cdot 10^{10}$		1455	$4,7 \cdot 10^2$
Риолит [221]	1100	$2,2 \cdot 10^5$		1415	$7,2 \cdot 10^2$
	990	$8,0 \cdot 10^6$		1380	$1,01 \cdot 10^3$

Таблица 11 (окончание)

Порода (место взятия проб)	T, °C	η , П	Порода (место взятия проб)	T, °C	η , П		
Гиперстеновый анде- зит [168]	1340	$1,37 \cdot 10^3$	Базальт [168]	1225	$3,5 \cdot 10^2$		
	1300	$2,4 \cdot 10^3$		1190	$4,9 \cdot 10^2$		
	1260	$>4,0 \cdot 10^3$		1150	$7,2 \cdot 10^2$		
	1493	$2,3 \cdot 10^2$		1130	$1,0 \cdot 10^3$		
	1458	$3,4 \cdot 10^2$		1110	$1,5 \cdot 10^3$		
	1418	$5,3 \cdot 10^2$		1090	$2,0 \cdot 10^3$		
	1380	$7,9 \cdot 10^2$		1468	$2,0 \cdot 10$		
	1340	$1,05 \cdot 10^3$		1421	$3,0 \cdot 10$		
	1300	$1,8 \cdot 10^3$		1383	$4,7 \cdot 10$		
	1260	$3,0 \cdot 10^3$		1342	$8,1 \cdot 10$		
Керсантит [168]	1462	$1,7 \cdot 10^2$	Оливиновый базальт [168]	1305	$1,28 \cdot 10^2$		
	1420	$3,0 \cdot 10^2$		1264	$2,2 \cdot 10^2$		
	1378	$4,4 \cdot 10^2$		1230	$3,25 \cdot 10^2$		
	1341	$5,3 \cdot 10^2$		1190	$4,80 \cdot 10^2$		
	1302	$9,0 \cdot 10^2$		1150	$7,5 \cdot 10^2$		
	1264	$1,4 \cdot 10^3$		1110	$1,65 \cdot 10^3$		
	1225	$2,0 \cdot 10^3$		1418	$1,0 \cdot 10$		
	1886	$3,2 \cdot 10^3$		1378	$1,8 \cdot 10$		
	Тефрит [168]	1462		$3,6 \cdot 10$	Оливиновый базальт [168]	1338	$3,6 \cdot 10$
		1416		$6,6 \cdot 10$		1300	$6,2 \cdot 10$
1378		$1,03 \cdot 10^2$	1260	$1,0 \cdot 10^2$			
1340		$1,55 \cdot 10^2$	1220	$1,95 \cdot 10^2$			
1300		$2,45 \cdot 10^2$	1180	$3,3 \cdot 10^2$			
1261		$3,7 \cdot 10^3$	1138	$6,7 \cdot 10^2$			
1224		$5,0 \cdot 10^2$	1330	$1,1 \cdot 10$			
1188		$7,0 \cdot 10^2$	1292	$3,3 \cdot 10$			
1144		$1,3 \cdot 10^3$	1253	$1,1 \cdot 10^2$			
1101		$2,1 \cdot 10^3$	1215	$3,0 \cdot 10^2$			
Базальт трахидолери- товый [168]	1462	$2,0 \cdot 10$	Оливиновый долерит [168]	1175	$1,4 \cdot 10^3$		
	1418	$3,3 \cdot 10$		1338	$1,0 \cdot 10$		
	1380	$6,2 \cdot 10$		1295	$2,3 \cdot 10$		
	1340	$9,8 \cdot 10$		1260	$5,5 \cdot 10$		
	1300	$1,5 \cdot 10^2$		1220	$2,0 \cdot 10^2$		
	1262	$2,35 \cdot 10^2$		1180	$5,9 \cdot 10^2$		

вязкость базальтов лежит в пределах от $2,5 \cdot 10$ до $3 \cdot 10^2$ П (см. рис. 24, а, б; табл. 11). Наибольшие значения у базальтов имеют те из них, которые близки к андезитобазальтам, наименьшие значения — оливиновые толеиты из срединных океанических хребтов (см. табл. 11).

Исследования вязкости синтетической силикатной жидкости, имеющей химический состав лунного базальта (43% SiO₂), показа-

ли, что при 1495°C вязкость равна 4,5 П, а при 1395°C — 10 П при измерениях на воздухе. При измерениях в атмосфере аргона вязкость равна 5,0 П при 1450°C и 7,1 при 1395°C [208, 210]. Такой низкой вязкостью не обладает ни одна из изученных вулканических земных пород в сухих условиях в отсутствие летучих компонентов.

Малая вязкость базальтовых расплавов в первую очередь объясняется небольшим содержанием кремнекислоты и наличием железа. В условиях медленного охлаждения при температуре около 1150°C у базальта появляются кристаллы. После этого вязкость резко увеличивается. Наличие в расплаве кристаллов превращает гомогенную ньютоновскую жидкость в суспензию, для которой должны применяться такие понятия, как кажущаяся вязкость.

В гомогенном расплаве вязкость базальта и других основных пород подчиняется линейной зависимости от температуры в соответствии с уравнением

$$\lg \eta = Ae^{E/kT}.$$

Влияние кристаллов на вязкость магматических расплавов и пород изучалось в ряде работ [23, 168, 208, 231, 235]. Для этой цели использовались подходы с двух сторон: со стороны жидкости и со стороны твердого тела. При первом подходе использовались жидкости с различной степенью закристаллизованности. Измерения вязкости велись при охлаждении расплава магматической породы ступенчатым микроскопическим изучением количества кристаллов.

При подходе со стороны твердого тела имеются два случая: во-первых, используется стеклообразная переплавленная порода; во-вторых, — естественная кристаллическая порода. Таким образом, если подходить со стороны жидкости, то можно изучать частично закристаллизованные жидкости, например с 25—30% крис-

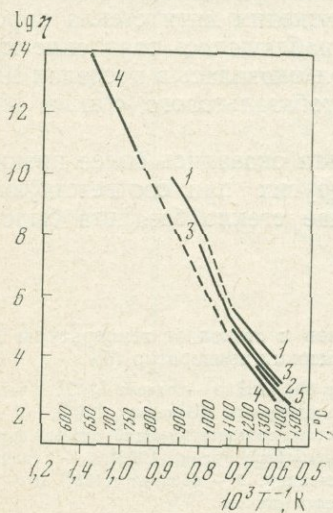


Рис. 23.
Зависимость вязкости андезитов от температуры.

Данные: 1, 2 — [23, 17], 3 — [208], 4 — [223, 225], 5 — [1168]

таллов. При подходе со стороны твердой кристаллической породы при частичном плавлении породы, например при плавлении микролитов, можно судить о вязкости породы при 5—10% жидкости в породе. При вязком течении переплавленных образцов породы в области размягчения или частичного плавления происходит значительное изменение вязкости.

Изменения вязкости переплавленных образцов базальта и других горных пород (стекло) при 600—750° С (см. табл. 11) [225] и при 800—1050° С [23] (табл. 12) показали, что результаты этих исследований согласуются с результатами измерения вязкости расплавов этих пород при 1200—1400° С [18, 126, 208, 223, 231]. Пунктирные линии (рис. 24, а), соединяющие высокотемпературные результаты, построены по интерполяции. Относительное расположение вязкости у кислых и основных пород иное. У кислых пород — обсидиана и дацита — эти кривые имеют пологий ход, у обсидиана — близкий к линейному. У базальта, имеющего более низкую вязкость при высоких температурах, по данным М. П. Воларовича и других [23], наблюдается больший температурный ход кривой вязкости по сравнению с кислыми составами, объясняемый появлением кристаллов.

Микроскопическое изучение базальта, подвергнутого растяжению при определении вязкости в интервале температур 800—1050° С, показало наличие в нем мельчайших кристалликов магнетита. Температурные условия опыта измерения вязкости соответствуют условиям образования кристаллов магнетита при отжиге стекла. Избежать их появления при этих температурах и при измерении вязкости оказалось невозможным. Поэтому значения вязкости базальта по данным М. П. Воларовича и других оказались более высокими, чем по данным Скарфа [225].

Скарф проводил измерения вязкости различных базальтовых стекол при 650—750° С методом растяжения нити стекла породы. При этих температурах в стеклах не наблюдалось появления кристаллов. Вязкость базальтовых стекол оказалась в пределах 10^{13} — 10^{11} при 650—700° С, а для андезитобазальтового стекла 10^{14} — 10^{12} .

Данные Скарфа для стекла базальта оказались более низкими, чем данные М. П. Воларовича и других при соответствующих температурах, так как в первом случае стекло базальта было без

Рис. 24.

Зависимость вязкости базальтовых расплавов и стекол от температуры (а) и вязкость базальтовых расплавов в области высоких температур (б)

Данные: 1 — кварцевый толеит [126], 2 — базальт 404 [23], 3 — толеит [223], 4 — оливниновый базальт [223], 5 — галапагосский оливниновый базальт [208], 6 — базальт колумбийский [208], 7 — искусственный состав, соответствующий лунной породе, измерение на воздухе, 7' — то же измерение в атмосфере аргона [209], 8 — гавайский толеит [231], 8' — кривая вязкости при кристаллизации, 9 — базальт [168], 10 — оливниновый базальт [168], 2', 3', 4' — кривые вязкости стекол

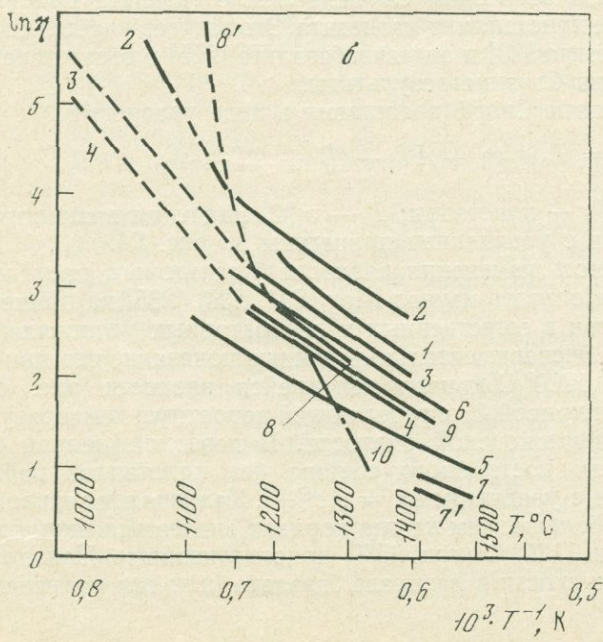
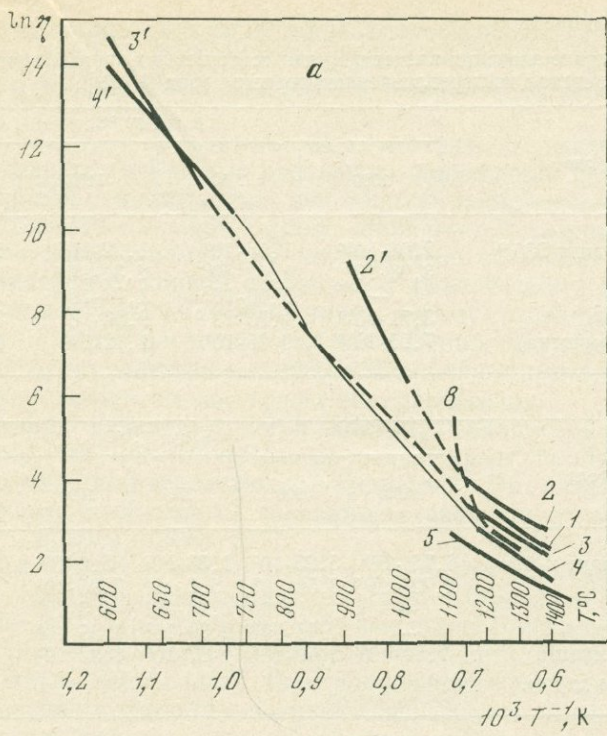


Таблица 12

Средние значения вязкости η для естественных горных пород А и стекол из переплавленных горных пород Б [23]

Порода	А при T , °C			
	1000	1050	1100	1150
Щелочной дацит 226 *	$2,04 \cdot 10^{10}$	$1,55 \cdot 10^9$	$1,22 \cdot 10^8$	$1,07 \cdot 10^7$
Андезит 83	$3,98 \cdot 10^9$	$1,02 \cdot 10^9$	$2,34 \cdot 10^8$	—
Базальт 404	—	$5,00 \cdot 10^9$	$1,78 \cdot 10^9$	$7,5 \cdot 10^8$
Андезит 181	$3,71 \cdot 10^{10}$	$1,70 \cdot 10^{10}$	$9,80 \cdot 10^9$	$3,88 \cdot 10^9$
Андезит (Камчатка)	$7,95 \cdot 10^{10}$	$9,95 \cdot 10^9$	$1,12 \cdot 10^9$	$1,95 \cdot 10^8$

Порода	Б при T , °C				
	850	900	950	1000	1050
Щелочной дацит 226 *	$6,75 \cdot 10^8$	$5,25 \cdot 10^7$	$1,33 \cdot 10^7$	$5,0 \cdot 10^6$	$1,99 \cdot 10^6$
Андезит 83	$2,22 \cdot 10^{10}$	$3,54 \cdot 10^9$	$5,6 \cdot 10^8$	$7,95 \cdot 10^7$	$1,32 \cdot 10^7$
Базальт 404	—	$1 \cdot 10^{10}$	$1,78 \cdot 10^8$	$6,3 \cdot 10^6$	$3,75 \cdot 10^5$
Андезит 181	—	$1,45 \cdot 10^{10}$	$2,39 \cdot 10^9$	$4,56 \cdot 10^8$	$1,78 \cdot 10^7$
Андезит (Камчатка)	$7,54 \cdot 10^8$	$2,69 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^8$	$4,32 \cdot 10^7$	$1,75 \cdot 10^7$

* При 800°C $\eta = 1,13 \cdot 10^{10}$.

кристаллов, а во втором случае в стекле базальта присутствовали мельчайшие кристаллики магнетита. Это подтверждается еще тем, что стекла андезита [23] и андезитобазальта [225] в отсутствие кристаллов показали близкие результаты.

Свои данные Скарф представил в виде уравнения

$$T \lg_{10} \eta = T_0 \lg_{10} \eta + AT + (B + AT_0),$$

где A , B , T_0 — константы; T — в $^\circ\text{C}$. Значения вязкости стекол в соответствии с уравнением приведены на рис. 24.

Зависимость изменения вязкости базальтового расплава от количества кристаллов изучал Шоу [231, 234, 235] на примере гавайских толеитов в естественных и лабораторных условиях (рис. 25; табл. 11). Экспериментальные данные показали, что при температурах ниже 1200°C кривая кажущейся вязкости (рис. 25, 4) отклоняется от кривой 2, определяющей вероятную температурную зависимость ньютоновской вязкости. В переохлажденной базальтовой жидкости постоянного состава без кристаллов наблюдается соответствие с уравнением $\eta = Ae^{E/RT}$. Кажущаяся вязкость (3) увеличивается больше, чем на два порядка значений между температурами 1200 и 1120°C (при 25% кристаллизации). Неньютоновское поведение жидкости в расплаве базальта (или так называемое пове-

дение псевдопластического типа) проявилось особенно при температурах ниже 1130°C . При этих температурах разница в 5°C может привести к изменению кажущейся вязкости, равной одному порядку.

Рис. 25 является суммарным, на нем отражены исследования Шоу [231] вязкости толеитовых расплавов, содержащих кристаллы. Сплошная кривая 1 представляет гомогенную ньютоновскую жидкость. Продолжение кривой выше температуры ликвидуса 2 характеризует термодинамически неустойчивое состояние. Состав жидкости, описанной кривой 3, близок к равновесному при температуре, соответствующей каждой точке. Между крайними двумя кривыми 2 и 3 может располагаться бесчисленное количество кривых, которые будут описывать системы расплавов с различным содержанием кристаллов, не достигших еще равновесия.

При изучении вязкости магм в ликвидус-солидусной области было найдено, что магматические расплавы представляют собой «пластичные» или «псевдопластичные жидкости». Это означает, что в этих расплавах наблюдается зависимость вязкости от величины напряжения и времени [208, 231].

По данным Мураси и Мак Бирнея [208], эти зависимости у базальтового расплава характерны для $1128\text{--}1245^{\circ}\text{C}$. В этой области расплав может рассматриваться как «тело Бингама». В нем существует предел допускаемого напряжения сдвига, ниже которого скорость деформации падает. Рост допускаемого напряжения со временем объясняется кристаллизацией главных минералов. В этом отношении существенную роль играет поддержание контролируемого парциального давления кислорода, так как оно сильно влияет на смещение границ фазовых полей, особенно железистых минералов. Выше 1245°C расплав почти полностью гомогенен. Присутствует незначительное количество только темноцветных минералов. Поэтому никакой зависимости вязкости и напряжения сдвига в расплаве от времени не наблюдается (рис. 26, а, б). Вязкость расплава равна $\lg \eta = 2,2$ и в течение 5 ч не изменилась. При температуре 1195°C в расплаве уже содержится $\sim 3\%$ плагиоклазов и $\sim 2\%$ темноцветных минералов. Вязкость расплава в течение 20 ч выросла от $\lg \eta = 2,9$ до $\lg \eta = 3,7$. При 1128°C в расплаве присутствуют также оливин и пироксен, образец закристаллизован на $\sim 40\%$. Вязкость расплава за 6 ч выросла с $\lg \eta = 3,15$ до 5,7. Если не учитывать изменение температуры, то появление $\sim 5\%$ кристаллов в магматической жидкости (базальт) приводит к росту вязкости примерно на один порядок, $\sim 25\%$ кристаллов — примерно на два порядка, 40% — примерно на три порядка. С другой стороны, если нагревать естественную кристаллическую породу, то плавление части микролитов в закристаллизованной породе приводит к значениям вязкости $10^8\text{--}10^9$ П ($T \simeq 1050\text{--}1150^{\circ}\text{C}$). При дальнейшем нагреве вязкость резко падает.

Таким образом, в сухих условиях (без летучих компонентов) при атмосферном давлении в области гомогенного расплава вяз-

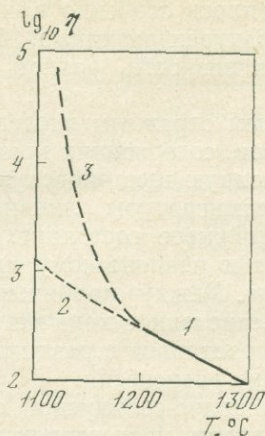
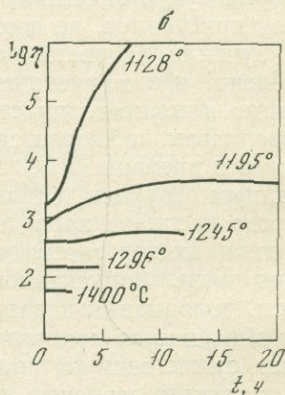
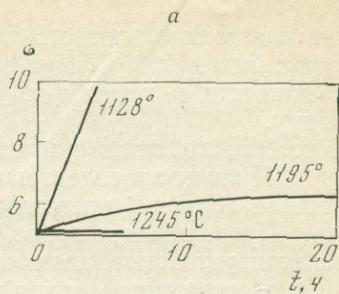


Рис. 25.
Вязкость гавайской толеитовой лавы [231, 235]

Жидкость: 1 — гомогенная, 2 — метастабильная (переохлажденная), 3 — с кристаллами

Рис. 26.
Зависимость допускаемого напряжения сдвига от времени выдержки образца при температуре и нормальном давлении для базальта (Колумбия-Ривер) [208] (а) и изменение вязкости расплава того же базальта в зависимости от времени выдержки образца на воздухе [208] (б)



кость магматических расплавов подчиняется экспоненциальной зависимости. Базальтовые расплавы при температурах выше 1250° С имеют сравнительно низкую вязкость. Гранитные расплавы в этих условиях имеют более высокую вязкость.

Зависимость вязкости от температуры в стеклах, полученных из переплавленных пород, в общем согласуется с вязкостью расплавов тех же пород, подчиняясь аналогичной экспоненциальной зависимости.

Вязкость стекол в области температур отжига (800—900° С) вследствие выделения кристаллов имеет более резкий ход, не совпадающий с кривой, соединяющей вязкость расплава и стекла соответствующего состава.

В ликвидус-солидусной области вязкость расплава находится в зависимости от степени кристаллизации его, поэтому она изменяется со временем, что связано с продолжающейся кристаллизацией расплава. Вязкое течение такого расплава может соответствовать пластическому течению, которое характеризуется допускаемым напряжением. Оно изменяется с увеличением времени, что

связано с изменением степени кристаллизации расплава. В этих условиях расплав не обладает свойствами ньютоновской жидкости, а может быть описан свойствами «тела Бингама», которое имеет в своем составе упругие и вязкие элементы.

Состояние породы при частичном плавлении, заключающееся в появлении нескольких первых процентов жидкости при плавлении микролитов, также может характеризоваться вязкостью, значения которой при этом остаются высокими (10^{10} — 10^{13} П).

Изменение характера вязкости течения расплавов в зависимости от температуры существенным образом отражается на процессах дифференциации вещества и течения магмы.

Вязкость сухих силикатных расплавов при высоких давлениях

Оценка зависимости вязкости магматических расплавов от давления проводилась в ряде работ.

Ранние работы не отмечали заметного влияния давления на вязкость в пределах 2—5 кбар. Существовавшие ранее теории предсказывали монотонное увеличение вязкости с ростом давления в связи с уменьшением свободного объема. Существенные изменения зависимости вязкости сухих магматических расплавов от давления были отмечены при давлениях, превышающих 10 кбар.

Благодаря теоретическим работам [147, 148, 241—243] было предсказано возможное понижение вязкости в алюмосиликатных расплавах под давлением в связи со сменой координации алюминия под давлением.

В экспериментальных работах [122, 195, 197] было показано снижение вязкости в магматических алюмосиликатных расплавах различного состава в гомогенном расплаве при температурах 1300—1500° С при давлениях до 30 кбар. Снижение вязкости меньше одного порядка наблюдается в расплавах андезита и базальта при давлениях 20—25 кбар, в расплаве жадеита — больше одного порядка.

Появление кристаллов в расплаве приводит к значительному росту вязкости под давлением, так же как это наблюдалось при нормальном давлении. Причем кривая роста вязкости сохраняет форму, аналогичную кривой при нормальном давлении, но положение ее сдвигается в сторону высоких давлений.

Значительный эффект снижения вязкости под давлением наблюдается в ненасыщенных водой расплавах. Снижение вязкости более сильное, чем в сухих расплавах. Ход кривой вязкости в этом случае имеет среднее положение между кривыми, соответствующими сухим и насыщенным водой условиям.

В расплавах, в которых отсутствует алюминий, ход изменения вязкости отличается. В расплаве состава $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ снижение вязкости незначительное.

Общая картина снижения вязкости под давлением в различных расплавах показана на рис. 27.

При нормальном давлении в сухих условиях вязкость базальта $5,5 \cdot 10^3$ П, $T = 1200^\circ \text{C}$ и $1,2 \cdot 10$ П, $T = 1400^\circ \text{C}$. Повышение давления в сухих условиях до 10 кбар приводит к незначительному снижению вязкости. Заметное снижение ее наблюдается выше 10 кбар. Наиболее наглядно можно проследить падение вязкости с давлением на изотермах (рис. 28, 29). На рисунке в координатах $\lg \eta - P$ построены изотермы вязкости 1200, 1300, 1400°C и условно нанесен ликвидус. При $T = 1400^\circ \text{C}$ с повышением давления происходит падение вязкости от $1,2 \cdot 10^2$ П, $P = 1$ атм, до 25—30 П при 20 кбар. Наиболее заметное падение вязкости наблюдается после 15 кбар. При $T = 1300$ и 1200°C падение вязкости незначительное. При пересечении ликвидуса изотермы вязкости 1300 и 1400°C претерпевают резкий излом и значение вязкости повышается.

Экспериментальные значения вязкости базальта (Киргурич) приведены в табл. 13. На рис. 29 в более широких пределах представлены изотермы и изобары вязкости.

Изотермы испытывают снижение при повышении давления. Ход изотерм в ликвидус-солидусной области будет иной. При приближении к ликвидусу незначительные изменения температуры или давления могут привести к резкому изменению вязкости. Это видно на изотерме при 1400°C и давлении 24 кбар. При этом давлении понижение или повышение температуры на $10-30^\circ \text{C}$ приводит к большим различиям в значениях вязкости. Так, например, при 1410°C и 24 кбар расплав находится в гомогенной области и его вязкость соответствует 19 П. При том же давлении и температуре 1380°C в расплаве присутствуют кристаллы и вязкость его будет $1,4 \cdot 10^4$ П. При 1400°C и том же давлении значение вязкости устойчиво определить не удастся, так как в расплаве появляются кристаллы, а вязкость его резко меняется при незначительных изменениях температуры и давления, лежащих в пределах точности экспериментального метода. Поэтому экспериментальные определения значений вязкости в ликвидус-солидусной области, показанные на рис. 29 и в табл. 13, являются ориентировочными. Аналогичные изменения вязкости наблюдаются также при $1350-1200^\circ \text{C}$.

При нормальном давлении в соответствии с данными Шоу вязкость базальтового расплава резко растет после 1200°C , достигая при $1130^\circ \text{C} \sim 10^5$ П. Наиболее резкое повышение вязкости наблюдается при $1150-1130^\circ \text{C}$.

Влияние давления до 20 кбар на вязкость оливинового толеита изучалось при 1400°C . Состав оливинового толеита, взятого из Среднего атлантического хребта, приведен в приложении. Согласно нашим экспериментальным данным, вязкость оливинового толеита указанного состава при нормальном давлении и $T = 1400^\circ \text{C}$ равна 30 П [122]. Под давлением вязкость оливинового толеита изучали авторы работы [197]. На основании работы [197] вязкость оливинового толеита из лавового оз. Килауэа при нормальном давлении составляет 12 П при $T = 1500^\circ \text{C}$, 22,4 П при $T = 1400^\circ \text{C}$

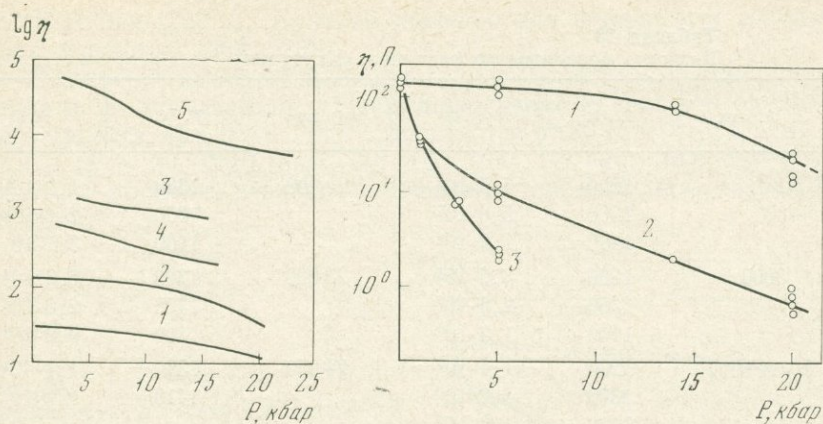


Рис. 27. Зависимость вязкости различных расплавов от давления

1 — оливиновый толеит, 1400° С [122, 197]; 2 — кварцевый толеит, 1400° С [122]; 3 — андезит, 1350° С [197]; 4 — $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, 1175° С; 5 — $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$, 1350° С [195]

Рис. 28. Зависимость вязкости базальта (Киргурич) от давления при 1400° С

1 — сухой; 2 — содержащий 3,3 вес. % H_2O ; 3 — насыщенный водой

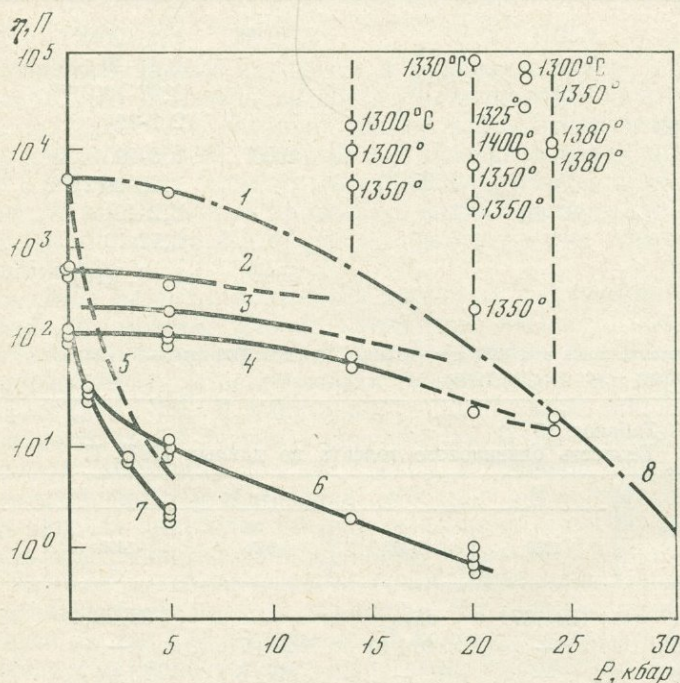


Рис. 29. Зависимость вязкости базальта (Киргурич) (кварцевый толеит) от давления при различных температурах

1 — 1200° С; 2 — 1300°; 3 — 1350°; 4 — 1400°; 5 — насыщенный водой, 1200°; 6 — содержащий 3,3 вес. % H_2O , 1400°; 7 — насыщенный водой, 1400° С; 8 — ликвидус

Таблица 13
Вязкость базальтового расплава (Киргурч)

P , атм	T , °C	η , П	P , атм	T , °C	η , П
1	1200	$5,5 \cdot 10^3$	20 000	1330	$1,2 \cdot 10^5$
	1300	$5,0 \cdot 10^2$		1350	$2,4 \cdot 10^2$
	1400	$1,2 \cdot 10^2$		1400	$3,1 \cdot 10$
5000	1200	$3,6 \cdot 10^3$	23 000	1300	$6,3 \cdot 10^4$
	1350	$2,5 \cdot 10^2$		1325	$2,6 \cdot 10^4$
	1400	$1,3 \cdot 10^2$		1400	$9,8 \cdot 10^3$
14 000	1290	$1,4 \cdot 10^4$	24 000	1380	$1,4 \cdot 10^4$
	1300	$5,2 \cdot 10^2$		1410	$1,9 \cdot 10$
	1400	$1,0 \cdot 10^2$			

Таблица 14
Вязкость оливинового толеита при $T = 1400^\circ \text{C}$

P атм	η , П	Среднее значения, П	P , атм	η , П	Среднее значения, П
100	3·10	3·10	20 000	$1,1 \cdot 10(4)**$	15,1
	3·10			$1,41 \cdot 10$	
	3·10			$1,98 \cdot 10(2)**$	
13 000	2·10	1,97·10	1000*	$2,2 \cdot 10$	12,8
	2·10			$1,5 \cdot 10$	
	2·10			$1,28 \cdot 10(2)**$	
	1,87·10			$1,2 \cdot 10$	
				$1,12 \cdot 10$	
		5000*	$1-0,5(10)**$	0,7	

* Содержание воды при 1000 атм — 3,3 вес. %, при 5000 атм ~ 10 вес. %.

** В скобках — количество точек.

Таблица 15
Вязкость оливинового толеита по данным [197], П

P , кбар	T , °C				
	1250	1350	1375	1400	1500
1	170/107*	56/—	—	35/22,4	18/12,3
15	—	40 ± 10	25 ± 7	—	—
20	—	—	25 ± 6	15 ± 4	—
30	—	—	—	—	8 ± 2

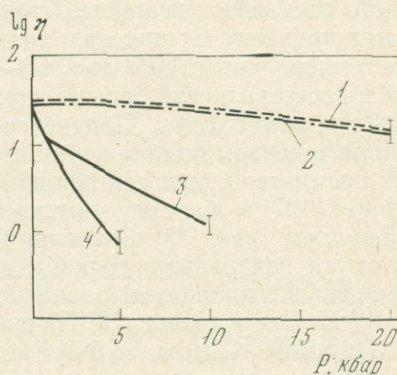
* В числителе — расчетные данные Куширо и др. [197], в знаменателе — данные Мураса и Мак Бирнея [197].

и 107 П при 1250° С. Близкие значения для оливиновых толеитов даны в работах [208, 223].

Повышение давления приводит к снижению вязкости оливинового толеита. В соответствии с нашими измерениями вязкость оливинового толеита при $T = 1400^\circ \text{C}$ снижается от 30 П ($P = 1$ атм) до 15,1 П ($P = 20$ кбар) (рис. 30; табл. 14). Из рис. 30 следует, что заметное снижение вязкости наблюдается при давлениях выше 10—15 кбар.

Рис. 30.
Зависимость вязкости от давления у оливиновых толеитов

1 — сухой расплав, данные авторов; 2 — сухой расплав, [197]; 3 — расплав, содержащий 3,3 вес. % H_2O ; 4 — насыщенный водой расплав, данные авторов; вертикальные линии — разброс данных



Полученные данные находятся в хорошем согласии с данными [197] (табл. 15). Снижение вязкости у оливинового толеита и у андезита под давлением Куширо, Йодер и Мисен объяснили изменением координации Al, который под давлением переходит из четверной в шестерную. Еще до этого Ваф [241] предполагал, что увеличение давления должно привести к снижению вязкости в 14 раз в оливиновом толеите и в 47 раз в андезите за счет изменения координации Al.

Изменение вязкости в основных расплавах под давлением в присутствии кристаллов. Резкое повышение вязкости наблюдается в расплаве при появлении кристаллов. Изобары вязкости при понижении температуры претерпевают резкий излом при пересечении ликвидуса (рис. 31). В гомогенном расплаве выше ликвидуса изобары вязкости имеют линейную зависимость. В соответствии с $P - T$ диаграммой кварцевого толеита [127] с повышением давления повышается температура ликвидуса. Это приводит к тому, что гомогенный расплав при более высоких давлениях имеет более низкую вязкость вследствие координационного перехода у алюминия. Поэтому изобара вязкости каждого более высокого давления лежит ниже изобары более низкого давления. При пересечении изобарами ликвидуса их ход резко меняется. В ликвидус-солидусной области за ликвидусом присутствуют кристаллы пироксена. Вследствие этого вязкость резко возрастает. Изменение температуры на 10—20° С приводит к росту вязкости примерно на два порядка. При этом небольшие изменения температуры приводят к большому разбросу

данных. Характер изменения изобар вязкости напоминает ход изменения кривой вязкости в ликвидус-солидусной области при 1 атм по данным [23, 168, 207, 231].

Таким образом, повышение давления сдвигает кривую кажущейся вязкости, характеризующую магматический расплав со взвешенными в нем кристаллами в сторону более высоких температур.

Следовательно, повышение давления в сухих условиях у базальтового расплава (кварцевый толеит) до 20 кбар при $T = 1400^\circ\text{C}$ может привести к снижению вязкости до одного порядка, а снижение температуры с 1400 до 1350—1340 $^\circ\text{C}$ при 20 кбар может привести к росту вязкости больше двух порядков.

Изокомы вязкости. Полученные экспериментальные данные позволяют в первом приближении построить принципиальный ход кривых постоянной вязкости (изоком) на $P - T$ диаграмме кварцевого толеита [127] в области гомогенного расплава и в ликвидус-солидусной области (рис. 32). Значения вязкости при нормальном давлении являются начальными точками для изоком. При давлении 1 атм температура ликвидуса равна 1200 $^\circ\text{C}$, значение вязкости близко 10^3 П. Эта изокома (10^3 П) проходит вдоль всей линии ликвидуса. При 1300 $^\circ\text{C}$ изокома $5 \cdot 10^2$ П подходит к ликвидусу при 14 кбар, а затем идет вдоль ликвидуса в сторону высоких давлений. Аналогично при соответствующих температурах изокомы $2,5 \cdot 10^2$, $1,2 \cdot 10^2$, $2 \cdot 10$ П подходят к ликвидусу и затем следуют вдоль него.

Таким образом, при 1400 $^\circ\text{C}$ и давлении 25 кбар вдоль ликвидуса уже проходят изокомы от 20 до 10^3 П. Вдоль ликвидуса со стороны ликвидус-солидусной области идет изокома $\sim 10^4 - 10^5$ П. Повышение вязкости на два порядка происходит при кристаллизации расплава $\sim 25\%$. Между ликвидусом и солидусом ход изоком должен повторять их направление. При 1 атм у солидуса в почти полностью закристаллизованном базальте при 1150 $^\circ\text{C}$ по данным [23, 207] можно оценить значение вязкости $10^{10} - 10^{13}$ П. Вязкость стекла базальта при 1150 $^\circ\text{C}$ и 1 атм около 10^4 П [225]. Как будет проходить изокома вдоль солидуса при высоких давлениях, представить пока трудно. Направления изобар вязкости при 14—24 кбар имеют резкий излом. Для того чтобы эти изобары имели у солидуса вязкость $10^{10} - 10^{13}$ П при 1200 $^\circ\text{C}$ они должны претерпевать изгиб при $\sim 1250^\circ\text{C}$ или вязкость у солидуса под давлением будет выше 10^{13} П.

Влияние давления на вязкость андезитового расплава было изучено до 20 кбар при 1250—1350 $^\circ\text{C}$ [197]. Вязкость андезитового расплава уменьшается с давлением (табл. 16). При температуре 1350 $^\circ\text{C}$ и 7,5 кбар вязкость равна 1070 П, при 15 кбар — 850 П. Вязкость расплава андезита этого состава при нормальном давлении, рассчитанная по уравнению Боттинга и Вейла, равна 1800 П. При 20 кбар и 1300 $^\circ\text{C}$ значение вязкости оказалось 890 П, что выше, чем при 15 кбар (850 П). По-видимому, это связано с появлением в расплаве кристаллов ($\sim 5\%$) у ликвидуса.

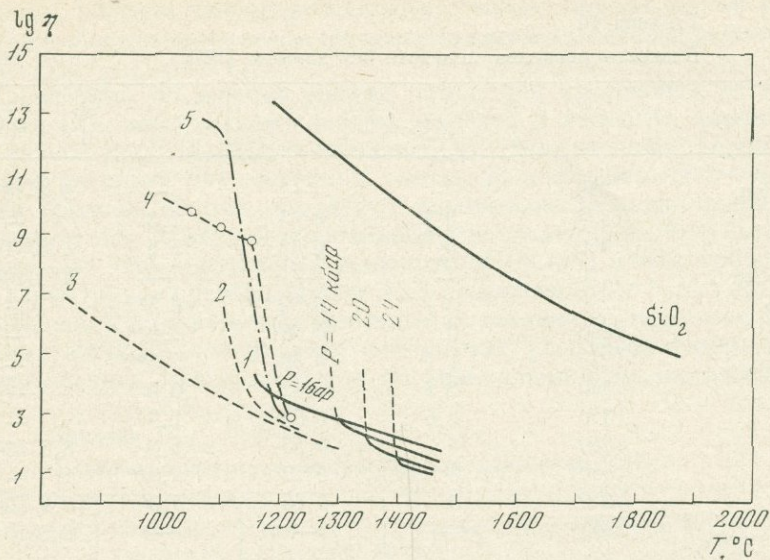


Рис. 31.
Изобары вязкости кварцевого толента под давлением [122]

Вязкость базальтовых расплавов при нормальном давлении: 1 — σ , залыт (Киргурич) [126], 2 — гавайский толент [231], 3 — базальт [223, 225], 4 — базальт [23], 5 — лава (Ошима) [207]

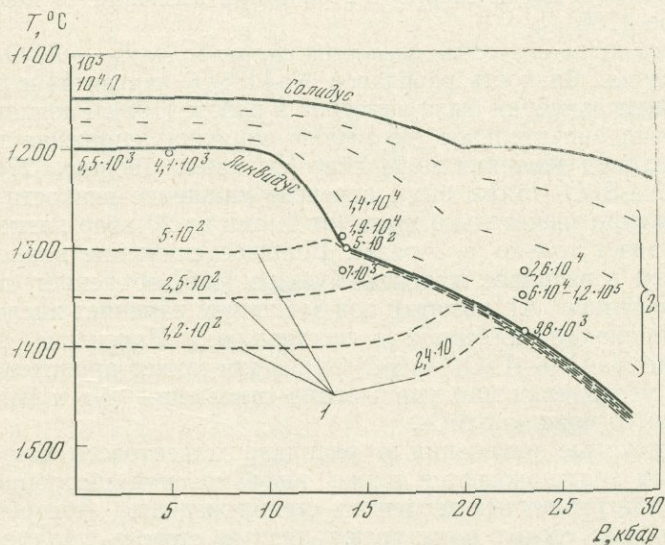


Рис. 32.
Изокомы вязкости на P - T диаграмме кварцевого толента

1 — изокомы; 2 — предполагаемый ход изоком в ликвидус-салидусной области

Таблица 16

Вязкость расплава андезита по данным [197]

P , кбар	T , °C	τ , мин	d , мм	l , мм	η , П
1 бар	1350	—	—	—	$1,8 \cdot 10^3$ ***
7,5	1350	2,5	0,53	2,3	—
7,5	1350	5	0,53	5,5	$1,07 \cdot 10^3$
1 бар	1250	—	—	—	$4,5 \cdot 10^3$ ***
7,5	1250	6	0,59	0,3**	—
7,5	1250	9	0,58	1,0**	—
7,5	1250	1,2	0,58	2,5**	—
15	1350	2,5	0,42	0,9	—
15	1350	2,5	0,58	1,9	—
15	1350	5	0,53	6,0	$8,5 \cdot 10^2$
20	1350	3	0,57	1,9**	—
20	1350	5	0,56	5,3	$8,9 \cdot 10^2$
15	1350*	—	—	—	$6,5 \cdot 10$

* Содержание воды 4 вес. %.

** Условия, при которых в расплаве присутствуют кристаллы.

*** Расчетные данные.

Таким образом, вязкость андезитового расплава в сухих условиях уменьшается примерно в 2 раза при давлении 15 кбар и температуре 1350° С.

Зависимость вязкости расплавов системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ от давления. Вязкость расплавов $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ (жадеита) и расплава $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ от давления была измерена в работе [195]. Расплав жадеита показал значительное (до одного порядка) снижение вязкости с увеличением давления до 24 кбар (см. табл. 16; рис. 27). В расплаве $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ также было отмечено снижение вязкости, однако это снижение значительно ниже (от 1 атм до 20 кбар вязкость расплава падает только в 3 раза). Большое снижение вязкости под давлением в расплаве жадеита Куширо [195] объясняет структурным изменением Al, который под давлением изменяет кислородную координацию из четверной в шестерную. Изменение вязкости в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ при 1 атм может происходить также при увеличении или уменьшении отношения Na к Al при постоянном содержании SiO_2 .

Структурные изменения в расплаве жадеитового состава под давлением подтверждаются также инфракрасной абсорбцией закаленных при различных давлениях стекол жадеита. Абсорбционные спектры этих стекол показывают низкую степень полимеризации кремнекислородной сети. Скорость изменения вязкости под давлением также соответствует увеличению плотности стекла расплава, которая значительно увеличивается после 10 кбар.

Таким образом, снижение вязкости расплава под давлением наблюдается при одновременном повышении плотности стекла расплава (табл. 17).

Кроме того, по данным работы [197], при измерениях растворимости CO_2 в расплавах альбита, жадеита и нефелина наблюдалось резкое увеличение мольной доли CO_3^{2-} относительно CO_2 в альбитовом расплаве при давлениях между 20 и 30 кбар. Это объясняется предположением, что Al^{3+} в альбитовом расплаве начинает переходить из четверной координации в шестерную. Результаты показывают, что в расплавах жадеитового состава может происходить структурное преобразование Al. Следствием этого будут структурные изменения в магмах при высоких давлениях, подобные тем, которые наблюдаются в ряде силикатных расплавов (например, преобразование плагиоклазов в богатые алюминием пироксены).

Таблица 17

Вязкость силикатных расплавов под давлением [197]

P , кбар	τ , мин	d , мм	l , мм	η , П
$\text{NiAlSi}_2\text{O}_6$ (жадеит), 1350°С				
1 бар				$(6,8) \cdot 10^4$ **
5	10	0,80	0,7	$3,9(5,8) \cdot 10^4$
5	12,5	0,80	1,0	$3,4(5,1) \cdot 10^4$ ***
7,5	8	0,81	0,75	$2,8(4,1) \cdot 10^4$
10	8	0,80	1,6	$1,4(2,1) \cdot 10^4$
10	8	0,50	0,6	—
15	4	0,81	1,3	—
15	8	0,81	2,6	$0,87(1,3) \cdot 10^4$
15	12	0,81	3,7	—
20,7	8	0,80	3,2	$0,67(1,0) \cdot 10^4$
24	8	0,95	5,7	—
24	8	0,80	4,1	$0,53(0,79) \cdot 10^4$
Расплав состава $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, 1175°С				
5	1,5	0,42	4,7	$5,3 \cdot 10^2$
10	1,5	0,35	5,3	$3,0 \cdot 10^2$
10	2	0,43	8	—
15	1,5	0,37	7,3	$2,1 \cdot 10^2$
20	1,5	0,33	7,2	$1,7 \cdot 10^2$
20	2,5	0,45	8	—

* В скобках — значения вязкости, в которых не учтено влияние стенок контейнера.

** Величина, полученная экстраполяцией.

*** Величина, полученная на газовой установке.

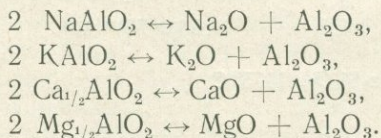
Вследствие того, что в оливиновом толеите и андезите отношение Na и Al отличается от такового в расплаве жадеита, то и снижение вязкости также отличается.

Вязкость расплава $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ уменьшается под давлением значительно меньше, чем вязкость жадеита, так как в расплаве этого состава отсутствует Al. Поэтому уменьшение вязкости расплава $\text{K}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$ в 3 раза при повышении давления от 5 до 20 кбар при 1300°C Куширо [195] объясняет изменением координации Mg^{2+} . Изменение координации у Si^{4+} в расплаве в значительной степени происходит при давлениях, близких 100 кбар, в области стабильности стишовита. Возможно, что преобразование Si^{4+} в шестерную координацию начинается при значительно более низких давлениях (около 10 кбар) и это приводит к постепенному снижению вязкости.

Снижение вязкости алюмосиликатных расплавов под влиянием высокого давления. Снижение вязкости у алюмосиликатных расплавов вследствие координационной перестройки алюминия под высоким давлением автор работы [241] предсказал исходя из модели Боттинга и Вейла [148] и экспериментальных данных [193, 215, 218].

В соответствии с моделью расчета вязкости [148] предполагается существование в расплаве структурных единиц (NaAlO_4 , KAlO_4 , CaAlO_4 , MgAlO_4). В этих структурных единицах алюминий находится в четверной координации. Изменение вязкости при атмосферном давлении связано с изменением мольного соотношения окислов щелочных, щелочноземельных металлов и алюминия. Это может произойти при добавлении к расплаву алюминия или окислов металлов. При нехватке катионов алюминий может частично находиться в катионной форме, и наоборот.

При высоких давлениях в указанных выше структурных единицах при более плотной упаковке может произойти координационный переход от 4 к 6 у алюминия. Вследствие этого часть катионов превращается из сеткообразователей в сеткоизменители. Это изменение является результатом следующей перестройки структурных единиц:



Указанные изменения могут быть учтены через изменение мольной доли x и эмпирического коэффициента D_i в уравнении вязкости по модели [148]

$$\ln \eta = \sum_i D_i x_i.$$

Соотношение вязкости при нормальном и при высоком давлении, при котором уже произошли координационные изменения, будет

выражено следующим уравнением:

$$\frac{\ln \eta(P=1)}{\ln \eta(P)} = \frac{\sum_i D_i x_i(P=1)}{\sum_i D_i(P) x(P)}$$

В этом уравнении коэффициенты D_i и x_i при $P = 1$ атм оценены согласно данным Боттинга и Вейла [148]. При высоком давлении $x(P)$ мольные доли компонентов учитываются в связи с изменением структурных единиц (KAlO_2 , NaAlO_2 и CaAl_2O_4 изменяются на Na_2O , K_2O и Al_2O_3). Коэффициент D для Al_2O_3 ($D = 211,1$ для 68% SiO_2 и 63% SiO_2 при 1400°C) был оценен Вафом из данных Риблинга [215]. При допущении, что изменение вязкости происходит за счет изменения координации у алюминия, соотношение коэффициентов под давлением равно

$$\frac{D_1(P)}{D_1(P=1)} = \frac{D_2(P)}{D_2(P=1)} = \frac{D_i(P)}{D_i(P=1)} = K(P).$$

Незначительное повышение вязкости за счет уменьшения свободного объема в расплаве включается в $K(P)$.

Оценка, проведенная Вафом на основе этого уравнения, в случае, когда весь алюминий переходит из четверной координации в шестерную, показала уменьшение вязкости в андезите в 47 раз, в толеите в 14 раз.

Таким образом, под давлением выше 10 кбар происходит снижение вязкости магматических расплавов, связанное с изменением координационного числа у алюминия.

Предполагается, что при более высоких давлениях будет происходить снижение вязкости в магматических расплавах за счет изменения координационного числа у Si, Mg и некоторых других компонентов магматических расплавов.

Понижение вязкости магматических расплавов под высоким давлением говорит о возможности существования магм низкой вязкости в глубинных условиях. Это явление в первую очередь должно существенно отразиться на скоростях протекания глубинных процессов и привести к изменению некоторых сторон существующих генетических представлений.

Вязкость водно-силикатных расплавов при низких давлениях

Большое влияние летучих компонентов и в первую очередь воды на физические свойства магматических расплавов, в том числе вязкость, предсказывалось во многих работах [13—15, 42, 55, 110, 111, 246, 248]. Выделение газов при магматических извержениях и изменение физических свойств магм при этом подтверждают влияние газового режима магм на природу расплавов [16, 29, 75]. Растворение газов и воды в магмах в глубинных условиях

происходит при высоких давлениях. В этих случаях, как известно из экспериментальных данных по растворимости, в расплавах могут содержаться значительные количества воды и других летучих компонентов. По современным представлениям механизм растворения воды в силикатных расплавах в малых и больших количествах различен. Поэтому очень важно изучить влияние воды как в малых, так и в больших количествах. Влияние летучих рассматривалось также в работах [30, 55, 56, 59, 66, 194].

Экспериментальные данные. Первые сведения об исключительно большом влиянии воды на вязкость расплавов магматических пород были получены М. П. Воларовичем и Л. И. Корчемкиным [20], наблюдавшими значительное уменьшение вязкости расплавов различных горных пород под действием воды, соляной и плавиковой кислот, и А. Л. Леонтьевой [67] при исследованиях гидратированного обсидиана при атмосферном давлении. Было установлено, что обсидианы, содержащие воду, имеют более низкую вязкость и что потеря 0,1 вес. % летучих повышает вязкость в 5 раз.

При атмосферном давлении в силикатных расплавах может растворяться до 0,1 вес. % воды. При давлениях до 100 атм и высоких температурах в расплаве растворяется до 1 вес. % воды.

В работе [221] определялась вязкость риолитового стекла под давлением воды. Согласно полученным данным вязкость при давлении воды 160 бар и температуре 980° С составила $\sim 10^{6,9}$ П.

В работе [169] исследовалась вязкость риолитовых вулканических стекол при небольших содержаниях воды (0,1—1,25 вес. %) при температурах от 485 до 1000° С и давлениях воды от 0 до 20,7 бар. В соответствии с экспериментальными данными добавление к сухому стеклу 0,1 вес. % воды (1,72 бар) при 735° С понижает вязкость его в 10 раз. Добавление 0,6 вес. % воды (20,7 бар) при той же температуре снижает вязкость на три порядка (рис. 33; табл. 18).

В. Г. Скрябин, И. А. Новохатский и др. [97] изучали влияние небольших количеств водяных паров (с содержанием 0,04—0,07 вес. %) при атмосферном давлении на вязкость шлаков. Изучались три расплава системы $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$. Состав расплавов 1—3 был следующий, в вес. %:

- 1) $20 \text{ CaO} + 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 60 \text{ SiO}_2$,
- 2) $40 \text{ CaO} + 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 40 \text{ SiO}_2$,
- 3) $56 \text{ CaO} + 26 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 18 \text{ SiO}_2$.

Первый шлак по процентному содержанию кремнезема близок к андезитам. В грубом приближении при соответствующих поправках, учтя разницу вязкости, соответствующую андезитам и базальтам, можно охарактеризовать влияние малых содержаний воды на кислые расплавы при высоких температурах.

Второй состав по содержанию кремнезема близок к ультраосновным расплавам. Он интересен тем, что влияние воды проявляется и в нем, т. е. в расплавах при содержании кремнезема ~ 40 вес. %.

Таблица 18

Вязкость риолитового стекла при небольших давлениях воды [169]

$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ бар}$	$P_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ бар}$	$\text{H}_2\text{O}, \text{ вес. \%}$	$\lg \eta$	$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ бар}$	$P_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ бар}$	$\text{H}_2\text{O}, \text{ вес. \%}$	$\lg \eta$
835	15,2	0	0,02	10,6	735	36,4	0	0,10	12,5
785	15,2	0	0,05	12,5			1,72	0,15	11,6
		1,72	0,10	11,3			3,45	0,30	11,1
		3,45	0,20	11,3			10,3	0,50	10,6
		10,3	0,50	10,3			20,7	0,65	10,2
		20,7	0,60	9,9	635	36,4	0,15	—	—
735	15,2	0	0,10	13			1,72	0,25	13,5
		1,72	0,15	11,3			3,75	0,40	12,7
		3,45	0,30	11,1			10,3	0,60	11,9
		10,3	0,50	10,3			20,7	0,85	10,8
		20,7	0,65	10,1	535	36,4	10,3	0,9	13,5
635	15,2	3,45	0,40	14			20,7	1,05	12,5
		10,3	0,60	12,3	435	36,4	20,7	1,25	14,0
		20,7	0,85	11,3					

Правда, это влияние гораздо меньше, чем на более кислый состав первого шлака, но все же оно заметно. Влияние содержания воды на вязкость проявляется даже в третьем шлаке, где содержание кремнезема равно 18 вес.%. В этом случае оно даже сильнее, чем у второго шлака. Во всех составах шлаков с повышением температуры роль воды уменьшается. Во втором шлаке при 1500°C влияние воды уже мало заметно.

Растворенная вода вблизи ликвидуса примерно в 1,5 раза снижает вязкость расплава (см. рис. 33). Незначительное количество воды (0,04—0,07 вес.%), растворенное в этих условиях, не может в заметной степени разукрупнить алюмокремнекислотные комплексы. Поэтому авторы [97] привлекают для объяснения изменения вязкости при растворении воды квазиполикристаллическую модель структуры расплава. Согласно этой модели расплавы в определенной области температур структурно микронеоднородны и состоят из двух структурных составляющих: объемов с упорядоченным расположением частиц, близким к кристаллической решетке, и разупорядоченной зоны с хаотическим, более рыхлым расположением ионов.

Вязкое течение приурочено в основном к разупорядоченной зоне и состоит как бы в переключении относительно более слабых связей в направлении движения жидкости. Растворенная вода, образуя гидроксильные группы, сосредоточивается преимущественно в разупорядоченной зоне, существенно снижая энергию межчастичного взаимодействия, так как энергия связи ее с катионами меньше, чем связь катион—кислород.

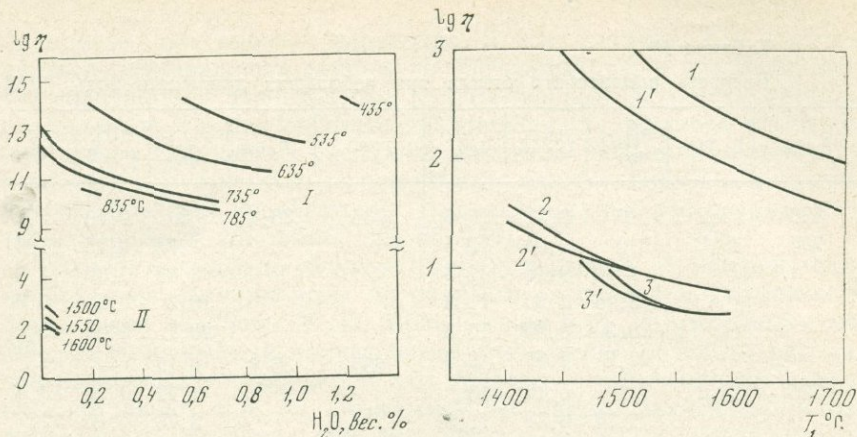


Рис. 33.
Зависимость вязкости риолитового стекла [169] и расплава системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [97] от содержания воды
I — риолитовое стекло; II — расплав

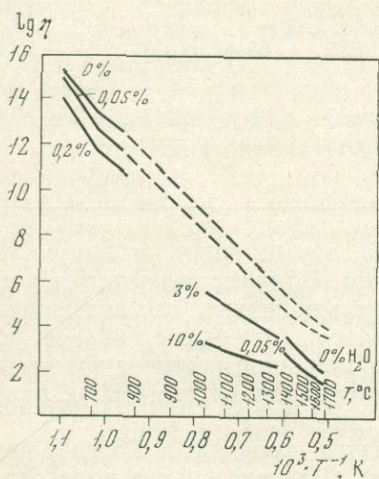


Рис. 34.
Зависимость вязкости от температуры расплавов системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$
1—3 — вязкость в сухих условиях в атмосфере аргона; 1'—3' — вязкость тех же составов в атмосфере водяного пара, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ атм [97]

Рис. 35.
Температурная зависимость вязкости кислых расплавов при небольших содержаниях воды (0,05 и 0,2%), построенная по [169] для 635—785° С и по [97] для 1400—1700° С. Для сравнения приведены кривые вязкости расплава гранита при больших содержаниях воды (3, 10 вес.%) [48]

Экспериментальные данные [97, 169] позволяют принципиально рассмотреть температурную зависимость вязкости при малых количествах растворенной воды в кислых расплавах в широком диапазоне температур (рис. 34). Данные [169] характеризуют низкотемпературную часть этой кривой. Данные В. Г. Скрябина, И. А. Новохатского и др. [97] могут с поправками в какой-то мере характеризовать вязкость кислых расплавов при высоких температурах. Расплав I, имеющий состав 60% SiO_2 , приблизительно может соответствовать андезитовым расплавам, поэтому для состава, близкого 72—73% SiO_2 , характерного для составов

гранитов, обсидианов, в соответствии с экспериментальными данными [163, 208, 225] вязкость сухого расплава при 1700°C и 1 атм будет близка $5 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^4$ П (рис. 35, пунктирные кривые). В соответствии с этим данные [97] будут характеризовать кислый расплав при содержании воды 0,06 вес.%. Растворение воды приведет к снижению энергии активации. Таким образом, экспериментальные данные показывают влияние воды на вязкость даже при незначительных ее содержаниях (0,04—0,07 вес.%) в расплаве. Эти количества воды приводят к изменению вязкости в 1,5 раза по сравнению с вязкостью, полученной под давлением инертного газа.

Содержание воды в расплаве до 1 вес.% при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 20$ бар приводит к более существенному снижению вязкости, которое при $600-700^{\circ}\text{C}$ достигает двух-трех порядков.

Небольшие количества (сотые доли процента) растворенной воды не могут привести к разукрупнению анионов, и вода локализуется в разупорядоченной зоне между упорядоченными (кластерами). Более высокое содержание воды (>1 вес.%) должно привести к деполимеризации расплава. Все это должно существенно повлиять на характер протекания процессов.

Вязкость водно-силикатных расплавов при высоких давлениях

При высоких давлениях в силикатных и магматических расплавах могут растворяться значительные количества воды (больше 10%). В природных условиях в магмах больших содержаний растворенной воды в расплавах не встречается. Обычно содержание растворенной воды не превышает 1%.

В то же время при физико-химическом изучении свойств водно-силикатных расплавов приходится иметь дело с высоким содержанием воды в расплаве, необходимым для построения принципиальных физико-химических диаграмм силикат—летучий компонент—свойство. Механизм растворения воды при значительных и малых концентрациях растворенной воды различен. При малых содержаниях растворенная вода, по-видимому, преимущественно тратится на разрыв кремнекислородных связей, в то время как при высоких содержаниях она может находиться в свободной форме. Это должно отражаться на физических свойствах расплавов, зависимости которых от содержания воды (при второй форме) становятся близкими к линейным при высоких давлениях и температурах.

Важным обстоятельством при изучении физических свойств является определение их в условиях насыщения расплавов водой. Физические свойства в этих условиях характеризуют определенную область существования магматических расплавов при максимально возможной концентрации воды в расплаве. Кроме того, в этих условиях методически облегчается исследование физических свойств расплавов при использовании аппаратов с высоким давлением водяных паров.

Таблица 19
Вязкость магматических расплавов под давлением воды

Материал	P , бар	H_2O , вес. %	T , °C	η , П
Туф риолитовый [169]	20	0,5	800	10^{10}
Ретинит [219]	500	5	800	$5,5 \cdot 10^7$
	1000	6	800	$1,8 \cdot 10^6$
Стекло (обсидиан) [162]	1000	4,5	800	$1,9 \cdot 10^6$
		5,2	800	$2,5 \cdot 10^5$
Обсидиан [226]	1000	4,3	800	$3,22 \cdot 10^6$
		4,3	850	$1,82 \cdot 10^6$
		4,3	900	$7,6 \cdot 10^5$
	2000	4,3	800	$2,81 \cdot 10^6$
		4,3	850	$1,47 \cdot 10^6$
		6,2	700	$3,3 \cdot 10^6$
		6,2	750	$1,12 \cdot 10^6$
		6,2	800	$3,7 \cdot 10^6$
		6,2	850	$1,78 \cdot 10^5$
		Пегматит [150]	4800—7400	8,8
800	$1,3 \cdot 10^5$			
900	$2,8 \cdot 10^4$			
Барлакский гранит [91]	2000	5,7	800	$6,6 \cdot 10^4$
			850	$3,0 \cdot 10^4$
		5,5	900	$2,5 \cdot 10^4$
			950	$6,6 \cdot 10^3$
		5,2	1000	$3,7 \cdot 10^3$
			1050	$1,8 \cdot 10^3$
		5,0	1100	$2,0 \cdot 10^3$
			1150	$8,1 \cdot 10^2$
4,7	1200	$6,5 \cdot 10^2$		

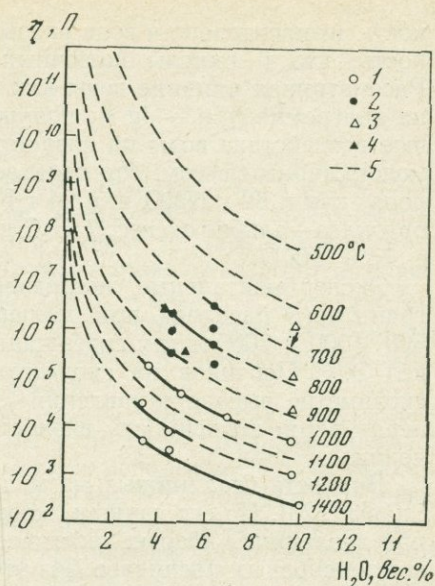
Изучение вязкости водно-силикатных расплавов проводилось в работах [63, 91, 117, 120, 126, 150, 162, 169, 219, 226].

Впервые большое влияние значительных количеств растворенной воды в силикатном расплаве показано в работе [219]. Автор определял вязкость ретинита (стекло состава гранита) при температуре 800°C и давлении 500 и 1000 бар при содержании воды 5 и 6 вес.%. Согласно его данным, вязкость расплава ретинита под давлением воды 1000 бар, температуре 800°C и содержании воды около 6 вес.% равна $1,8 \cdot 10^6$ П, в то время как вязкость стекла данного состава при нормальном давлении и при отсутствии воды составляет $6 \cdot 10^{14}$ П. Эта работа показала на преобладающую роль воды, растворенной в расплаве.

Рис. 36.

Вязкость кислых расплавов под давлением воды

Данные: 1 — [48], 2 — [226], 3 — [150], 4 — [162, 163], 5 — аппроксимационные кривые [226]



В работе [226] определялась вязкость обсидиана от 700 до 900° С и давлениях 1000—2000 бар при содержаниях воды 4,3 и 6,2 вес. % (табл. 19). Показано, что имеется определенная корреляция для энергии активации вязкого течения окислов щелочных металлов и воды в расплавах исследованных составов. Зависимость энергии активации вязкого течения E_{η} при добавлении к кремнезему окислов щелочных металлов имеет аналогичную форму, что и зависимость энергии активации вязкого течения расплава обсидиана при добавлении воды. Предполагается, что подобие эффектов основано на аналогичном влиянии воды и щелочей на структуру расплава.

На основании этих представлений Шоу построил кривую для E_{η} и использовал ее для расчета приближенных значений вязкости водно-гранитного расплава при 600—1200° С и содержании воды до 10 вес. %. Аппроксимационная зависимость Шоу удовлетворительно подтвердилась дальнейшими экспериментальными исследованиями (рис. 36) [226].

В опытах [150] определялась вязкость пегматита от 700 до 900° С при содержании воды 8,8 вес. % и давлении 4800—7400 бар (см. табл. 19). Результаты опытов показали общее соответствие с аппроксимационными данными для вязкости водно-гранитной системы при больших содержаниях воды. Эффект давления оказался небольшим.

В работах [161—163] определялась вязкость состава обсидиана при 800° С и давлении 1000 бар при содержании воды в расплавах 4,5 и 5,2 вес. % (см. табл. 19). На основании экспериментальных данных было показано, что влияние давления до 2000 атм на вяз-

кость незначительно и вода оказывает аналогичное действие на вязкость, что и окислы щелочных и щелочноземельных металлов. Рассматривая влияние воды как структурного окисла на параметр на диаграмме $\lg \eta - \lg R$, получили линейную зависимость. Большое воздействие воды на вязкость расплава объясняется ее малым молекулярным весом. Это означает, что 18 г воды играет такую же роль, как и 62 г Na_2O или 94 г K_2O , т. е. расплав состава кварц—ортоклаз—альбит с 5 вес. % H_2O имеет ту же вязкость, что и расплав с 17% Na_2O .

Экспериментальные исследования вязкости водонасыщенного гранитного расплава при температурах 800—1200° С и давлении 500, 1000 и 2000 атм и содержаниях воды от 1,6 до 5,7 вес. % провел Э. С. Персиков на сконструированном им радиационном вискозиметре высокого давления [91]. Он установил линейную температурную зависимость вязкости расплава при постоянном давлении.

Вязкость базальтовых магм при различных давлениях измерял Скарф [223]. По его данным, эффект растворения воды (до 4 вес. %) при давлении 1 кбар не оказывает существенного влияния на вязкость основных расплавов. Из этого он делает заключение, что вода не оказывает деполимеризующего влияния на основные расплавы.

Авторы работы [197] измеряли вязкость андезита, содержащего 4 вес. % H_2O , под давлением 15 кбар и температуре 1350° С. В этих условиях вязкость андезита снизилась с 1800 до 65 П.

Определение вязкости проводилось по методу падающего шарика [63, 122, 126]. Верхнее и нижнее положение шарика фиксировалось двумя методами: при помощи электроконтактов и закалкой. В случае электроконтактного метода нижнее положение шарика фиксировалось в момент касания шариков платиновых лепестков, верхнее положение фиксировалось тонкой платиновой проволокой, которая пережигалась в момент пуска шарика. По другой методике шарик укладывался на заготовленное заранее стекло и сверху присыпался слоем порошка для избежания поверхностного эффекта. Пуск шарика осуществлялся быстрым разогревом. В закалочном методе верхнее и нижнее положение фиксировалось закалкой, шарик укладывался на заранее сваренное стекло, как указывалось выше, и присыпался порошком вещества.

Наиболее часто использовался закалочный метод при определении вязкости, так как он оказался наиболее простым и в то же время обеспечивал достаточно высокую точность. Кроме того, закалочный метод оказался единственным методом, который можно было использовать в опытах при сверхвысоких давлениях в ненасыщенных водой условиях. В закалочном методе использовались шарики диаметром 0,65, 0,32, 0,24, 0,1 мм, изготавливаемые из проволоки электроискровым методом. Калибровка шариков проводилась на жидкостях с известной вязкостью (глицерине, касторовом масле, воде) при атмосферном давлении и 20° С. Путь прохождения шарика при калибровке принимался 0,5—1,0 м. Расчет вязкости

проводился по уравнению Стокса

$$\eta = \frac{2}{9} gr^2 \frac{(d_1 - d_2)}{v},$$

где r — радиус шарика; v — скорость движения; d_1 и d_2 — плотность материала шарика расплава; g — ускорение силы тяжести.

Вследствие малых размеров шариков и трудности точного измерения их диаметра более удобно было проводить расчет вязкости по соотношению $v_1\eta_1/\Delta d = v_2\eta_2/\Delta d$, где η — вязкость; v — скорость движения шарика; Δd — разность плотностей между материалом шарика и жидкостью; индекс «1» относится к калибровочной жидкости, «2» — к измеряемому расплаву.

Измерительная ячейка представляла платиновую пробирку диаметром 5 мм и высотой 28 мм с высотой столбика расплава 20 мм. В опытах с электроконтактами использовалась алундовая пробирка диаметром 10 мм и высотой 28 мм. На установке цилиндр — поршень применялись платиновые пробирки диаметром 3 мм и высотой 5 мм. Время прохождения шарика для различных условий измерялось от нескольких часов до нескольких минут в зависимости от значения измеряемой вязкости расплава и размера шарика.

Обычно опыты проводились в два этапа, в первой части опыта готовилось стекло расплава с необходимым содержанием воды. Вторая часть опыта — собственно измерение. Значительная часть опытов проводилась при контролируемом режиме водорода при использовании буферной смеси Ni—NiO.

Вязкость в насыщенном водой расплаве эльджуртинского гранита с Северного Кавказа определялась при давлениях 1000—5000 атм и температурах 1000—1400° С [63] на установке высокого давления с внутренним нагревом. Вязкость определялась в гомогенном расплаве. Согласно данным электропроводности [64] температура ликвидуса эльджуртинского гранита под давлением воды $P = 1000$ атм равна 800° С, при давлении 5000 атм температура ликвидуса 700° С (рис. 37, а, б). На этом же рисунке приведены изокомы вязкости насыщенного водой расплава эльджуртинского гранита для 1000, 1200 и 1400° С. Направление изоком в основном совпадает с ветвью ликвидуса на участке до 1000 атм с постепенным выполаживанием кривых и расширением расстояния между ними в области более высоких давлений.

При температурах ниже 1000° С можно ожидать появления плавного перегиба на изокомах при приближении к ликвидусу и должно быть заметно повышение вязкости после пересечения ликвидуса. Согласно данным [226], для стекла обсидиана под давлением воды 1000 и 2000 бар при температурах 800 и 900° С значительных изменений в характере изоком не наблюдается. При снижении давления воды снижается также и содержание ее в расплаве, поэтому будет происходить сгущение изоком вязкости и приближение их к вязкости сухих расплавов гранита.

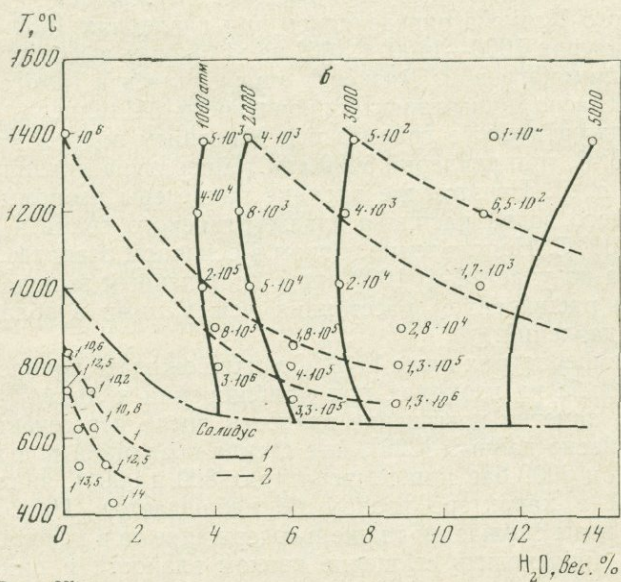
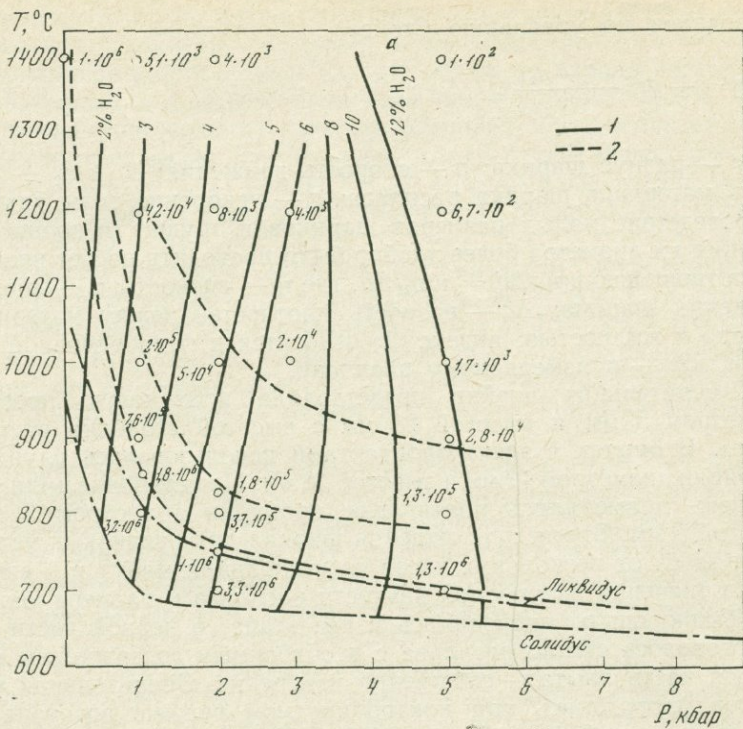


Рис. 37.

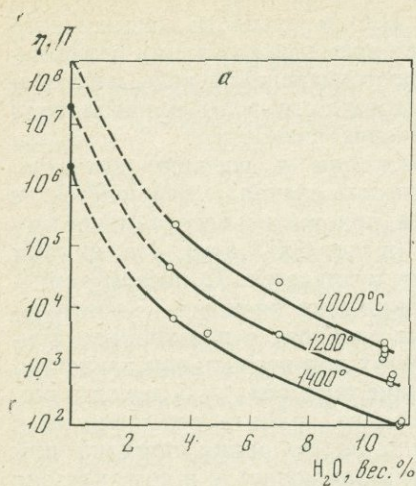


Рис. 38.
Зависимость вязкости

a — эльджуртинского гранита от содержания растворенной в нем воды; *b* — гранитного расплава при 1, 2, 3, 5, 8, 10 вес.% H_2O ; данные: 1 — [48], 2 — [226], 3 — [150], 4 — [169], 5 — [97]

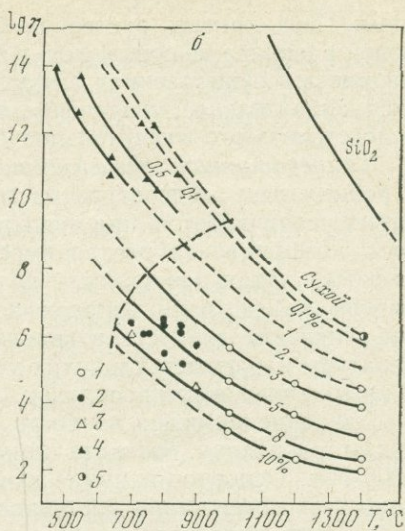
Зависимость вязкости расплава эльджуртинского гранита от содержания растворенной в нем воды показана на рис. 38, *a*. Наибольшее влияние, так же как и на электропроводность, вода оказывает при растворении первых ее процентов. При этом значения вязкости изменяются на несколько порядков. Вязкость «сухого» расплава гранита при 1 атм и $1200^\circ C$ равна 10^7 — 10^8 П. Согласно данным А. А. Леонтьевой [67], вязкость обсидиана при $1200^\circ C$ равна $1,91 \cdot 10^7$ П. Растворение первых 3% воды приводит к уменьшению вязкости на 2,5—3 порядка. Следующие 3% воды снижают вязкость уже только на 1 порядок. В дальнейшем это влияние сглаживается.

Сопоставление влияния давления и температуры на вязкость и растворимость воды в расплаве не дает простой зависимости между

←

Рис. 37.
Зависимость вязкости

a — насыщенного водой расплава гранита от давления в сопоставлении с ликвидусом и солидусом системы; 1 — содержание воды в расплаве, 2 — изокомы вязкости; цифры — значения вязкости (П); *b* — кислых расплавов состава, соответствующего гранитной системе, от содержания воды: 1 — изобары растворимости воды в расплаве гранита, 2 — изокомы; цифры — значения вязкости (П); при построении использованы следующие данные: при 100° — $1400^\circ C$ — авторов, при 700 — 850° — [226], при 1400 — 1500° и содержании воды до 0,1 вес.% — [97], при 485 — 835° и до 1,25 вес.% — [169], при 700 — 900° — [150] для сухого расплава при $1400^\circ C$ и 1 атм — [163, 186]



ними. Ход кривых растворимости H_2O и вязкости насыщенного водой расплава не совпадают, в то же время между этими свойствами имеется существенная связь. С ростом давления воды наблюдается значительное увеличение растворимости воды в расплаве и вследствие этого значительное снижение вязкости.

Температурная зависимость вязкости в расплаве гранита. С повышением температуры растворимость сначала уменьшается, а затем увеличивается при появлении положительного температурного коэффициента растворимости (выше 3000 атм). На кривых вязкости такая зависимость не прослеживается. С ростом температуры наблюдается непрерывное снижение вязкости. Значительное снижение вязкости в гранитном расплаве с повышением температуры наблюдается в сухих условиях при нормальном давлении. В насыщенных водой расплавах влияние температуры более сильное.

Давление снижает вязкость расплава гранита по аналогии с сухим расплавом базальта примерно на половину порядка при 5000 атм. Основное влияние давления заключается в том, что оно повышает содержание растворенной воды в расплаве, вследствие чего резко снижается вязкость.

В работе [169] исследовалась вязкость риолитовых стекол при содержаниях воды 0,0—1,25 вес. % (см. табл. 18), при 485—835° С и при давлениях воды до 20,7 бар. Согласно этим данным добавление 0,1 вес. % H_2O при 735° С к сухому риолитовому стеклу снижает его вязкость в 10 раз.

Аналогичное снижение вязкости наблюдается и при высоких температурах. Согласно данным [97], при содержании 0,04—0,07 вес. % H_2O в силикатных расплавах при 800—1600° С растворенная вода примерно в 1,5 раза снижает вязкость расплавов вблизи температур ликвидуса (см. табл. 18).

Диаграмма зависимости вязкости гранитного расплава, содержащего различные количества H_2O , по данным авторов [481, 97, 150, 169, 226], показана на рис. 38, б.

Изменение вязкости расплавов с постоянным содержанием воды имеет почти линейную зависимость от температуры солидуса. За солидусом линейный характер кривых незначительно нарушается. Это проявляется при сравнении данных для «сухого» расплава и расплавов с низким содержанием воды. Линия «сухого» расплава построена по данным М. П. Воларовича и А. А. Леонтьевой для обсидиана. Кривая для расплава с содержанием воды 0,1 вес. % при высоких температурах, по данным [97, 169], расположена ближе к кривой «сухого» расплава, чем при низких температурах. Общий ход кривых вязкости с постоянным содержанием воды при повышении температуры приобретает направление сходящегося пучка. Так, например, при 1000° С различие в значениях вязкости на 1 вес. % растворенной воды между 1 и 2 вес. % H_2O и 9 и 10 вес. % H_2O меняется примерно в 5 раз.

За солидусом кривые вязкости стекла, содержащего воду, лежат на продолжении кривых расплава. Для кристаллического

материала, согласно данным [196, 213], наблюдается отличие от хода изменения вязкости стекла.

Как и для сухих расплавов, вязкость насыщенных водой расплавов гранита при давлениях 1000—5000 атм и температурах 1000—1400° С удовлетворительно подчиняется экспоненциальному уравнению

$$\eta = A \exp \{E/RT\},$$

где A — предэкспоненциальная константа; E — энергия активации; R — газовая постоянная.

Используя это уравнение, рассчитали значения энергии активации (табл. 20—21). При давлении 2000 атм и температуре 1200° С энергия активации вязкого течения равна 31,1 ккал/моль. Энергия активации, характеризующая энергетический барьер, обуславливающий начало перемещения частиц, всегда больше для вязкого течения, чем для электропроводности. Это позволяет считать, что при вязком течении главную роль играют малоподвижные анионы, а не подвижные катионы. В то же время значение энергии активации вязкого течения насыщенного водой силикатного расплава, в данном случае гранита, значительно меньше энергии кремнекислородной связи (106 ккал/моль). Это говорит о том, что для вязкого течения в этих условиях не требуется разрыва кремнекислородной связи.

Таблица 20

Вязкость эльджуртинского гранита под давлением воды

P , атм	T , °С	H_2O , вес. %	η , П	P , атм	T , °С	H_2O , вес. %	η , П
1000	1000	3,6	$2,0 \cdot 10^5$	3000	1000	7,1	$2,4 \cdot 10^4$
	1200	3,3	$4,2 \cdot 10^4$		1200	7,1	$4,0 \cdot 10^3$
	1400	3,5	$5,1 \cdot 10^3$		5000	1000	10,6
2000	1000	5,0	$5,2 \cdot 10^4$	1200		10,9	$6,7 \cdot 10^2$
	1200	4,4	$8,4 \cdot 10^3$	1400		11,2	$1,0 \cdot 10^2$
	1400	4,6	$4,0 \cdot 10^3$				

В работах [226—233] было показано, что имеется определенная корреляция между энергией активации вязкого течения в простых силикатных расплавах при добавлении щелочей и энергией активации вязкого течения в расплавах обсидиана при добавлении воды. Подобие в характере кривых энергии активации вязкого течения основывается на подобии эффектов действия воды и щелочей на структуру расплавов. Исходя из этой аналогии в своих экспериментальных данных Шоу [226] построил аппроксимационные кривые значений вязкости расплава водно-гранитного состава при 600—1200° С и содержании воды до 10 вес. %. Эти кривые в основном довольно хорошо совпали с экспериментальными результатами

эльджуртинского гранита. Отклонения в пределах порядка имеют место только при больших содержаниях воды и высоких температурах (см. рис. 36).

Экспериментальные данные по вязкости в насыщенных водой расплавах эльджуртинского гранита приведены в табл. 21.

Таблица 21

Энергия активации вязкого течения гранитных расплавов, содержащих воду

H ₂ O, вес. %	E (в ккал/моль) при T, °C			Источник	H ₂ O, вес. %	E (в ккал/моль) при T, °C			Источник
	850	1000—1200	1200—1400			850	1000—1200	1200—1400	
0	—	—	73,1	[63]	4	56	—	—	[226]
3	—	—	45		6	48	—	—	
5	—	—	40,8		0	—	71,4	—	[91]
8	—	—	34,5		2	—	46,4	—	
10	—	—	35,1		3,5	—	42,0	—	
0	80	—	—	[229]	5	—	38,0	—	
0,5	76	—	—						

Вследствие того что содержание воды определяется методом закалки под давлением, при положительном температурном коэффициенте растворимости воды может происходить потеря некоторой ее части. Следовательно, соответствующее определенной вязкости содержание воды в расплаве может быть занижено. Ход кривых вязкости не позволяет определить количественно потери воды при закалке так как на кривых вязкости не видно изломов в этой области. Сама же величина вязкости, по-видимому, существенно не зависит от сброса части воды при закалке, так как она была определена в равновесных условиях, когда вся вода находилась в расплаве. Кроме того, по стеклу не заметно потоков течения расплава в шлифе при сбросе части воды при закалке.

Вязкость в расплаве альбит—вода изучалась при давлениях воды 1000—5000 атм и температурах 1000—1400° C [64].

Система альбит—вода является простой моделью кислых магматических расплавов, используя которую можно судить о процессах, происходящих в гранитных магмах. Эта система позволяет также проследить некоторые физико-химические закономерности, что трудно сделать для более сложных естественных расплавов.

Как и в системе гранитный расплав—вода, наиболее сильное снижение вязкости наблюдается при добавлении к расплаву первых процентов воды. Последующее добавление воды (выше 3%) не приводит к столь сильному снижению вязкости.

Таблица 22

Вязкость расплава альбит—вода

P , атм	T , °C	H_2O , вес. %	η , П	P , атм	T , °C	H_2O , вес. %	η , П
1000	1200	4,5	$1,5 \cdot 10^4$		1400	7,7	$3,2 \cdot 10^2$
2000	1200	6,6	$2,0 \cdot 10^3$	5000	1200	10,9	$2,6 \cdot 10^2$
3000	1200	8,0	$5,5 \cdot 10^2$		1400	12	$2,1 \cdot 10$

Экспериментальные данные по вязкости насыщенного водой расплава альбита приведены в табл. 22. Как и у гранитных расплавов, в расплаве альбита давление приводит к небольшому понижению вязкости (можно считать, что при 5000 атм — примерно на половину порядка) согласно аналогии с «сухим» базальтовым расплавом [122]. Одновременно с ростом давления происходит увеличение растворимости воды в расплаве альбита, приводящее к более сильному снижению вязкости, чем за счет давления. Поэтому с повышением давления воды происходит общее снижение вязкости, содержащего воду расплава альбита (рис. 39).

Вязкость насыщенными водой расплавов альбита при температурах 1000—1400° С и давлении 1000—5000 атм удовлетворительно подчиняется экспоненциальному уравнению.

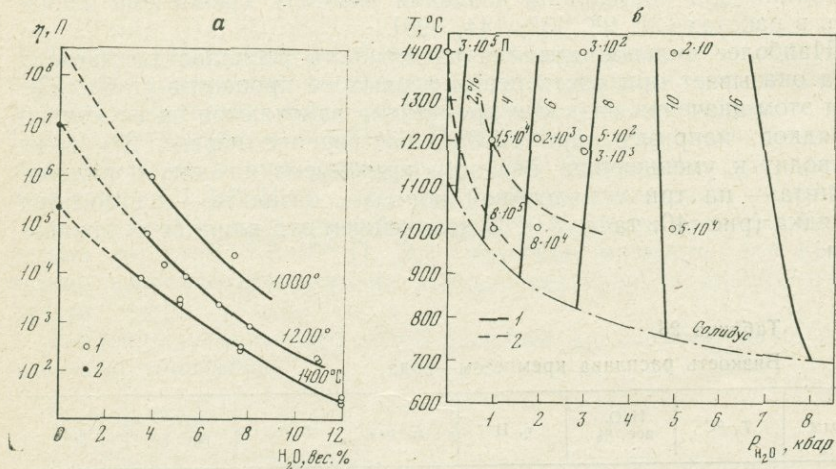


Рис. 39.
Зависимость вязкости расплава альбита

a — от содержания воды: 1 — данные авторов, 2 — данные [185]; *б* — от давления и температуры: 1 — содержание воды в расплаве, 2 — изоконы

Используя экспериментальные результаты и указанное уравнение, рассчитали значения энергии активации. Сопоставление экспериментальных данных по вязкости с $T-P$ условиями альбита под давлением воды приведено на рис. 39, а, б. Направление верхней ветки изокомы вязкости при давлении до 3000 атм повторяют направлением ликвидуса с резким изменением $(\partial T/\partial P)_\eta$. При повышении давления воды выше 4000 атм должен наступить плавный переход на изокомах в соответствии с изменением наклона ликвидуса. При температуре, близкой к ликвидусу, изокома, как и для расплава гранита, имеет значение $\sim 10^6$ П.

Если рассмотреть вязкость ряда расплавов с различным содержанием кремнезема, то видно, что вязкость уменьшается в следующем порядке: кремнезем—гранит—альбит—базальт. В таком же порядке изменяется относительное содержание сеткообразующих катионов (в вес. %). У расплавов гранита примерно равное содержание сеткообразователей, как и у альбита. Поэтому вязкость альбитового расплава немного ниже вязкости гранитного расплава, причем содержание воды в насыщенных условиях в расплаве альбита больше, чем у гранита. Это говорит о том, что содержание кремнезема в значительной степени определяет вязкость водно-силикатного расплава.

При одинаковом (например, 4%) содержании воды в расплаве вязкость линейно зависит от концентрации сеткообразователей.

Вязкость насыщенного водой расплава кремнезема измерялась при 1200, 1300 и 1400° С под давлением воды 3000 и 5000 атм.

В сухих условиях в области размягчения и в расплавленном состоянии при нормальном давлении вязкость кремнезема изучалась в работах [21, 98, 137, 144, 199].

Наиболее сильное влияние на вязкость расплава кремнезема вода оказывает при растворении первых ее процентов (табл. 23). При этом значения вязкости кремнезема изменяются на несколько порядков, например, при 1200° С растворение первых 3% воды приводит к уменьшению вязкости кремнезема на семь порядков, гранита — на три с половиной порядка, базальта — на полтора порядка (рис. 40; табл. 23). В дальнейшем это влияние сглаживается.

Таблица 23

Вязкость расплава кремнезем—вода

P , атм	T , °С	H_2O , вес. %	η , П	P , атм	T , °С	H_2O , вес. %	η , П
3000	1200	4,9	$1,4 \cdot 10^5$	5000	1200	6,0	$1,6 \cdot 10^4$
	1300	—	$7 \cdot 10^4$		1300	—	$4,3 \cdot 10^3$
	1400	6,1	$3 \cdot 10^4$		1400	10,5	$2,5 \cdot 10^3$

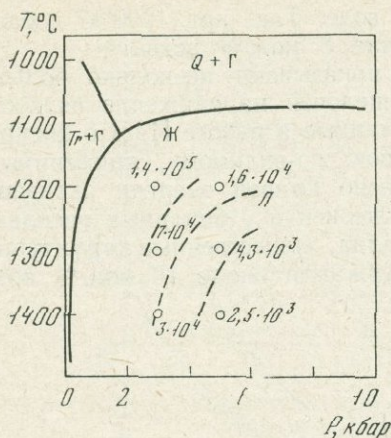
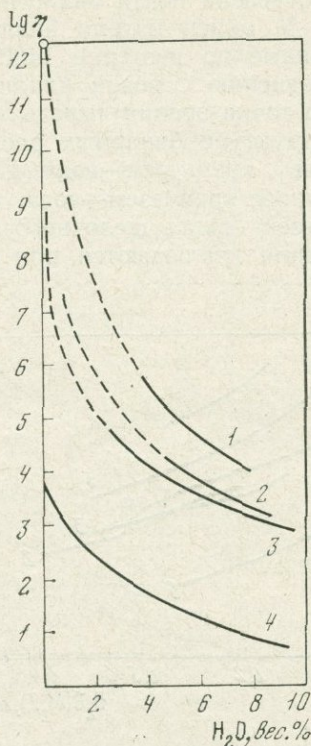


Рис. 40.
Вязкость насыщенного водой расплава кремнезема в сопоставлении с $T-P$ диаграммой

Рис. 41.
Сравнение экспериментальных данных для содержащих воду систем кремнезема (1), гранита (2), альбита (3) и базальта (4) ($T = 1200^\circ \text{C}$)



На рис. 41 приведены экспериментальные данные по вязкости расплава кремнезема в сопоставлении с данными для альбита, гранита и базальта. Вязкость кремнезема в сухих условиях при 1200°C соответствует $\sim 10^{12}$ П. При наличии в расплаве кремнезема 5% воды и при температуре 1200°C вязкость составляет примерно $1,4 \cdot 10^4$ П, а при дальнейшем повышении температуры до 1400°C и содержании воды 6% вязкость расплава кремнезема составит $2,5 \cdot 10^3$ П. Это значение вязкости для кремнезема выше соответствующих данных для гранита, альбита и базальта.

Вязкость насыщенного водой расплава кремнезема также подчиняется уравнению

$$\eta = \eta_0 e^{E/RT}.$$

Используя это уравнение, рассчитали энергию активации вязкого течения насыщенного водой расплава кремнезема, равную 39 ккал/моль. Это значение близко к величинам энергии активации бинарных расплавов, содержащих щелочи. Вязкость бинарных расплавов кремнезем—окись металла приведена по данным [144] на рис. 42. Щелочи оказывают влияние на снижение вязкости распла-

ва кремнезема почти аналогично воде. Так, при 1200°C добавка 8 мол. % окиси натрия аналогична 8 мол. % воды.

Данные по изотерме 1400°C показывают несколько большее по сравнению с водой влияние щелочей на снижение вязкости. С этой точки зрения выводы, сделанные в работе [145] о дискретной структуре бинарных расплавов, по-видимому, применимы к расплаву кремнезем—вода. Согласно кривой энергии активации в расплаве кремнезем—вода, так же как и у бинарных расплавов кремнезем—окись щелочного металла, существенные структурные изменения наблюдаются при содержании около 10 мол. % воды.

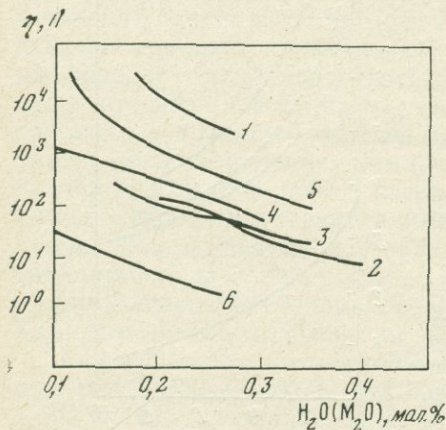


Рис. 42.

Вязкость бинарных расплавов

1 — $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ [120]; 2 — $\text{SiO}_2\text{—Li}_2\text{O}$;
3 — $\text{SiO}_2\text{—Na}_2\text{O}$; 4 — $\text{SiO}_2\text{—K}_2\text{O}$ [144]
($T = 1400^{\circ}\text{C}$); M_2O мол. % — относится к щелочным системам. Для сравнения приведена вязкость гранита (5) и базальта (6)

Вязкость насыщенного водой расплава базальта. Первые данные по вязкости базальтового расплава, насыщенного водой, были получены в работе [117]. Позднее были опубликованы более полные результаты исследований при давлениях воды 1000—5000 атм и температурах $1000\text{—}1400^{\circ}\text{C}$ [122, 126].

В отличие от вязкости насыщенных водой расплавов кислого состава в базальтовых расплавах при охлаждении появление кристаллов изменяет свойства жидкости, которая при значительной степени кристаллизации перестает быть ньютоновской. Для гомогенного расплава и закаленных стекол сохраняется характер ньютоновской жидкости.

Базальтовые расплавы содержат в своем составе значительное количество окислов, которые деполимеризуют его. Поэтому растворение воды в расплаве базальта не приводит к столь сильному снижению вязкости, как у кислых расплавов. Однако снижение вязкости достаточно существенное, особенно при 1000°C (около двух порядков). С повышением температуры деполимеризующее действие воды уменьшается. При $T = 1200^{\circ}\text{C}$ 1% растворенной воды снижает вязкость примерно на порядок, при $T = 1400^{\circ}\text{C}$ — еще меньше (рис. 43). Например, при $T = 1400^{\circ}\text{C}$ расплав, содержащий 3 вес. % воды, имеет вязкость 35 П, при 8,5 вес. % воды

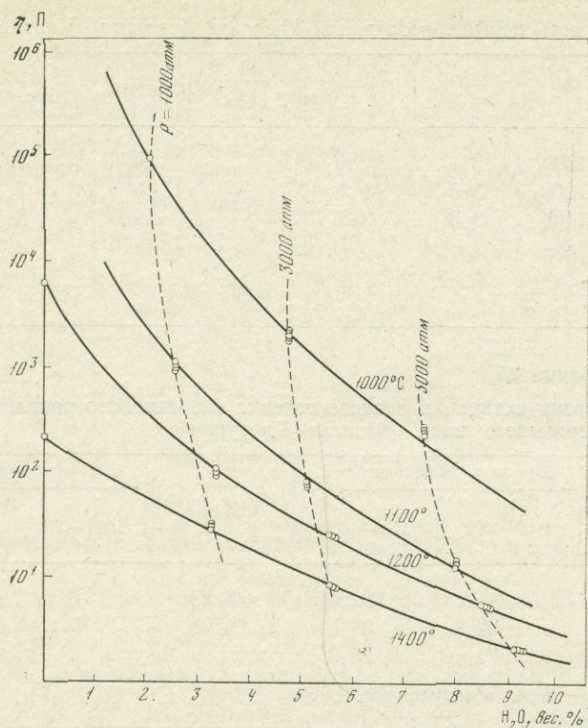


Рис. 43.
Вязкость насыщенного водой расплава базальта (Киргурич)

вязкость — 3—5 П. Это говорит о том, что деполимеризующее влияние воды, определяемое числом разорванных кремнекислородных связей, сказывается в меньшей степени на базальтовом расплаве, чем на кислых расплавах. Однако вязкость насыщенного водой базальтового расплава примерно на три порядка ниже вязкости содержащего воду гранитного расплава. При больших содержаниях воды и высоких давлениях вода может не входить в структуру расплава. Это может привести к простым зависимостям вязкости от содержания воды, близким к линейным, но в природных условиях на больших глубинах мало вероятно ожидать полного насыщения расплавов летучими компонентами.

Растворение воды в расплаве приводит к значительному снижению энергии активации насыщенного водой расплава базальта. Энергия активации вязкого течения «сухого» расплава базальта при 1300—1400° С равна 82,5 ккал/моль. При тех же температурах у базальтового расплава, содержащего 6—8 вес. % H_2O , энергия активации падает до 20—25 ккал/моль, что показывает на существование слабых связей между частицами, аналогичных связям со щелочными металлами.

Таблица 24

Вязкость насыщенного водой расплава базальта (Киргурич)

P_{H_2O} , атм	T , °C	H_2O , вес. %	η , П	P_{H_2O} , атм	T , °C	H_2O , вес. %	η , П
1000	1000	2,1	$1,0 \cdot 10^5$	5000	1400	5,7	8,8
	1200	3,3	$8,2 \cdot 10$		1000	7,3	$3,0 \cdot 10^2$
	1400	3,3	$3,5 \cdot 10$		1200	8,5	5,5
3000	1000	4,7	$2,0 \cdot 10^3$	1400	9,3	2,5	
	1200	5,7	$2,9 \cdot 10$				

Таблица 25

Энергия активации вязкого течения базальтового расплава, содержащего воду (базальт Киргурич)

H_2O	E (в ккал/моль) при T , °C		H_2O	E (в ккал/моль) при T , °C	
	1000—1200	1200—1400		1000—1200	1200—1400
0/0*	—	82,0	8/23	51	22,0
3/10	92	34,1	10/29	43	19,9
5/16	71	28,3			

* В числителе — вес.%, в знаменателе — мол.%.

Экспериментальные результаты вязкости насыщенного водой расплава базальта и энергия активации вязкого течения приведены в табл. 24 и 25.

Общая картина измерения вязкости расплава базальта в сравнении с T — P диаграммой приведена на рис. 44. Кривые ликвидуса и солидуса получены по данным электропроводности. Направление изоком в ликвидус-солидусной области совпадают с направлением солидуса. В области гомогенного расплава при температурах выше ликвидуса направление изоком меняется, оно становится секущим к линии ликвидуса, и ход изоком начинает соответствовать кривым, характеризующим содержание воды в расплаве. Растворение воды в расплаве базальта характеризуется положительным коэффициентом растворимости, т. е. с повышением температуры растворимость воды увеличивается. Это и отражается в изменении наклона изоком $(\partial T / \partial P)_\eta$ в гомогенном расплаве базальта. Кроме того, это указывает на то, что повышение содержания растворенной воды не приводит к дальнейшему разукрупнению анионов, и вязкость снижается вследствие простого увеличения содержания воды.

Снижение вязкости под давлением в ненасыщенных водой расплавах (табл. 26). На рис. 45 стрелкой показано изменение вязкости ненасыщенного водой базальтового расплава (Киргурич), содер-

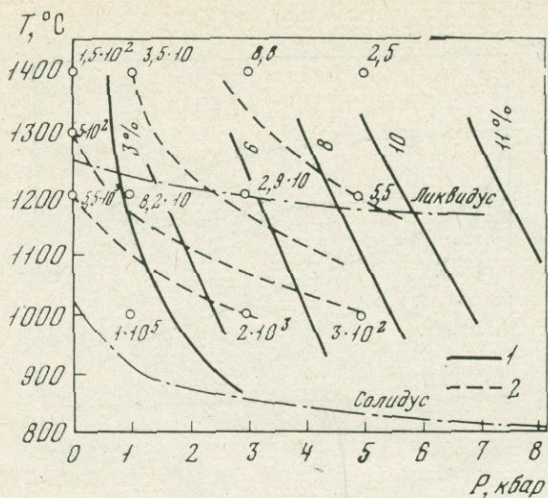


Рис. 44.

Вязкость насыщенного водой расплава базальта в сопоставлении с $T-P$ диаграммой

1 — содержание воды в расплаве; 2 — изокомы; цифры — значения вязкости

жащего 3,3 вес. % H_2O под давлением до 20 кбар. Стекло было приготовлено на газовой установке с внутренним нагревом под давлением воды при 1000 атм и $T = 1400^\circ C$. При этих условиях насыщенный расплав содержит 3,3 вес. % H_2O и имеет вязкость 30 П. После закалки стекло, содержащее 3,3 вес. % H_2O , в запаянной ампуле было поставлено в установку твердофазового сжатия типа цилиндр—поршень и были проведены опыты при 5, 14 и 20 кбар. В результате получена вязкость соответственно 12, 2,9 и ~ 1 П.

Таблица 26

Вязкость расплавов базальта при фиксированном содержании воды при $1400^\circ C$

P , атм	H_2O , вес. %	η , П	P , атм	H_2O , вес. %	η , П
Кварцевый толент			Оливиновый толент		
1000	3,3	$3,5 \cdot 10$	1	—	$2,24 \cdot 10^*$
5000	3,5	7,5	100	—	$3,0 \cdot 10$
14 000	3,0	2,9	5000	9	1
20 000	3,5	1	10000	3	1,2

* Данные Мураши и Мак Бирнея [197].

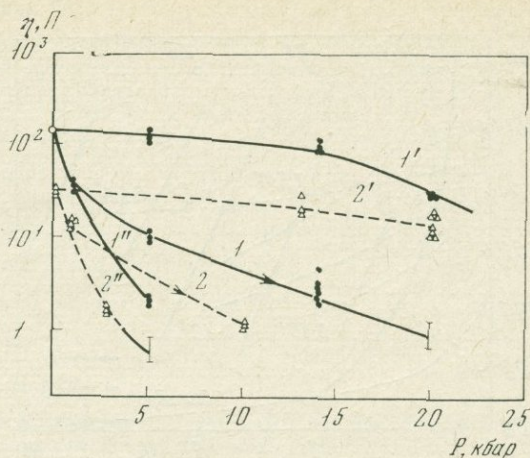


Рис. 45.

Зависимость вязкости от давления в ненасыщенных водой расплавах

1 — кварцевый толеит; 2 — оливиновый толеит [122]; 1', 2' — сухие расплавы; 1'', 2'' — расплавы, насыщенные водой

Таким образом, вязкость от насыщенного водой расплава при $P = 1000$ атм ($T = 1400^\circ \text{C}$ и $m = 3,3$ вес. % H_2O) до 20 кбар снижается в 60 раз. Общее снижение вязкости от условий сухого расплава при 1 атм до 20 кбар при 3,3 вес. % H_2O составляет ~ 150 раз. Такое существенное снижение вязкости в ненасыщенном водой расплаве базальта под высоким давлением рассматривается нами как совместное действие двух факторов: во-первых, деполимеризующее действие воды, которая при содержании 3,3 вес. % практически полностью разрывает все кремнекислородные мостики, во-вторых, переход Al из четверной в шестерную координацию, который в условиях малых содержаний воды, по-видимому, облегчается. Столь существенное понижение вязкости при совместном действии этих факторов (снижение в 150 раз) видно из сравнения с «сухими» условиями, при которых понижение вязкости от 1 атм до 20 кбар происходит в 3—5 раз. Важность этого заключения состоит в том, что снижение вязкости наблюдается при небольших количествах растворенной воды, так как в естественных условиях нельзя ожидать содержания больших количеств воды в расплаве.

Значительное снижение вязкости расплава оливинового толеита происходит тогда, когда он содержит воду. По имеющимся экспериментальным данным при содержании воды 3,9 вес. % $P = 1000$ атм, $\eta = 13$ П, а при содержании воды ~ 10 вес. % $P = 5000$ атм, $\eta = 1 - 0,5$ П. Эти данные показывают, что оливиновые толеиты, содержащие воду, обладают большой текучестью, что обеспечивает им свободный и быстрый подъем с больших глубин в небольших трещинах.

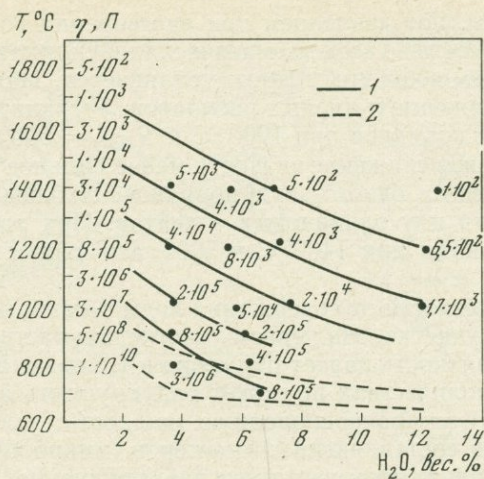


Рис. 46.

Кривые постоянной вязкости (изокомы) для гранитного расплава в зависимости от содержания воды в расплаве

1 — изокомы; 2 — ликвидус, солидус; данные для сухих условий взяты из работ [22, 163, 186]

Изокомы в водно-силикатных расплавах. Наблюдаются некоторые общие закономерности у водно-силикатных расплавов, которые можно проследить на изокомах. В области выше ликвидуса изокомы имеют пологий ход. Они повторяют характер изменения кривой плавления. Температура ликвидуса и солидуса претерпевает излом при давлении ~ 1000 атм. При низких концентрациях воды в расплаве изокомы соответствуют ходу солидуса и ликвидуса до перегиба, при высоких температурах и высоких содержаниях воды ход изоком начинает соответствовать ходу ликвидуса после перегиба. Такой ход изоком должен соответствовать характеру растворимости воды в расплаве. На первой стадии, соответствующей первому участку, по-видимому, растворенная вода идет на разрыв кремнекислородных связей. При условиях, соответствующих второму участку, вода находится в расплаве преимущественно в свободном состоянии. Ход изоком в ликвидус-солидусной области должен измениться.

Постоянные значения вязкости при различных температурах и содержании воды, которые можно проследить по изокомам, позволяют сравнить структурную деполимеризацию расплава, происходящую под действием температуры и под действием растворенной воды. Например, если двигаться по изокоме $5 \cdot 10^2$ Па от сухих условий до условий насыщения водой при 5000 атм и 1200°C , то видно (рис. 46), что растворение 13 вес.% H_2O и нагрев в сухих условиях от 1200 до 1800°C характеризуется равной вязкостью.

Таким образом, под давлением при растворении воды происходит снижение вязкости во всех магматических и силикатных расплавах. Под давлением воды этот эффект усиливается. Наиболее сильно происходит снижение у кислых расплавов. У гранита оно достигает трех-четырех порядков при 1200°C и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 5000$ атм. У базальтовых расплавов снижение вязкости менее сильное и достигает при тех же условиях одного-двух порядков. Наблюдается также снижение вязкости и у оливиновых толеитов. При растворении в них ~ 10 вес. % воды при 1400°C и 5000 атм вязкость падает до ~ 1 П.

Зависимость вязкости от содержания воды в магматических расплавах имеет три участка. На первом участке при растворении воды до $\sim 0,1$ вес. % вязкость падает примерно в 1,5 раза. Вода в таких незначительных количествах не может разукрупнить анионы. Расплав представляет микронеоднородную жидкость, состоящую из двух структурных составляющих: кластеров (микрообъемов с упорядоченным расположением частиц) и разукрупненной зоны (зона с хаотическим расположением ионов). Вода находится в разупорядоченной зоне. Вязкое течение осуществляется за счет этой зоны, содержащей частицы с относительно слабыми связями.

Второй участок характерен для расплавов, содержащих воду до 3—5 вес. %. В этом случае происходит резкое снижение вязкости. Вода в основном тратится на разукрупнение алюмокремнекислородных комплексов. Вязкость падает на несколько порядков.

Третий участок представляет собой область насыщенных водой силикатных расплавов, содержащих в своем составе значительные количества воды. Практически в зависимости от температуры он начинается от 3—5 вес. % H_2O . Для этого участка характерно монотонное снижение вязкости при повышении содержания воды. Вода находится в расплаве преимущественно в молекулярной форме. Подтверждение этому можно видеть в изгибах на кривых электропроводности, плотности, диффузии и других свойствах водно-силикатных расплавов.

Эти зависимости рассматриваются в дальнейшем на примерах магм с низкой вязкостью при обсуждении процессов, имеющих геохимический и геофизический интерес.

Вязкость воды при высоких температурах

В отличие от жидкостей вязкость многих газов, газовых смесей и водяного пара при повышении температуры увеличивается [28]. Вязкость воды и водяного пара изучалась многими исследователями. Имеющиеся экспериментальные и расчетные данные до 700°C и до 500 атм, а также данные для вязкости водяного пара при атмосферном давлении до 1000°C приведены в монографии И. Ф. Голубева [28]. Однако экспериментальные и расчетные данные охватывают область $T - P$ условий, которые использовались при проектировании и эксплуатации паровых котлов. Необходимые данные

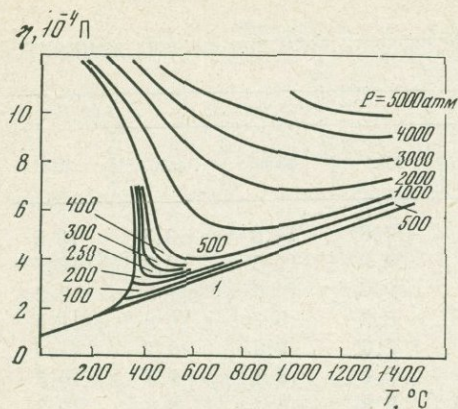


Рис. 47.
Вязкость воды при высоких температурах и давлении

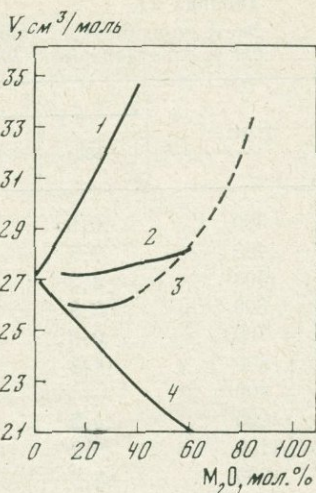
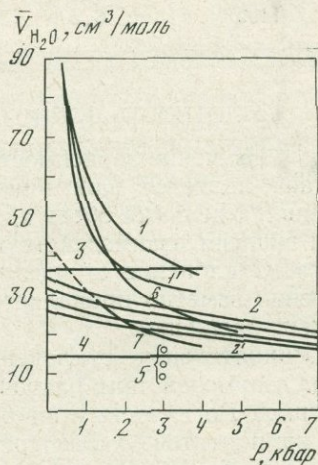


Рис. 48.
Зависимость удельных объемов для бинарных силикатных расплавов
1 — $K_2O + SiO_2$ [145]; 2 — $Na_2O + SiO_2$ [145]; 3 — $H_2O + SiO_2$ [120]; 4 — $Li_2O + SiO_2$ [145]

Рис. 49.
Зависимость парциально-мольного объема воды в водно-силикатных расплавах от давления

В альбитовом расплаве: 1, 1' — 1200, 900° С, [171]; 2, 2' — 1200, 900 [153]; 3 — 900, 1000 [244]; 4 — 1000 [228]; 5 — 1100 [85]; 6 — 1200 [48]; в граните: 7 — 1200 [119]



по вязкости водяного пара для магматических условий были рассчитаны на основе уравнения Варгафтика [28] и данных по плотности воды

$$\eta_{P, T} = \eta_T + B\rho^m,$$

где B и m — константы, для водяного пара $B = 4,31 \cdot 10^{-10}$, $m = 1,48$. В уравнении использованы плотность ρ (в $г/см^3$), вязкость η (в П.) Плотность воды была оценена из данных Бернема и др. [155], Вукаловича [26] и по экстраполяционным данным для $T = 1000-1400^\circ C$ [114]. Полученные данные приведены на рис. 47 и в табл. 27.

Таблица 27

Экстраполяционные данные по вязкости воды при высоких температурах и давлениях (в $\text{П} \cdot 10^{-4}$)

T, °C	P, атм					
	500	1000	2000	3000	4000	5000
300	10,0	10,7	11,6	12,6	13,3	13,5
400	7,5	9,1	10,6	11,5	12,3	13,1
500	4,3	7,3	9,4	10,6	11,5	12,2
600	3,8	5,8	8,3	9,7	10,8	11,5
700	3,9	5,2	7,6	9,0	10,1	11,0
800	4,3	5,2	7,1	8,6	9,7	10,6
900	—	5,2	6,9	8,3	9,4	10,3
1000	4,9	5,4	6,7	8,0	9,5	10,5
1100	5,2	5,6	6,7	8,0	9,2	10,0
1200	5,5	5,9	6,9	7,8	9,0	10,0
1300	5,9	6,2	7,0	7,9	8,8	9,8
1400	6,2	6,5	7,2	8,0	9,0	9,7

ПЛОТНОСТЬ ВОДНО-СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Изучение зависимости плотности или удельных объемов от состава является важнейшей характеристикой структурного состояния. Удельный объем аддитивно меняется с изменением состава, если энергия взаимодействующих частиц мало отличается друг от друга. Отклонение от идеальных зависимостей удельных объемов особенно заметно проявляется в сложных ассоциированных силикатных расплавах.

Отрицательные отклонения в этой зависимости появляются, когда взаимодействия разноименных частиц превосходят их у одноименных. Вогнутость кривой, соединяющей удельные объемы чистых компонентов, характеризует отрицательные отклонения. Изучая удельные объемы силикатов щелочных металлов, авторы [145] обнаружили отклонения от аддитивности (табл. 28; рис. 48). Из таблицы видно, что парциально-молярный объем кремнезема мало изменяется с изменением концентрации Me_2O . В то же время парциально-молярные объемы окислов значительно изменяются.

Зависимость молярных объемов бинарных силикатов, содержащих 40% Me_xO_y , укладывается на прямую в зависимости от радиуса двухвалентных ионов или от куба одновалентных ионов. В то же время изменение объема расплава ΔV оказывается пропорциональным $r_{\text{Me}^{z+}}^3$ для силикатов Li, Na, Mg, Ca, Sr. У силикатов K и Ba такая зависимость отсутствует.

При концентрации 12—13 мол.% Me_2O происходит сильное увеличение коэффициента термического расширения $(\partial v/\partial T)_P$ при-

Таблица 28

Парциально-мольные объемы силикатов при 1400° С

P, атм	Вещество	Me ₂ O, %				
		0,00	11—33	33—50	50—60	
5000 [120]	H ₂ O	38,16	25	30	—	—
	SiO ₂	27,3	26	25	—	—
3000 [120]	H ₂ O	54,9	25	—	—	—
	SiO ₂	27,3	26	—	—	—
1 [145]	Li ₂ O	19,4	16,5	17,1	18,4	2,3
	SiO ₂	27,3	27,0	26,7	25,4	0,6
	Na ₂ O	33,0	28,5	29,9	30,1	4,1
	SiO ₂	27,3	26,9	26,8	25,6	0,5
	K ₂ O	51,9	46,6	47,6	—	4,3
	SiO ₂	27,3	26,2	26,7	—	0,6

мерно на 3 порядка, при концентрациях до 12 мол. % Me₂O коэффициент термического расширения был близок к нулю. Таким образом, разрушение силикатной сетки при 12 мол. % Me₂O и образование дискретных анионов сопровождается не только резким снижением энергии активации вязкого течения, но и ведет к скачкообразному возрастанию коэффициента термического расширения.

Из-за большой сложности определения объемных соотношений в водно-силикатных расплавах в настоящее время имеются только отдельные экспериментальные данные и данные, основанные главным образом на теоретических расчетах. Данные для объема водно-альбитового расплава и парциально-мольного объема воды в расплаве были оценены рядом авторов [85, 114, 173, 228, 244].

Авторы [119, 153] экспериментально определили $P - V - T$ данные в системах альбит — вода и расплаве гранит — вода. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных парциально-мольных объемов воды в водно-силикатных расплавах приведено на рис. 49. Из рисунка видно, что сходимость не совсем удовлетворительная, особенно в области низких давлений.

Экспериментальные работы по определению $P - V - T$ данных водно-силикатных расплавов, имевшиеся до настоящего времени, — это работы [153, 154], в которых изучена плотность водно-альбитового расплава при давлениях до 10 кбар и температурах до 1000° С. В результате исследования были определены удельные объемы расплава, рассчитаны парциально-мольные объемы воды, летучесть воды в расплаве, а также зависимость парциально-мольной энтропии и энтальпии воды в расплаве в зависимости от температуры и давления.

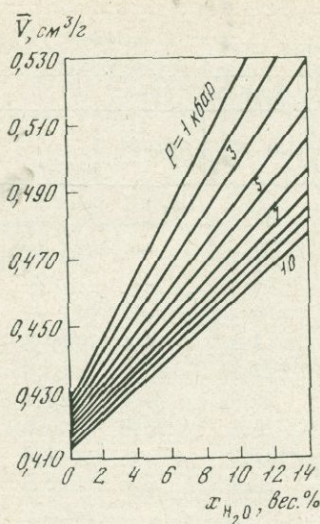


Рис. 50.

Зависимость удельных объемов водно-альбитового расплава от давления при 950° С [153]

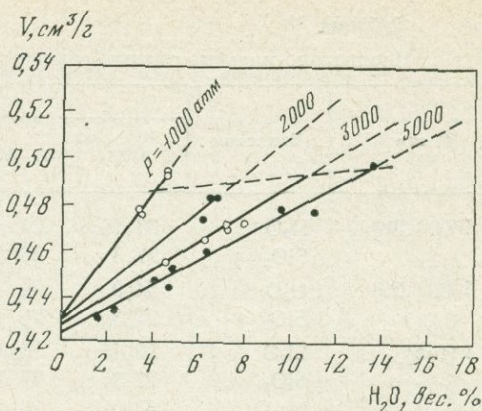


Рис. 51.

Зависимость удельных объемов водно-гранитного расплава от содержания воды при 1200° С

Точки — значения при разных давлениях

На рис. 50 приведены данные $P-V-T$ по системе альбит — вода. Авторами [153, 154] проведен термодинамический анализ экспериментальных данных, которым пользуемся в настоящей работе.

Парциально-молярный объем водно-альбитового расплава был определен с точностью $\pm 0,4\%$, или $\pm 0,8 \text{ см}^3/\text{моль}$. Аналитическая зависимость $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$ от P и T представлена в виде полинома третьей степени:

$$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} = 10,98 + 0,962T + 0,1005T^2 - 0,00199T^3 - P(0,530 + 0,2031T + 0,00158T^2) + P^2(0,0780 + 0,01144T) - P^3(0,00396),$$

где $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$ — в $\text{см}^3/\text{моль}$; P — в кбар; T — в °С.

Полученные $P-V-T$ данные [153, 154] были применены к объяснению механизма растворимости воды в силикатном расплаве. В продуктах закалки водно-альбитового расплава при $P = 1 \text{ атм}$ и $T = 25^\circ \text{С}$ парциально-молярный объем воды в альбитовом стекле согласно расчетам равен $11,2 \text{ см}^3/\text{моль}$, что на $6,8 \text{ см}^3/\text{моль}$ меньше, чем объем чистой воды. Большая отрицательная величина объема растворенной воды говорит о значительном взаимодействии воды с силикатным расплавом. Этот факт Н. И. Хитаров, А. А. Кадик и Е. Б. Лебедев [48] объясняют тем, что вода как бы поджата давлением порядка 20 кбар. Следовательно, взаимодействие воды с расплавом приводит к структурным изменениям, происходящим, по-видимому, с разрывом кремнекислородных связей.

Используя $P - V - T$ данные для водно-альбитового расплава, Бернем и Девис рассчитали парциально-молярный объем гидроксила ($\bar{V}_{\text{ОН}^-}$) в расплаве на основе его весовой доли в расплаве. Для $T = 20^\circ \text{C}$ и $P = 1$ кбар $\bar{V}_{\text{ОН}^-} = 9,80 \text{ см}^3/\text{моль}$. Допустив плотнейшую упаковку жестких сфер в водосодержащем стекле, они рассчитали радиус иона ОН^- в стекле, который получился $1,38 \text{ \AA}$. Рассчитанный радиус иона ОН^- почти точно соответствует радиусу этого иона, принимаемому для большинства кристаллических структур. Однако авторы считают, что это соответствие ионных радиусов не является еще доказательством того, что предложенная схема описывает основной механизм растворения воды. В то же время влияние воды на вязкость и электропроводность расплава может подтверждать схему растворения воды с разрывом кремнекислородных связей.

Плотность водно-гранитного расплава. Экспериментальные данные по удельным объемам водно-гранитного расплава в зависимости от весового содержания воды представлена в табл. 29 и на рис. 51.

Таблица 29

Удельный объем водно-гранитного состава при 1200°C и давлении 5000 атм

H_2O , вес. %	ρ , г/см ³	$V_{\text{уд}}$, см ³ /г	H_2O , вес. %	ρ , г/см ³	$V_{\text{уд}}$, см ³ /г
1,71	2,318	0,431	6,03	2,164	0,462
1,66	2,312	0,432	6,23	2,163	0,462
4,15	2,226	0,449	11,72	2,098	0,476

Верхний предел экспериментальных точек представляет насыщенные условия для каждой изобары. Это связано с методом определения удельных объемов, так как невозможно получить стекла, пересыщенные водой при заданном давлении. Как обсуждалось, закалка не обеспечивает полной сохранности воды. Недонасыщенные водой расплавы были получены в равновесных условиях при более низких давлениях, а затем в повторном опыте «поддавлены» более высоким заданным давлением во время измерения при постоянной температуре. Плотность сухого гранитного расплава была принята по экстраполяции согласно данным по альбитовым стеклам с учетом того, что в расплаве происходит изменение объема 10%. Полученные значения удельных объемов при $T = 1200^\circ \text{C}$ и $P = 1-5$ кбар, представленные на рис. 51, имеют вид прямых линий в пределах условий насыщения, например, при 5000 атм до 14 вес.% H_2O . Это позволяет вычислить парциально-молярный объем воды в гранитном расплаве по аналитической зависимости так же, как это

было сделано для расплава альбит—вода [153]:

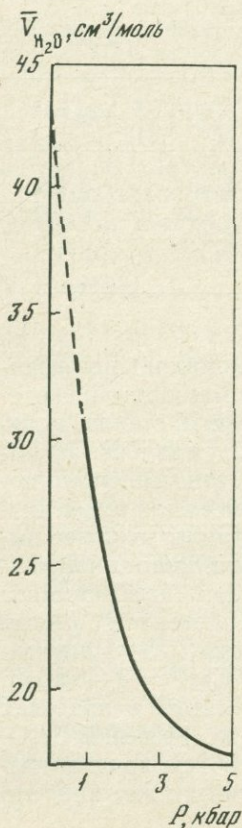
$$(\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}})_{P, T, X} = 18,02 \times \\ \times (V_{\text{H}_2\text{O}})_{P, T, X} = 18,02 \left[V_{\text{уд}}^0 + (1 - X_{\text{H}_2\text{O}}) \left(\frac{\partial V_{\text{уд}}^0}{\partial X_{\text{H}_2\text{O}}} \right)_{P, T, X} \right],$$

где 18,02 — молекулярный вес воды; $V_{\text{уд}}^0$ — парциальный удельный объем H_2O в расплаве; $X_{\text{H}_2\text{O}}$ — весовая доля H_2O в расплаве; $V_{\text{уд}}$ — удельный объем расплава.

Вследствие того, что в пределах насыщенных условий удельный объем линейно меняется с концентрацией и не зависит от $X_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\partial V^0 / \partial X_{\text{H}_2\text{O}}$ от $X_{\text{H}_2\text{O}}$, поэтому парциально-молярный объем воды в расплаве гранита не зависит от мольной доли и является функцией только температуры и давления точно так же, как и в альбитовом расплаве [153].

Рассчитанные парциально-молярные объемы воды в гранитном расплаве выражены следующим уравнением:

$$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} = 26e^{-(0,295P+0,333; P^2-0,045P^3)} + 17$$



от 1 атм до $P = 5$ кбар (рис. 52).

Парциально-молярный объем воды в гранитном расплаве при $T = 1200^\circ\text{C}$ изменяется с давлением от $\bar{V} = 17,40$ см³/моль при $P = 5000$ атм до $\bar{V} \approx 43$ при $P = 1$ атм. Изменение парциально-молярного объема воды от давления в водно-гранитном расплаве показано на рис. 48 в сопоставлении с данными других авторов.

В работах [85, 228, 244] $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$ для альбита была принята постоянной величиной. По данным [153], эта зависимость близка к линейной. По данным [114, 173], она определяется кривой растворимости воды с резким увеличением $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$ при низких давлениях. Для гранитного расплава $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$ значительно увеличивается при низких давлениях, однако не имеет такого резкого хода, как по данным [114].

Такие различия в характере изменения $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$, влияющей на термодинамические свойства водно-силикатных расплавов, говорят о том, что необходимы дальнейшие экспериментальные исследования в этой области.

Рис. 52.

Зависимость парциально-молярного объема воды в водно-гранитном расплаве от давления

Химический потенциал воды в водно-гранитном расплаве. Химический потенциал воды в водно-силикатном расплаве записывается следующим образом [154]:

$$d\mu_{\text{H}_2\text{O}}^P = \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}^P dP - \bar{S}_{\text{H}_2\text{O}}^P dT + \left(\frac{\partial \mu_{\text{H}_2\text{O}}^P}{\partial X_{\text{H}_2\text{O}}^P} \right)_{P, T} dX_{\text{H}_2\text{O}}^P.$$

При постоянных температуре и мольной доле X выражение примет вид

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^P - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{P_0} = \int_{P_0}^P \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}^P dP,$$

где $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{P_0}$ — химический потенциал воды в расплаве при некотором давлении P_0 , при котором $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{P_0}$ известно. В данной работе принято, как и в работе [153, 154], что P_0 равно давлению для насыщенного водой расплава при определенной доле $X_{\text{H}_2\text{O}}$. В соответствии с нашими экспериментальными данными было принято: при $X = 0,109$, $P_0 = 1$ кбар; $X = 0,145$, $P_0 = 2$; $X = 0,215$, $P_0 = 3$; $X = 0,365$, $P_0 = 5$ кбар.

Установление величины $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{P_0}$ является важной задачей. Абсолютная величина $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{P_0}$ неизвестна и представляет собой разницу между относительным состоянием и стандартным. Принимается, что $G_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 0$ в тройной точке, где $P = 0,006$ бар и $T = 0,01^\circ \text{C}$. Авторы [154] приняли условия равновесия между насыщенным водой расплавом и паром в относительном состоянии, при котором $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^P = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{пар}} \approx G_{\text{H}_2\text{O}}^0$. Было показано, что при 7,0 кбар и 750°C мольная доля растворенного $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ в водной фазе невелика и равна 0,004. При более высоких температурах отклонения от идеальности будут значительны, однако они не должны сильно влиять при давлениях до 5 кбар.

Уравнение химического потенциала может быть представлено в следующей форме:

$$(\mu_{\text{H}_2\text{O}}^P)_{P, T, X_{\text{H}_2\text{O}}^P} - (G_{\text{H}_2\text{O}}^0)_{P_0, T} = \int_0^P \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}^P dP - \int_0^{P_0} \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}^P dT,$$

где $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^P$ — химический потенциал воды в расплаве; $G_{\text{H}_2\text{O}}^0$ — свободная энергия Гиббса насыщенного водой расплава; $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}^P$ — парциально-мольный объем воды в расплаве; $(\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}^{P_0})$ — парциально-мольный объем воды в расплаве при давлении P_0 . По этому уравнению были рассчитаны значения химического потенциала воды в гранитном расплаве.

Молекулярный вес, рассчитанный исходя из окислов гранита, равен 66 г/моль. Построение кривых химического потенциала для водно-гранитного расплава показало отличия по виду кривых в отношении альбита, для которого молекулярный вес принят равным 262.

Анализ кривых зависимости химического потенциала для гранита и альбита, имеющих близкую природу, так как альбит можно рассматривать как аналог кислых магм, приводит к выводу, что молекулярный вес гранита при термодинамических расчетах может приниматься близким к альбиту, т. е. должен быть увеличен в ~ 4 раза. При таком значении молекулярного веса кривые химического потенциала воды, растворенной в гранитном расплаве, принимают близкую к линейной зависимость. Поэтому его можно будет принимать как формульное значение молекулярного веса гранитного расплава. Это же значение должно быть применено к анализу вязкости и других физических свойств водно-силикатных расплавов. При таком подходе форма кривых мольных зависимостей будет иной, но принципиальный характер изменения физических свойств при определенном содержании воды в расплавах не изменится.

Измерение плотности расплава базальта в сухих условиях. Эксперименты по определению плотности проводились на базальте Киргурич в сухих условиях под давлением 100, 1000 и 5000 атм при температурах 1250, 1300, 1350 и 1400° С. При давлениях 1000 и 5000 атм вследствие повышения температуры плавления с давлением опыты проводились, начиная с 1300° С. Давление в опытах создавалось газом азотом. Определение плотности расплава базальта при нормальном давлении сопряжено с трудностями, связанными с наличием большого количества микропузырьков газа в базальтовом веществе. Эти пузырьки, расширяясь при плавлении, снижают значение плотности расплава и понижают точность измерений. Давление в 100 атм практически не влияет на структуру расплава, но уменьшает в 100 раз объем микропузырьков растворенного газа и вследствие этого способствует повышению точности метода.

Результаты измерений плотности расплава базальта Киргурич представлены в табл. 30 и на рис. 53. Из рисунка видно, что при плавлении базальта происходит резкое уменьшение плотности в интервале температур 1230—1240° С, т. е. базальт обладает узким интервалом температур плавления, в котором и происходит большое изменение плотности. Подобный вид кривой имеют чистые вещества.

Полученные экспериментальные данные по плотности расплава базальта достаточно хорошо согласуются с имеющимися литературными данными. Единственные экспериментальные данные по плотности расплава базальта были получены М. П. Воларовичем и А. А. Леонтьевой [99] для базальтов Закавказья при нормальном давлении. В табл. 30, 31 приведены имеющиеся литературные данные других авторов по плотности и коэффициентам термического расширения для расплавов пород основного состава [99].

При увеличении температуры плотность расплава базальта снижается. Наклон кривой в интервале температур 1250—1400° С определяет коэффициент термического расширения

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P.$$

Таблица 30

Плотность горных пород при высоких температурах [99]

Породы и минералы (место взятия проб)	T, °C	ρ, г/см ³		Разность плотности, %	Коэффициент объемного теплового рас- ширения жид- кости
		Кристалл	Жидкость		
Диабаз	1200	—	2,614	—	44 · 10 ⁻⁸
(Палисейдс)	1200	2,89	2,603	9,9	160
(Вайнал-Хейвен)	1250	2,88	2,64	8,6	38
(Олонец)	1200	—	2,79	—	279
Базальт (Закавказье)	1250	—	2,63	—	82
Диорит	1250	—	2,60	—	140
Окерманит, искусствен- ный	1458	—	2,724	4,4	56
Диоксид искусственный	1391	3,14	2,671	14,9	64
Плагиоклаз (Al ₃₀ Ap ₇₀)	1480	2,63	2,519	4,2	56
Базальт (Киргурич) *	1300	—	2,598	—	—
	1400	—	2,592	—	—

* По данным [121].

Таблица 31

Плотность закаленных стекол NaAlSi₂O₆ (жадеит), базальта и андезита после выдержки при 1350°С и высоком давлении [195, 197], ρ, г/см³

P, кбар	Жадеит	Базальт	Андезит	P, кбар	Жадеит	Базальт	Андезит
1 бара	2,42*	—	—	15	2,549	2,892	2,674
5	2,418	—	—	20	2,584**	—	2,652
10	2,469	2,885	—				

* Оценка по плотности натриево-алюмосиликатного стекла.

** Давление 20,7 кбар.

При увеличении давления от 100 до 1000 атм величина α уменьшается приблизительно в 2 раза.

Зависимость плотности расплава базальта от давления (рис. 54) при постоянной температуре позволяет определить коэффициент сжимаемости. Наклон касательной в каждой точке к кривой зависимости плотности базальта от давления определяет коэффициент сжимаемости

$$\psi = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T.$$

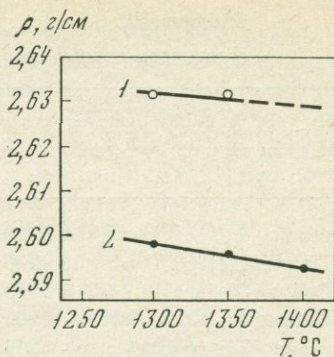
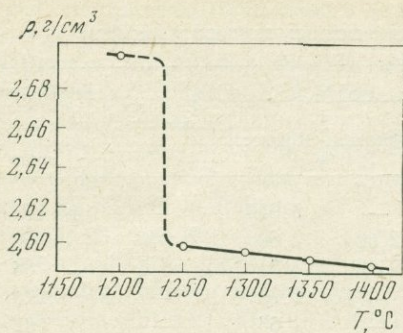


Рис. 53.
Зависимость плотности сухого расплава базальта от температуры

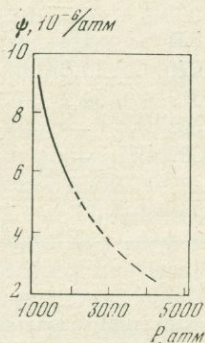


Рис. 54.
Зависимость плотности сухого расплава базальта от температуры при различных давлениях
P, атм; 1 — 1000; 2 — 100

Рис. 55.
Зависимость сжимаемости базальта от давления

Полученная на основе экспериментальных данных зависимость сжимаемости ψ от давления представлена на рис. 55.

Величина сжимаемости расплава базальта в интервале температур 1300—1400° С при давлениях 100—5000 атм по сравнению с сжимаемостью для кристаллического состояния оказывается больше в 2 раза.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ВОДНО-СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Электропроводность, как и вязкость, коэффициенты диффузии и плотность, является важным физическим свойством, определяющим физико-химическую природу расплава. В настоящее время данных по электропроводности расплавов еще не достаточно. Особенно мало данных по электропроводности магматических расплавов, содержащих летучие компоненты. Уже первые данные по водно-гранитным расплавам показали, что электропроводность насыщенных водой расплавов резко отличается от электропроводности расплавов в сухих условиях и что растворенная вода играет существенную роль в процессе электропроводности расплава.

В результате успехов развития электрохимии метод электропроводности приобрел большое значение при изучении физико-

химических свойств веществ в различных областях. В применении к расплавам солей, шлаков и силикатов метод электропроводности подробно рассматривается в работах [2, 7, 10, 32, 34].

При высоких температурах и нормальных давлениях применяли метод электропроводности для изучения горных пород и минералов [160, 161, 165, 176, 207, 212]. Значительные работы по изучению горных пород были сделаны М. П. Воларовичем с сотрудниками [24, 89].

В связи с развитием техники высоких давлений и решением задачи электровыводов в камеру высокого давления был выполнен ряд работ по изучению электропроводности горных пород и минералов в условиях высоких давлений и температур [24, 128, 135, 149, 182, 213].

По электропроводности силикатных расплавов под давлением воды появились первые данные в работе Е. Б. Лебедева, Н. И. Хитрова [65]. Измерительные ячейки представлены на рис. 56.

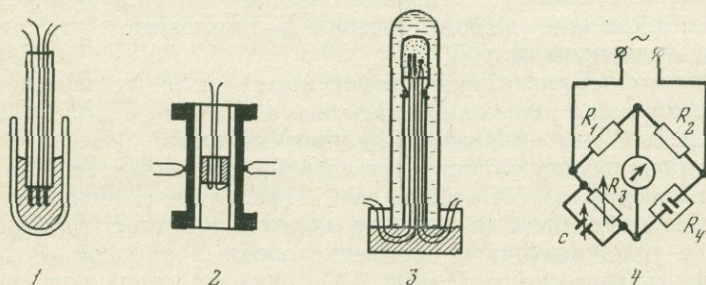


Рис. 56.
Ячейки измерения электропроводности расплавов

1 — при нормальном давлении; 2 — при высоком давлении; 3 — под давлением воды; 4 — электрическая схема: R_1 и R_2 — сопротивления, R_3 — магазин сопротивлений, R_4 — измеряемое сопротивление, c — магазин емкостей

Я. И. Френкелем [108] на основе рассмотрения простейшего случая, когда электропроводность определяется в основном одним сортом ионов и число их не изменяется с температурой, было теоретически обосновано применение эмпирического уравнения

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E/kT},$$

где σ — удельная электропроводность; E — энергия активации электропроводности; σ_0 — постоянный коэффициент.

В координатах $\lg \sigma$ от $1/T$ зависимость электропроводности от температуры будет представлять прямую линию. На оси ординат она отсечет σ_0 . Тангенс угла наклона этой прямой будет представлять энергию активации. Энергия активации не изменяется с температурой, так как для большинства солей энергия взаимодействия иона с окружением незначительно меняется с температурой.

Большинство силикатов имеет сложную структуру, поэтому зависимость электропроводности от температуры будет выражаться суммой экспонент по числу ионов, переносящих электричество.

В переходной области температур резко меняется структура расплава, меняется степень ассоциации и энергия активации.

Для выражения электропроводности стекол в зависимости от температуры К. С. Евстропьев [34] предложил три приближенных уравнения, аналогичных тем, которыми описывается также и зависимость вязкости стекол в переходной области температур.

Ионная природа ряда силикатных расплавов подтверждается характером самой проводимости.

В ионном расплаве электропроводность практически обуславливается одним из ионов, энергия активации которого имеет меньшее значение. Сравнение энергии активаций электропроводности E_{σ} и энергии активации вязкого течения E_{η} показывает, что первая значительно меньше второй.

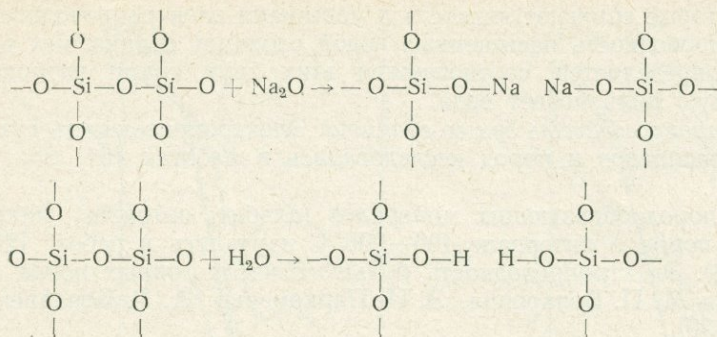
Это позволяет считать, что в переносе электричества основную роль играют малые подвижные катионы, а крупные малоподвижные кремнекислородные анионы определяют вязкость.

Электропроводность силикатных расплавов находится в зависимости от содержания SiO_2 в расплаве. Повышение содержания SiO_2 в расплаве приводит к понижению электропроводности вследствие все более усложняющихся кремнекислородных анионов. В то же время повышение концентрации SiO_2 снижает отношение заряда к «радиусу» у комплексных анионов и ослабляет их электростатическую связь с катионами, что вызывает понижение энергии активации. Этим объясняется, что при большей вязкости силикаты все же обладают значительной электропроводностью. В то же время возрастают размеры комплексных ионов Si_xO_y , что приводит к повышению вязкости и затруднению движения катионов.

Алюминий играет двойственную роль в структуре силикатного расплава. Добавление Al_2O_3 к чистому расплаву SiO_2 приводит к быстрому снижению вязкости. В этом случае алюминий действует как модификатор сетки. Однако в присутствии одновалентных и двухвалентных катионов алюминий становится изоморфным с кремнием.

Появление в расплаве щелочных металлов приводит к разрыхлению трехмерной сетки. Вследствие поляризационной способности катионов происходит ослабление связей между кремнеземом и кислородом и замена их более слабой (ближе к ионной). Благодаря этому повышается электропроводность, снижается вязкость.

Появление воды в расплаве приводит к более сильному разрушению кремнекислородных комплексов, что видно по сильному снижению вязкости. Схема происходящего разрыва кремнекислородных связей при добавлении воды, щелочных и щелочноземельных представляется одинаковой:



Каждая молекула воды, растворяющаяся в расплаве, приносит в тетраэдрическую сеть один дополнительный атом кислорода. Понижение вязкости в результате разрыва кремнекислородных связей растворенной водой более сильное, чем за счет щелочей. Так, в расплаве системы кварц—ортоклаз—альбит при содержании 5% воды наблюдается такая же вязкость, что и при добавлении 17% Na_2O [163]. Электропроводность сухого расплава SiO_2 чрезвычайно низка. Она составляет при $1700^\circ\text{C} \sim 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ [38].

Повышение электропроводности расплава SiO_2 под влиянием растворенной воды подтверждает модель, представленная выше. В табл. 32 приведены значения электропроводности для насыщенных водой сложных силикатных расплавов и расплава SiO_2 .

Таблица 32

Электропроводность σ в насыщенных водой силикатных расплавах под давлением ($\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$)

Материал	T°, C	$P_{\text{H}_2\text{O}}, \text{атм}$		Материал	T°, C	$P_{\text{H}_2\text{O}}, \text{атм}$	
		7000	10 000			7000	10 000
Гранит	1000	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$	SiO_2	1200	$3,0 \cdot 10^{-1}$	—
	1200	$2,8 \cdot 10^{-1}$	$2,8 \cdot 10^{-1}$		1200	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$
Базальт	1000	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$				

Если считать, что в насыщенном водой расплаве SiO_2 нет примесей и существуют только ионы, образованные после разрыва кремнекислородных связей водой, то электропроводность осуществляется за счет вновь образованных ионов, т. е. за счет ионов водорода и гидроксила, у которых связь более слабая, чем связь кислорода с кремнием. Это подтверждается более низкими значениями энергии активации для насыщенного водой силикатного расплава и тенденцией снижения энергии активации с ростом содержания воды.

В сложных природных силикатных расплавах, отвечающих по составу базальту и граниту, присутствует большое количество кати-

онов, которые снижают вязкость и повышают электропроводность. Электропроводность насыщенных водой сложных силикатных расплавов определяется соотношением этих двух групп катионов, но главную роль играет вода.

Электропроводность сухого гранита. Электропроводность сухих кислых расплавов и пород исследовалась в работах [64, 65, 74, 163, 212].

Ряд породообразующих минералов (альбит, ортоклаз, микроклин) и пород в интервале 400—900° С изучались в работе [204] (табл. 33). Электропроводность большого числа горных пород исследовали М. П. Воларович, Э. И. Пархоменко, А. Т. Бондаренко [24, 89, 90].

Таблица 33

Электропроводность σ различных пород и минералов ($\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$)

$T, ^\circ\text{C}$	Гранит 1 [165]	Микроклин [204]	Анортит [204]	Альбит ВТ [204]
400	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$7,7 \cdot 10^{-9}$	—	$8,3 \cdot 10^{-9}$
500	$3,7 \cdot 10^{-8}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$	$2,8 \cdot 10^{-8}$	$3,7 \cdot 10^{-8}$
600	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$6,4 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$
700	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$5,3 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$5,2 \cdot 10^{-7}$
800	$5,3 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
900	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$

Результаты измерения электропроводности гранитов приведены на рис. 57.

На кривой электропроводности эльджуртинского гранита, приведенной на рис. 57 в координатах $\lg \sigma$ от обратной температуры $1/T$, имеется два перелома. Первый перелом, приходящийся на температуру 960—970° С, соответствует началу плавления гранита. Между 970° и 1250° С резкий подъем кривой электропроводности характеризует период плавления породы. После достижения 1230—1250° С кривая электропроводности резко меняет направление и на участке 1250—1600° С имеет гораздо меньший прирост электропроводности с температурой.

Второй перелом на кривой электропроводности характеризует конец плавления породы и ограничивает область существования гомогенного расплава. На кривых электропроводности альбита под давлением до 28 000 атм Н. И. Хитаров, А. Б. Слуцкий [128] (см. рис. 58) отмечают первый и начало второго перелома. Под давлением 17 500 и 28 000 атм кривая электропроводности при охлаждении вследствие кристаллизации расплава повторяет кривую при нагревании. При давлениях ниже 17 500 атм кривые электропроводности при охлаждении не совпадают с кривыми при нагревании, так как при этих давлениях расплав не кристаллизуется.

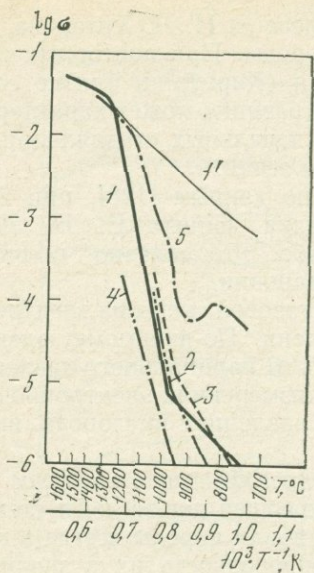


Рис. 57

Рис. 57.

Электропроводность гранитных расплавов при нормальном давлении
Данные. 1 — [65], 2, 3 — [212], 4 — [74], 5 — [207], 1' — повторный нагрев [65]

Рис. 58.

Электропроводность альбита под давлением [128]

I — прямой ход (пунктир) участок с — d — плавление; II — обратный ход

Рис. 59.

Электропроводность расплавов базальтов при нормальном давлении

1 — базальт (Киргурич) [64]; 2 — оливиновый базальт (Якуно) [245]

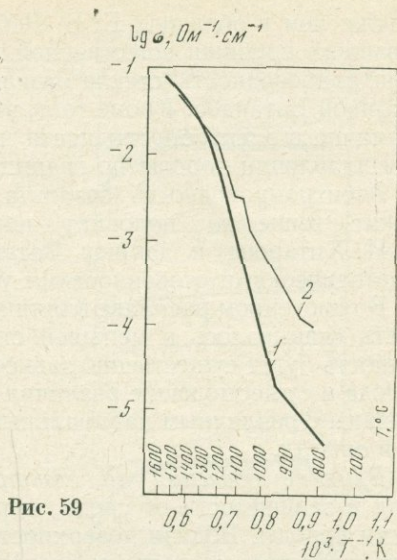
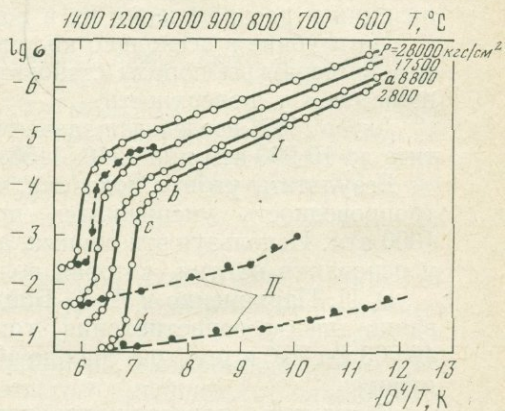


Рис. 59

Рис. 58



Электропроводность расплавов базальта. Электропроводность расплавов базальта при нормальном давлении или близком к нормальному изучалась рядом авторов.

Данные [117] для электропроводности базальта (Киргурич) и данные [245] для базальта (Якуно) хорошо совпадают в области гомогенного расплава (рис. 59). Измерения Е. Б. Лебедева и Н. И. Хитарова были проведены на порошкообразном спрессованном образце при первом нагреве естественной породы. Данные [245] получены на образце, который был предварительно переплавлен при 1300° С и после этого помещен в измерительную ячейку. Поэтому имеющиеся отличия в значениях электропроводности при 800—1100° С связаны с тем, что в образцах Ватанабе присутствовало большее количество

стекла, чем в образцах Е. Б. Лебедева, и Н. И. Хитарова, использовавших порошок естественной породы. При повторных нагревах электропроводность стекла базальта (Жиргурич) близко совпадает с кривой Ватанабе. Кроме того, эта разница может характеризовать различие в электропроводности на начальных стадиях при частичном плавлении породы по границам зерен.

Электропроводность базальта, по данным [128], при 2500 атм лежит выше на половину порядка данных Е. Б. Лебедева, Н. И. Хитарова и данных Ватанабе. Это связано, по-видимому, с методическими особенностями установки.

В гомогенном расплаве влияние газовой среды на электропроводность сказывалось в меньшей степени. По-видимому, электропроводность будет существенно зависеть от парциального давления кислорода и существующие различия в измерениях электропроводности связаны с различным парциальным давлением кислорода, имевшимся в опытах.

Влияние давления на электропроводность силикатов меняет знак в зависимости от среды, передающей давление, и степени сухости породы. Вблизи поверхности земли породы всегда в какой-то мере увлажнены, поэтому электропроводность их в значительной степени зависит от присутствия подземных вод, их состава, минерализации и распределения их в породе.

На глубине в несколько километров в отсутствие летучих с ростом температуры породы становятся сухими и электропроводность ниже, чем у поверхности.

Автор [182] исследовал зависимость электропроводности перидотита до 10 000 атм при 1240, 1156, 1060° С.

Результаты работы показали, что с увеличением давления электропроводность уменьшилась примерно на 3—4% на каждые 1000 атм. Используя эти данные, автор [182] рассчитал температуру у основания мантии, которая получилась 10 000°.

Э. И. Пархоменко и А. Т. Бондаренко [89, 90] провели исследование электросопротивления горных пород при давлениях до 40 000 кгс/см² и температурах до 400° С (базальт, диабаз, амфиболит, дунит).

Результаты показали, что для базальта, диабаза, амфиболита сопротивление уменьшается монотонно во всем диапазоне давлений до 40 кбар.

Проведенные Э. И. Пархоменко и А. Т. Бондаренко исследования при более высоких температурах показали, что большинство кристаллических горных пород испытывают увеличение электропроводности с ростом давления от 1 до 20 кбар в интервале температур 100—650° С. Зависимость $\lg \sigma - f(P)$ имеет почти линейный характер, который более четко проявляется выше 6 кбар (рис 60, а, б; табл. 34) [90].

Наряду с увеличением электропроводности с давлением, характерным для большинства пород, имеются породы, электропроводность которых с увеличением давления уменьшается или на-

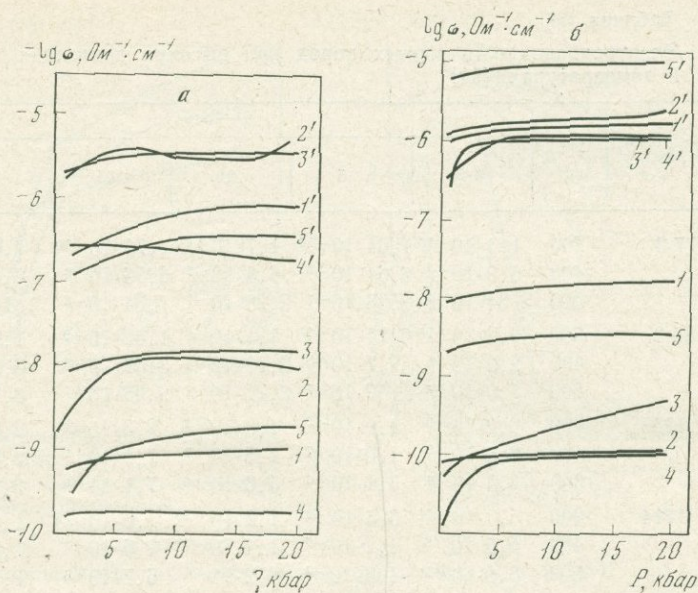


Рис. 60.

Зависимость электропроводности естественных горных пород и минералов от давления [90]

а — кислые составы: 1, 1' — кварц вдоль оптической оси *c* при 320 и 530° С, 2, 2' — кварц перпендикулярно оси *c* при 200 и 600° С, 3, 3' — альбит при 400 и 600° С; 4, 4' — гранит (73—3) при 200 и 500° С, 5, 5' — гранит амфиболовый (85—3) при 200 и 500° С; *б* — основные составы при 200 и 600° С: 1, 1' — базальт (1295), 2, 2' — базальт (1114), 3, 3' — диопсид, 4, 4' — оливин, 5, 5' — эклогит

блюдается максимум (некоторые граниты, сильно серпентинизированные ультраосновные породы и другие, подвергнутые вторичным изменениям).

Влияние минеральных ассоциаций на электропроводность трех типов базальтов (высокоглиноземистого, кварцевого, оливинового толеитов) при 28 кбар в интервале температур 600—1400° С было изучено в работе [191] (рис. 61). Под давлением при всех температурах до 1350° С оливиновый толеит имеет наивысшую электропроводность, а высокоглиноземистый толеит — низшую. Проводимость кварцевого толеита занимает среднее положение. При 1400° С электропроводность высокоглиноземистого толеита становится выше кварцевого и оливинового толеитов. Разница в электропроводности толеитов может быть связана с различием в химическом составе толеитов. В высокоглиноземистом толеите содержание алюминия и кальция более высокое, в то же время в оливиновом толеите более высокое содержание железа и щелочей. Кварцевый толеит в этом отношении имеет промежуточное положение. При температурах до 1350° С, когда основную роль в проводимости могут играть щелочи

Таблица 34

Электропроводность горных пород при высоких давлениях и температурах [90]

Порода	T, °C	P, кбар				
		0,25	5	10	15	20
Гранит 77-3	200	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$1,64 \cdot 10^{-10}$	$1,7 \cdot 10^{-10}$	$1,76 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$
	400	$5,3 \cdot 10^{-8}$	$6,64 \cdot 10^{-8}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$	$6,56 \cdot 10^{-8}$	$5,3 \cdot 10^{-8}$
	500	$2,84 \cdot 10^{-7}$	$2,88 \cdot 10^{-7}$	$2,28 \cdot 10^{-7}$	$1,84 \cdot 10^{-7}$	$1,74 \cdot 10^{-7}$
Гранит 85-3	200	$3,2 \cdot 10^{-10}$	$6,24 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$1,52 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$
	400	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$2,18 \cdot 10^{-8}$	$3,57 \cdot 10^{-8}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$
	500	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,52 \cdot 10^{-7}$	$2,71 \cdot 10^{-7}$	$2,95 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$
Базальт 1285	200	$6,2 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$2,6 \cdot 10^{-8}$
	400	$6,1 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$
	600	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$8,1 \cdot 10^{-6}$
Базальт 1114	200	$5,5 \cdot 10^{-11}$	$6,6 \cdot 10^{-11}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-10}$
	400	$5,9 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$
	600	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$

и железо, проводимость оливинового и кварцевого толеитов выше. При 1350—1400° С, когда под давлением в алюмосиликатных расплавах, в том числе и базальтах, происходит изменение координации у алюминия с четверной на шестерную, вследствие чего снижается вязкость расплавов, электропроводность высокоглиноземистого толеита, имеющего более высокое содержание алюминия, становится выше.

Во всех указанных случаях с увеличением давления проводимость падает примерно на 3,5—4,5% на 1 кбар. У альбита с увеличением давления уменьшается диэлектрическая проницаемость альбитового стекла, достигая при давлении около 20 000 кгс/см² значения, соответствующего кристаллическому альбиту. При твердофазовых переходах происходит резкое изменение электропроводности и энергии активации. Энергия активации увеличивается при переходе из фазы высокого давления в фазу низкого давления.

Электропроводность водно-силикатных расплавов по экспериментальным данным. В расплавах силикатов под высоким давлением может растворяться значительное количество воды. В связи с этим наблюдается повышение электропроводности расплава.

Экспериментальные работы по электропроводности расплавленных солей, шлаков и силикатов позволили получить основу для объяснения экспериментальных результатов по электропроводности водно-силикатных расплавов.

На кривых электропроводности гранита под давлением паров воды, так же как на кривой сухого гранита, имеются два перелома

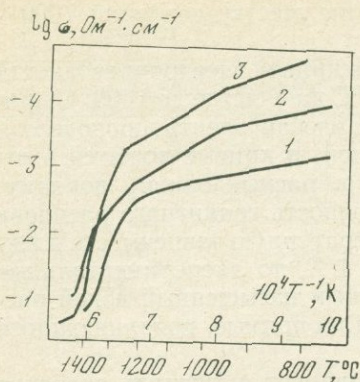


Рис. 61.
 Электропроводность толеитов при 28 кбар
 1 — оливинсвый; 2 — кварцевый;
 3 — высокоглиноземистый

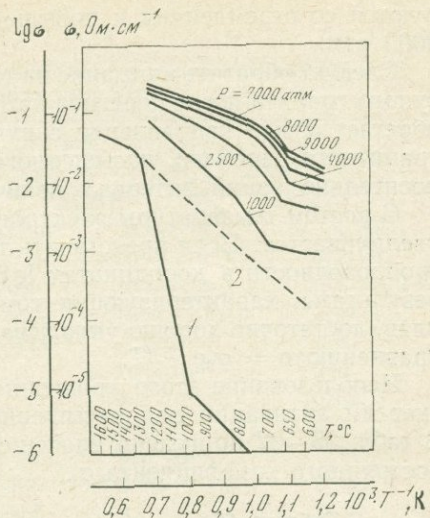


Рис. 62.
 Электропроводность расплава гранита под давлением воды [65]
 1 — при 1 атм расплав сухой, измерения сделаны при первом нагреве; 2 — обратный ход

(рис. 62). Первый участок кривой ограничивается сверху точкой начала плавления. На этом участке измеряется электропроводность системы, состоящей из кристаллов спрессованного порошка породы и находящейся между ними флюидной фазы.

Первый низкотемпературный перегиб соответствует началу плавления породы, когда появляются первые порции расплава, в результате чего резко повышается электропроводность и меняется наклон кривой.

Второй участок кривой представляет период плавления породы. Второй перегиб на изобарах электропроводности отвечает почти полному плавлению. За вторым перегибом в расплаве остаются отдельные зерна кварца, которые можно наблюдать в продуктах закалки, отвечающих этим условиям. На кривых электропроводности второй перегиб имеет плавный ход, связанный с постепенным исчезновением последних кристаллов.

Третий участок кривой характеризует гомогенный насыщенный водой расплав гранита.

Отличия в значениях электропроводности сухого гранита и расплава гранита под давлением воды 4000 атм при 1000° С достигают четырех порядков, при 1200° С изобары электропроводности сходятся в виде пучка в относительно узком интервале значений σ.

Температура начала плавления гранита заметно снижается с ростом давления паров воды, и при переходе от 500 до 4000 атм снижение температуры начала плавления доходит до 150° С. С давления около 4000 атм значения температуры плавления почти стабилизи-

руются со стремлением к повышению на участке давлений 7000—9000 атм.

Следует обратить внимание на то, что кривая электропроводности сухого гранита после перегиба на 1250° С на участке до 1600° С приобретает общее направление с пучком изобар электропроводности гранитного расплава, насыщенного водой, и кривые ложатся в относительно узкий интервал величин σ , равный одному порядку.

С ростом температуры электропроводность гранитного расплава увеличивается. Если представить температурную зависимость электропроводности в координатах $\lg \sigma$ от $1/T$, то экспериментальные результаты, характеризующие гомогенный насыщенный водой расплав, достаточно хорошо укладываются на прямые, подчиняющиеся уравнению $\sigma = \sigma_0 e^{-E/kT}$.

Использование этого уравнения позволяет вычислить значение энергии активации для насыщенного водой гранитного расплава. В табл. 35—37 приведены значения энергии активации и значения постоянного коэффициента σ_0 .

Таблица 35

Электропроводность σ эльдзуртинского гранита под давлением воды ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) [65]

P, атм	T, °C				
	800	900	1000	1100	1200
9000	$9,2 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-1}$	$2,6 \cdot 10^{-1}$
7000	$8,6 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$2,3 \cdot 10^{-1}$
4000	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-1}$
2500	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$	—	—
1000	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-2}$
1 (сухой)	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$

Таблица 36

Энергия активации E и постоянный коэффициент σ_0 расплава эльдзуртинского гранита при различных условиях

$P_{\text{H}_2\text{O}}$, атм	T, °C	σ_0 , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	E, эВ
8000	900—1200	5,3	0,38
7000	—	4,8	0,38
4000	—	4,2	0,38
2500	—	1,2 · 10	0,54
1000	—	8,2 · 10	0,87
1 (сухой)	750—970	$3,0 \cdot 10^{-1}$	0,7
1 (сухой)	1250—1600	$3,4 \cdot 10^{-1}$	0,8

Таблица 37

Сравнительная характеристика значений энергии активации E и постоянных коэффициентов σ_0 при $P=1$ атм

Порода	T , °C	σ_0 , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	E , эВ
Гранит [61, 64]	900—1200	$6 \cdot 10^{-14}$	4,85
Кварц [61, 64]	450	$10^{-5}—10^{-8}$	0,2—0,7
Пертит [212]	450—600	$10^{-2}—10^{-4}$	0,8—1,2
	600—800	$10^{-1}—10^{-2}$	0,9—1,2
	800—1000	$10—10^{-2}$	1,6
	1000	$10^7—10^{10}$	3,6
Гранит [165]	900	$4,5 \cdot 10^{-4}$	0,62
Базальт [165]	—	$7 \cdot 10^{-2}$	0,7
Перидотит [165]	—	$3,8 \cdot 10^{-2}$	0,81
Базальт 26 [89,90]	200—700	$5 \cdot 10^{-1}$	0,76
Базальт 4	200—800	2,0	0,76
Гранит	430—1040	10	1,4
Базальт [89, 90]	800—1060	$4,5 \cdot 10^3$	2,3
Перидотит [89, 90]	550—910	$1 \cdot 10^2$	1,41

Энергия активации гранитного расплава для сухих условий при $T = 1250—1600^\circ$ составляет около 0,9 эВ. При давлении паров воды выше 4000 атм и температурах 900—1200° С энергия активации гранитного расплава становится ниже 0,4 эВ и с дальнейшим увеличением давления на обследованном участке до 9000 атм наблюдается тенденция снижения энергии активации, весьма незначительная. Такое уменьшение энергии активации и приближение ее к энергии активации расплавленных хлоридов щелочных металлов, равной $\sim 0,2$ эВ, говорит об ионной проводимости в гранитном расплаве и высокой степени диссоциации расплава в этих условиях.

С ростом давления паров воды электропроводность гранитного расплава увеличивается. Изменения значений электропроводности при этом находятся в тесной связи с растворимостью воды в расплаве гранита, которая увеличивается с повышением давления. Линейная зависимость электропроводности от растворимости воды в расплаве наблюдается у гранитного расплава при давлениях 4000—9000 атм и 1000—1200° С, а у базальтового расплава при 1200° С (рис. 63). Эта зависимость описывается простым уравнением

$$\lg \sigma = aN + b,$$

где N — содержание воды; a и b — постоянные.

Полученная простая зависимость электропроводности расплава от растворенной в нем воды может явиться основой как нового прямого метода определения растворенной воды в силикатных расплавах под давлением, особенно в тех условиях, когда метод закалки

перестает работать, вследствие чего часть воды сбрасывается при закалке расплава, так и новым критерием при геофизических исследованиях определения характера электропроводности расплавов на глубине.

Кроме того, простая зависимость электропроводности от растворимости, полученная в приведенном эмпирическом уравнении, может быть использована при анализе физико-химических свойств расплавов.

Наблюдаемая зависимость прироста электропроводности от содержания воды в расплаве и сопоставление ее с данными по вязкости

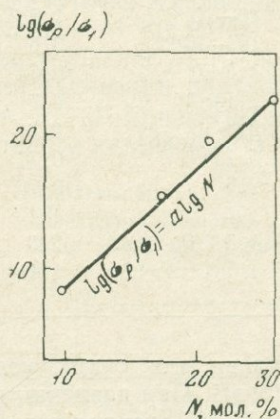


Рис. 63.
Зависимость электропроводности гранитного расплава от содержания воды

и плотности позволяет утверждать, что растворение воды сопровождается увеличением числа частиц, участвующих в переносе. Они могут быть связаны с диссоциацией воды и алюмосиликатных анионов, как показывает анализ.

Для расчета электропроводности водно-силикатных расплавов используется следующее выражение:

$$\sigma = \sum \sigma_{oi} \exp \left\{ -\frac{E}{kT} \right\}. \quad (1)$$

В переносе электричества участвуют главным образом частицы, обладающие избыточной энергией.

Обозначим через φ подвижность ионов, n — число ионов, в см^3 , e — заряд каждого иона, получим

$$\sigma = ne^2\varphi. \quad (2)$$

Для каждого сорта ионов можно записать уравнение

$$\sigma_i = ne^2\varphi. \quad (3)$$

Подвижность ионов имеет экспоненциальную зависимость

$$\varphi = Be^{-E/kT}, \quad (4)$$

тогда

$$\sigma = n \varepsilon_i^2 B e^{-E/kT}. \quad (5)$$

Если возьмем соотношение электропроводностей насыщенного водой и сухого гранитных расплавов и представим их в виде отношения уравнений, подобных уравнению (5), то получим

$$\frac{\sigma_P}{\sigma_1} = \frac{n_{Pi} \left[\varepsilon_{Pi}^2 B_{Pi} e^{-\frac{E}{kT}} \right]}{n_{1i} \left[\varepsilon_{1i}^2 B_{1i} e^{-\frac{E}{kT}} \right]}. \quad (6)$$

Введем следующее обозначение:

$$\lg \sigma_i = \lg n_i + \lg \varepsilon_i^2 B_i - E/kT. \quad (7)$$

Тогда

$$\lg \sigma_i = \Sigma \lg n_i + \Sigma \lg K, \quad (8)$$

где

$$K = \lg \varepsilon_i^2 B_i - \frac{E}{kT}. \quad (9)$$

Соотношение электропроводностей принимает вид

$$\lg \frac{\sigma_P}{\sigma_1} - \Sigma \lg \frac{K_P}{K_1} = \Sigma \lg n_{Pi} - \Sigma \lg n_{1i}. \quad (10)$$

Полученное выражение связывает соотношения электропроводностей и количество ионов в единице объема.

Для того чтобы определить число ионов в расплавах, необходимо рассмотреть члены уравнения (10), в первую очередь соотношения постоянных величин K . Энергия активации E в пределах температур 900—1200° с повышением давления паров воды постепенно уменьшается, но начиная с давления 4000 атм величина энергии активации стабилизируется; B — постоянный коэффициент уравнения подвижности ионов (9). Вследствие этого и вся величина K будет постоянна.

Соотношение электропроводности насыщенного водой гранитного расплава и сухого расплава $\lg \sigma_P/\sigma_1$ с повышением температуры уменьшается. При 1000° это соотношение достигает четырех порядков, при 1200° оно укладывается в один порядок.

В расплавленных солях хлоридов щелочных металлов максимальная степень диссоциации достигается при высоких температурах. Близкие значения электропроводности гранитного расплава и расплавленных солей позволяют сделать подобный вывод в отношении гранитного расплава, т. е. степень диссоциации гранитного расплава растет с температурой.

Рассмотрим правую часть уравнения (10). Если степень диссоциации в насыщенном водой гранитном расплаве повышается с температурой, т. е. $\Sigma \lg n_i$ увеличивается, и одновременно с повышением температуры уменьшается отношение $\lg \sigma_P/\sigma_1$ и сумма $\Sigma \lg K_P/K_1$

остается в каких-то пределах постоянной, то равенство в уравнении (10) может сохраниться при условии, что разность $\sum \lg n_{Pi} - \sum \lg n_{Li}$ уменьшится с ростом температуры, т. е. количество ионов в сухом расплаве сильно растет с температурой.

Основной вывод, который можно сделать из анализа, заключается в том, что число частиц в насыщенном водой и сухом расплавах растет и сближается с повышением температуры. Это сближение в числе частиц, посредством которых в основном осуществляется передача тока, объясняет, благодаря чему при высоких температурах уменьшаются различия в электропроводности расплава сухого гранита и расплава, насыщенного водой.

Воспользовавшись указанным эмпирическим уравнением (10) и уравнением (1), проанализируем энергию активации при электропроводности и вязкости в зависимости от растворенной воды в гранитном расплаве. Проведя соответствующие преобразования, получим выражение энергии активации для электропроводности и вязкости в зависимости от растворенной воды.

Для электропроводности

$$E_{\sigma}/kT = -a \lg N + B. \quad (11)$$

Для вязкости

$$E_{\eta}/kT = -an \lg N + B_1, \quad (12)$$

где E_{σ} , E_{η} — энергия активации при электропроводности и вязкости; $B = \lg \sigma_0 - b$ и $B_1 = (\lg \eta_0 - b) n$ — постоянные; $n = E_{\eta}/E_{\sigma}$ — соотношение энергии активации при электропроводности и вязкости.

Анализ приведенных эмпирических зависимостей показывает, что при постоянной температуре соотношение энергии активации при электропроводности и вязкости будет уменьшаться с возрастанием количества растворенной воды в расплаве.

Электропроводность гранитного расплава как в сухих условиях, так и в присутствии воды определялась при первом нагреве. Электропроводность при повторных нагревах значительно отличается от первого нагрева в зоне плавления и отвечает стеклу того же состава (см. рис. 57). В условиях гомогенного расплава никаких отличий нет. Использование первого нагрева при определении электропроводности было связано с определением ликвидуса и солидуса в гранитном расплаве. При измерении электропроводности при повторных нагревах в гранитном стекле эти изменения электропроводности при плавлении были слабо выражены.

В присутствии воды кривые электропроводности получились более сглаженными, чем в сухих условиях. Это объясняется большим влиянием воды на электропроводность расплава. Не удалось проследить по электропроводности исчезновение отдельных минералов при плавлении. В сухих условиях большой диапазон изменения электропроводности спрессованного порошка естественной породы в интервале плавления в отличие от изменения электропроводности сте-

кол при повторных плавлениях того же состава образца связан с постепенным плавлением породы по границам зерен. В этом случае электропроводность соответствует измерениям при частичном плавлении вещества. Аналогичное явление наблюдается при измерении электропроводности под давлением воды. В таком случае по границам зерен происходит частичное плавление в присутствии водного флюида. Этим объясняется высокая электропроводность породы при температурах 650—700° С.

Электропроводность расплава базальта под давлением воды существенно отличается от электропроводности сухих расплавов. Растворение воды в расплаве базальта ~ 13,5—14 вес. % при 10 000 атм и 1200° С приводит к росту электропроводности примерно на два порядка, она достигает значений $5 \cdot 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (рис. 64; табл. 38). В то же время сухой расплав при этих условиях имеет электропроводность, близкую $10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Парциальное давление кислорода в опытах поддерживалось 10^{-5} благодаря использованию реакционной камеры, содержащей воду, в которой находилась измерительная ячейка.

Таблица 38

Электропроводность базальтового расплава под давлением воды [61]

T, °С	P, атм				
	1	1000	2500	4000	7000
1100	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$
1200	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$3,0 \cdot 10^{-1}$

Так же как и у насыщенного водой расплава гранита, резкий рост электропроводности происходит при растворении первых процентов воды. Отличия в значениях электропроводности расплавов в насыщенных водой условиях и сухих условиях достигают нескольких порядков. С повышением температуры отличия в значениях электропроводности уменьшаются.

На кривых электропроводности водно-базальтового расплава первый перегиб, отвечающий началу плавления, выражен четко. Второй перегиб выражен слабо. Так же как и у водно-гранитного расплава, порядок величин электропроводности водно-базальтового расплава определяет содержание в расплаве воды.

Наблюдается согласие наших экспериментальных данных с данными [245] для электропроводности базальта, содержащего незначительные количества воды. Автор [245], используя специальный метод сборки ячейки электропроводности в установке цилиндр—поршень, определил электропроводность базальта при небольшом содержании воды, попадающей в него при дегидратации передающих давления сред (тальк, пиррофиллит, нитрид бора) и дегидрата-

ции самого образца. В этих опытах использовался образец естественной породы, вырезанный в виде цилиндрика диаметром 4 мм и длиной 3 мм. Образец был предварительно высушен при 800°C в течение 1 ч, затем помещен в измерительную ячейку в капсуле из нитрида бора. Вся сборка была просушена при 110°C в течение 24 ч. В образце после просушки при 800°C все же оставалось небольшое количество воды. В этих опытах давление воды в породе и содержание воды в ней определить было невозможно, но была определена тенденция изменения электропроводности расплава базальта в присутствии воды. Кривые электропроводности при 800°C претерпевают излом, указывающий на эффект абсорбции воды [245].

Кривые электропроводности базальта при небольших содержаниях воды лежат между кривыми электропроводности в сухих условиях и кривыми электропроводности в насыщенных водой условиях и таким образом характеризуют расплав в недонасыщенных водой условиях. Приближение этих кривых к кривым электропроводности в сухих условиях при высоких температурах, по-видимому, связано с потерей воды при высушивании образца.

М. П. Воларович, А. Т. Бондаренко, Э. И. Пархоменко [24] изучали влияние обычно содержащейся в породе влаги (0,5—0,3 вес. %) на электропроводность породы при одностороннем давлении.

Влияние влажности на сопротивление горных пород оказалось очень большим. Для изучения этого явления образцы пород подвергались высушиванию для удаления из них влаги. Полученные результаты показывают, что изменение содержания воды в породах от 0,3—0,5 до 0% вызывает резкое увеличение удельного сопротивления у базальтов в три-четыре порядка, у песчаников — от трех до шести порядков, у диабазы и перидотита, имеющих исходное содержание воды 0,17—0,1%, изменения сопротивления не наблюдались.

При сравнении электропроводности насыщенных водой расплавов гранита и базальта при давлениях 4000—10 000 атм наблюдается следующее. При температурах до 600°C измеряется электропроводность породы в присутствии воды и отличия электропроводности гранита и базальта относительно небольшие, в основном определяющиеся значениями электропроводности воды (рис. 65).

Примерно с 640°C гранит начинает плавиться и электропроводность его растет. Значения электропроводности в интервале температур 650 — 900°C начинают расти, и отличия доходят до одного порядка. Выше 800°C , после того как достигается температура начала плавления базальта, электропроводность базальта начинает увеличиваться, и при 1000 — 1200°C значения электропроводностей гранита и базальта становятся близкими, причем дальнейший рост электропроводности базальта с повышением температуры с 1200°C становится больше, чем у гранита.

Если рассмотреть зависимость электропроводности расплавов гранита и базальта в зависимости от растворенной воды при 1000 —

Рис. 64.

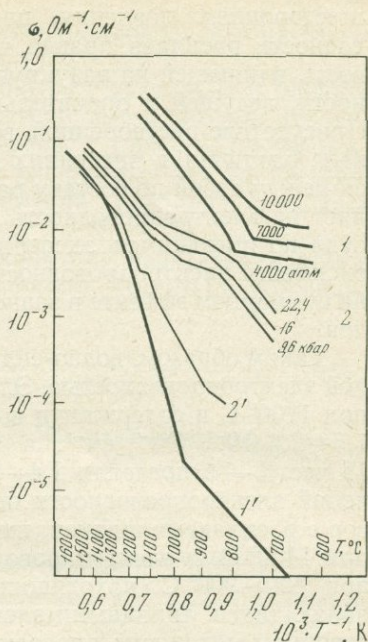
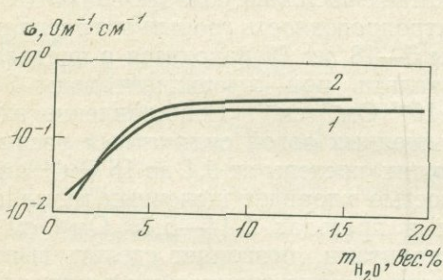
Электропроводность базальта под давлением воды

1 — базальт (Киргурич) [64]; 2 — базальт (Якуно) [245]; 1' и 2' — базальты под давлением 1 атм

Рис. 65.

Зависимость электропроводности гранита, базальта от содержания воды

1 — гранит; 2 — базальт



1200° С (см. рис. 65), то становится видно, что эти различия связаны с количеством растворенной воды в расплавах. При 900—1000° С растворимость воды в граните выше и электропроводность гранита выше электропроводности базальта примерно на один порядок. При 1000° С и растворимость и электропроводность в обоих расплавах становятся близкими, а при 1100° С практически совпадают. При 1200° С и давлениях выше 7000 атм электропроводность расплава базальта становится выше электропроводности гранита. Кроме того, более высокая проводимость гранита при 700—900° С объясняется тем, что гранит при этих температурах находится в расплавленном состоянии, причем в нем присутствует большое количество щелочей, отличающихся высокой проводимостью, тогда как базальт при этих температурах еще не полностью расплавлен. При высоких температурах (1000—1200° С) базальт уже полностью расплавлен, начинает играть существенную роль проводимость самого силиката и электропроводность базальта становится выше электропроводности гранита.

При более высоких температурах в гомогенных расплавах электропроводность базальта становится выше электропроводности гранита. Кривые электропроводности имеют почти параллельный ход с той разницей, что кривая электропроводности базальта расположена несколько выше кривой гранита. Таким образом, электропроводность водно-силикатных расплавов определяется результатом действия двух противоположных факторов: во-первых, общего

всестороннего давления, приводящего к понижению электропроводности расплава, правда, незначительному, и, во-вторых, наличия воды, влияющей на разукрупнение ионов и увеличение их подвижности, ведущей к значительному повышению электропроводности. Присутствие растворенной воды в силикатных расплавах сглаживает различия в значениях электропроводности для отличающихся между собой по составу расплавов и в значительной мере определяет их электропроводность. Однако присутствие воды в расплаве, судя по имеющимся экспериментальным данным, не нарушает зависимости электропроводности от содержания SiO_2 , но сказывается на суммарном эффекте в зависимости от соотношения окислов металлов.

Таким образом, водно-силикатные расплавы обладают значительной электропроводностью. Электропроводность гранитного расплава при 1200°C и содержании воды 5—18 вес. % находится в пределах $1,5\text{--}2,6 \cdot 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а базальта при содержании воды 3—15 вес. % — в пределах $2,4\text{--}3 \cdot 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Сопоставление значений электропроводности насыщенных водой силикатных расплавов с расплавами шлаков, имеющих пределы от 0,1 до $16 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 1400°C , и электропроводностью хлоридов щелочных металлов при $800\text{--}900^\circ\text{C}$, находящихся в пределах $1,14\text{--}5,86 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, являющихся типичными электролитами, позволяет сделать вывод о ионном механизме проводимости в водно-силикатных расплавах.

В табл. 39 приводятся данные по электропроводности расплавов шлаков, данные для хлоридов щелочных металлов и водно-силикатных расплавов. Как видно из таблицы, электропроводность насыщенных водой гранитных и базальтовых расплавов высока, несмотря на большое содержание в них SiO_2 и Al_2O_3 . Из таблицы также видно, что в содержащем воду расплаве кремнезема электропроводность стала выше сухого расплава SiO_2 на два порядка, од-

Таблица 39

Сравнительная характеристика электропроводности расплавов при $P = 1 \text{ атм}$

Расплав	$T, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
Расплавленные хлориды [32]	800—900	1,5—5
Жидкие шлаки [38]	1400	0,1—16
CaO— Al_2O_3 — SiO_2 [38]	1400	0,2—1
FeO и Fe_2O_3 [43]	1400	16
Гранит [64]	1400	$2,4 \cdot 10^{-2}$
Гранит* [64]	1200	$1,9 \cdot 10^{-1}$
Гранит** [64]	1200	$2,3 \cdot 10^{-1}$

* $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4000$.

** $P_{\text{H}_2\text{O}} = 7000$.

нако она остается значительно ниже электропроводности насыщенных водой расплавов гранита и базальта.

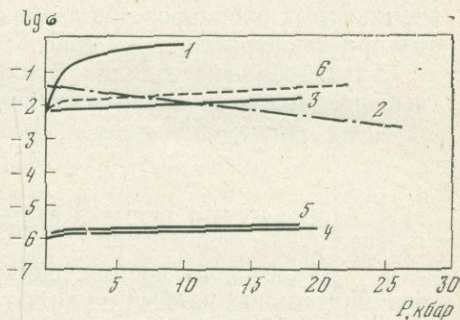
Большая проводимость водно-силикатных расплавов и близкая по значениям к типичным расплавам электролитов, какими являются расплавы хлоридов щелочных металлов, а также более высокая проводимость по сравнению с сухими расплавами тех же составов говорит о высокой степени диссоциации расплава, содержащего воду.

В настоящее время недостаточно данных по зависимости электропроводности от давления (рис. 66; табл. 40). То, что растворенная

Рис. 66.

Зависимость электропроводности расплавов базальта от давления при 1200° С

1 — насыщенный водой расплав [64];
2 — базальт [128]; 3 — оливковый базальт [245]; 4, 5 — базальт (1295, 1114) при 600° С [90]; 6 — оливковый базальт в присутствии воды [245]



вода под давлением резко повышает электропроводность силикатных расплавов, экспериментально установлено. Причем при растворении 3—4 вес. % H₂O происходит резкий рост электропроводности, а дальнейшее повышение содержания воды в расплаве приводит к монотонному росту.

Таблица 40

Влияние давления на электропроводность

Порода, минерал	P, кгс/см ²	T, °С	$\frac{\partial \lg \sigma}{\partial P} \cdot \%$
Перидотит [182]	10 000	1063	-4
		1143	-4,5
		1210	-3,4
Альбит [128]	30 000	1000	-4,6 · 10 ⁻⁵
Базальт [128]	28 000	1000	4
Базальт [90]	30 000	400	3
Базальт [245]	20 000	1200	3
Гранит, насыщенный водой [64, 65]	1000—9000	1200	+21,7
		1200	+33,3
		1200	+7,4

В сухих условиях эффект давления еще не окончательно ясен. По одним экспериментальным данным происходит повышение электропроводности [90, 245], по другим — снижение [128, 182].

Исходя из сжимаемости повышение давления должно приводить к снижению подвижности частиц-токоносителей. Вследствие этого электропроводность должна понижаться. Однако исследования последних лет показали, что вязкость алюмосиликатных расплавов понижается под давлением выше 10 кбар в сухих условиях, что является результатом изменения координации у алюминия. При сохранении соотношения $\sigma \cdot \eta = \text{const}$ действительным при высоких давлениях, этот факт должен привести к повышению электропроводности алюмосиликатных расплавов под давлением выше 10 кбар, более заметно му при давлениях 15—20 кбар.

Таким образом, в сухих условиях эффект давления на силикатный расплав окончательно не ясен и требует проведения дополнительных экспериментальных исследований.

ДИФфуЗИЯ ВОДЫ В ВОДНО-СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

В настоящее время существует ограниченное количество экспериментальных данных по диффузии воды в водно-силикатных расплавах [31, 118, 232].

Однако данные эти необходимы для оценки как структурного состояния расплава, так и оценок массопереноса при участии летучих компонентов. Количественная оценка коэффициентов диффузии воды и других летучих компонентов в силикатных расплавах при высоких давлениях позволит оценить роль диффузии в массообмене в магмах в глубинных условиях, а также оценить скорости движения высокоподвижных и малоподвижных компонентов в расплавах. В этом отношении летучие компоненты будут оказывать влияние на подвижность также других компонентов в расплаве. Подвижность ионов будет характеризоваться также окислительно-восстановительными условиями. Вследствие того, что отсутствует необходимый экспериментальный материал по коэффициентам диффузии в водно-силикатных расплавах, важно рассмотреть подвижность газов (водорода, кислорода) и некоторых компонентов в сухих силикатных системах при нормальном давлении (табл. 41).

По своей подвижности ионы силикатных расплавов делятся на две группы: 1) K, Na, Ca, Mg и 2) Si, Al. Коэффициенты ионов 1-й группы почти на порядок больше коэффициентов диффузии 2-й группы. Со структурной точки зрения это объясняется размерами ионов и долей ковалентной связи Me — O.

Ионы 1-й группы имеют простое строение и обладают высокой подвижностью, тогда как алюминий и кремний образуют крупные малоподвижные кремнекислородные комплексы. Коэффициент диффузии калия и натрия в сухих силикатных системах при высоких температурах составляет $\sim 10^{-5}$ см²/с [71], в то время как коэф-

Таблица 4i

Значение коэффициента диффузии компонентов в стеклах
и силикатных расплавах

Элемент	Состав расплава	E, ккал/моль	D, см ² /с			
			1200°C	1400°C	1500°C	1600°C
Al	CaO—Al ₂ O ₃ —SiO ₂ [178]	85	—	3,2·10 ⁻⁷	1,4·10 ⁻⁶	5,1·10 ⁻⁶
Si	CaO—Al ₂ O ₃ —SiO ₂ [239]	—	—	8·10 ⁻⁸	—	—
O	NaO—CaO—SiO ₂ [166]	—	5,6·10 ⁻⁷	—	—	—
O ¹⁷	CaO—Al ₂ O ₃ —SiO ₂ [192]	85	1,3·10 ⁻⁶	2,96·10 ⁻⁶	1,2·10 ⁻⁵	6,5·10 ⁻⁵
O ¹⁸	CaO—Al ₂ O ₃ —SiO ₂ [192]	85	1,6·10 ⁻⁶	3,73·10 ⁻⁶	1,48·10 ⁻⁵	8,2·10 ⁻⁵
H ₂	SiO ₂ (стекло) [179]	15,8	4,35·10 ⁻⁶	8,2·10 ⁻⁶	1,07·10 ⁻⁵	1,36·10 ⁻⁵
H ₂	CaO—Al ₂ O ₃ —SiO ₂ [77]	0	—	1·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁵
D ₂	CaO—Al ₂ O ₃ —SiO ₂ [77]	—	—	—	—	0,7·10 ⁻⁵
H ₂ O	SiO ₂ (стекло) [206]	18,3	7,27·10 ⁻¹⁰	1,48·10 ⁻⁹	—	—
H ₂ O	SiO ₂ (стекло) [140]	18,3	1,9·10 ⁻⁹	4,07·10 ⁻⁹	—	—
H ₂ O	Na ₂ O—SiO ₂ [238]	—	10 ⁻⁶ —10 ⁻⁷	—	—	—
	Na ₂ O—2SiO ₂ [71]	11,9	3,2·10 ⁻⁵	5,01·10 ⁻⁵	—	—
	Na ₂ O—Li ₂ O—4SiO ₂ [71]	13,4	2,9·10 ⁻⁵	4,98·10 ⁻⁵	—	—
Na	Na ₂ O—K ₂ O—4SiO ₂ [71]	16,1	2,6·10 ⁻⁵	5,0·10 ⁻⁵	—	—
K	K ₂ O—Na ₂ O—4SiO ₂ [71]	15,8	2,3·10 ⁻⁵	4,32·10 ⁻⁵	—	—

коэффициенты диффузии кремния и алюминия составляют 10^{-7} — 10^{-8} см²/с [178, 239].

Измерения коэффициентов диффузии SiO₂; MgO; CaO в водно-альбитовом расплаве при давлении воды 500 атм и 1000—1100° С показали (табл. 42), что коэффициенты диффузии щелочей и воды примерно на два порядка больше коэффициентов диффузии CaO и MgO и на четыре порядка выше, чем SiO₂. Эти данные показывают, что соотношения коэффициентов диффузии в сухих и содержащих воду силикатных расплавах (водно-альбитовом) сохраняются. Таким образом, в условиях водно-альбитового расплава присутствие ~ 2 вес. % воды не привело к изменению относительной подвижности окислов.

Таблица 42

Коэффициенты диффузии и энергии активации различных окислов в водно-альбитовом расплаве при $P=500$ атм [134]

Диффундирующий окисел	T, °C			E, ккал/моль
	1000	1050	1100	
SiO ₂	$1,12 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	48
MgO	$4 \cdot 10^{-9}$	—	$8 \cdot 10^{-9}$	41
CaO*	$6,25 \cdot 10^{-9}$	—	$7 \cdot 10^{-9}$	5
CaO**	$2,5 \cdot 10^{-11}$	—	$5 \cdot 10^{-10}$	56
Na ₂ O=K ₂ O (Na ⁺ = K ⁺)	$6 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	—	—
H ₂ O	$9,14 \cdot 10^{-7}$	$1,28 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	18

* Диффузия из волластонита.

** Диффузия из анортита.

Диффузия кислорода. Диффузионная подвижность кислорода при 1200—1500° С в силикатных расплавах высока и составляет 10^{-5} — 10^{-6} см²/с [166]. Это почти в 100 раз больше, чем подвижность кремния и алюминия. Если бы кислород при своем движении был связан с кремнием и алюминием, он имел бы более низкий коэффициент диффузии.

По работе [192], высокая диффузионная подвижность кислорода может быть связана с обменом кислородом между соседними силикатными атомами.

Автор работы [166] считает, что структурно кислород связан с кремнием и алюминием более сильными связями и обмен кислородом с соседними ионами мало вероятен. По-видимому, диффузионное движение кислорода может происходить при помощи другого механизма, движение атома кислорода — через некоторые виды открытых каналов в решетке расплавленного силиката.

Подвижность водорода. При растворении сухого водорода в кварцевом стекле диффузия его оказывается весьма большая (2,35·

$\cdot 10^{-6}$ см²/с при 1050°С) и почти в 1000 раз больше, чем для воды в кварцевом стекле ($9,5 \cdot 10^{-10}$ см²/с при 1050°С). Спектральные анализы показали, что растворение водорода в кварцевом стекле приводит к образованию гидроксильных групп [140]. К образованию гидроксильных групп приводит и растворение воды, но механизм растворения оказывается не один и тот же, что видно по различию коэффициентов диффузии.

Исследования в системе CaO — Al₂O₃ — SiO₂ при 1400°С [77] показали, что коэффициент диффузии водорода на порядок больше, чем ионов Ca, Fe, P, S, Al, Si. С такой скоростью не может перемещаться группа OH, предполагается, что водород перемещается в виде протона.

Диффузия воды. Представления о диффузионной подвижности воды основываются на экспериментальных данных измерения коэффициентов диффузии воды в силикатных стеклах и расплавах.

Перемещение воды в кварцевом стекле при 1000°С характеризуется невысоким коэффициентом диффузии: $D = 6,9 \cdot 10^{-10}$ см²/с, по данным [206], и $D = 3,4 \cdot 10^{-10}$ см²/с, по данным [179].

По определениям [238] коэффициент диффузии воды в расплаве Na₂O — SiO₂ при $T = 1000^\circ\text{C}$ составляет 10^{-7} — 10^{-8} см²/с, при $T = 1200^\circ\text{C}$ — 10^{-6} — 10^{-7} см²/с. В том же расплаве коэффициент диффузии Na при $T = 1200^\circ\text{C}$ равен $3 \cdot 10^{-5}$ см²/с, т. е. примерно в 10—100 раз больше, чем у воды; при 1400°С у алюминия $D = 3,2 \cdot 10^{-7}$ см²/с, у кремния $D = 3 \cdot 10^{-7}$ см²/с. Это показывает, что при одних и тех же условиях подвижность воды в расплаве меньше, чем для катионов щелочных металлов, но выше, чем для алюминия и кремния.

Коэффициенты диффузии воды в гранитном расплаве под давлением были определены в работе [232] в экспериментах по скорости насыщения водой обсидиана при 750—850°С и давлениях от 100 до 2000 бар. Содержание воды в расплаве менялось от 1 до 6 вес. % (табл. 43). Значение коэффициентов диффузии определено связано

Таблица 43

Кажущийся коэффициент диффузии \bar{D} воды в обсидиане [232]

$T, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{H}_2\text{O}}, \text{бар}$	$C_0, \text{вес. \%}$	$C_{\text{H}}, \text{вес. \%}$	$\bar{D}, \text{см}^2/\text{с}$
850	2000	0,2	6,0	$2,4 \cdot 10^{-8}$
850	1000	0,5	4,3	$2,4 \cdot 10^{-8}$
850	500	0,2	3,0	$2,2 \cdot 10^{-8}$
850	100	0,2	1,3	$2 \cdot 10^{-8}$
850	2000	~3,5	6,0	$2 \cdot 10^{-7}$
850	2000	0,2	6,2	$1 \cdot 10^{-8}$
750	2000	0,2	6,4	$1,2 \cdot 10^{-8}$

Примечание. C_0 — начальная концентрация воды; C_{H} — концентрация воды в условиях насыщения.

с концентрацией воды в расплаве и изменяется от 10^{-9} при незначительном содержании воды до 10^{-7} см²/с при 6 вес. % H₂O. Зависимость коэффициента диффузии в расплаве от температуры в этих пределах незначительная и подчиняется экспоненциальному уравнению

$$D = Ae^{-E/RT}.$$

Рассчитанная на основе этого уравнения энергия активации равна $E = 15 \pm 5$ ккал/моль. Повышение температуры выше 1100° С предположительно должно привести к более резкому росту коэффициента диффузии (см. табл. 43).

В соответствии с представлениями [232] диффузия воды в каркасных силикатных расплавах определяется двумя механизмами перемещения, при которых в насыщенных водой условиях происходит перемещение компонентов в молекулярной форме; в слоях, где вода действует как модификатор кремнекислородной сетки, диффузия будет определяться скоростью перемещения гидроксила, находящегося в этих слоях. Максимальная скорость диффузии по представлениям [226] ориентировочно оценивается как 10^{-5} см²/с.

В работах [31, 134] был определен коэффициент диффузии в расплаве альбита. Под давлением воды 1000 атм и при 1080° С коэффициент диффузии составляет $3 \cdot 10^{-6}$ см²/с. Под давлением воды 500 атм и 1000—1100° С коэффициент диффузии изменяется от $9,14 \cdot 10^{-7}$ до $1,6 \cdot 10^{-6}$ см²/с почти по линейной зависимости. Энергия активации равна 18 ккал/моль (см. табл. 42).

С повышением давления от 500 до 1000 атм коэффициент диффузии увеличивается примерно в 2 раза, что находится в согласии с данными [118].

Температурная зависимость коэффициента диффузии воды в расплаве SiO₂. Полученные экспериментальные данные по скорости диффузии воды в расплаве кремнезема под давлением воды приведены в табл. 44 [118]. Разброс экспериментальных данных небольшой и может быть связан с методическими погрешностями.

При постоянном давлении с ростом температуры скорость диффузии воды увеличивается на 15% при повышении температуры на 100° от 1200° С.

Таблица 44

Коэффициенты диффузии воды в расплаве кремнезема под давлением воды 3000 атм

$T, ^\circ\text{C}$	H ₂ O в зоне насыщения, вес. %	Скорость перемещения диффузионной зоны l , мм/ч	D , см ² /с
1100	4,2	0,35	$0,58 \cdot 10^{-5}$
1200	4,9	0,71	$0,95 \cdot 10^{-5}$
1300	5,5	0,91	$1,10 \cdot 10^{-5}$
1400	6,1	1,13	$1,21 \cdot 10^{-5}$

Зависимость коэффициента диффузии воды в расплаве кремнезема имеет линейный характер для 1200—1400° С при давлении воды 3000 атм. Указанная зависимость (рис. 67, а, б) подчиняется уравнению $D = D_0 e^{-E/RT}$. Используя это уравнение, вычислили энергию активации диффузии воды в расплаве SiO_2 . Полученная величина приведена в табл. 45. Из таблицы видно, что энергия активации при диффузии воды в расплаве $\text{SiO}_2 \sim 11$ ккал/моль. Это значение энергии активации значительно ниже энергии связи как кремния,

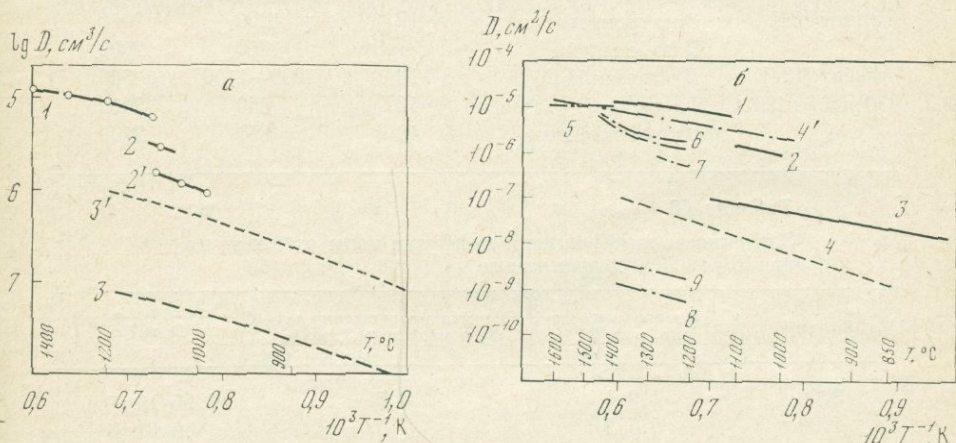


Рис. 67.

Температурная зависимость

а — коэффициентов диффузии воды в водно-силикатных расплавах: 1 — расплав $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, $P = 3000$ атм [118], 2 — альбит—вода, 1000 атм [31], 2' — 500 атм [134], 3 — обсидиан—вода, 2000 атм [232], 3' — верхний предел коэффициента диффузии воды в обсидиане при концентрации воды в расплаве 6 вес. % [226]; б — диффузии газов: 1—3 — то же, что на рис. а, кислород: 4 — [179], 6 — [192], 7 — [166], водород: 4' — [179], 5 — [77], вода в стекле: 8 — [206], 9 — [140]

так и алюминия с кислородом и даже ниже энергии связи с кислородом для таких металлов, как Na и K.

Полученные значения энергии активации воды показывают [118, 126], что для условий, соответствующих экспериментальным, не требуется разрыв связей Si—O при диффузии воды в водно-силикатных расплавах.

Зависимость коэффициента диффузии воды в расплаве кремнезема от давления. Экспериментальные данные показывают, что коэффициент диффузии воды в расплаве кремнезема с ростом давления увеличивается (рис. 68, табл. 46). Это связано с увеличением концентрации растворенной воды в расплаве. Рост подвижности воды при повышении давления значительно больше, чем за счет повышения температуры. Повышение давления с 3000 до 4000 атм приводит к росту коэффициента диффузии в 2 раза, а при повышении до 5000 атм — в 3 раза.

Таблица 45

Энергия активации в водно-силикатных расплавах по данным определения диффузии, электропроводности и вязкости

Состав расплава	Процесс	E , ккал/моль	T , °C	P_{H_2O} , атм
SiO ₂ [118]	Диффузия H ₂ O	11	1200—1400	3000
	Вязкое течение	39	1200—1400	3000
Гранит [64]	Электропроводность	12	1200	2000
	Вязкое течение	31,5	1200	2000
Альбит [134]	Диффузия H ₂ O	18	1000—1100	500
Обсидиан [232]	То же	13	850	2000
	Вязкое течение	48	850	2000

Таблица 46

Зависимость коэффициента диффузии воды от давления при $T=1200^\circ\text{C}$ в кремнеземе.

P , атм	H ₂ O в зоне насыщения, вес. %	Скорость перемещения диффузионной зоны l , мм/ч	D , см ² /с
3000	4,9	0,71	$0,95 \cdot 10^{-5}$
4000	5,5	1,52	$1,9 \cdot 10^{-5}$
5000	6,0	2,57	$2,8 \cdot 10^{-5}$

По аналогии с данными измерения вязкости можно сделать следующее заключение: повышение давления без повышения концентрации растворенной воды в расплаве должно приводить к снижению подвижности воды в расплаве вследствие уменьшения межатомных расстояний, а повышение растворимости воды в расплаве приводит к более сильному эффекту повышения подвижности.

При сравнении полученных экспериментальных данных с данными других авторов видно, что они согласуются. Коэффициенты диффузии воды в расплавах SiO₂ и альбита укладываются на продолжение одних и тех же кривых в зависимости от давления (см. рис. 67, 69). Данные [232] для обсидиана лежат ниже. Это, по-видимому, объясняется более низкой температурой. Повышение температуры выше 1100° C должно привести к более резкому росту коэффициентов диффузии воды в расплавах.

Имеющиеся различия в коэффициентах диффузии воды в водно-силикатных расплавах могут также объясняться различным диапазоном температур и давлений, химическим составом исследуемых расплавов и методическими особенностями экспериментов.

Представляется интересным сравнить полученные экспериментальные данные коэффициентов диффузии воды и энергию активации диффузии воды с диффузией кислорода и водорода для силикат-

ных систем, тем более что часть опытов по изучению коэффициентов диффузии водорода проводилась по определению потери воды силикатным стеклом. Подавляющая часть данных (см. табл. 41) получена при нормальном давлении. Обращаясь к полученным данным при высоком давлении, можно видеть, что подвижность воды гораздо выше подвижности кремния и алюминия и, по-видимому, равна или несколько выше подвижности щелочных катионов.

По данным [192], скорость диффузии кислорода в расплаве $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при $1200-1500^\circ\text{C}$ составляет $10^{-5}-10^{-6}$ см²/с. Эта величина почти в 100 раз больше, чем подвижность кремния

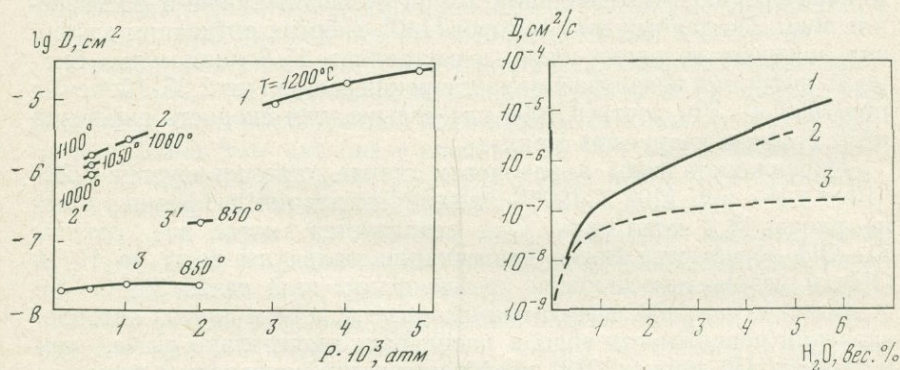


Рис. 68.

Зависимость коэффициента диффузии воды в водно-силикатных расплавах от давления

Обозначения те же, что на рис. 67, а

Рис. 69.

Зависимость коэффициента диффузии воды в водно-силикатных расплавах от содержания воды

Обозначения те же, что на рис. 67, а

в том же расплаве, и несколько больше, чем у кальция. Следовательно, как указывают авторы, при своем движении кислород не связан с кремнием и алюминием. По предположению авторов [192], механизмом движения кислорода, обеспечивающего его высокую подвижность, может быть обмен кислородом с соседними атомами.

По представлениям [166, 167], имеет место другой возможный механизм быстрой диффузии кислорода — движение атома кислорода через некоторые виды открытых каналов в решетке расплавленных силикатов.

Коэффициент диффузии водорода в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при $T = 1400^\circ\text{C}$, по данным [77], составляет 10^{-5} см²/с. Авторы [77] выдвинули предположение, что водород перемещается в форме протона трансляцией протона от одного иона кислорода к другому,

подобно перемещению водорода в водных растворах, согласно схеме $\text{OH}^- + \text{O}^2 \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{OH}^-$. По данным этих авторов, существует слабая зависимость коэффициента диффузии водорода от температуры. Нулевая энергия активации свидетельствует о том, что диффундирующая частица движется в отсутствие энергетического барьера. Это вряд ли возможно для аниона OH^- , но вполне вероятно для протона.

Спектральные исследования кварцевого стекла [140], нагретого в чистом сухом водороде при $800\text{--}1050^\circ\text{C}$, показали, что растворение водорода приводит к образованию гидроксильных групп. К образованию гидроксильных групп приводит также и растворение воды. По данным этих авторов [140], энергия активации диффузии водорода не равна нулю, а составляет $15,8$ ккал/моль. Скорость диффузии водорода при растворении составляет $2,35 \cdot 10^{-6}$ см²/с при 1050°C . Это почти в 1000 раз больше, чем скорость диффузии воды в сухом кварцевом стекле.

Подвижность воды в кварцевом стекле характеризуется $7,23 \cdot 10^{-10}$ см²/с при 1200°C [206]. Энергия активации диффузии в стекле равна $18,3$ ккал/моль. Она реализуется, когда две группы Si—OH образуются после диссоциации молекулы воды на H^+ и OH^- и разрыва мостиковой кремнекислородной связи Si—O—Si .

Однако, как показывают наши данные и данные других авторов, значения подвижности воды в расплавах значительно выше, чем в стеклах. По данным [238], коэффициент диффузии воды в расплаве $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ значительно больше, чем в стеклах, и при 1000°C составляет $D = 10^{-7}\text{--}10^{-8}$ см²/с, а при 1200°C $\sim 10^{-6}\text{--}10^{-7}$ см²/с.

Экспериментальные данные [118, 134, 232] показывают, что коэффициент диффузии воды в водно-силикатных расплавах зависит от температуры и давления воды в расплавах. Подвижность воды высокая при низкой энергии активации. Это, по-видимому, говорит о том, что диффузия не сопровождается разрывом кремнекислородных связей.

Обращает на себя внимание тот факт, что при диффузии водорода и воды энергии активации имеют близкое значение (от 11 до 18 ккал/моль). Они значительно отличаются от энергии активации кислорода (~ 85 ккал/моль). Кроме того, величины коэффициентов диффузии водорода и воды в силикатных расплавах тоже близки ($\sim 10^{-5}$ см²/с). Все это говорит о том, что механизм процесса диффузии воды, по-видимому, аналогичен перемещению водорода в силикатном расплаве в виде протона при его движении от группы OH^- к кислороду, как это происходит в водных растворах. Это подтверждается также коэффициентами диффузии воды в расплаве при этих температурах $(0,9\text{--}1,2) \cdot 10^{-5}$ см²/с. Коэффициент диффузии водорода при $1200\text{--}1600^\circ\text{C}$ и нормальном давлении равен $0,5\text{--}1 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Перемещение воды в виде группы OH^- в этих условиях с той же, как у водорода, скоростью не происходит из-за более низкой подвижности кислорода. Это подтверждается расчетами по уравнению Стокса — Эйнштейна [77]. Скорость диффузии кислорода при

1200—1400°С гораздо ниже, чем у водорода и воды (см. рис. 67), и составляет $0,5—3 \cdot 10^{-6}$ см²/с. При более высоких температурах подвижность кислорода значительно увеличивается и достигает значений $1,5—5 \cdot 10^{-5}$ см²/с и, по данным [166], даже превышает скорость диффузии водорода. Выше этих температур подвижность воды будет определяться подвижностью кислорода и, по-видимому, при таких высоких температурах возможно перемещение группы ОН⁻.

Согласно экспериментальным данным [226], диффузия в водно-силикатных расплавах подобна диффузии в твердом силикате, имеющем силикатную сетку. Диффузия в этом случае осуществляется при помощи абсорбции, как это происходит с газами в цеолитах.

Анализ экспериментальных и теоретических данных показывает, что при больших давлениях и температурах в водно-силикатных расплавах часть растворенной воды находится в молекулярной форме или может быть связана в расплаве за счет водородных связей. Энергия водородной связи О—Н...О у льда равна 4,78 ккал/моль, что составляет 4,3% энергии ковалентной связи О—Н.

Исследуя эффект растворения воды в расплаве альбита, автор [45] определил тепловой эффект растворения воды, который равен 0,5—1 ккал/моль Н₂О. Такой малый тепловой эффект показывает, что мало вероятен разрыв кремнекислородных связей и происходит простое присоединение протона к ионам по схеме $[\text{Si}_x\text{O}_y]^{z-} + \text{H}^+ \rightarrow [\text{Si}_x\text{O}_y\text{H}]^{z-}$.

При значительном содержании воды в расплаве диффузия воды может происходить в молекулярной форме.

В то же время значительное снижение вязкости водно-силикатных расплавов при растворении воды говорит о том, что происходит деполимеризация расплава. Анализ данных по электропроводности водно-силикатных расплавов [63, 64] показывает, что рост электропроводности расплава происходит за счет увеличения числа частиц вследствие разукрупнения кремнекислородных комплексов.

Если рассмотреть процесс с энергетической точки зрения, то зависимость энергии активации от содержания растворенной воды может определить характер связи движущейся частицы. Полученное значение энергии активации в результате исследования коэффициентов диффузии воды в расплаве кремнезема равно 11 ккал/моль. В табл. 46 приведены значения энергии активации диффузии, электропроводности и вязкости для ряда водно-силикатных систем. В процессах электропроводности и диффузии значения энергии активации близки, что характеризуется движением общего иона, в данном случае протона. В случае рассмотрения вязкого течения энергия активации в несколько раз больше, так как она зависит от более крупной частицы — аниона.

Таким образом, коэффициенты диффузии воды в водно-силикатных расплавах высокие ($10^{-5}—10^{-7}$ см²/с). Они значительно выше коэффициентов диффузии кремния и алюминия ($10^{-7}—10^{-8}$ см²/с). Это показывает, что вода при своем движении не связана с кремни-

ем. Диффузия воды осуществляется за счет перемещения водорода от одной группы OH^- к другой, т. е. она лимитируется подвижностью водорода. В то же время коэффициенты диффузии воды в расплавах зависят от концентрации воды в расплавах. При низких концентрациях коэффициенты диффузии относительно низкие. При высокой концентрации воды в расплавах под давлением и при высоких температурах коэффициенты диффузии воды высокие. При высоких температурах заметно повышается также диффузия кислорода. В этом случае возможно, что диффузия воды будет осуществляться за счет более крупных частиц OH^- или в молекулярной форме.

Следовательно, можно сделать вывод о том, что вода при своем движении не связана с кремнием. Ее высокая подвижность в водно-силикатном расплаве при $1200\text{--}1400^\circ\text{C}$ и давлении воды 3000 атм определяется подвижностью главным образом водорода. Подвижность кислорода и группы OH^- в этих условиях мало вероятна и не может определять скорость процесса, однако выше 1400°C картина может быть иной.

Полученные коэффициенты диффузии воды определяют возможные пределы диффузионных процессов при движении газов в магматических расплавах в глубинных условиях.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ВОДНО-СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Поверхностное натяжение является важной энергетической характеристикой молекулярного состояния расплава. Согласно справочнику [70], в сухих условиях при нормальном давлении силикатные системы имеют поверхностное натяжение $300\text{--}400$ дин/см. У кремнезема при $1700\text{--}1750^\circ\text{C}$ $\sigma = 400$ дин/см. По другим данным при 1800°C поверхностное натяжение кремнезема $\sigma = 307$ дин/см. При более низких температурах ($1100\text{--}1300^\circ\text{C}$) поверхностное натяжение кремнезема имеет более низкие значения и лежит в пределах $280\text{--}290$ дин/см.

В бинарных расплавах $\text{SiO}_2\text{--MeO}_2$ повышение содержания окислов щелочных металлов приводит к повышению поверхностного натяжения. Например, в системе $\text{Na}_2\text{O--SiO}_2$ поверхностное натяжение меняется от 273,1 до 284,3 дин/см при изменении концентрации от 20,0 до 50,0 вес. % Na_2O при 1400°C и 1 атм. В расплаве $\text{K}_2\text{O--SiO}_2$ до концентрации K_2O от 16,7 до 33,0 мол. % K_2O снижает поверхностное натяжение от 217,0 до 207,7 дин/см. В расплавах CaO--SiO_2 изменение концентрации от 40 до 50 вес. % CaO приводит к повышению поверхностного натяжения от 430 до 460 дин/см при $T = 1460\text{--}1520^\circ\text{C}$. Изменение концентрации CaO от 37,0 до 54,0 вес. % приводит к повышению поверхностного натяжения от 360 до 431 дин/см при $T = 1570^\circ\text{C}$.

Проведенные измерения поверхностного натяжения магматических расплавов в сухих условиях при нормальном давлении (рис. 70)

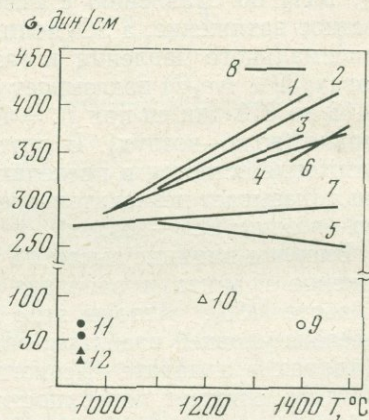
[208] показали, что у большинства измеренных магматических расплавов (колумбийский базальт, андезит, обсидиан и другие) поверхностное натяжение увеличивается от 300—400 дин/см при изменении температуры от 1000 до 1400° С. У галапагосского оливнинового базальта при этих температурах и давлениях поверхностное натяжение снижается от 270 до 250 дин/см. Авторы работы [208] предполагают, что отрицательный коэффициент поверхностного натяжения может свидетельствовать о сохранении некоторой степени ассоциаций в расплаве.

С целью выяснения значения поверхностного натяжения базальта (Киргурич) и выявления характера температурной зависимости

Рис. 70.

Поверхностное натяжение магматических расплавов [208]

1 — базальт; 2 — андезит; 3 — обсидиан; 4 — стекло; 5 — галапагосский оливниновый базальт; 6 — стекло состава лунной породы; 7 — кремнезем [208]; 8 — базальт (Киргурич) сухой; 9 — $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$, $P = 3000$ атм, $T = 1400^\circ\text{C}$ [120]; 10 — базальт—вода, $P = 3000$ атм, $T = 1200^\circ\text{C}$ данные авторов; 11 — гранит—вода, $P = 500, 1000$ атм, $T = 950^\circ\text{C}$; 12 — $Q\text{—Ab—Or—H}_2\text{O}$, $P = 500, 1000$ атм, $T = 950^\circ\text{C}$ [133]



были проведены измерения при 1200—1400° С при нормальном давлении и под давлением. Существенное значение на полученный результат имеет угол смачивания. Когда угол смачивания близок к 180°, расплав не смачивает материал подложки. В этих случаях применим метод «сидящей» капли. Опытами было установлено, что гранит не смачивается силикатными расплавами. На графитовых подложках было показано, что поверхностное натяжение расплава базальта (Киргурич) не зависит от температуры. В пределах ошибки измерения значение поверхностного натяжения при 1250—1400° С и 1 атм равно 400 ± 40 дин/см. Аналогичные опыты были проведены под давлением азота 5000 атм, в результате чего было получено значение 300 ± 30 дин/см.

Экспериментальные данные показывают, что существенную роль при взаимодействии расплава с твердым веществом подложки играет адгезионно-кагезионное взаимодействие, характеризующееся различной степенью смачивания или углом смачивания. Угол смачивания между расплавом (Киргурич) и подложками из различных материалов (кремнезем, глинозем, оливин) был определен экспериментально при различных температурах.

Как показали полученные данные, краевой угол с увеличением температуры уменьшается. Например, при нахождении базаль-

товой капли на оливиновой подложке при изменении температуры от 1200 до 1350 °С краевой угол изменяется от 34,2 до 20,5°. При этом работа адгезии изменяется от 730 до 775 дин/см. В тех же условиях на контакте базальт—кремнезем угол изменяется от 49,3 до 38,2°, а работа адгезии — от 660 до 714 дин/см. Аналогичные данные для контакта базальт—глинозем: 48,5—31,0° и 635—743 дин/см. Столь существенные различия в работе адгезии показывают, что в некоторых случаях это взаимодействие будет играть определяющую роль в направлении динамики процесса.

Существенное влияние на величину поверхностного натяжения оказывает атмосфера над расплавом. По данным [70], CO₂, пар, H₂, NH₃ по сравнению с атмосферой воздуха повышают поверхностное натяжение, а SO₂ понижает его. При использовании метода максимального давления в газовом пузырьке стекло того же состава (32% Na₂O) показывает снижение поверхностного натяжения с 415 до 318 дин/см при T = 1100° С при атмосфере в печи и в пузырьке (вода—воздух). В других сочетаниях газов поверхностное натяжение остается в пределах значений на воздухе (CO₂—воздух) или показывает незначительное снижение (CO₂—CO₂; NH₃—воздух; пар—воздух; SO₂—воздух).

Впервые влияние высокого давления воды на поверхностное натяжение гранита и расплава кварц—альбит—ортоклаз измерили в работе [133]. Авторы этой работы применили метод измерения перепада уровней расплава, закаленного под давлением воды в капиллярах в аппарате высокого давления. Растворенная вода значительно снижает поверхностное натяжение на границе силикатный расплав—вода при растворении первых ее процентов. Как видно из данных [133] и табл. 47, при растворении около 4,5 вес.% H₂O поверхностное натяжение на границе гранитный расплав—вода при T = 950° С и P = 500—1000 атм падает в 5—7 раз. Дальнейшее повышение содержания примерно на 1 вес.% H₂O снижает поверхностное натяжение на 15—18%.

Таблица 47

Результаты экспериментов по определению поверхностного натяжения [133]

Расплав	T, °С	P, атм	H ₂ O, вес. %	Граничное натяжение, дин/см	Адсорбция H ₂ O, моль/см ²
Гранит рапакиви	950	1000	5,71	61	3,01 · 10 ⁻¹⁰
	950	500	4,48	72	
Q—Ab—Or *	950	1000	3,72	32	1,40 · 10 ⁻¹⁰
	950	500	2,08	40	

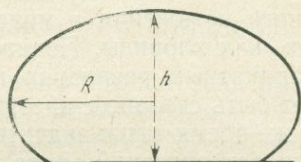
* Состав, в вес. %: SiO₂ — 79,2; Al₂O₃ — 11,98; Na₂O — 4,34; K₂O — 4,84.

Метод определения поверхностного натяжения по форме неподвижной капли расплава кремнезема, закаленной под давлением в аппарате высокого давления с внутренним нагревом, был применен нами для определения поверхностного натяжения расплава кремнезема—вода. Метод основан на допущении, что капля при закалке не меняет значительно свою форму. Метод наблюдения за формой капли в печи при атмосферном давлении применялся в работах [92—95]. Значение поверхностного натяжения на границе насыщенный водой расплав кремнезема—вода под давлением воды

Рис. 71.

Профиль закаленной капли расплава базальт—вода

($P = 300$ атм, $T = 1200^\circ \text{C}$, $N = 5$ вес. % H_2O , данные авторов)



3000 атм и $T = 1400^\circ \text{C}$ равно 60—70 дин/см. Содержание воды в этих условиях в расплаве равно 6,1 вес. % H_2O .

Поверхностное натяжение на границе насыщенный водой расплав базальта—вода под общим давлением 3000 атм и при температуре 1200°C равно 100 ± 10 дин/см (на графитовой подложке). Содержание воды в расплаве 5 вес.%, содержание углекислоты $\sim 0,3$ вес.%. Содержание углекислоты в паровой фазе соответствует насыщенным условиям. Фактически в данном случае расплав находится в условиях системы базальт—вода—углекислота. Форма капли приведена на рис. 71. При расчете поверхностного натяжения использовался метод графического расчета, разработанный в [94], на основе следующего уравнения поверхности капли:

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = \frac{\Delta d}{\sigma} x + \frac{2}{R_0},$$

где σ — поверхностное натяжение на границе раздела фаз; R_1 , R_2 — главные радиусы кривизны элемента поверхности в рассматриваемой точке; R_0 — радиус кривизны в вершине капли; Δd — разность удельных весов жидкости, образующей каплю, и окружающей ее среды; x — ордината точки на поверхности капли.

На основе указанного уравнения получены зависимости величины a , являющейся функцией высоты, от радиуса у основания капли. Находя эти величины на рис. 71, можно рассчитать поверхностное натяжение по уравнению $\sigma = \Delta d/a$.

Полученные значения поверхностного натяжения для сухого расплава кремнезема при $T = 1750—1770^\circ \text{C}$ и давлении 1 атм по форме капли ($\sigma = 370$ дин/см) близки к данным работы [70]. Резкое снижение поверхностного натяжения в водно-силикатных расплавах, по-видимому, указывает на существование слабых связей между частицами в расплаве. Понижение поверхностного натяжения в расплаве при добавлении другого компонента может быть связа-

но с расслаиванием жидкости, с вытеснением слабо связанных частиц в поверхностный слой и с изменением структуры расплава. В сухих условиях большинство силикатных расплавов имеет высокие значения поверхностного натяжения, которые лежат в пределах 300—400 дин/см. Расплавленные хлориды щелочных металлов имеют значения поверхностного натяжения до 140 дин/см. В молекулярных жидкостях поверхностное натяжение 80 дин/см.

Высокое поверхностное натяжение в силикатных расплавах при большем содержании кремнезема указывает на существование прочных связей между частицами [93]. Оно гораздо выше поверхностного натяжения в молекулярных и даже ионных расплавах, таких, как хлориды. Понижение поверхностного натяжения в водно-силикатных расплавах не сопровождается его расслоением и может быть связано с адсорбцией воды в поверхностном слое [133]. В то же время такое значительное понижение поверхностного натяжения (до значений, характерных для молекулярных жидкостей) может быть связано с изменением состава расплава при растворении в нем воды.

Согласно данным по вязкости и электропроводности водно-силикатных расплавов в них существуют небольшие частицы, связанные между собой слабыми связями. Низкие значения энергии активации вязкого течения и электропроводности подтверждают это.

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЯЗКОСТИ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВОВ

Теоретическому обоснованию температурной зависимости вязкости жидкостей посвящено много работ. Значительное внимание в этих работах уделяется использованию различных приближений со стороны теории твердого тела (квазикристаллическая, микрокристаллическая гипотезы) и со стороны газа для создания теории вязкости жидкостей. Существующие в настоящее время представления указывают на то, что при высоких температурах жидкость близка по своим свойствам к газам, а при низких температурах — к твердому телу. Это подтверждается также тем, что при высоких давлениях свойства жидкостей должны приближаться к твердому телу.

Исходя из сходства твердого тела и жидкости в отношении расположения и теплового движения частиц при температурах, близких к температуре кристаллизации, в работе [108] была выведена теоретическим путем зависимость вязкости жидкости от температуры

$$\eta = A \exp \{E/RT\},$$

где E — энергия активации; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; A — предэкспоненциальная константа.

Энергия активации вязкого течения характеризует энергию, необходимую для трансляционного переноса частицы жидкости.

Большой экспериментальный материал показывает, что простейшее экспоненциальное уравнение лишь приблизительно характеризует зависимость вязкости жидкости от температуры. Оно удовлетворительно описывает зависимость вязкости от температуры для простых жидкостей, неассоциированных, и для большинства жидкостей при очень высоких температурах.

В магматических расплавах, так же как в расплавах силикатных стекол, вязкость определяется крупными малоподвижными частицами — анионами, размеры и строение которых сильно зависят от температуры. Повышение температуры приводит к разукрупнению анионов и изменению характера связи внутри комплексных анионов (изменение соотношения ионной и ковалентной связей) и к значительному снижению энергии активации. Отклонение от уравнения простейшей экспоненты, не учитывающей изменение

энергии активации вследствие структурных изменений анионов, должно быть тем больше, чем сильнее ассоциирована жидкость. Это наглядно видно по характеру температурной зависимости у гранитного и базальтового расплавов. У гранитного расплава, содержащего более крупные анионы, температурная зависимость более крутая вследствие более сильной структурной деполимеризации расплава и связанным с этим изменением энергии активации.

Для описания вязкости силикатных расплавов и ассоциированных жидкостей в переходной области, где резко меняется структура расплава и прочность структурных связей, К. С. Евстропьевым [34] были предложены три зависимости изменения энергии активации вязкого течения с температурой на основе уравнения

$$\eta = Ae^{B/T};$$

$$B = \frac{b}{T}, \quad \eta = Ae^{b/T^2}, \quad \lg \eta = a + \frac{b'}{T^2}; \quad (1)$$

$$B = \frac{\alpha T}{T - T_0}, \quad \lg \eta = a'' + \frac{b''}{T - T_0}; \quad (2)$$

$$B = ae^{\gamma/T}, \quad \lg \eta = a''' + \frac{b'''}{T} e^{\gamma/T}. \quad (3)$$

Все три зависимости приближенные и выражают ход вязкости в определенном интервале температур. Более простое и мало уступающее в точности другим уравнение (1). Оно выведено из предположения, что энергия активации пропорциональна прочности связи, а прочность связи обратно пропорциональна абсолютной температуре, т. е. $E = b/T$ и $\eta = Ae^{b/T^2}$.

Согласно данным [34], многие стеклообразные и силикатные расплавы достаточно точно описываются этим уравнением в области высоких температур вплоть до температур начала кристаллизации расплава. Эти данные укладываются на прямые в координатах $\lg \eta - 1/T^2$.

А. И. Бачинским [6] эмпирическим путем была найдена зависимость между удельным объемом жидкости и ее вязкостью для идеальных жидкостей. Теоретическое обоснование формулы состояло в том, что с повышением температуры удельный объем жидкости, а следовательно, и свободный объем ее увеличиваются, поэтому силы сцепления между молекулами будут меньше и вследствие этого вязкость ниже. Согласно этой формуле на графике в координатах удельные объемы жидкостей—текучесть для большинства жидкостей получается прямолинейная зависимость, которая записывается следующим образом:

$$V = \omega + c\eta.$$

Если вместо текучести подставить вязкость, то формула примет следующий вид:

$$\eta = c/(V - \omega),$$

где V — удельный объем; φ — текучесть; η — вязкость; c — постоянная; ω — предельный объем жидкости; $V-\omega$ — свободный объем жидкости.

Андрде [136] при выводе температурной зависимости вязкости было учтено изменение объема жидкости. Известную экспоненциальную зависимость $\eta = Ae^{c/T}$, не учитывающую изменение объема от температуры, он видоизменил, считая, что вязкость снижается с температурой при расширении, как $V^{1/2}$. Кроме того, потенциальная энергия молекул будет являться функцией объема. В окончательном виде формула Андрде следующая:

$$\eta V^{1/2} = Ae^{c/VT},$$

где c и A — константы.

Формула хорошо применима для ассоциированных жидкостей, таких, как спирты.

В несколько измененном виде формула Андрде может быть применена для оценки зависимости вязкости жидкостей от давления:

$$\frac{\eta_P}{\eta_1} = \left(\frac{V_1}{V_P}\right)^{1/2} \sqrt{\frac{k_1}{k_P}} e^{\frac{c}{T} \left(\frac{1}{V_P} - \frac{1}{V_1}\right)},$$

где k — адиабатическая сжимаемость, вместо которой Андрде использовал в своих расчетах коэффициент изотермической сжимаемости.

Простая экспоненциальная зависимость достаточно хорошо описывает зависимость вязкости, так же как электропроводности и диффузии в гомогенном расплаве, от температуры:

$$\eta = A_1 e^{E_\eta/kT},$$

$$\sigma = A_2 e^{-E_\sigma/kT},$$

$$D = A_3 e^{-E_D/kT}.$$

В переходной области температур вблизи ликвидуса указанные зависимости не отражают достаточно точно ход температурного изменения вязкости. В этом температурном интервале резко меняется структура расплава и прочность связей. Уравнение К. С. Евстропьева [34] лучше отражает температурную зависимость вязкости базальтового расплава. Это связано с тем, что в этом уравнении энергия активации изменяется обратно пропорционально квадрату температуры. Вязкость базальтового расплава в координатах $\lg \eta - 1/T^2$ (рис. 72) имеет линейный характер в интервале температур 1200—1400° С. При 1250—1400° С сопоставление экспериментальных данных по вязкости базальта с экспериментальными данными по плотности по уравнению Андрде выражается линейной зависимостью. Уравнение Хайкина, рассматривающее вязкость расплава с позиций микрокристаллической теории, также дает линейную зависимость вязкости базальта при 1300—1400° С [109].

Температурная зависимость вязкости жидкостей рассматривается также в работах [73, 101].

У насыщенных водой гомогенных расплавов, так же как в сухих условиях, вязкость, электропроводность, диффузия достаточно хорошо описываются простой экспоненциальной зависимостью.

Экспериментальные данные показывают на наличие существенной связи между вязкостью, электропроводностью и диффузией.

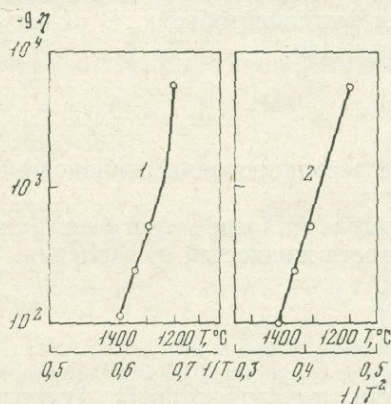


Рис. 72.

Температурная зависимость вязкости базальтового расплава

$\eta = Ae^{b/T}$: 1 — по экспоненциальной зависимости; $\eta = Ae^{b/T^2}$: 2 — по зависимости

Анализ зависимостей между этими свойствами показывает отличие от простейших зависимостей

$$\eta\sigma = \text{const}, \quad \eta D = \text{const}.$$

Более близко эти свойства связываются степенными зависимостями

$$\eta\sigma^n = \text{const}, \quad \eta D^n = \text{const}.$$

Показатель степени n определяет отношение энергий активации вязкого течения, электропроводности и диффузии:

$$E_\eta/E_\sigma = n_1; \quad E_\eta/E_D = n_2.$$

Эти соотношения свидетельствуют о различии механизмов вязкого течения, электропроводности и диффузии.

В соответствии с экспериментальными данными значения показателей не остаются постоянными и для водно-силикатных расплавов меняются ~ 3 , изменяясь в зависимости от содержания воды в расплаве, температуры и давления. Отношение энергий активации, электропроводности и диффузии $n = E_\sigma/E_D$ близко к единице. На этом основании можно сделать заключение, что механизмы электропроводности и диффузии воды в водно-силикатных расплавах близки.

Применение уравнения Стокса—Эйнштейна

$$D = kT/6\eta\pi R,$$

основанного на пропорциональности между вязкостью и диффузией, как в случае сухих расплавов, так и в случае водно-силикатных расплавов не оправдывается. Уравнение Нернста—Эйнштейна

$$D = (RT/z^2F^2) \lambda,$$

основанного на пропорциональности электропроводности и диффузии, более оправдано. Однако для обоих уравнений необходимо учитывать изменение показателя n , характеризующего изменение энергии активации.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВОВ

Анализ зависимости вязкости базальта от давления. Зависимость вязкости магматических расплавов от давления в свете экспериментальных данных выразить существующими зависимостями до высоких параметров не представляется возможным. Особенно это осложняется вследствие структурных преобразований под давлением. Однако можно проанализировать ряд аналитических зависимостей вязкости при давлениях до 5000 атм, при которых структурные преобразования в расплаве еще не имеют места или слабо выражены.

Согласно общим физико-химическим представлениям вязкость расплава базальта как обычной жидкости зависит от давления. Это объясняется тем, что объем жидкости и энергия связи между молекулами, определяющие величину вязкости, зависят от давления и температуры. Согласно существующим представлениям [88] энергия связи непрерывно растет с увеличением давления. Зависимость энергии связи от внешнего давления выражается следующим уравнением:

$$\Delta \varepsilon = \int_{V_P}^{V_0} l dV,$$

где l — скрытая теплота расширения жидкости; V_P и V_0 — молекулярные объемы жидкости под давлением P и 1 атм. После преобразований это уравнение принимает вид

$$E_P = E_1 + \frac{2}{\gamma} \left[T \int_1^P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP + \int_1^P P dV + P(V_0 - V_P) \right],$$

где E_P и E — энергия связи молекул жидкости под давлением P и 1 атм; γ — координационное число жидкости.

Качественный анализ приведенного уравнения показывает, что все входящие в это уравнение величины, за исключением интеграла, определяющего работу сжатия для большинства жидкостей, положительны и растут с увеличением давления; E_1 — постоянная величина.

Уравнение может быть представлено в иной форме:

$$E_P = E_1 - \frac{2}{\gamma} T \int_{V_P}^{V_0} \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T} dV.$$

С использованием экспериментальных данных по плотностям базальтового расплава под давлением в сухих условиях и данных сжимаемости и термического расширения расплава до 5000 атм проводились расчеты зависимости энергии активации от давления с учетом, что вся энергия активации идет на разрыв энергии связи.

Расчетный прирост энергии активации при 5000 атм равен $E = 0,03$ ккал/моль, что близко к экспериментальному (см. табл. 21).

Отсутствие экспериментальных данных по сжимаемости и термическому расширению для расплавов при более высоких давлениях не позволяет проследить эту зависимость при более высоких давлениях. Однако для соответствия с экспериментальными данными, показывающими снижение вязкости с повышением давления и, как следствие, падение энергии активации, в уравнении второй член должен быть отрицательным. Это должно быть результатом смены знака термического расширения или сжимаемости.

Зависимость энергии активации от давления была выведена В. Н. Жарковым [39—41] при оценке диффузионной вязкости Земли. Эта зависимость использовалась также В. А. Магницким [69] при оценке диффузионной вязкости Земли.

Зависимость вязкости от давления выражается следующим образом:

$$\ln \eta_P = \ln \eta_1 + 0,43 \frac{U_0}{RT} \left\{ \exp \left(- \int_0^P \frac{\partial \ln U}{\partial \ln V} \bar{\psi} P \right) - 1 \right\},$$

откуда энергия активации под давлением

$$U_P = \frac{U_0}{RT} \exp \left(- \int_0^P \frac{\partial \ln U}{\partial \ln V} \bar{\psi} P \right).$$

Исходя из экспериментальных данных по плотностям базальта (Киргурич) была рассчитана интегральная сжимаемость при $T = 1300—1400^\circ \text{C}$ и давлении до 5000 атм $\bar{\psi} P = 28 \cdot 10^{-3} U_0 = 82$ ккал/моль. Для ионных кристаллов [39] эта величина оценивается

$$-3 \ll \frac{\partial \ln U}{\partial \ln V} \ll 2.$$

Принимая для базальта $\partial \ln U / \partial \ln V = 2$, были проведены расчеты энергии активации базальтового расплава под давлением. Получилась удовлетворительная сходимость расчетных и экспериментальных данных.

Уравнение Андраде $\eta V^{1/3} = A e^{c/VT}$ [136] может быть использовано для определения влияния давления на вязкость. Если считать, что константа c не зависит от давления и вязкость определяется изменением объема и изменением частоты колебаний, которая увеличивается обратно пропорционально $\sqrt{\bar{k}}$, то

$$\frac{\eta_P}{\eta_1} = \left(\frac{V_1}{V_P}\right)^{1/6} \sqrt{\frac{k_1}{k_P}} e^{\frac{c}{T} \left(\frac{1}{V_P} - \frac{1}{V_1}\right)},$$

где η_P и η_1 — вязкость при давлении P и 1 атм, V_P и V_1 — объем при давлении P и 1 атм. Константа c может быть определена следующим образом:

$$E/RT = c/VT.$$

Формула применялась для расчета вязкости органических жидкостей. Применимость уравнения Андраде для расплава сухого базальта оказалась удовлетворительной до 5000 атм.

Анализ зависимости вязкости сухого базальтового расплава от давления, проведенный по четырем уравнениям в пределах давлений до 5000 атм, показывает, что рассмотренные уравнения достаточно точно описывают эту зависимость. При более высоких давлениях (выше 10 кбар) в связи со структурными преобразованиями, связанными с изменением координации элементов, вязкость в расплаве базальта и в других алюмосиликатных расплавах уменьшается. Отсутствие для этих условий важных физических констант, таких как плотность, коэффициенты термического расширения и сжимаемости и других, не позволяет провести анализ при более высоких давлениях.

Таким образом, на основе анализа и экспериментальных данных для базальтового расплава можно сделать заключение, что до 5000 атм вязкость можно оценить по указанным уравнениям. При более высоких давлениях в настоящее время более надежно использовать экспериментальные данные.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НА ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВОВ

Объяснению характера зависимостей изотерм вязкость—состав было посвящено много работ. Оказалось, что даже для идеальных систем не применимо простое уравнение смещения

$$\eta = \eta_1 X + \eta_2 (1 - X),$$

где η — вязкость смеси; η_1 и η_2 — вязкость чистых веществ; X — молярная доля первого компонента.

Некоторые авторы [6, 68, 205] пытались описать вязкость смеси через аддитивность удельных и свободных объемов на основе уравнения Бачинского для идеальных смесей.

Я. И. Френкель [108] теоретически рассмотрел три варианта теории вязкости смесей: расплавленная соль с одним общим анионом, диффузионный и дырочный механизмы вязкого течения.

Было принято, что энергия активации в двойных системах расплавленных солей подчиняется правилу аддитивности и может быть выражена в зависимости от их концентрации.

Однако эти уравнения не нашли пока еще достаточного экспериментального подтверждения.

Г. М. Панченко [88] предложил использовать энергию связи молекул жидкости в уравнении вязкости вместо энергии активации U . Исходя из этого можно сделать вывод, что чем больше энергия связи между молекулами жидкости или между молекулами растворенного вещества и растворителя, тем больше эти жидкости будут отклоняться от идеальных.

Энергия связи смеси ε_c равна сумме энергий связи молекул первого и второго сорта:

$$\varepsilon_c = \varepsilon_{11}C_1^2 + 2\varepsilon_{12}C_1C_2 + \varepsilon_{22}C_2^2,$$

где ε_{11} — энергия связи молекул первого компонента; ε_{22} — энергия связи молекул второго компонента; ε_{12} и ε_{21} — энергия связи молекул первого и второго компонентов.

Соотношение величин ε_{11} , ε_{22} , ε_{12} будет определять характер кривых вязкости. Если $\varepsilon_{12} < \frac{1}{2}(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})$, то будет минимум; если $\varepsilon_{12} > \frac{1}{2}(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})$, то будет максимум, точка перегиба на кривой возникнет при $\varepsilon_{12} = \frac{1}{2}(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})$.

Линейная зависимость определяется в случае $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = \varepsilon_{12}$. Г. М. Панченко [88] на основе этих уравнений была проведена проверка зависимости вязкостей органических жидкостей от состава, причем сходимость экспериментальных и расчетных значений получилась хорошая.

Рассматривая свойства расплавов и зависимость вязкости силикатных расплавов от состава, О. А. Есин и П. В. Гельд [27, 33, 36—38] считают, что она зависит от энергии взаимодействия (а также жидкости связи) частиц и ее зависимости от концентрации компонентов. Если энергия связи E_{AA} частиц компонента A меньше, чем E_{BB} компонента B , то вязкость расплава будет повышаться с увеличением содержания B . Характер изотерм вязкости будет определяться взаимодействием частиц A и B . Так же как и для растворов, здесь возможен ряд случаев. Когда $E_{AB} < E_{BB}$, на изотерме можно ожидать максимум, при $E_{AB} > E_{BB}$ — минимум. Если отклонения E_{AB} от E_{AA} и E_{BB} невелики, то вместо кривых с экстремумами будут выпуклые или вогнутые к оси абсцисс или близкие к прямым линии (рис. 73). При взаимодействии A и B с образованием химического соединения необходимо учитывать энергии связи E_{AB-A} , E_{AB-AB} , E_{AB-B} .

Главная часть энергии активации вязкого течения у силикатов, так же как и у боратов, определяется силами кремнекислородной связи Si—O в анионах. Это подтверждается высокими значениями для расплавленного кремнезема как вязкости ($\eta_{\text{SiO}_2} = 3 \cdot 10^6$ П при $T = 1720^\circ\text{C}$), так и энергии активации (134 ккал/моль) и говорит о том, что связи Si—O остаются достаточно прочными и в силикатной жидкости. Разрыв связей при вязком течении кремнезема сопровождается образованием наименьшей из возможных группировок

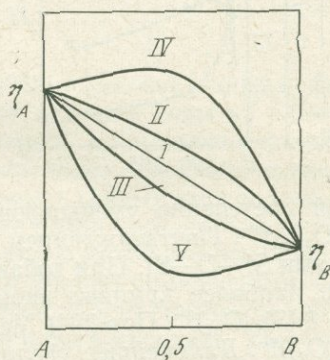
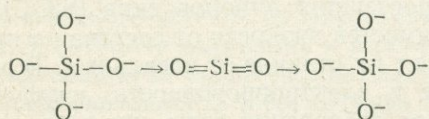


Рис. 73.

Зависимость изотерм вязкости от состава ($T = \text{const}$)

Для IV — $E_{AB} > E_{AA}$; для V — $E_{AB} < E_{AA}$, для I—III — отклонения небольшие

атомов Si и O вида SiO_2 . Согласно [202], при вязком течении SiO_2 происходит следующий разрыв связей:



Повышение температуры приводит к увеличению числа разорванных связей Si—O и снижению энергии активации вязкого течения. Аналогичная картина наблюдается у воды, у которой координационная структура подобна SiO_2 , поэтому молекула H_2O является единицей течения.

Добавление окислов металлов к расплаву кремнезема приводит к разрыву кремнекислородных связей Si—O и замене их на O—Si—Me, энергия которых слабо зависит от расстояния, что облегчает энергию перемещения частиц или энергию активации течения. Если бы такие разрывы сетки располагались беспорядочно, то происходило бы монотонное понижение энергии активации вязкого течения с повышением концентрации MeO. Однако при определенном содержании MeO падение энергии активации E_η резко замедляется, что связано, по-видимому, с разрывом трехмерной сетки SiO_2 на отдельные кусочки.

Постепенное уменьшение энергии активации E_η указывает на небольшие и постепенные изменения в структуре анионов. Согласно [144], в составах от 10 (20) до 50% Me_xO анионы представляют

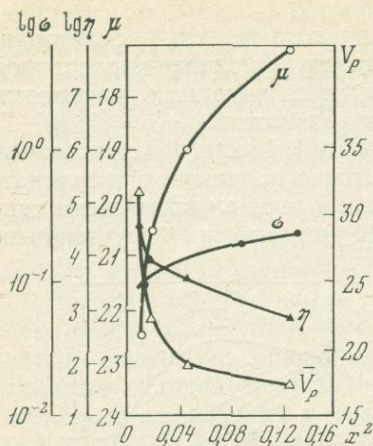


Рис. 74.

Зависимость вязкости, электропроводности расплавов, частично-мольного объема воды, химического потенциала воды в расплаве от квадрата концентрации воды в расплаве ($T = 1200^\circ \text{C}$)

собой постепенно уменьшающиеся «комочки» с общей формулой $(\text{Si}_n\text{O}_{2n+3})^{6-}$. Подтверждением этого считают близость угла между связями Si—O—Si. При добавлении к SiO_2 11—12% Me_2O образуются наиболее крупные «комочки» при $n = 7$ $(\text{Si}_{21}\text{O}_{45})^{6-}$ и при $n = 8$ $(\text{Si}_{24}\text{O}_{51})^{6-}$. При 20% MeO и $n = 4$ анион представляет собой $(\text{Si}_{12}\text{O}_{27})^{6-}$. Дальнейшее увеличение содержания окислов приводит к уменьшению «комочков» до простых трехчленных колец $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$ при непрерывном и слабом падении энергии активации E_η . При 50% Me_xO наблюдается более быстрое падение энергии активации, что связано с появлением простейших анионов типа (SiO_4^{4-}) .

Анализ приведенных зависимостей вязкости от состава на примерах силикат—вода показывает их отличие от идеальных. В расплавах вязкость, так же как и электропроводность, диффузия и плотность, резко меняется при добавлении воды, что говорит о фундаментальном взаимодействии воды и силиката. Изотермы вязкости и других физических свойств водно-силикатных расплавов имеют значительный изгиб на графиках состав — свойство (рис. 74). Это говорит о том, что $E_{AB} > E_{BB}$, т. е. энергия взаимодействия частиц в водно-силикатном расплаве большая. Однако не удается пока найти удовлетворительную зависимость, которая описывала бы вязкость и другие физические свойства водно-силикатных расплавов через энергию взаимодействия кремнекислородных связей и водородных связей.

Изменение свойств в водно-силикатных расплавах происходит резко при растворении первых 4—6 вес. % воды. В этом отношении действие воды аналогично действию щелочей на силикатные расплавы, в которых не наблюдается монотонного изменения свойств с добавлением окислов металлов.

ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
РАСПЛАВОВ

В этой главе рассматриваются вопросы, связанные с физико-химическим анализом зависимостей влияния воды на вязкость силикатных и магматических расплавов. Зависимость вязкости расплавов от содержания растворенной воды оказалась сложной. Из-за недостаточности экспериментальных данных этот вопрос еще не решен окончательно. Существующие различные методы приближения к решению этого вопроса связаны с нахождением аддитивных зависимостей между свойствами и физико-химическими параметрами. Наблюдается линейная зависимость вязкости водно-альбитового расплава от растворенной воды в расплаве. Практически эта зависимость вязкости водно-базальтового и водно-гранитного расплавов существует выше 1400°C . Обсуждаются использование метода соответственных состояний для оценки вязкости водно-силикатных расплавов и анализ зависимостей энергии активации вязкого течения от содержания воды в расплаве и зависимостей энтропии активации и изобарно-изотермического потенциала активации в водно-силикатных расплавах. Рассматриваются вопросы зависимости энергии связи частиц в расплаве. Приводится анализ зависимости вязкости в присутствии воды на основе соотношений $O/(Si + Al)$ и $R = O_A/T$, где $T = Si + Al + P + Fe^{3+}$. Эти соотношения отражают процент разорванных кремнекислородных связей при добавлении катионов, разрывающих сеть, к которым относится и водород воды. Рассматриваются эмпирические модели, используемые для расчета вязкости многокомпонентных силикатных систем. Рассмотрение изменения физико-химических свойств водно-силикатных расплавов необходимо проводить на фоне диаграммы состояния.

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ
СИЛИКАТ—ЛЕТУЧИЙ КОМПОНЕНТ

Характер изменения физических свойств водно-силикатных расплавов при протекании магматических процессов определяется диаграммой состояния силикат—летучий компонент. Особенности построения диаграммы состояния с летучим компонентом подробно

шении температуры. Линии T_k^B — e и k — e лежат на поверхности насыщения расплава летучим компонентом, она отделяет область расплава Ж, недонасыщенного летучим компонентом, от области совместного существования расплава и паровой фазы Ж + Г. Линия T_k^B — f отделяет область существования пересыщенного летучими компонентами расплава, т. е. расплава, содержащего в своем составе газовые пузыри. Линия $T_{пл}^B$ — e отделяет область расплава от области одновременного существования расплава и кристаллов Ж + K_B .

На объемной диаграмме эти линии превращаются в поверхности, отделяющие области существования различных фаз. Значительная часть данных по физическим свойствам водно-силикатных расплавов была определена в насыщенных водой условиях, отвечающих на диаграмме поверхности насыщения, образованной линией T_k^B — e , и часть данных получена для недонасыщенных водой расплавов, обозначенных на диаграмме Ж.

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ ВОДНО-СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Для насыщенных водой расплавов наблюдается резкое падение энергии активации вязкого течения при растворении первых процентов воды (рис. 76; табл. 21).

В расплаве SiO_2 — H_2O энергия активации резко падает от 134 в сухих условиях до 39 ккал/моль при содержании воды ~ 10 мол. %. Ее значения хорошо совпадают со значениями энергии активации для силикатных расплавов, содержащих окислы щелочных металлов.

Согласно взглядам авторов [143, 144], резкое изменение энергии активации ~ 10 мол. % для окислов щелочных металлов и 20 мол. % для окислов щелочноземельных металлов объясняется разрушением трехмерной силикатной сетки и появлением дискретных анионов. В расплаве кремнезем—вода энергия активации вязкого течения при тех же молярных концентрациях лежит ниже, чем у окислов щелочных металлов, следовательно, предполагаемые дискретные анионы в бинарных расплавах должны иметь место и в расплаве SiO_2 — H_2O .

Кривая энергии активации системы гранит—вода значительно отличается от кривой для расплава SiO_2 — H_2O в области низких концентраций. В сухих условиях энергия активации гранитного расплава, вычисленная на основе данных, равна 71,1 ккал/моль. С растворением воды в расплаве гранита она резко падает до 40—35 ккал/моль при 10—15 мол. % и затем идет аналогично E системы SiO_2 — H_2O , оставаясь несколько ниже.

В расплаве базальта, так же как и в других расплавах, энергия активации падает при добавлении воды. В сухих условиях энергия

активации в расплаве базальта выше, чем у гранита. Однако при растворении воды она снижается до 25—19 ккал/моль. Такое низкое значение энергии активации, по-видимому, относится только к трансляционному движению частиц, не включая энергию разрыва кремнекислородной связи.

Дальнейшее повышение содержания воды в расплаве должно приводить к последующему монотонному снижению энергии активации вязкого течения вследствие разбавления расплава водой и приближения ее к значению энергии активации вязкого течения воды.

ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ ОТ СОСТАВА СИСТЕМЫ БАЗАЛЬТ — ВОДА ПРИ 1400°С

При 1400°С изменение вязкости насыщенного водой псевдобинарного расплава базальт—вода в зависимости от содержания воды имеет линейный характер (рис. 77). Это означает, что при этой температуре наблюдается как бы аддитивная или практически идеальная смесимость в расплаве базальт—вода.

Обычно вода вызывает деполимеризацию силикатного расплава, что проявляется на кривых вязкости, имеющих вид вогнутых к оси абсцисс кривых. При больших содержаниях воды линейная зависимость наблюдается после резкого снижения вязкости при растворении первых 3—5% воды.

В базальтовом расплаве при 1400°С линейная зависимость вязкости от количества растворенной воды наблюдается даже при небольших ее содержаниях. Это может быть только в случае, если все или почти все связи Si—O разорваны уже в сухом расплаве и при добавлении воды не происходит дальнейшего разрыва связей. Расплав достигает практически ионной формы размера частиц течения.

Согласно расчетным данным в сухом базальтовом расплаве за счет катионов разорвано уже $R = 51\%$ кремнекислородных связей. Растворение 3,3 вес.% H_2O приведет к $R = 86\%$, а при 4,6 вес.% H_2O $R > 100\%$. После растворения 4,6 вес.% H_2O при 1200°С и 8 вес.% при 1000°С наблюдается такая же вязкость, что и при 1400°С в сухих условиях.

Почти ионный размер частиц в расплаве базальт—вода при 1400°С характеризуется также низкой энергией активации вязкого течения, достигающей значений ~ 20 ккал/моль (табл. 25). При высоком процентном отношении разрыва связей Si—O в расплаве энергия активации вязкого течения будет тратиться только на перемещение частиц. Следовательно, энергия активации ~ 20 ккал/моль, по-видимому, является тем пределом, при котором происходит трансляционное перемещение частиц без включения энергии разрыва Si—O связей. Кроме того, такая величина энергии активации вязкого течения примерно только в 2 раза превышает значение

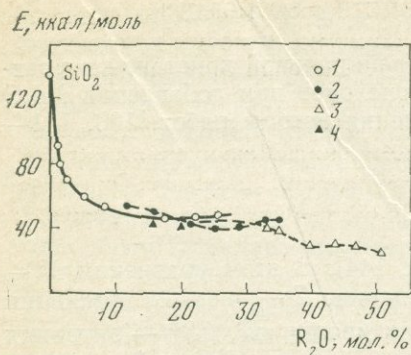


Рис. 76.

Зависимость энергии активации вязкого течения от состава

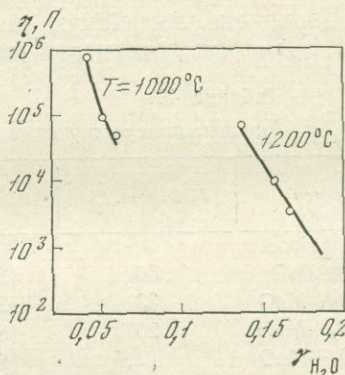
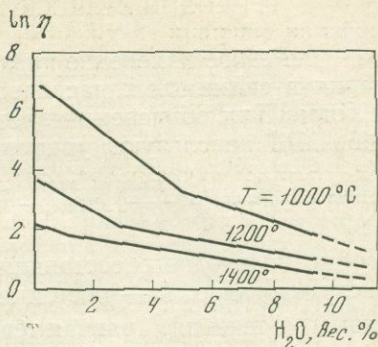
1 — $K_2O + SiO_2$; 2 — $Na_2O + SiO_2$;
3 — $Li_2O + SiO_2$; 4 — $H_2O + SiO_2$

Рис. 77.

Зависимость вязкости водно-базальтового расплава [от содержания воды

Рис. 78.

Зависимость вязкости альбита от коэффициента активности воды в расплаве



энергии активации электропроводности, осуществляемой за счет малых по размеру катионов.

Линейная зависимость вязкости расплава базальт—вода хорошо экстраполируется к значениям вязкости воды при $1400^\circ C$ и 5000 атм. Отсутствие экспериментальных данных по вязкости надкритических растворов, содержащих силикатные компоненты, не позволяет сделать окончательных выводов. Однако в области расплавов эта зависимость имеет экспериментальное подтверждение.

Экспериментальные данные по вязкости насыщенных водой расплавов альбита как аналога кислых магм, были использованы для нахождения связи с активностью растворенной в расплаве воды (рис. 78). Линейная зависимость вязкости от коэффициента активности растворенной воды в расплаве при 1200 и $1000^\circ C$ показывает, что вязкость расплава определяется той частью воды, которая называется как бы активной.

Уравнения кривых будут $\lg \eta = a + K\gamma$, где η — вязкость; γ — коэффициент активности растворенной воды; a и K — константы.

В расчете использованы коэффициенты активности воды, полученные из работы [48].

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АКТИВАЦИИ

Резкое изменение предэкспоненциальной константы в уравнении в силикатных расплавах происходит при добавлении Me_xO и воды. Для объяснения этого явления авторы работ [100, 141—145, 174] используют уравнение

$$\eta = \frac{Nh}{V} \exp\left\{\frac{E_\eta}{RT}\right\} \exp\left\{-\frac{\Delta S^*}{R}\right\}$$

теории переходного состояния [143, 144]. В этом уравнении N — число Авогадро, h — постоянная Планка, E — энергия активации вязкого течения, равная теплоте активации H_0^* , ΔS^* — энтропия активации, свободная энергия активации $\Delta G_0^* = H_0^* - T\Delta S^*$, V — мольный объем единицы течения.

Допуская плотнейшую упаковку для атомов кислорода ($r_0 = 1,4 \text{ \AA}$), они подсчитали молярный объем дискретных анионов.

Таблица 48

Анионы, присутствующие в бинарных расплавах [144]

Состав	MeO, мол. %	Дискретные ионы	Длина, \AA	V, см ³ /моль
SiO ₂ +MeO	50	(Si ₃ O ₉) ⁶⁻	—	84
2SiO ₂ +MeO	33	(Si ₆ O ₁₅) ⁶⁻	6	140
4SiO ₂ +MeO	20	(Si ₁₂ O ₂₇) ⁶⁻	12	—
7SiO ₂ +MeO	12,5	(Si ₂₁ O ₃₉) ⁶⁻	21	—

Была проведена также оценка влияния вариаций единиц течения на энтропию активации. В расплаве Li₂O — SiO₂ при 33% Li₂O для аниона (Si₆O₁₅)⁶⁻ $V = 140 \text{ см}^3/\text{моль}$, это дает $\Delta S_0^* = -6,8 \text{ кал/град}\cdot\text{моль}$. Если принять $V = 70 \text{ см}^3/\text{моль}$, то $\Delta S^* = 6,0 \text{ кал/град}\cdot\text{моль}$. Для жидкого кремнезема при $V = 19 \text{ см}^3/\text{моль}$ $\Delta S^* = 20,8$, если взять $V = 27 \text{ см}^3/\text{моль}$, то тогда $\Delta S_{01}^* = 20,0 \text{ кал/град}\cdot\text{моль}$.

Большая положительная величина энтропии активации в расплаве чистого кремнезема $\Delta S^* = 20 \text{ кал/град}\cdot\text{моль}$ объясняется тем, что движение частиц SiO₂ связано с разрывом кремнекислородных связей, т. е. в этом случае образование переходного состояния сопровождается разрывом ряда связей. Аналогичное влияние на энтропию активации при вязком течении наблюдается у воды, где образование переходного состояния при движении молекулы воды связано с разрывом ряда водородных связей.

Резкое падение энтропии активации к отрицательным значениям в силикатном расплаве при наличии 10% Me₂O и 20% MeO связывается с тем, что единицами течения уже являются дискретные анио-

ны, а не частицы SiO_2 . Вследствие этого для них переходное состояние оказывается менее вероятным, чем исходное.

В водно-силикатных расплавах при больших содержаниях воды можно предполагать существование более мелких дискретных анионов. Это объясняется тем, что вода оказывает более сильное влияние на структурные преобразования в расплаве, чем окислы металлов. Энергия активации вязкого течения в водно-силикатных расплавах имеет более отрицательное значение по сравнению с бинарными расплавами, содержащими окислы щелочных металлов (табл. 49). В расплаве $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ она падает от +20 до -18 и -12. В базальтовом расплаве также наблюдается падение от больших положительных величин к отрицательным (рис. 79).

Таблица 49

Энтропия активации ΔS^* и свободная энергия Гиббса активации ΔG^*_0 вязкого течения в водно-силикатных расплавах

Материал	P , атм	T , °C	H_2O	H^*_0 , ккал/моль
SiO_2	1	1400	Сухой/—*	134 000
	5000	1400	10,2/27,7	39 000
Гранит	1	1400	Сухой/—	73 100
	5000	1400	11,2/31	35 100
Базальт	1	1400	Сухой/—	82 000
	5000	1400	9,3/27	19 900

Материал	ΔS^* , кал/моль	ΔG^*_0 , кал/моль	V , см ³ /моль	η , П
SiO_2	+27,0	88 000	20	$1 \cdot 10^7$
	-12,38	59 700	84	$2,5 \cdot 10^3$
Гранит	-5,0	81 465	140	$1 \cdot 10^6$
	-8,05	48 500	84	$1 \cdot 10^2$
Базальт	+19,0	50 200	20	$1,0 \cdot 10^2$
	-6,89	31 400	20	2,5

* В числителе — вес.%, в знаменателе — мол.%.

Это подтверждают также данные о зависимости степени разрыва кремнекислородных связей от содержания воды. В базальтовом расплаве уже при растворении 4 вес.% H_2O параметр $R \approx 100\%$. Кроме того, в базальтовом расплаве при 1400°С наблюдается линейная зависимость вязкости от содержания растворенной воды. Поэтому при расчете энтропии активации единица вязкого течения

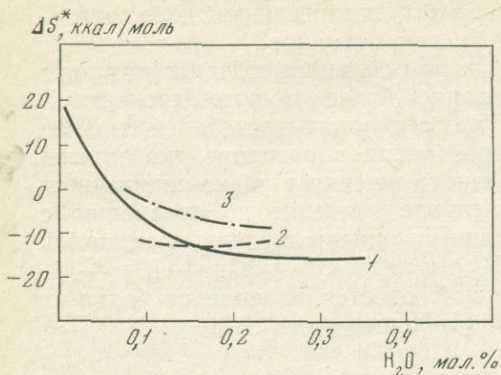


Рис. 79.

Энтропия активации насыщенных водой расплавов кремнезема (1), гранита (2) и базальта (3)

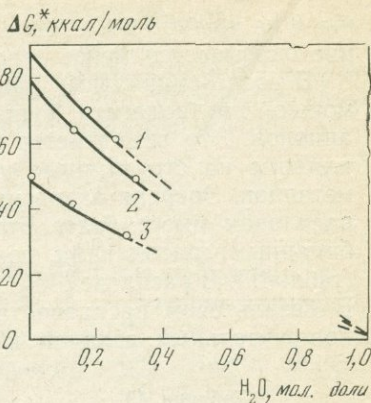


Рис. 80.

Изобарно-изотермический потенциал активации насыщенных водой расплавов кремнезема (1), гранита (2) и базальта (3) ($T = 1400^\circ C$)

в водно-базальтовом расплаве может приниматься $(SiO_4)^{4-}$ и $(SiO_6)^{6-}$ и объем единицы течения принимается $20 \text{ см}^3/\text{моль}$.

У гранитного расплава энтропия активации мало изменяется с содержанием воды. Для нее не наблюдается резкого падения от сухих условий к насыщенным водой. Это может объясняться тем, что в гранитном расплаве при высокой вязкости в сухих условиях наблюдается сравнительно низкая энергия активации.

Зависимость изобарно-изотермического потенциала активации $\Delta G^* = H - T\Delta S^*$ от содержания воды в расплавах близка к линейной и имеет вид сходящегося пучка к значениям $\Delta G_{H_2O}^+$ изобарно-изотермического потенциала активации вязкости воды 3000 кал (рис. 80). Это значение изобарно-изотермического потенциала активации для вязкого течения вычислено с поправкой на давление на основании экстраполяции данных вязкости воды.

ЧИСЛО РАЗОРВАННЫХ СВЯЗЕЙ В РАСПЛАВЕ

Структурный параметр R. В соответствии с моделью Каррона [162, 163], как уже указывалось, сеткообразующими ионами считаются Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , P^{5+} , а сеткоразрывающими будут щелочные, щелочноземельные катионы Fe^{2+} , Ti^{4+} , Mn^{2+} , а также H^+ (из растворенной воды). Степень разорванных связей будет выражаться через структурный параметр $R = (O_a/T)100$, где $O_a = 2(0-2T)$ — активный кислород, $T = Si^{4+} + Al^{3+} + Fe^{3+} + P^{5+} + H^+$.

Нужно отметить, что число разорванных связей в расплаве сильно зависит от содержания растворенной воды в расплаве $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, а также от наличия сеткообразующих катионов. В табл. 50 приведены результаты расчетов структурного параметра R для водно-силикатных расплавов. Из таблицы видно, что в расплаве $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при содержании воды 7,3 вес. % ($P = 7000$ атм, $T = 1200^\circ\text{C}$) число разорванных связей $R = 52,7$, а при содержании ~ 23 вес. % H_2O ($P = 10\,000$ атм, $T = 1200^\circ\text{C}$) $R = 100\%$. У сухого гранитного расплава $R = 1\%$, при содержании воды больше 10 вес. % ($P = 4000$ атм и $T = 1200^\circ\text{C}$) структурный параметр становится равным 90%, а при содержании воды больше 11—12 вес. % — будет больше 100%. Это отражается также на кривых вязкости (см. рис. 38), на которых видно, что после 10 вес. % H_2O величина $\partial \ln \eta / \partial N$ становится значительно меньше и кривые вязкости приобретают почти линейную зависимость от содержания воды, приобретая направление к значению вязкости воды. Это, по-видимому, характеризует изменение механизма растворения воды, которая в дальнейшем находится в расплаве в молекулярной форме.

Базальтовый расплав (табл. 50) характеризуется еще большей степенью разрыва кремнекислородных связей вследствие большого количества катионов, входящих в его состав. Сухой базальтовый расплав имеет структурный параметр 51%, а при растворении 8,5 вес. % H_2O $R \approx 90\%$ ($P = 5000$ атм и $T = 1200^\circ\text{C}$). При большем содержании воды 10 вес. % в базальтовом расплаве $R \gg 100$, т. е. связи будут разорваны и в расплаве будут находиться дискретные анионы. Дальнейшее повышение содержания воды в расплаве

Таблица 50

Степень разрыва кремнекислородных связей R в водно-силикатных расплавах эльджуртинского гранита (1), базальта (Киргурич) (2) и кремнезема (3) при 1200°C

P , атм	1		2		3	
	H_2O , вес. %	R , %	H_2O , вес. %	R , %	H_2O , вес. %	R , %
1	0	1	0	51	—	—
1000	3,3	15,2	3,3	85,8	—	—
2000	4,4	39,0	4,6	(104)	—	—
2500	5,4	48,4	—	—	—	—
3000	7,1	61,1	5,7	(114)	6,0	21
4000	10,4	88	—	—	—	—
5000	13,5	(107)	8,5	(180)	—	—
7000	14,5	(141)	11,5	—	7,3	52,7
10000	18	—	—	—	23	100

Примечание. В скобках.— значения параметра $R > 100$

Таблица 51

Степень разрыва кремнекислородных связей при 800° С по расчетам [163]

Материал	P , бар	H_2O , вес. %	Процент разорванных связей	Источник
Риолит	20	0,5	6,6	[169]
Обсидиановое стекло				
№ 1	1000	4,5	34	[163]
№ 2	1000	5,2	48	
Ретинит	500	5	41	[219]
	1000	6	49	
Обсидиан	1000	4,3	33	[226]
	2000	4,3	33	
	1000	6,2	43	
Пегматит	4800	8,8	74	[150]
	7400	8,8	74	

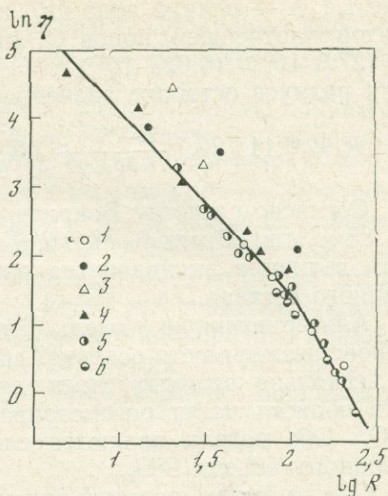
должно происходить без разрыва связей, и влияние воды на вязкость расплава базальта не будет приводить к столь сильному снижению вязкости, как это наблюдалось у кислых расплавов, а вязкость его будет монотонно уменьшаться. Одновременно с этим зависимость вязкости базальтового расплава от содержания воды будет приобретать аддитивный характер. В табл. 50 приведены результаты расчета структурного параметра для расплавов гранита, базальта и SiO_2 . В табл. 51 и на рис. 81 приводятся расчетные данные Каррона по характеристике структурного параметра R для различных расплавов. Кроме того, нужно иметь в виду, что структурный параметр R рассматривается вне зависимости от температуры. В то же время повышение температуры должно приводить к разрыхлению структуры расплава и разрыву связей. Это видно по изокоме вязкости ($\sim 5 \cdot 10^2$ П) расплава гранита: растворение воды ~ 13 вес. % в расплаве при $T = 1200^\circ C$, $P = 5000$ атм ($R \simeq 100\%$) равносильно нагреву расплава от 1200 до 1800° С в сухих условиях при нормальном давлении. Вязкость в обоих случаях одинаковая.

Расчет по модели [143]. При изучении структуры жидких силикатов Бокрис и другие построили модель структуры бинарных силикатных расплавов, в которых при 12% M_2O происходит разрушение трехмерной силикатной сетки. Согласно этой модели, 1 моль силиката содержит $(1 - N) N$ атомов Si, где N — мольная доля M_2O в бинарном силикатном расплаве, N_0 — число Авогадро. Каждый атом Si имеет половину доли от четырех мостиков Si—O—Si. Добавление M_2O разрывает некоторые из этих мостиков. Число мостиков для 1 моль расплава перед добавлением M_2O составляет $2(1 - N) N_0$, число разорванных мостиков при добавлении M_2O равно NN_0 ,

Рис. 81.

Вязкость сухих и содержащих воду расплавов в зависимости от структурного параметра при 1400° С

1 — базальт; 2 — гранит; 3 — $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$;
4 — $\text{SiO}_2\text{—K}_2\text{O}$; 5 — $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$; 6 —
 $\text{SiO}_2 + \text{Li}_2\text{O}$



число оставшихся неразорванных мостиков равно

$$2(1 - N)N_0 - NN_0 = (2 - 3N)N_0,$$

следовательно, число разорванных мостиков к числу неразорванных мостиков равно $N/(2 - 3N)$, тогда при $N = 12 N/(2 - 3N) = 1/14$.

Бокрис и другие оценивают для 12% M_2O 1/15 разорванных мостиков, или 6,7%.

В соответствии с этим ими была разработана модель, в которой: 1) от 0 до 12% M_2O существует непрерывная трехмерная сетка с постепенным ее разрушением; 2) около 12% M_2O разрыв непрерывной силикатной сетки до формы дискретных анионов; 3) от 12 до 33% M_2O существует смесь дискретных анионов с общей формулой $(\text{Si}_n\text{O}_{2n+3})^{6-}$; при 33—50% M_2O смесь колец $(\text{Si}_3\text{O}_3)^{6-}$ с кольцами $(\text{Si}_6\text{O}_{15})^{6-}$; при 50—66% M_2O общая формула $(\text{Si}_n\text{O}_{3n+1})^{(2n+2)-}$.

По этой модели была сделана оценка размера островка SiO_2 (условно принятого сферической формы). Было принято, что n_{O^-} — число ионов O^{2-} на поверхности каждого островка SiO_2 и что n_{SiO_2} — число единиц SiO_2 в данном островке, N — мольная доля M_2O во всей системе, тогда

$$n_0 = \frac{2N}{1 - N} n_{\text{SiO}_2},$$

R — радиус сферы островка. Поверхность островка $4\pi R^2$ должна быть пропорциональна n_{O^-} .

Следовательно, $4\pi R^2 = n_{\text{O}^-}/\sigma$, где σ — постоянная, которая найдена эмпирическим путем на модельной конструкции и равна $0,0365 \text{ \AA}^2$. Тогда

$$\frac{4}{3}\pi R^3 = n_{\text{SiO}_2} V_{\text{SiO}_2} + n_{\text{O}^-} P \frac{(1,4)^3}{2},$$

где $1,4 \text{ \AA}$ — радиус иона O^{2-} и $P = 5,7$ — фактор упаковки (принятой плотнейшей) ионов O^- на поверхности сферы. Тогда $V_{SiO_2} = (27,3 \cdot 10^{24}) / (6,023 \cdot 10^{23}) \text{ \AA}^3 = 45,3 \text{ \AA}^3$ на единицу SiO_2 . Получаем для радиуса островка значение

$$R = 0,11 \left[22,7 \frac{1-N}{N} + 7,8 \right].$$

Согласно расчетам Бокриса и других для 12 мол. % M_2O $2R = 38 \text{ \AA}$, для 33 мол. % M_2O $2R = 12 \text{ \AA}$ и по их заключению подобная величина эквивалентна радиусу модели дискретного аниона данного состава.

Альтернативную модель Бокрис и другие рассматривают на основе несмесимости основной массы и катионной пленки толщиной в несколько атомных слоев, отделяющих области, богатые SiO_2 . Эти области могут рассматриваться как острова стеклообразного SiO_2 . Обе модели являются следствием постоянства парциально-мольного объема SiO_2 .

Общий вывод, который делают Бокрис и другие, заключается в том, что структура расплава может рассматриваться как микрогетерогенная и, следовательно, процесс скольжения при вязком течении может осуществляться между островками и ионной пленкой без включения энергии активации, необходимой для разрыва связи $Si-O$ (аналогично скольжению в кристаллах).

Действие воды рассматривается аналогично действию окислов. Растворение воды приводит к разрыву кремнекислородной сетки, сначала в пленке толщиной в несколько атомных слоев, а затем по всему объему. Большое по сравнению с другими окислами действие воды объясняется малым молекулярным весом ее. Так, например, 18 г воды играют такую же роль, как 62 г Na_2O и 94 г K_2O .

ЭМПИРИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ РАСЧЕТА ВЯЗКОСТИ ВОДНО-СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Прочность связи силикатных тетраэдров в расплаве в значительной степени зависит от содержания ионов кремния, алюминия и других катионов. В расплаве чистого кремнезема все ионы кремния и кислорода связаны между собой и составляют трехмерную сеть; $O/S = 2$. В ортосиликатах ($O/Si = 4$) существуют только независимые тетраэдры кремнезема. Степень связи силикатных тетраэдров друг с другом в силикатных расплавах сильно влияет на вязкость. Это было использовано в эмпирических зависимостях и теоретических моделях расчета вязкости.

Алюминий играет двойственную роль в структуре силикатного расплава. Добавление Al_2O_3 к чистому расплаву SiO_2 приводит к быстрому снижению вязкости. В присутствии одновалентных и двухвалентных катионов алюминий становится изоаморфным с кремнием.

Взаимоотношение кислорода и катионов, строящих кремнекислородную сеть, является основой построения модели вязкого течения силикатных расплавов.

Модель Сосье. Сосье [221] подошел весьма оригинально к проблеме структуры бинарного стекла. Он использовал для описания явлений текучести модель, близкую к модели обобщенной сети. Обозначив количество атомов кремния в заданном объеме Si и соответствующее количество атомов кислорода O, он получил в стекле кремнезема $O = 2 \text{ Si}$, в бинарном стекле $O > 2 \text{ Si}$. Сосье называет активным кислородом такой, который связан только с одним тетраэдром. При введении в расплав Me_2O число активных кислородов равно $O_a = 2(O - 2 \text{ Si})$. Отношение активного кислорода к кремнезему будет характеризовать степень сцепления структуры $R = O_a/\text{Si} \cdot 100$. Сосье получил простую эмпирическую зависимость между вязкостью и R

$$\eta = k/R^n.$$

Коэффициент $n = 2,45$, если $R < 100$ и $n = 2,52$, если у всех тетраэдров в среднем больше одной свободной вершины.

Модель Мураси. Мураси [207] исходил из того, что в кремнекислородных расплавах все ионы кремния и кислорода связаны между собой. Он развил концепцию кремнекислородных мостиков. Отношение количества атомов кремния показывает степень связи тетраэдров. Максимальное число атомов кислорода на атом кремния равно 4, b — означает полное число мостиков в расплаве; $b/\text{Si} = 4 - (O/\text{Si})$ он назвал плотностью мостика и по отношению к нему расматривал вязкость и электропроводность.

Модель Шоу. Шоу [229] принял, что стеклообразователями служат не только ионы кремния, но и ионы алюминия. По его модели вязкость расплава определяется структурным параметром $R = (\text{Si} + \text{Al})/O \cdot 100\%$. В присутствии катионов алюминий входит в структуру вместо кремния, а лишний отрицательный заряд компенсируется катионами.

Шоу получил хорошее соответствие вязкости для насыщенных водой расплавов ($\text{Al} - \text{Og} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$) и вязкости для сухих расплавов андезита и тефрита, имеющих один и тот же структурный параметр.

Модель Каррона [162, 163]. Развивая модель Сосье для сложных расплавов, Каррон предложил считать сеткообразователями ионы Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , P^{5+} , а сеткоразрывающими ионы Fe^{2+} , Ti^{4+} , Mn^{2+} и другие. Структурный параметр или степень разорванных связей будет выражена отношением «активного кислорода» в сумме сеткообразующих ионов $R = (O_a/T)100$, где $O_a = 2(O - 2T)$ — активный кислород, $T = \text{Si}^{4+} + \text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+} + \text{P}^{5+}$. Связь между вязкостью и структурным параметром выражает формула $\eta = k/R^n$, где k и n — константы. При значении $R = 100$ у тетраэдров появляется в среднем более одной свободной вершины. По Каррону это

происходит при содержании окислов металлов около 33% в расплаве кремнезема и на кривой зависимости η от R имеется перегиб.

Эмпирические зависимости. Согласно исследованиям М. П. Воларовича и Л. И. Корчемкина [20], вязкость расплавов магматических пород при $T = 1400^\circ \text{C}$ подчиняется эмпирической зависимости

$$\lg \eta_{1400} = -\frac{c}{\alpha + b} + d,$$

где α — коэффициент кислотности пород по Левинсону-Лессингу; $c = 23,3$ и $b = 1,1$ представляют эмпирические константы. Постоянная d определяется из условия $\alpha = \infty$. Так как можно считать, что для кварцевого стекла $\alpha = \infty$, при $T = 1400^\circ \text{C}$, то $\lg \eta = d = 10,5$.

М. П. Воларович и Л. И. Корчемкин выделили область, внутри ее заключается вязкость большого числа исследованных ими расплавов горных пород при 1400°C , вязкость которых можно приближенно вычислить по формуле

$$\lg \eta_{1400} = -\frac{23,3}{\alpha + 1,1} + 10,5 + n,$$

где $n = \pm 0,5$ — расстояние между границами области вязкости.

Состав расплавов магматических пород отличается значительной сложностью. Однако в этом случае наблюдается четкое снижение вязкости при уменьшении содержания кремнезема в расплавах пород при переходе от расплавов кислых к основным, что связано с изменением структуры кремнеалюмоокислородных анионов (см. табл. 5).

Метод расчета вязкости Боттинга и Вейла [148]. Боттинг и Вейл разработали метод расчета вязкости в многокомпонентных системах на основе линейной зависимости вязкости от концентрации ионов, строящих сетку в многокомпонентных системах. Зависимость вязкости от концентрации ионов выражается уравнением

$$\ln \eta = \sum_i X_i D_i,$$

где X — молярная доля каждого компонента в системе; D_i — эмпирическая константа компонента при определенном содержании SiO_2 в системе и определенной температуре.

Они учитывали также двойственную роль алюминия, который в зависимости от влияния других ионов может занимать разное структурное положение в расплаве. При расчете мольных долей различных составов сначала Al_2O_3 комбинируется с K_2O для образования KAlO_2 . В дальнейшем превышение Al_2O_3 комбинируют с Na_2O , BaO , SrO , CaO , MgO и MnO , пока весь Al_2O_3 не израсходуется. Полученные мольные доли X_i умножаются на соответствующие коэффициенты D_i и проводится расчет по уравнению

$$\ln \eta = \sum_i X_i D_i.$$

Константа D характеризует ассоциации с компонентами при определенном ограниченном составе жидкости. Рассмотрены пять интервалов состава от 35 до 81% SiO_2 . Для каждого интервала константа D определялась по минимальной сумме:

$$S_{\min} = \sum_j \left(\ln \eta_{\text{изм}} - \sum_i X_i D_i \right)_j^2,$$

где j — все измерения при данной температуре при определенных интервалах состава по содержанию SiO_2 ; $\eta_{\text{изм}}$ — экспериментально измеренная вязкость. Сначала D_i для кремнезема вычислялось по предыдущему уравнению, а затем D_i для остальных компонентов силикатных расплавов получают из уравнения

$$S_{\min} = \sum_j \left(\ln \eta_{\text{изм}} - X_{\text{SiO}_2} D_{\text{SiO}_2} - \sum_{i \neq \text{SiO}_2} X_i D_i \right)_j^2.$$

Средняя разница между измеренной и рассчитанной вязкостью для 2440 измерений колеблется от 0,5 до 2%. Проведенное нами сравнение экспериментальных данных по вязкости базальта (Киргурич) с рассчитанными значениями по модели Боттинга и Вейла также показало близкие результаты (табл. 52).

Эмпирический метод Шоу для расчета вязкости магматических силикатных жидкостей [233]. При разработке метода расчета вязкости жидких смесей Шоу предположил, что в экспоненциальном

Таблица 52

Сравнение экспериментальных данных по вязкости и значений вязкости, рассчитанных по модели Боттинга и Вейла [148] ($P=1$ атм)

$T, ^\circ\text{C}$	$\eta_{\text{изм}}, \text{П}$	$\eta_{\text{рас}}, \text{П}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\eta_{\text{изм}}, \text{П}$	$\eta_{\text{рас}}, \text{П}$
Базальт (Киргурич) [126]			1300	$3,95 \cdot 10^2$	$2,84 \cdot 10^2$
			1400	$1,26 \cdot 10^2$	$9,8 \cdot 10$
1200	$5,5 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^3$	1250	$1,3 \cdot 10^3$	$6,2 \cdot 10^2$
1300	$5,0 \cdot 10^2$	$3,0 \cdot 10^2$	1300	$7,3 \cdot 10^2$	$3,76 \cdot 10^2$
1400	$1,2 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^2$	1350	$3,96 \cdot 10^2$	$2,37 \cdot 10^2$
			1400	$2,56 \cdot 10^2$	$1,53 \cdot 10^2$
Породы, изученные М. П. Воляровичем [18, 148]			Базальт гавайский [148, 235]		
1300	$3,98 \cdot 10^3$	$2,2 \cdot 10^3$	1200	$3,20 \cdot 10^2$	$4,55 \cdot 10^2$
1400	$1,17 \cdot 10^3$	$5,43 \cdot 10^3$	1210	$2,4 \cdot 10^2$	$3,99 \cdot 10^2$
1400	$17 \cdot 10^4$	$5,99 \cdot 10^4$	1220	$2,25 \cdot 10^2$	$3,51 \cdot 10^2$
1300	$1,82 \cdot 10^3$	$1,81 \cdot 10^3$	1235	$2,0 \cdot 10^2$	$2,93 \cdot 10^2$
1400	$8,51 \cdot 10^2$	$5,45 \cdot 10^2$	1300	$9,5 \cdot 10$	$1,37 \cdot 10^2$
1300	$1,26 \cdot 10^2$	$2,57 \cdot 10^2$			
1400	$5,5 \cdot 10$	$8,6 \cdot 10$			

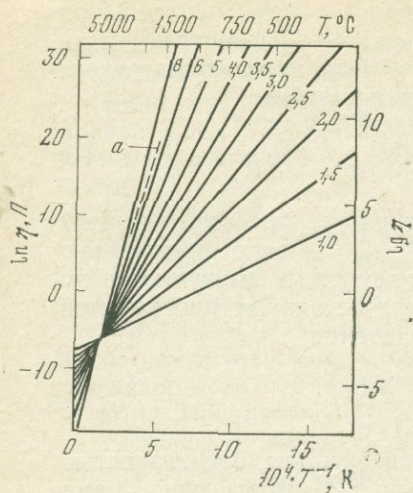


Рис. 82.

Обобщенный график экспоненциальных кривых вязкости, пересекающихся в принятой точке при соответственных состояниях

a — вязкость расплава кремнезема [233]; цифры у кривых — составы

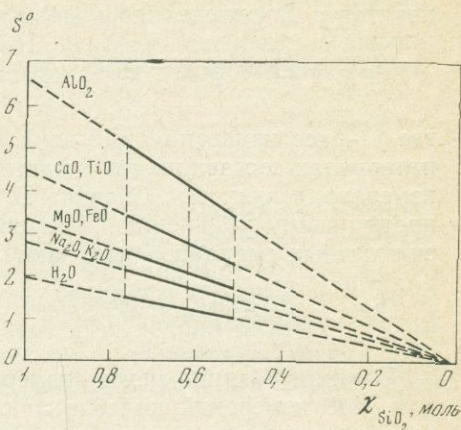


Рис. 83.

Зависимость угла наклона S° от состава χ_{SiO_2} [233]

уравнении вязкости

$$\eta = \eta_0 \exp(E^*/RT)$$

или

$$\lg \eta = \lg \eta_0 + (E^*/R)(1/T)$$

существует аддитивность для величин E^* и η_0 , где E^* — энергия активации, η_0 — предэкспоненциальная константа, которая может быть представлена как предел гипотетической вязкости при безграничной температуре.

Эти константы определяются тангенсом угла наклона кривых вязкости и координатами ($\lg \eta$ и $1/T$) пересечения кривой вязкости с осью температур.

Исходя из принципа соответственных состояний Шоу обнаружил, что при характеристической температуре и давлении наблюдается подобное поведение веществ определенных классов. В этом случае цель исследования физических и химических свойств расплавов сводится к отысканию универсальных констант, описывающих поведение определенного класса веществ. Исследуя зависимость $\ln \eta$ от $1/T$ для силикатных бинарных жидкостей и различных синтетических систем с числом компонентов от 2 до 6, Шоу заметил, что они показывают некоторое систематическое среднее поведение, выража-

тощееся в том, что при определенной характеристической температуре сходятся в пучок и пересекаются с кривой SiO_2 .

Для построения модели расчета Шоу сделал два допущения. Первое состоит в том, что допускается некоторое среднее поведение многокомпонентной жидкости. Кривая вязкости каждой жидкости пересекается с кривой вязкости жидкой SiO_2 при характеристической температуре. Координаты пересечения: $C_\eta = -6,4$ и $C_T = 1,5$ (рис. 82). После этого допущения уравнение вязкости записывается следующим образом:

$$\lg \eta = S (10^4/T) - C_T S + C_\eta,$$

где S — характеристический тангенс угла наклона для данной многокомпонентной системы.

Второе допущение состоит в том, что значение энергии активации многокомпонентных смесей определяется как средняя характеристическая парциальная молярная энергия активации SiO_2 в псевдобинарных смесях, без рассмотрения вкладов парциально-молярных энергий активации добавляемых окислов. Это допущение представлено на рис. 83, где пересечение при $X = 1$ — характеристическая бинарная величина наклона пересечений, обозначенная S_i^0 . Величина S_i^0 и эквивалентная парциальная молярная энергия активации E^* приведены в табл. 53.

Разработанная модель расчета была проверена Шоу на большинстве имевшихся экспериментальных данных и дала хорошую сходимость расчета и эксперимента. Правда, это частично объясняется

Таблица 53

Значение наклона линий пересечения S_i^0 и эквивалентной молярной энергии активации SiO_2 по методу расчета [233]

Окисел металла в расплаве силиката	Наклон у пересечения S_i^0	Эквивалентная парциальная энергия активации, ккал/моль
H_2O	2,0	40
K_2O —, Na_2O —, Li_2O —	2,8	56
MgO —, FeO —	3,4	68
CaO —, TiO_2 —	4,5	89
AlO_2 —	6,7	134

Примечание. Для расчета необходимо: перевести данные химического анализа породы в мольные доли; умножить величину S_i^0 из табл. 53 на мольные доли SiO_2 ; умножить эту величину на полные мольные доли каждой категории окислов S_i^0 ; суммировать результат и разделив его на $(1-X_{\text{SiO}_2})$, можно получить значение наклона S ; после этого доставить значение S в уравнение

$$\ln \eta = \frac{S \cdot 10^4}{T} - C_T S + C_\eta$$

при значениях $C_T = 1,50$; $C_\eta = -6,40$.

Таблица 54

Сравнение экспериментальных данных по вязкости водно-силикатных расплавов и значений вязкости, рассчитанной по модели Шоу [233]

P , атм	T , °C	H_2O , вес. %	$\eta_{\text{в}}$, П	$\eta_{\text{р}}$, П
Обсидиан [226]				
1000	800	4,3	$3,22 \cdot 10^6$	$3,2 \cdot 10^6$
	850	4,3	$1,82 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^6$
	900	4,3	$7,6 \cdot 10^5$	$6,4 \cdot 10^5$
2000	700	6,2	$3,3 \cdot 10^6$	$2,1 \cdot 10^6$
	750	6,2	$1,12 \cdot 10^6$	$6,5 \cdot 10^5$
	800	6,2	$3,7 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^5$
	850	6,2	$1,78 \cdot 10^5$	$8,1 \cdot 10^4$
Щелочное стекло [163]				
1000	800	5,2	$2,5 \cdot 10^5$	$3,2 \cdot 10^6$
Пегматит [150]				
4800—7400	700	8,8	$1,3 \cdot 10^6$	$7,5 \cdot 10^4$
	800	8,8	$1,3 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^4$
	900	8,8	$2,8 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^3$
Риолит [169]				
10,3	785	0,5	$2 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^{10}$
	735	0,5	$4 \cdot 10^{10}$	$1,8 \cdot 10^{11}$

тем, что проверялись данные, использованные для расчета модели. Метод также применялся для расчета вязкости магматических расплавов, содержащих воду. Согласие с экспериментальными данными получилось также удовлетворительным.

Анализ эксперимента по вязкости в соответствии с эмпирической моделью Шоу (табл. 54) показывает, что экспериментальные и расчетные данные имеют отличия разного порядка в зависимости от состава системы. Такие системы, как гранит—вода и альбит—вода, при значительных содержаниях воды и высоких температурах в общем согласуются с моделью. Отличие расчетных и экспериментальных величин меньше одного порядка. Система базальт—вода также имеет удовлетворительное согласие. Например, при 3000 атм, 1200°C и 5,7 вес. % H_2O $\eta_{\text{в}} = 29$ П, $\eta_{\text{р}} = 24$ П. Значения очень близкие. При 1000°C различия в данных большие. Различия в расчетных и экспериментальных данных вязкости наблюдаются в системе $\text{SiO}_2 - H_2O$. Например, при 3000 атм, 1200°C и 4,9 вес. % H_2O $\eta_{\text{в}} = 1,4 \cdot 10^5$ П, $\eta_{\text{р}} = 3,5 \cdot 10$ П. Это показывает, что эмпирическая модель Шоу согласуется в общем со сложными, многокомпо-

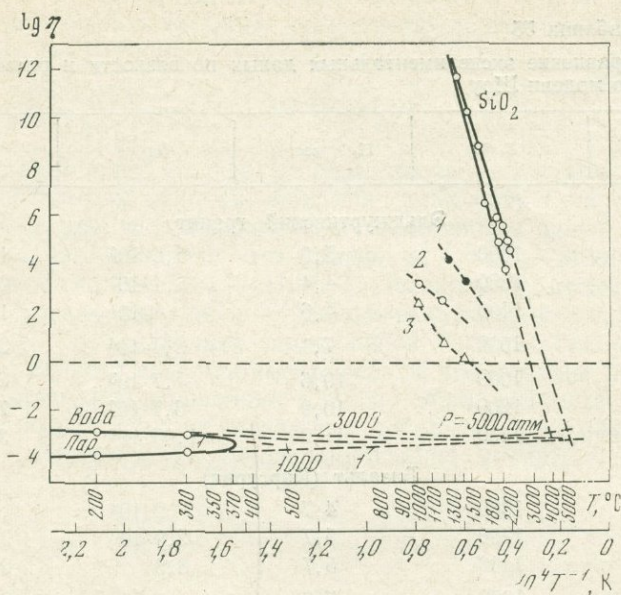


Рис. 84.

Температурная зависимость водно-силикатных расплавов в области соответственных состояний (10 вес.% H_2O)

1 — $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$; 2 — гранит—вода; 3 — базальт—вода

нентными системами. Для вязкости системы $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ эта модель имеет большие отличия.

В то же время эмпирическая модель Шоу, учитывающая вклад эквивалентной парциальной молярной энергии активации, имеет важное значение, так как она — одна из немногих моделей, в которой делается попытка теоретически описать вязкость водно-силикатных расплавов.

Применение закона соответственных состояний к системе $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ показано на рис. 84. Пересечение кривых H_2O и SiO_2 происходит на продолжении линий, соединяющих критические точки. Линия вязкости воды выше критической точки построена на основе экстраполяции. Расчетные данные вязкости воды при высоких температурах и давлениях имеют линейный ход и пересекают продолжение кривой вязкости расплава кремнезема. Значительный разброс объясняется различием в экспериментальных данных по измерению вязкости расплава SiO_2 при высоких температурах (табл. 55).

На основе экспериментальных данных для различных расплавов показано [233], что пересечения для различных расплавов происходят при различных температурах. У силикатных расплавов, содержащих щелочные металлы, координаты пересечений лежат выше, чем у щелочноземельных. Анализ показывает, что разли-

Таблица 55

Сравнение экспериментальных данных по вязкости и рассчитанных по модели Шоу

P , атм	T , °C	H_2O , вес. %	$\eta_{и}$, П	η_p , П
Эльджуртинский гранит				
2000	1000	5,0	$5,2 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^4$
	1200	4,4	$8,4 \cdot 10^3$	$2,6 \cdot 10^3$
	1400	4,6	$4 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^2$
3000	1000	7,1	$2,4 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^3$
5000	1000	10,6	$1,7 \cdot 10^3$	2,10
	1200	10,9	$6,7 \cdot 10^2$	7,5
	1400	11,2	$1,05 \cdot 10^2$	3,5
Базальт (Киргурич)				
3000	1000	4,7	$2 \cdot 10^3$	$1,05 \cdot 10^2$
	1200	5,7	$2,9 \cdot 10$	9,6
	1400	5,7	8,8	2,5
5000	1000	7,3	$3 \cdot 10^2$	$2,4 \cdot 10$
	1200	8,5	5,5	3,0
	1400	9,3	2,5	0,73
Кремнезем				
5000	1200	6,1	$1,6 \cdot 10^4$	9,65
	1400	10,5	$2,5 \cdot 10^3$	1,05

чия в определении величин C_{η} и C_T большие. В то же время эти величины вносят большой вклад в определение расчетной величины вязкости по эмпирической модели. Поскольку эти величины получены при большой экстраполяции, то к точному их определению нужно относиться осторожно.

При анализе своих экспериментальных данных по эмпирической модели расчета вязкости, в которой используется метод соответственных состояний, были использованы различные значения величин $C_{\eta} = (5,5 \div 6,4)$ и $C_T = 1,5$.

ВОПРОСЫ ПРИМЕНИМОСТИ УРАВНЕНИЙ СТОКСА—ЭЙНШТЕЙНА И НЕРНСТА—ЭЙНШТЕЙНА К ВОДНО-СИЛИКАТНЫМ РАСПЛАВАМ

Интересно рассмотреть применимость к системе $SiO_2 - H_2O$ уравнения Стокса—Эйнштейна $D = kT/6\eta r$, которое используется для оценок соотношения коэффициента диффузии и размера движущейся частицы. Согласно экспериментальным данным при $T = 1200^\circ C$ и давлении воды $P = 3000$ атм вязкость расплава

$\eta = 1,4 \cdot 10^5$ П, коэффициент диффузии воды $D = 0,95 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Радиус движущейся частицы, получающийся из этого уравнения, равен $r = 1 \cdot 10^{-14}$ см:

$$r = \frac{1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 1573}{1 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^6 \cdot 6 \cdot 3,14} = 1 \cdot 10^{-14} \text{ см.}$$

Это значительно меньше размера протона, который согласно экспериментальным данным является движущейся частицей при диффузии и электропроводности в насыщенном водой расплаве кремнезема. Это означает, что уравнение Стокса—Эйнштейна неприменимо к системе SiO₂ — H₂O. Таким образом, анализ системы на основе уравнения Стокса—Эйнштейна, выведенного для расплавов типа NaCl, где размер движущейся частицы больше частиц среды, показывает его неприменимость к силикатным расплавам.

Неприменимость уравнения Стокса—Эйнштейна при изучении диффузии воды в водно-обсидиановом расплаве также показал Шоу [226]. Он анализировал модифицированное уравнение Стокса—Эйнштейна

$$D_i \eta = \frac{kT k'}{\lambda \xi k''} \cdot \frac{d \ln a_i}{d \ln c_i},$$

учитывающее соотношение активностей a_i и концентрации c_i , соотношение скоростей частиц в растворе k' и чистом растворителе k'' , а также координационное число ξ и параметр λ , определяющий размер частицы. Для решения этого уравнения в настоящее время отсутствует часть данных. Ориентировочная оценка радиуса частицы, полученная из этого уравнения ($3-8 \cdot 10^{-13}$ см), также физически нереальна.

Второе основное уравнение теории диффузии — уравнение Нернста—Эйнштейна — устанавливает связь между электропроводностью и диффузией. Согласно данным [141, 142], применимость этого уравнения к расплавленным солям вызывает затруднения, связанные с рядом таких факторов, как эффект торможения движущихся ионов, отсутствие хаотического перемещения частиц, а также с тем, что некоторые частицы при диффузионном перемещении не участвуют в переносе электричества (так называемые парные скачки). Кроме того, уравнение наиболее обоснованно для описания самодиффузии, а коэффициент взаимной диффузии должен быть связан с активностью.

Расчет проведен по уравнению Нернста—Эйнштейна

$$D = (RT/z^2 F^2) \lambda$$

для условий $P = 3000$ атм, $T = 1200^\circ \text{C}$, $D = 0,95 \cdot 10^{-5}$ см²/с, $\lambda_{\text{уд}} = 0,2 \cdot 10^{-3}$ ом⁻¹см⁻¹, $\lambda_{\text{мол}} = 5,375 \cdot 10^{-3}$ ом⁻¹см⁻²моль⁻¹,

$$D = \frac{RT}{z^2 F^2} \lambda = \frac{8,31 \cdot 10^7 \text{ эрг/г} \cdot \text{моль} \cdot 1,473 \cdot 10^3 \text{ г} \cdot 5,3 \cdot 10^{-10} \text{ К}^2 \text{ с/г} \cdot \text{моль}}{9,65 \cdot 10^4 \text{ К}^2},$$

$$D_p = 0,7 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}, \quad D_s = 0,95 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}.$$

Таким образом, расчетная величина коэффициента диффузии ниже на два порядка экспериментального значения.

Отсутствие соответствия между расчетными и экспериментальными коэффициентами диффузии может быть вызвано, как указывалось выше, эффектами хаотического движения при диффузии и направленным движением при электропроводности. В то же время различие расчетных и экспериментальных данных, полученных из уравнения Нернста—Эйнштейна, лучше, чем из уравнений Стокса—Эйнштейна. Это показывает, что в процессах диффузии и электропроводности существует общая движущаяся частица — протон, в то время как связь диффузии с вязкостью более сложная.

Модели ионных жидкостей. Полученные данные позволяют рассмотреть применимость некоторых моделей ионных жидкостей к системе кремнезем—вода.

Дырочная модель была разработана Фюртом [38]. Согласно этой модели наиболее вероятный размер дырки определяется соотношением

$$V_g = 0,68 (kT/v)^{2/3},$$

где v — межфазное натяжение на границе жидкость—пар. Используя наши данные по поверхностному натяжению по системе кремнезем—вода при 3000 атм и 1400° С и данные Эпельбаума [133] по поверхностному натяжению для гранита, вычислили радиус дырки, который получился около 2 Å. Согласно дырочной модели дырки возникают вследствие флуктуаций плотности и распределены по объему жидкости беспорядочно. Полученный из расчета размер дырки не позволит движению молекулы воды или группы OH^- при малых содержаниях воды в расплаве.

При дальнейшем снижении поверхностного натяжения (ниже 40 дин/см) могут образоваться дырки большего размера, достаточные для перемещения группы OH^- и молекул воды.

Кристаллитная модель. Согласно экспериментальным данным по измерениям плотности расплава кремнезем—вода наиболее предпочтительной оказывается модель микронеоднородного расплава, или так называемые айсберги. Эта модель дает простое объяснение наблюдаемого в опыте постоянства парциального мольного объема SiO_2 при добавлении к нему воды значительных концентраций, так же как это происходит при добавлении к SiO_2 окислов щелочных металлов. Кроме того, эта модель отвергает применимость уравнения Стокса—Эйнштейна, которое объясняет движение сферы в непрерывной среде, причем движущаяся частица имеет размеры большие, чем размеры частиц среды. По этой модели основная часть окиси кремния в расплаве находится в составе «айсбергов».

Образующиеся микрофазы, содержащие воду, находятся в виде тонких пленок, разделяющих богатые окисью кремния области, которые могут рассматриваться как островки или «айсберги» SiO_2 . Фазовые диаграммы не показывают расслоения, но такая тенденция, по-видимому, существует. Как считают авторы работы [141], катионы

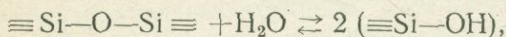
стремятся координировать вокруг себя максимальное число ионов O^{2-} . Расслоение расплава означает, что в этой области (ниже 12% M_2O) происходит изменение к беспорядочному распределению частиц. При концентрации окисла металла $M_2O < 12\%$ «айсберги» содержат незначительное количество ионных связей, так как все они концентрируются в периферийной ионной пленке и радиус у «айсберга» составляет 19 Å. При концентрации M_2O до 33% радиус уменьшается до размеров отдельного аниона (6 Å).

По-видимому, аналогичные явления протекают в водно-силикатных расплавах. В расплаве $SiO_2 - H_2O$ под давлением воды $P = 3000$ атм, $T = 1200^\circ C$ и содержании воды 5 вес.% = 14,5 мол.% радиус «айсберга» получается 15,2 Å. Дальнейшее повышение содержания воды будет снижать размеры частиц вплоть до ионных.

ВОПРОСЫ СТРУКТУРНОГО ПОЛОЖЕНИЯ ВОДЫ В ВОДНО-СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Структурное положение воды в водно-силикатных расплавах изучалось в ряде работ [3, 44, 48, 58, 96, 132, 154, 228, 244].

Существующие представления о состоянии воды в расплаве построены на сравнении экспериментальных данных по растворимости с зависимостью $\sqrt{P_{H_2O}}$ и на измерении физических свойств. Диссоциация воды при растворении ее в расплаве идет по реакции



предполагается при низких содержаниях воды в расплаве. Об этом свидетельствует резкий ход изменения физических свойств (вязкости, электропроводности, плотности) при растворении первых процентов воды в расплаве.

Различаются две области при взаимодействии воды с расплавом по указанной реакции. Первая область существует при концентрации воды 0,04—0,07 вес.%, в ней расплав микронеоднороден и вода приурочена к разупорядоченной зоне, имеющей пленочные строения вокруг упорядоченных микрообъемов. Вторая зона имеет верхний предел 3—5 вес.% H_2O , в ней почти вся вода тратится на разупорядочение анионов, и она приурочена ко всему объему.

Повышение растворимости воды в расплавах при высоких давлениях приводит к появлению молекулярной воды в расплаве. Это подтверждается пологим ходом кривых вязкости, электропроводности и плотности после растворения 3—5 вес.% H_2O . Дальнейшее повышение содержания воды в расплаве приводит к монотонному уменьшению вязкости при дальнейшем увеличении содержания воды в расплаве. Это также свидетельствует о разрушении трехмерной силикатной сетки. Изменение вязкости водно-силикатных расплавов находится в соответствии со структурным параметром R , характеризующим процент разорванных связей при добавлении воды в расплаве.

Другой механизм растворения воды в расплаве связан с гидратацией катионов. Это подтверждается увеличением растворимости воды в расплавах при увеличении концентрации Me_xO в расплаве. Выводы также подтверждаются экспериментальными работами по физическим свойствам, по плотности водно-альбитового расплава и изменению термодинамических свойств [154].

Рассматривается также реакция, связанная с присоединением иона кислорода к кремнекислородному комплексу и присутствием протона в расплаве [132]. При этом происходит деполимеризация расплава, что не противоречит снижению вязкости и увеличению скорости диффузии.

ОЦЕНКА ВЯЗКОСТИ МАНТИЙНОГО
ВЕЩЕСТВА

Геофизические исследования последних лет, а также исследования по физике твердого тела и физике высоких давлений позволили более детально осветить физические особенности мантии Земли. На глубинах 70—250 км под литосферой расположена зона астеносферы, обладающая повышенной текучестью с геологической точки зрения. Вязкость ее оценивается в 10^{20} — 10^{21} П. С увеличением глубины вследствие роста давления и фазовых превращений увеличивается вязкость. Астеносферная зона и процессы, которые в ней протекают, определяют строение земной коры [40, 69]. С пониженной вязкостью в астеносферной зоне связана изостатическая модель Земли, основанная на геологических наблюдениях о реагировании Земли на ледововодяную нагрузку. Литосфера Земли рассматривается как эластичная скорлупа с толщиной [164]. Ниже литосферы расположен слой низких скоростей (волновод) со средней толщиной 75 км и вязкостью $4 \cdot 10^{20}$ П. Между глубиной 75 и 1000 км от слоя пониженных скоростей расположена верхняя мантия с вязкостью $1,0 \pm 0,1 \cdot 10^{22}$ П. Вязкость 10^{22} П, по Катли [164], делает возможной конвекцию по всей мантии, главная функция которой состоит в передаче тепла из глубин Земли. Конвекция осуществляется более эффективно посредством узких каналов. В литосфере передача тепла осуществляется теплопроводностью. По существующим представлениям в астеносферном слое происходит частичное плавление мантийного вещества и образование базальтовых магм, которые затем под действием гидростатических сил поднимаются в коре по вулканическим каналам и трещинам и изливаются на поверхность. Растворяющиеся в магмах газы еще более снижают их вязкость и облегчают подъем магм.

Современное поднятие Балтийского щита, принимаемое как изостатическое, дало возможность оценить вязкость астеносферы под Скандинавией. Последние остатки ледяного покрова Скандинавии исчезли 9000 лет назад. За это время центр Балтийского щита поднялся на высоту 250—300 м. Современная скорость поднятия равна 1 см/год. Расчеты показывают, что вязкость астеносферы под Балтийским щитом равна $\sim 7 \cdot 10^{21}$ П [69]. В расчетах, основанных на рассмотрении возвращения к равновесию однородной вязкой сферы, сделаны допущения о блоковом строении земной коры, которая не препятствует восстановлению равновесия.

ДИФФУЗИОННАЯ ВЯЗКОСТЬ

Из предположения о связи между явлениями вязкости и диффузии в жидких и аморфных телах была оценена диффузионная вязкость мантийного вещества [39, 40, 69]. В основу анализа был положен тот факт, что в зернах будет происходить диффузия вакансий от растянутых граней к сжатым, вследствие этого появится поток частиц от сжатых граней к растянутым. Убытие вещества на сжатых гранях будет происходить одновременно с увеличением его на растянутых. За счет этого происходит вязкая деформация.

Зависимость коэффициентов самодиффузии с глубиной была оценена через энергию активации

$$D \simeq 0,1 \exp \left[- \frac{29000}{T} \exp \left(2,5 \int_0^P \frac{dP}{K} \right) \right],$$

где D — коэффициент самодиффузии; T — абсолютная температура; K — сжимаемость.

Интеграл $\int_0^P \frac{dP}{K}$ был протабулирован для оболочек Земли в работе [41].

По эмпирическому правилу, основанному на анализе коэффициентов самодиффузии катионов и анионов для галогенидов щелочных металлов, было получено уравнение

$$D = 10 \exp \left[- \frac{43000}{T} \exp \left(2,5 \int_0^P \frac{dP}{K} \right) \right].$$

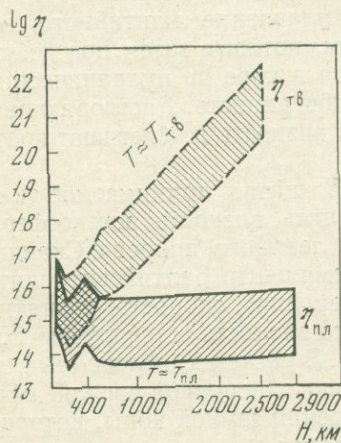


Рис. 85.
Диффузионная вязкость Земли

$T_{пл}$ — температура, близкая к плавлению;
 $T_{тв}$ — температура твердого состояния
 [40]: $\eta_{пл}$ — вязкость вещества, близкого к плавлению, $\eta_{тв}$ — вязкость вещества в твердом состоянии

На основе этого уравнения и с использованием уравнения Нернста — Эйнштейна была оценена диффузионная вязкость Земли. Результаты приведены на рис. 85.

Если учесть энергию активации при диффузии ионов кислорода для силикатов магния, то выражение для коэффициента диффузии будет следующее [69]:

$$D \simeq 10 \exp \left[- \frac{78000}{T} \exp \left(2,5 \int_0^P \frac{dP}{K} \right) \right].$$

Диффузионная вязкость, рассчитанная по этому уравнению для глубин 100 км, — 10^{22} — 10^{23} П вместо 10^{15} — 10^{17} П.

ВОПРОСЫ ДИНАМИКИ МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

Имеющиеся физико-химические оценки динамики магматических расплавов относятся в основном к гранитным расплавам, охватывая пределы изменения вязкости 10^8 — 10^2 П. Полученные новые экспериментальные данные охватывают более широкие пределы физико-химических условий по давлению (до 20—30 кбар), температуре (до 1400°C) и содержанию воды (до 10—12 вес. %) при вязкости от 10^4 до 2—3 П. Кроме того, в настоящее время стал известен новый факт уменьшения вязкости магматических расплавов под давлением в сухих условиях и, что особенно важно, резкое уменьшение вязкости в недонасыщенных водой расплавах. Все это позволяет по-новому взглянуть на влияние этих факторов на динамику магматических расплавов и по-новому оценить скорости осаждения кристаллов, подъема газовых пузырьков, гидродинамику магм под давлением, оценить критические скорости движения расплавов и пределы теплообмена.

СКОРОСТЬ ОСАЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ

Осаждение кристаллов и подъем газовых пузырьков сопровождает процессы кристаллизации магм. Оценки скоростей осаждения кристаллов проведены для гранитных расплавов в работе [229].

Наиболее просто оценивается скорость осаждения кристаллов фиксированного размера в магматической камере большого размера, заполненной гомогенным расплавом. Однако в естественных условиях в процессе осаждения кристаллов может происходить их рост. Анализ скоростей осаждения кристаллов при одновременном их росте требует учета различных факторов — скорости роста как функции времени, влияния кристаллов на вязкость, изменения давления и температуры. Появление естественной или вынужденной конвекции расплава значительно усложняет эти процессы. Вследствие конвекции определенные участки расплава, содержащие кристаллы, могут попасть в более нагретые области магматической камеры, где будет происходить растворение кристаллов.

Шоу [229] рассмотрел случай осаждения простых сферических кристаллов в вязкой жидкости большого объема по формуле Стокса

$$v = 2gr^2 (\Delta\rho)/9\eta,$$

где $\Delta\rho$ — разность плотностей осаждающейся частицы и жидкости. Эффектом близости вертикальной стенки пренебрегают, так как рассматривают частицу, удаленную от стенки на расстояние, большее чем 10 размеров частиц. Пределы применимости закона Стокса оценены в соответствии с числом Рейнольдса и номинальным радиусом частицы. В соответствии с этим закон Стокса действителен при числе Рейнольдса до $Re = 0,05$. Максимальный размер частицы может быть вычислен по следующему уравнению:

$$r = (9\eta^2 Re/4g\rho_1\Delta\rho)^{1/2},$$

где ρ_1 — плотность жидкости.

На основе этих данных Шоу оценена скорость осаждения некоторых минералов (магнетита, пироксена, плагиоклаза, полевого шпата, роговой обманки и биотита) в расплавах гранитного состава с вязкостью 10^6 П и плотностью жидкости $2,3$ г/см³. Согласно приведенным данным кристалл плагиоклаза диаметром 2 мм будет «садиться» на 300 м за 1000 лет и на 3 км за 10 000 лет.

Шоу рассмотрел случай осаждения кристаллов, сопровождающийся ростом его размеров. Отсутствие количественных закономерностей для скоростей роста, скоростей появления зародышей кристаллов, изменения состава жидкости и скорости охлаждения дает большой произвол расчетам. Шоу использует простейший вариант, задавшись различными константами скорости роста кристаллов, выраженными в увеличении длины кристалла за определенное время. Радиус кристалла выражается как функция времени пройденного расстояния. После интегрирования получается следующее уравнение:

$$d = 2gC^3\Delta\rho t^3/27\rho,$$

где d — расстояние; t — время; C — постоянная роста.

Результаты расчета по этому уравнению показаны на рис. 86 для расплавов при $\eta = 10^6$ П. Кривые расстояния, пройденного кристаллом с определенной скоростью роста (I), имеют более крутой ход, чем кривые расстояний, пройденных кристаллом с фиксированным размером (II). Кроме того, кристалл с фиксированным размером проходит путь в 3 раза меньший, чем кристалл с непрерывным ростом размера за то же самое время.

Осаждение кристаллов в расплаве эльбжуртинского гранита и базальта (Киргурич) под давлением воды. Для насыщенных водой расплавов эльбжуртинского гранита и базальта (Киргурич) были проведены расчеты осаждения кристаллов по формуле Стокса. Максимальный радиус осаждающейся частицы, удовлетворяющий формуле Стокса, при $\eta = 10^2$ П, $Re = 0,05$, $\rho = 2,3$ г/см³, будет ~ 1 см, а при $\eta = 10^4$ П будет < 1 см. По критическому значению критерия Рейнольдса $Re_k = 2300$ для $\eta = 10^2$ П можно оценить

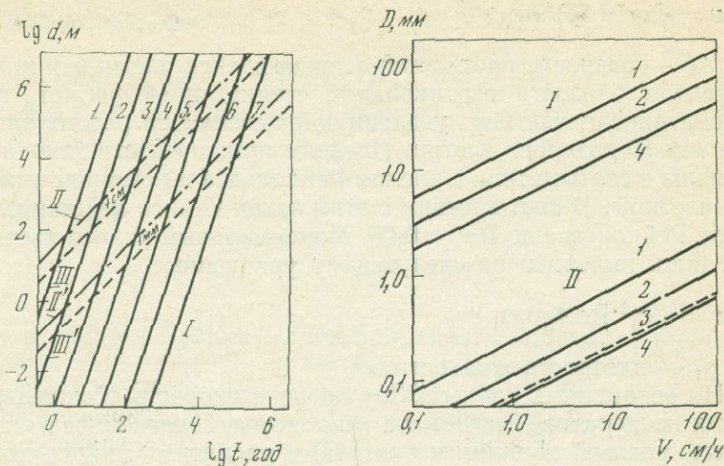


Рис. 86.

Расстояние, пройденное кристаллом плагиноклаза при различных скоростях роста в гранитном расплаве при вязкости 10^6 П [229]

I — движение кристалла при одновременном росте; *II*, *II'* — движение кристалла фиксированного размера; *III*, *III'* — расстояние, при котором кристалл достигает размера 1 мм и 1 см соответственно; путь кристалла при скоростях роста, см/год: *I* — 1, *2* — 10^{-1} ; *3* — 10^{-2} ; *4* — 10^{-3} ; *5* — 10^{-4} ; *6* — 10^{-5} ; *7* — 10^{-6}

Рис. 87.

Скорость осаждения кристаллов и подъема газового пузыря в расплавах гранита (*I*) и базальта (*II*)

I — $\eta = 10^6$ П; *II* — $\eta = 10^2$ П; *1* — плагиноклаз; $\rho = 2,7$ г/см³; *2* — пироксен, *3,4* — газовый пузырь, *0,4*; *4* — магнетит, *5,2*

критический размер опускающейся частицы при переходе к турбулентному режиму движения ($r_k = 40$ см).

В водно-насыщенных расплавах при температуре выше 1200° С кристаллы полностью отсутствуют.

Скорость осаждения кристаллов фиксированного размера в базальтовом расплаве (Киргурич) при $T = 1050^\circ$ С и давлении 2000 атм при содержании 3,7 вес. % воды и $\eta = 10^2$ П показана на рис. 87. На рисунке представлены две серии линий: *I* — для сухого расплава, *II* — для насыщенного водой базальта.

Сравнение скоростей осаждения в насыщенных водой расплавах базальта ($P = 2000$ атм, $T = 1050^\circ$ С, 3,7 вес. % H_2O) и гранита ($P = 2000$ атм, $T = 800^\circ$ С, 5,8 вес. % H_2O) (рис. 88) показывает, что частицы одного размера имеют разницу в скорости осаждения, равную четырем порядкам, в соответствии с разницей значений вязкости. Например, кристалл пироксена диаметром 0,1 мм в базальтовом расплаве должен садиться со скоростью $7 \cdot 10^{-1}$ см/ч, а в гранитном расплаве — $8 \cdot 10^{-5}$ см/ч. Если сравнить для этих расплавов одинаковые скорости, то одна и та же скорость осаждения дос-

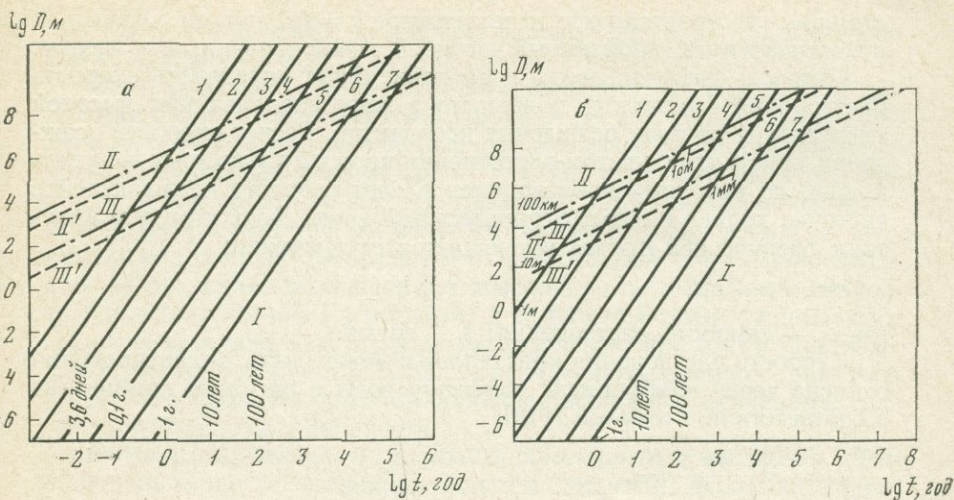


Рис. 88.

Расстояние, которое может пройти кристалл магнетита (а) и пироксена (б) в базальтовом расплаве, $\eta = 10^3$ П

Обозначения те же, как на рис. 86

тигается для частиц, различающихся в диаметре почти в два порядка, т. е. частица (кристалл) пироксена диаметром 0,01 мм садится в базальте с такой же скоростью, как частица с диаметром 8 мм в гранитном расплаве.

При попадании кристаллов в гомогенный расплав при 1200°C ($P = 3000$ атм, 4,5 вес. %, H_2O , $\eta = 15$ П) кристалл вследствие разности плотностей будет продолжать осаждаться. При этом будет происходить его растворение. Для небольших промежутков времени можно рассматривать осаждение кристалла фиксированной формы. Например, кристалл пироксена фиксированной сферической формы диаметром 0,5 мм в этих условиях ($\eta = 15$ П) будет осаждаться со скоростью $v_1 = 57$ см/ч, тогда как в сухом расплаве при той же температуре ($\eta = 10^3$ П) он пройдет путь меньше, скорость $v_2 = 1$ см/ч. Скорость осаждения кристалла магнетита в тех же условиях будет соответственно $v_1 = 3$ м/ч, $v_2 = 49$ см/ч. Осаждение кристаллов при одновременном их росте при низкой вязкости в расплавах на первых этапах приведет к значительному увеличению скорости осаждения, усиливающемуся за счет кристаллов.

Результаты расчетов скоростей осаждения кристаллов в расплаве базальта при $\eta = 10^2$ П ($P = 3000$ атм, $T = 1100^\circ\text{C}$) при различных скоростях роста приведены на рис. 88, а, б. Размер осаждающихся частиц принят для ламинарного режима $\text{Re} = 0,05$. Для значений вязкости $\eta = 10^2$ П диаметр частицы должен быть $< 0,5$ см. На рис. 88 линии I представляют движение частицы, которое сопровождается ростом. Линия III показывает время и рас-

стояние, где кристалл достигнет размера $r = 0,1$ и 1 см. Линия II показывает путь, пройденный частицей с фиксированным размером.

Скорость диффузии воды в расплаве будет определять скорость растворения кристалла, попавшего в зону расплава при высокой температуре по типу осаждения ксенолитов. Расчет скорости осаждения кристалла с учетом растворения проводится по тому же уравнению, по которому производился расчет скорости осаждающейся частицы, только c имеет отрицательный знак. Допустим, что кристалл сферической формы уменьшается со временем:

$$r = r_0 - c_1 t,$$

где c_1 — скорость растворения; t — время.

Скорость растворения кристаллов c может быть ориентировочно оценена через коэффициент диффузии воды в расплаве кремнезема в соответствии с работой [118]:

$$c_1 = D \frac{c_p}{1 - c_p} \frac{2}{\Delta l},$$

где D — коэффициент диффузии воды в расплаве; C_p — концентрация воды в расплаве; Δl — длина диффузионной зоны.

По опытным данным при $T = 1200^\circ \text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 3000$ атм, $D_{\text{H}_2\text{O}} = 0,95 \cdot 10^{-5}$ см²/с скорость растворения кремнезема $c' = 0,71$ мм/ч, или 620 см/год. Эта скорость лежит между c_1 и c_2 . При движении частица пироксена с $r = 1$ см в магматическом расплаве может пройти до полного растворения больше 100 км за год (при скорости растворения $c = 1$ см/год, примерно соответствующей коэффициенту диффузии $D = 10^{-9}$ см²/с). Если скорость растворения кристалла будет $c = 10^3$ см/год, при этом соответствующий коэффициент диффузии близок к коэффициенту диффузии воды в насыщенном водой расплаве $D = 10^{-5}$ см²/с, то кристалл пройдет до полного растворения 9 ч и путь более 100 м (см. рис. 89, 3). Для кристалла с $r =$

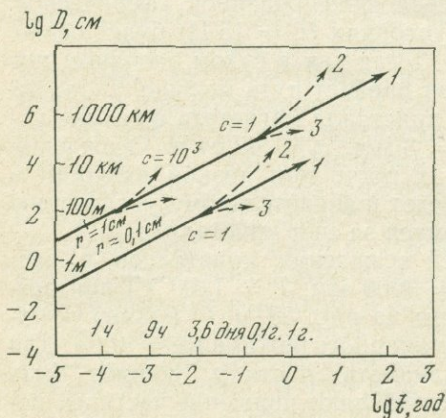


Рис. 89.

Расстояние которое может пройти кристалл пироксена с фиксированным размером (1), при одновременном росте (2), при одновременном растворении (3)

c — скорость роста или растворения, см/год

= 1 мм и $c = 1$ см/год до полного растворения путь будет больше 100 м, при этом пройдет время 0,1 года.

На этом же рисунке показан путь, пройденный кристаллом пироксена с фиксированным размером (1) и растущим кристаллом (2). Кристалл с $r = 1$ см с фиксированным размером за год должен пройти путь ~ 500 км, а кристалл ($r = 1$ см), растущий со скоростью $c = 1$ см/год, должен пройти за год путь > 100 км. Таким образом, сделанные расчеты показывают, что движение кристаллов в расплаве в изотермических условиях в значительной степени определяется их размерами и значениями коэффициента диффузии и вязкости. При наличии воды в расплаве и ее высокой диффузионной способности кристалл будет быстро растворяться, при отсутствии воды и других летучих кристаллы могут значительное время сохраняться в расплаве, проходя при этом большие расстояния, особенно в случае низкой вязкости жидкости.

Вязкость суспензии и осаждение кристаллов в суспензии. Для описания вязкости коллоидных систем Эйнштейн на основе гидродинамических представлений вывел уравнение

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5\varphi),$$

где η_0 — вязкость дисперсной фазы, φ — объемная концентрация дисперсной фазы. Это уравнение выведено для жидкости, в которой взвешенные частицы являются твердыми шарами. Взаимодействие между шарами отсутствует, концентрация дисперсной фазы невелика.

На основе оценки значения эффективной вязкости суспензии в зависимости от объемной концентрации кристаллов Шоу [229] были рассмотрены общие соотношения эффекта количества твердых частиц на объемную вязкость магматической смеси и влияние его на скорость осаждения кристаллов. Для этой цели были использованы уравнения

$$\eta_r = (1 - \Phi)^{-2,5}, \quad \eta_r = (1 - 3,5\Phi)^{-2,5},$$

где $\eta_r = \eta_s/\eta_0$.

Суть модели состоит в том, что жидкость становится неподвижной при расположении шаров близко друг к другу, что происходит при замерзании жидкости. При небольших значениях Φ оба уравнения совпадают.

При значительном повышении объемной доли кристаллов η_r стремится к бесконечности. Плотнейшая упаковка шаров одного размера достигается при $\Phi = 0,74$. Увеличение вязкости магмы, содержащей 50% кристаллов, происходит примерно в два порядка. Второе уравнение учитывает широкие различия размеров шаров и эффект фактора формы частиц. Сопоставление с экспериментальными данными показывает, что действительные значения эффективной вязкости лежат между результатами, полученными по этим уравнениям.

Шоу использует эмпирическую формулу для расчета скорости седиментации однородных сфер в случае присутствия других частиц, в соответствии с законом Стокса

$$v_s = v_0 (1 - \Phi)^{4,65},$$

где v_s — скорость седиментации; v_0 — скорость осаждения частицы при бесконечном разбавлении; Φ — объемная фракция.

Повышение объемной доли кристаллов приводит к значительному снижению скорости седиментации. Так, например, при наличии 30% одинаковых по размеру кристаллов скорость осаждения, рассчитанная по закону Стокса, уменьшится примерно на порядок, а объемная доля кристаллов, равная 60%, уменьшит скорость седиментации на два порядка.

При снижении давления из магмы выделяется газовая фаза в виде пузырей. Образующаяся магматическая пена будет иметь бóльшую вязкость, чем вязкость в гомогенном расплаве, так как хорошо известно, что пена имеет меньшую текучесть, чем жидкость, из которой она образовалась.

Оценивая вязкость в магматических условиях, Шоу рассматривает выделившиеся газовые пузыри подобно взвешенным частицам. Он считает, что наличие газовых пузырей в расплаве будет приводить к увеличению вязкости. По-видимому, в условиях высоких давлений наличие газовых пузырей не должно приводить к повышению вязкости. При низких давлениях, близких к атмосферным, и больших газовыделениях и образовании пены должна повыситься вязкость вследствие повышения поверхностного натяжения.

Подъем газового пузыря в расплаве будет происходить с большой скоростью (см. рис. 87). Расчеты показывают, что скорость подъема будет такой же, как у магнетита, но противоположной по знаку. Это объясняется разницей плотностей расплава и воды, равной разности плотностей магнетита и расплава. Как и для осаждения кристалла, при подъеме газового пузыря возможны три случая: подъем с фиксированным размером, подъем с ростом размера и подъем с уменьшением размера газового пузыря до его исчезновения. Третий случай представляет наибольший интерес, так как таким образом можно рассматривать механизм растворения воды в недонасыщенных расплавах. Вопросы подъема газовых пузырей рассматривались также в работах [48, 134].

Рассмотрим возможный вариант подъема водного пузыря в недонасыщенном базальтовом расплаве до его полного исчезновения при начальных условиях $P = 5000$ атм, $T = 1100^\circ \text{C}$, $\eta = 10^2$ П, $\rho_g = 2,6$ г/см³, $\rho_v = 0,6$ г/см³, $D = 10^{-5}$ см²/с. При расчете было принято, что растворение водного пузыря происходило за счет диффузии по формуле

$$x^2 = 6Dt.$$

Радиус объема расплава, в котором растворяется пузырь r_0 , при достижении концентрации $C = 0,05$ вес. % H_2O равнялся x .

откуда время подъема до растворения водного пузыря

$$t = x^2/6D = r_0^2/6D (\rho_B/\rho_0 C)^{2/3}.$$

Скорость подъема газового пузыря фиксированного размера оценивалась по формуле Стокса. Скорость подъема пузыря при одно-временном росте или растворении учитывалась по модифицированной формуле Стокса. На основе этого путь, пройденный водным пузырем до растворения, может быть выражен как

$$S = vt = \frac{2}{9} \frac{\Delta \rho g r^2}{\eta} \frac{r_0^2}{6D} \left(\frac{\rho_B}{\rho_0 C} \right)^{2/3} = K \frac{r_0^4}{\eta}.$$

Если радиус пузыря $r_0 = 1$ мм, то при $\eta = 10^2$ П он пройдет путь 1,1 м, а при $\eta = 10^3$ П $S = 0,11$ м с учетом изменения r_0 .

Анализ показывает, что изменение вязкости на один порядок (например, от 10^2 до 10^3 П) изменяет путь в 10 раз. Изменение радиуса от 1 мм до 1 см изменит путь в 10 000 раз. Если заменить в формуле r_0 на $r_{cp} = r_0/2$, то это приведет к изменению пути в 4 раза. Первостепенное значение на путь прохождения пузыря до полного растворения имеет первоначальный размер, так как r_0 входит в формулу в четвертой степени, т. е. при $r_0 = 1$ мм без учета изменения r_0 $S = 4,4$ м. Для $r_0 = 0,5$ см путь до полного растворения будет $S = 650$ м.

Таким образом, полученные данные показывают, что подъем газовых пузырей в магматическом расплаве при вязкости меньше $\eta = 10^2$ П может быть значительным, также он может быть значительным для больших газовых пузырей вследствие большой подъемной силы. Для пузырей размером меньше $r = 1$ см подъем не должен превышать нескольких километров. Основная масса пузырей, имеющих радиус меньше $r_0 > 0,5$ см, будет усваиваться в недонасыщенном расплаве на первых сотнях метров. Полученные данные согласуются с данными [134].

ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ НА ТЕПЛОМАССОБМЕН

Количественные оценки влияния летучих компонентов в магматических расплавах на тепломассообмен проводились в ряде работ [46, 48, 51].

Существенное снижение вязкости базальтовых расплавов под давлением до значений 1—10 П позволяет оценить с гидродинамической и физико-химической точек зрения соотношения процессов диффузии, теплопроводности и конвекции при передаче тепла и вещества для магматических тел различного размера и формы. Принципиальный характер соотношения процессов теплопроводности и конвекции для оценки магматических процессов состоит в том, что при появлении естественной конвекции интенсивность тепломассообмена может возрасти на несколько порядков. Новые

экспериментальные данные показывают, что может быть существенно расширен нижний предел существования естественной конвекции в магматических процессах.

Физические условия теплоотдачи при свободном движении жидкости. Свободное движение жидкости возникает вследствие разности плотностей нагретых и холодных частиц. В случае, когда движение является результатом процесса теплообмена жидкости с нагретым телом, возникает естественная конвекция.

При развитии свободного движения большое значение имеют протяженность слоя, в котором возникает движение, и положение поверхности. Таким образом, при рассмотрении теплообмена в магматических камерах первостепенную роль играет температурный напор, толщина слоя жидкости, ее вязкость и положение поверхности нагрева.

Используя критериальные зависимости при наличии заданных градиентов температуры, концентрации и значений физических свойств, можно определить критические размеры системы, при которых будет возникать процесс естественной конвекции. Начало естественной тепловой конвекции в жидкости определяется условием [9, 60, 72, 131]

$$\text{Gr} \times \text{Pr} \geq 10^3.$$

Исходя из этого выражения определяются критические размеры системы

$$l_{\text{кр}} = (10^3 a \eta / g \beta \Delta T \rho)^{1/3} = (10^3 \eta / k \Delta T)^{1/3},$$

где l — характерный размер системы, определяющий протяженность слоя жидкости; T — температурный напор, характеризующий разницу между температурами жидкости и внешней среды.

Рассматривая изменение критического размера в зависимости от изменения вязкости, обозначим остальные физические свойства жидкости $k = g \beta \rho / a$. По аналогии с условиями возникновения конвекции при теплоотдаче для массообмена условие возникновения конвекции будет следующим:

$$\text{Ar} \times \text{Pr}' > 10^3.$$

Следовательно,

$$l'_{\text{кр}} = (10^3 D \eta / g \beta' \Delta C \rho)^{1/3} = (10^3 \eta / k' \Delta C),$$

где ΔC — разность состава на верхней и нижней границах жидкости, $k' = g \beta' \rho / D$ определяется физическими свойствами жидкости.

Исходя из экспериментальных данных для магматических расплавов с учетом влияния летучих компонентов и давления можно оценить значения вязкости для базальтовых расплавов — $\eta = 10^3$ —1 П, для гранитных расплавов — $\eta = 10^9$ — 10^2 П, изменение коэффициента диффузии — $D_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-5}$ см²·с⁻¹, коэффициент диффузии силикатных компонентов $D = 10^{-8}$ см²·с⁻¹. Другие не-

обходимые параметры можно оценить в соответствии с работой [48]:

$$\begin{aligned} a &= 10^{-2} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}, & \beta &= 5 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}, \\ \lambda &= 5 \cdot 10^{-3} \text{ кал} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}, & \beta' &= 0,1-1. \end{aligned}$$

В соответствии с указанными условиями для базальтовых расплавов критическое значение системы $l_{кр}$ оказывается малым (табл. 56). Например, при температурном градиенте в 1° конвекция станет неизбежной для базальтового расплава, насыщенного водой при $\eta = 10 \text{ П}$ и при мощности 9,3 см; для базальтового расплава с 3 вес. % H_2O под давлением 20 кбар и $T = 1400^\circ \text{C}$ (примерно на глубине 60 км) при вязкости 1 П $l_{кр} = 4,3 \text{ см}$; для гранитного расплава, насыщенного водой, по расчетам [48], при вязкости $\eta = 10^2 \text{ П}$ и при мощности более 27 см, а для сухого гранитного расплава с вязкостью $\eta = 10^8 \text{ П}$ при мощности более 2700 см. Аналогичная картина наблюдается при возникновении конвективной неустойчивости при разности состава. При разнице состава между верхними и нижними частями в 0,4 вес. % конвективное течение при $\eta = 10 \text{ П}$ станет неизбежным при мощности $l > 20 \text{ см}$, при $\eta = 10^3$ — при $l > 93$ и при $\eta = 10^8$ — при $l > 5400 \text{ см}$ [48]. Таким образом, естественная конвекция неизбежно возникает при тепло-массообмене в магматических телах, особенно основного состава.

Таблица 56

Мощность слоев базальтовых расплавов ($l_{кр}$, см), определяющих появление естественной конвекции при теплообмене и массообмене

$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$\Delta C, \text{ г/см}^3$	$\eta, \text{ П}$		
		10^3	10	1
0,1	0,0001	93	20	9,3
1	0,001	43	9,3	4,3
10	0,01	20	4,3	2
100	0,1	9,3	2	0,93

Появление турбулентного режима при конвективном движении приводит к значительному усилению тепло- и массообмена.

Для появления турбулентного режима движения при естественной конвекции критериальные зависимости имеют следующие значения в случае теплообмена с вертикальной поверхностью [9, 60, 72]:

$$\text{Gr} \cdot \text{Pr} > 10^9,$$

а в случае появления турбулентного режима в горизонтальном слое жидкости [9, 60, 72]:

$$\text{Gr} \cdot \text{Pr} > 4,7 \cdot 10^9,$$

или

$$Gr \sim 5 \cdot 10^4.$$

Отсюда критические размеры могут быть определены после подстановки физических параметров.

По аналогии с условием возникновения конвекции при массообмене

$$Gr \cdot Pr' > 10^9, \quad Gr \cdot Pr' > 4,7 \cdot 10^4, \quad Gr = 5 \cdot 10^4.$$

Полученные данные показывают (табл. 57), что при достижении турбулентного режима в базальтовых и гранитных расплавах имеются существенные различия. Например, при разнице в температуре в 1° и при вязкости в 10 П турбулентный режим начнется при мощности слоя 34 см, а при вязкости 1 П — 3,4 см. В то же время в гранитном сухом расплаве — при вязкости 10^8 П и мощности слоя около 100 м.

Таблица 57

Высота слоя при появлении турбулентного режима конвекции вдоль вертикальной стенки (числитель) и у горизонтальной стенки (знаменатель), в см

$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$\eta, \text{ П}$			
	10^8	10^2	10	1
1	4272/157	1983/73	920/33,9	427/15,7
10	1983/73	920/33,8	427/15,7	198/7,3
100	920/34	427/15,7	198/7,3	92/3,4

Закономерности средней теплоотдачи при свободном движении для вертикальных поверхностей (трубы, пластины) рассмотрены в работах [9, 60, 72]:

а) при ламинарном режиме

$$10^3 < Gr_{f,h} \cdot Pr < 10^9;$$

б) при турбулентном режиме

$$(Gr_{f,h} Pr_f) > 10^9.$$

Для газов $Pr = \text{const}$, поэтому $Pr_f/Pr_w = 1$ и все формулы значительно упрощаются. Для магматических расплавов для приближенных расчетов можно принять

$$(Pr_f/Pr_w)^{0,25} \simeq 1.$$

Согласно критериальным уравнениям теплоотдача вдоль вертикальной стенки выражается как

$$\alpha = 0,15 (g\beta\lambda^3\rho/\eta a)^{1/3} 1/(\Delta T)^{1/4}.$$

Таблица 58

Величины, характеризующие теплоотдачу базальтовых расплавов в условиях свободной конвекции вдоль вертикальной стенки

$\Delta T, ^\circ\text{C}$	Коэффициент теплоотдачи, $\alpha \cdot 10^{-4}, \text{ кал} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$	Тепловые потоки, $q \cdot 10^{-4}$ $\text{кал} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$
1	1,75/8,1*	1,75/8,1
10	0,98/4,55	9,8/45,5
100	0,55/2,56	55/256
300	0,42/1,95	126/585

* Здесь и в табл. 59 в числителе — вязкость при 10^8 П (сухой расплав), в знаменателе — вязкость при 10 П (насыщенные водой условия).

Таблица 59

Значение ϵ_k и теплового потока q при свободной конвекции в горизонтальном слое базальтовых расплавов (высота слоя — 10^2 см)

$\Delta T, ^\circ\text{C}$	ϵ_k	$q, \text{ кал} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	ϵ_k	$q, \text{ кал} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$
1	1,9/6,1	0,02/0,06	100	6,1/19,1	6,1/19,1
10	3,4/10,7	0,34/1,1	300	8,0/25,2	23,8/75,4

При принятых значениях $g = 981$, $\beta = 5 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$, $\lambda = 5 \cdot 10^{-3} \text{ кал} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$, $a = 10^{-2} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $\rho = 2,6 \text{ г/см}^3$, приближительные значения, характеризующие теплоотдачу базальтового расплава, приведены в табл. 58, 59.

При теплоотдаче в ограниченном пространстве вследствие наличия восходящих и нисходящих потоков условия теплообмена сильно усложняются. В вертикальных каналах и щелях в зависимости от толщины слоя жидкости могут возникнуть два случая. Если слой жидкости достаточно велик и восходящий и нисходящий потоки не влияют друг на друга, теплообмен имеет тот же характер, что и в неограниченном пространстве. Если же слой жидкости в канале мал, то возникают взаимные помехи в восходящем и нисходящем слоях, из-за чего образуются циркуляционные контуры.

В горизонтальных щелях вследствие восходящих и нисходящих потоков будут образовываться чередующиеся между собой ячейки. При расположении нагретой поверхности сверху циркуляционная конвекция будет отсутствовать.

Для облегчения расчета таких сложных процессов конвективного теплообмена эти процессы рассматриваются как элементарные процессы теплопроводности, при которых вводится понятие экви-

валентного коэффициента теплопроводности

$$\lambda_{\text{ЭКВ}} = Q/F\Delta T\delta.$$

Если разделить $\lambda_{\text{ЭКВ}}$ на коэффициент теплопроводности среды λ , то получится безразмерная величина $\epsilon_k = \lambda_{\text{ЭКВ}}/\lambda$, которая характеризует влияние конвекции и называется коэффициентом конвекции. В этом случае для оценки значения ϵ_k рекомендуется следующая формула:

$$\epsilon_k = 0,18 (\text{Gr} \cdot \text{Pr})_{f, \delta}^{0,25}.$$

Базальтовые расплавы как в сухих условиях, так и в условиях содержания воды под давлением обладают низкой вязкостью и способны проникать на большую высоту по узким трещинам, а также образовывать узкие горизонтальные слои. В этих условиях в них осуществляется теплообмен с участием конвекции. Расчетные значения для ϵ_k и тепловых потоков при свободной конвекции в горизонтальном слое для базальтового расплава приведены в табл. 58, 59. В базальтовых расплавах даже при $\Delta T = 1^\circ$ и высоте слоя в 1 м происходит значительное увеличение интенсивности переноса тепла. Значение ϵ_k для насыщенных водой базальтов увеличивается по сравнению с насыщенными водой гранитными расплавами примерно в 20 раз, а по сравнению с сухими гранитными расплавами — примерно в 500 раз.

Оценка протяженности источников аномалий теплового потока.

Наблюдаемые на поверхности Земли величины теплового потока примерно равны $2 \cdot 10^{-6}$ кал/см²·с. В зонах океанических хребтов эта величина повышена и достигает 10^{-5} кал/см²·с.

По данным [203], величина теплового потока на поверхности $f_{\text{max}} = 10^{-5}$ кал/см²·с. При решении уравнения теплопроводности в форме

$$f_{\text{max}} = \frac{2q}{\pi} \arctg \frac{c}{a},$$

полученного с рядом допущений, можно подобрать глубину a и размер магматического очага ($2c$).

Согласно экспериментальным данным (см. табл. 58) тепловой поток от расплавленного слоя базальта лежит в пределах $f = 10^{-2} - 10^{-5}$ кал/см²·с. Для расчета принято $2c = 10^{-3}$ кал/см².

Отсюда можно оценить горизонтальные размеры источника при $f_{\text{max}}/q \approx 10^{-2}$.

На основании этого получаем следующие данные:

a , км	1	10	35	80
$2c$, м	30	300	1000	2500

Чтобы согласовать данные тепловых потоков, оцененных на основании экспериментальных измерений вязкости с данными тепловых потоков, реально наблюдаемых в активных зонах, необходимо считать, что размеры тел во много раз меньше глубины их залегания.

В геологической и геофизической литературе обсуждаются различные механизмы подъема магмы к поверхности Земли. Подъем магм может обеспечиваться силами, возникающими за счет зонного плавления; давления газов, выделяющихся при кипении магм, тектонического давления; избыточного давления при увеличении объема при плавлении; плавучести магм. Результаты геофизических исследований указывают на отсутствие сплошного слоя расплава жидкой магмы. Сейсмические данные показывают, что на глубине 20—90 км под вулканами Камчатки наблюдается аномалия физических свойств. Это говорит о связи вулканов с магматическими очагами в земной коре. Аномальные магматические тела, имеющие в поперечнике 5—10 км, по-видимому, связаны с фокальным слоем в мантии и являются как бы питающими каналами вулканов [103, 104].

В соответствии с расчетами С. А. Федотова [104—105] наиболее вероятный механизм подъема магм из области выплавления в мантии это плавучесть. Всплытие менее вязких жидкостей в более вязких происходит в виде струй жидкости или так называемых магматических колонн.

Скорость подъема магмы по круглому каналу под действием плавучести следующая:

$$v = R^2 \Delta \rho g / 8\eta,$$

где R — радиус трубы; $\Delta \rho$ — разность плотностей магмы и окружающей среды; g — ускорение силы тяжести.

При вязкости $\eta = 10^{10}$ П и $\Delta \rho = 0,1 \text{ г/см}^3$ магма может течь по каналу с радиусом 2 м со скоростью 15 м/год, а при радиусе 150 м — со скоростью 200 км/год. Избыточное максимальное давление в колоннах достигается при сравнении плотностей магм и окружающих пород. Оно может достигать 2000—3000 атм. Оно может способствовать образованию промежуточных очагов. Механизм подъема магм из промежуточных очагов к поверхности Земли меняется. В промежуточных очагах магмы могут накапливать летучие компоненты, вязкость их будет становиться низкой и подъем их к поверхности будет происходить по трещинам за счет избыточного тектонического давления.

Рассмотрим различные варианты подъема базальтовых расплавов к поверхности и течения лав в зависимости от температуры, давления и содержания летучих компонентов. Полученные новые экспериментальные данные показывают, что вязкость магм в зависимости от температуры, давления и летучих компонентов может изменяться в широких пределах. У базальтов этот интервал — от 1 до 10^5 П, а для гранитов — от 10^2 до 10^9 П. Вязкость андезитовых расплавов занимает промежуточное значение. При расчетах производительности вулканов, скоростей магматических потоков нами рассматривались значения вязкости расплавов в пределах 1— 10^4 П.

Обсуждается такая схема. При частичном плавлении вещества в мантии магматическая колонка поднимается к подошве коры с вязкостью $\eta = 10^{10} - 10^{12}$ П. В это время в магме содержится незначительное количество летучих компонентов, возможно, водород, который может снизить вязкость. На границе коры и мантии на глубинах 30—40 км (под давлением 10—15 кбар) вязкость существенно зависит от температуры и количества летучих. Высокое давление в промежуточных магматических очагах может способствовать накоплению летучих компонентов в расплаве и вследствие этого будет происходить снижение температуры плавления базальта в присутствии воды, снижение его вязкости. При этих давлениях даже сухой базальтовый расплав при 1400°C будет иметь вязкость 10^2 П для кварцевого толеита и 25—30 П для оливинового толеита. Растворение до 3% воды в расплаве снизит вязкость до 1—2 П.

Накапливающаяся в промежуточном очаге жидкая магма низкой вязкости способна подняться по трещинам к земной коре на поверхности под действием избыточного давления по прогретым каналам за незначительное время, а также способна обеспечивать большую производительность вулканов по небольшим каналам. При подъеме к поверхности Земли вязкость магмы будет увеличиваться в связи со снижением давления, отделением летучих компонентов, снижением температуры и кристаллизацией. Появление магмы на поверхности сопровождается всеми этими факторами. При этом два из них действуют почти мгновенно: падение давления и сброс растворенных газов. Вследствие этого почти мгновенно происходит соответствующее повышение вязкости.

Отделение воды при понижении давления должно происходить в два этапа. Несвязанная вода должна отделиться от расплава почти мгновенно. Связанная вода должна отделиться от расплава диффузионно, однако скорости диффузии воды в расплаве очень высокие и вода успевает почти полностью уйти из расплава в магматическом канале под вулканом. Избыточное давление в магме при выходе из кратера по полевым наблюдениям равно ~ 100 атм. При таком давлении в расплаве может содержаться ~ 1 вес. % H_2O . Кроме того, при появлении лавы на поверхности у нее продолжается потеря воды. Снижение температуры происходит постепенно, выливающаяся лава течет по поверхности и постепенно застывает.

Таким образом, можно наблюдать лаву на дневной поверхности, вязкость которой определяется практически только температурой, т. е. практически сухую лаву. Действительно, фактор давления полностью отсутствует (снижение вязкости расплава за счет давления); фактор влияния летучего компонента почти полностью отсутствует (при выходе из кратера лава практически сухая, она содержит < 1 вес. % H_2O ; этот процент растворенной воды в базальтовом расплаве при $T = 1200 - 1400^\circ\text{C}$ может снизить вязкость примерно на половину порядка). Третий фактор — температура, определяющая в основном физические свойства и вязкость расплава. Происходит непрерывное снижение температуры, выпадение

кристаллов, и вязкость непрерывно увеличивается. Этим объясняются повышенные значения вязкости ($10^3 - 10^5$ П) на дневной поверхности и низкие значения вязкости ($1 - 10^2$ П) при подходе к кратеру во время подъема из промежуточных очагов по магматическому каналу к вулкану при высоких давлениях.

По аналогичной схеме меняется плотность расплава при снижении давления и отделении летучих компонентов.

Изменение вязкости расплава при подъеме к поверхности, связанное с отделением воды, будет зависеть от первоначальной температуры магмы и от характера теплообмена поднимающегося расплава с окружающей средой.

В соответствии с диаграммой состояния при температуре магмы выше температуры плавления сухого расплава при нормальном давлении, т. е. $T > T_{пл}$, отделение воды в изотермических условиях не приведет к кристаллизации расплава после выхода лавы на поверхность и она будет течь в виде лавовой реки на поверхность до застывания.

При температуре магмы (содержащей газы) ниже температуры плавления ее в сухих условиях при нормальном давлении и $T < T_{пл}$ отделение воды в изотермических условиях при выбросе лавы из кратера приведет к кристаллизации ее, резкому повышению вязкости до $\sim 10^4$ П и потере текучести. Лавовый поток будет представлять глыбовую массу, которая, охлаждаясь на поверхности, будет повышать свою вязкость.

Подъем магмы к поверхности по магматическим каналам может происходить как в изотермических, адиабатических, так и политермических условиях при интенсивном теплообмене с окружающей средой.

При адиабатическом подъеме магмы, характеризующемся быстрым подъемом магмы к поверхности, и незначительном теплообмене с окружающей средой снижение давления до атмосферного приведет к небольшому понижению температуры, которое будет связано с тепловым эффектом самого отделения воды.

При интенсивном теплообмене с окружающей средой процесс кипения магмы с отделением воды может начаться на значительной глубине, величина которой зависит от скорости охлаждения магмы при подъеме, первоначальной концентрации воды и скорости снижения давления. При значительных скоростях охлаждения магма может застыть, не достигнув поверхности.

Может существовать ситуация для магмы с низкой вязкостью при турбулентном режиме ее движения, переходящем в лавинообразное, при котором магма будет разогреваться за счет трения о стенки канала.

В гидродинамике рассматриваются два типа движения жидкости: ламинарное, или струйчатое, и турбулентное, или вихревое. При ламинарном движении скорость жидкости достаточно медленная, частицы жидкости движутся прямолинейно, параллельно друг другу. При поворотах в ламинарно движущейся жидкости сохра-

няется параллельность линий, по которым движутся частицы жидкости.

При турбулентном характере движения жидкости скорость движения большая, частицы жидкости движутся беспорядочно, постоянно меняя направление, представляя вихревой поток.

При ламинарном движении максимальная скорость наблюдается на оси трубопровода, она уменьшается к краям трубопровода по параболе, а на стенке трубопровода становится равной нулю. Средняя скорость движения будет равна половине максимальной. При турбулентном режиме скоростей характер изменения скоростей по сечению трубы иной. Кривая распределения скоростей иная, чем при ламинарном режиме, она напоминает параболу, но с более плоской вершиной. Скорость, близкая к максимальной, занимает почти все сечение трубы и только у краев трубы спадает до нуля, примерно по линейной зависимости.

Гидродинамику подобных потоков учитывает критерий Рейнольдса. Он определяет предел, при котором происходит переход от ламинарного к турбулентному режиму движения жидкости

$$Re = \rho v d / \eta,$$

где ρ — плотность жидкости; v — скорость жидкости; η — вязкость жидкости; d — линейный размер (диаметр трубы).

Критическое значение числа Рейнольдса $Re_k = 2320$, отсюда можно определить критическую скорость перехода жидкости от ламинарного к турбулентному режиму

$$v_k = Re_k \eta / \rho d = 2320 \eta / \rho d.$$

Например, вследствие низкой вязкости воды турбулентный режим в трубе диаметром 10 см наступит при скорости $v_k = 2,32$ см/с = 0,02 м/с. В силикатных расплавах при более высокой вязкости турбулентный режим должен наступить при более высоких скоростях потока (табл. 60). Анализ этой таблицы показывает, что реальные скорости $v = 1$ м/с достигаются при соответствующих значениях вязкости и диаметров каналов: $\eta = 1$ П — 0,1 м; $\eta = 10$ П — 1 м; $\eta = 100$ П — 10 м; $\eta = 1000$ П — 100 м.

Таблица 60

Критическая скорость течения магматического расплава, в см/с

Диаметр, см	$\eta, \text{ П}$				
	1	10	10^2	10^3	10^4
10	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6
10^2	10	10^2	10^3	10^4	10^5
10^3	1	10	10^2	10^3	10^4
10^4	0,1	1	10	10^2	10^3

Критерии гидродинамического подобия позволяют оценить пределы изменения скоростей и перепады давлений в магматическом канале при заданных значениях величин вязкости, диаметра и длины канала.

При движении жидкости по трубопроводу возникает потеря напора, связанная с сопротивлением, которое встречает жидкость на своем пути. Это связано с трением жидкости о стенки и местными сопротивлениями, возникающими за счет изменения направления и формы трубопровода.

Уравнение потери напора, связанное с преодолением трения в трубопроводе, имеет вид [4, 53, 87, 130]

$$\Delta P = \lambda \gamma v^2 / d 2g,$$

где ΔP — потеря напора; l — длина трубопровода; d — внутренний диаметр трубопровода; γ — удельный вес; v — скорость движения жидкости; g — сила тяжести; λ — коэффициент внешнего трения — функция числа Рейнольдса: $\lambda = \varphi(\text{Re})$.

Теория подобия определяет эти зависимости от режима движения жидкости. Для ламинарного режима движения $\lambda = 64/\text{Re}$. Для турбулентного режима $\lambda = 0,3164/\text{Re}^{0,25} = 0,3164/\sqrt[4]{\text{Re}}$.

Для труб некруглого сечения коэффициент внешнего трения выражается уравнением $\lambda = A/\text{Re}$, где A — коэффициент, численное значение которого зависит от формы поперечного сечения канала. В этом случае в формулу потери напора вместо A подставляется значение эквивалентного диаметра. Зависимость коэффициента внешнего трения λ от числа Рейнольдса имеет два участка. На первом участке имеется линейная зависимость λ от Re до критического значения ($\text{Re}_k = 2320$). Выше критического значения при турбулентном режиме наклон кривых резко меняется. В области турбулентного режима коэффициент внешнего трения значительно увеличивается из-за шероховатости стенок. С учетом трения были рассчитаны потери напора в магматическом канале различных размеров от 0,1 до 100 м и при значениях вязкости от 1 до 10^4 П при длине канала до 30 км, скорости потока принимались при Re_k (табл. 61;

Таблица 61

Потеря напора ΔP в магматическом канале, в кгс/см² ($\times 1,2$)

Диаметр, см	$\eta, \text{ П}$				
	1	10	10^2	10^3	10^4
10	10^2	10^4	10^6	10^8	10^{10}
100	10^{-1}	10	10^3	10^5	10^7
1000	10^{-4}	10^{-2}	1	10^2	10^4
10000	10^{-7}	10^{-5}	10^{-3}	10^{-1}	10

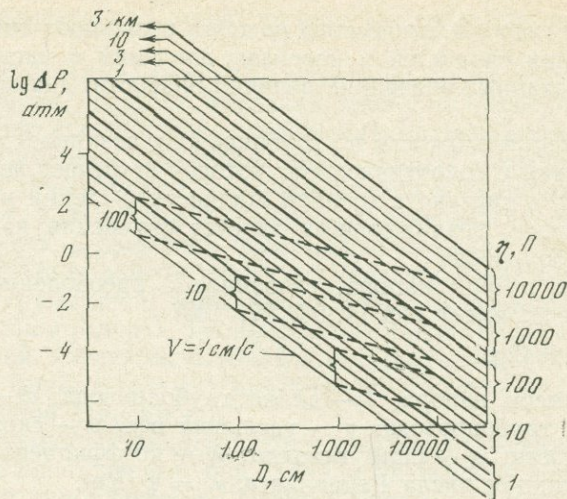


Рис. 90.

Номограмма для определения скорости базальтового потока, перепада давлений в зависимости от вязкости расплава и диаметра канала для глубин 1—30 км

рис. 90). При вязкости в 1 и 10 П турбулентный режим может начаться в каналах диаметром от 10 см, в каналах с диаметром от 10 см до 100 м требуемые ΔP для поддержания турбулентного режима составляют интервал от незначительных перепадов давлений до 10^3 — 10^4 атм на глубинах до 30 км. При вязкости 100 П в каналах от 1 до 100 м и глубинах 10 км требуется перепад давлений > 1000 атм. При вязкости 1000 П турбулентный режим наступит при скорости 1 м/с в канале диаметром 100 м и перепаде давлений > 1 атм, в каналах меньшего диаметра при этой вязкости потребуются более высокое давление. При вязкости 10^4 П в каналах до 10 м возможно только ламинарное течение, а переход к турбулентному течению потребовал бы перепада давлений в 10^3 — 10^4 атм.

Заполнение даек и производительность магматических каналов. Ширина наблюдаемых даек колеблется от 0,5 до 5—8 м, а длина — от 100 до 1000 м.

Заполнение дайки расплавом с вязкостью до 100 П должно произойти практически мгновенно (см. рис. 90). Анализ показывает, что при диаметре 10 м и вязкости 100 П при турбулентном режиме заполнения при скорости 100 см/с потребуются ΔP для преодоления внешнего трения < 1 атм, при условиях ламинарного режима давление потребуются ниже, но скорость будет довольно большая.

η , П	10	10^2	10^3
$2v_k$	0,09	0,15	0,55*
t_k , сут	18,5 ч	2,5	8,0*

* Данные [106].

Таблица 62

Расход расплава в магматическом канале, в м³/с

Диаметр, см	η, Π				
	1	10	10 ²	10 ³	10 ⁴
10	$0,82 \cdot 10^{-1}$	$0,82 \cdot 10^{-2}$	$0,82 \cdot 10^{-3}$	$0,82 \cdot 10^{-4}$	$0,82 \cdot 10^{-5}$
100	$0,82 \cdot 10^3$	$0,82 \cdot 10^2$	$0,82 \cdot 10$	0,82	$0,82 \cdot 10^{-1}$
1000	$0,82 \cdot 10^7$	$0,82 \cdot 10^6$	$0,82 \cdot 10^5$	$0,82 \cdot 10^4$	$0,82 \cdot 10^3$
10000	$0,82 \cdot 10^{11}$	$0,82 \cdot 10^{10}$	$0,82 \cdot 10^9$	$0,82 \cdot 10^8$	$0,82 \cdot 10^7$

Используя формулу Пуазейля, можно сравнить производительность магматических каналов при изменении вязкости магм в широких пределах (табл. 62, 63).

Таким образом, использование экспериментальных значений вязкости базальтов под давлением в сухих условиях и в присутствии летучих компонентов позволяет в более широких пределах рассматривать глубинную динамику магм.

Приведенные примеры расчетов различных сторон динамики подъема магмы, ее дифференциации и теплообмена иллюстрируют возможную интенсификацию процессов вследствие понижения вязкости. Эти явления связаны не только с влиянием температуры и давления, а главным образом с присутствием летучих компонентов.

Приложение

Химический состав горных пород (в вес. %)

Порода (место взятия проб)	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO
Гранит эльджуртинский [48]	72,58	0,35	14,11	0,57	1,53	0,04
Гранит 1 [212]	67,50	0,25	15,77	2,61	2,25	0,10
Гранит 2 [212]	76,95	Сл.	12,59	1,31	0,12	0,02
Гранит (Стоун-Маунтин) [170]	73,39	0,27	14,41	0,09	0,70	0,01
Пегматит [157] ^{1*}	75,99	0,08	14,90	0,15	0,40	0,18
Пантелерият [224]	72,12	0,34	9,25	3,28	4,07	0,26
Обсидиан [207]	74,41	0,05	13,33	0,08	0,86	0,05
Обсидиан ДС-1 [226]	76,6	0,10	12,7	0,58	0,56	0,00
Обсидиан ДС-2 [226]	76,6	0,09	12,8	0,61	0,54	0,00
Обсидиан (Ньюберри) [208]	73,40	0,20	14,20	0,24	1,76	0,06
Обсидиан [21]	73,79	0,16	13,77	0,40	0,78	0,08
Обсидиан (Вулкано) [163]	72,50	0,10	13,50	0,50	1,85	0,10
Обсидиан (Липари) [163]	74,22	0,11	12,98	0,40	1,60	0,01
Обсидиан (Арканзас) [163]	73,10	0,40	13,20	1,80	1,00	0,04
Андезит (гора Худ) [177]	58,41	1,15	18,25	1,50	4,96	0,10
Андезит (то же) [208]	60,71	0,92	17,46	3,45	2,67	0,10
Андезит (Алагез) [20]	59,44	0,91	16,02	1,68	4,96	0,09
Андезит (Казбек) [20]	63,76	0,44	17,81	5,53	0,59	0,09
Андезит [168]	59,60	0,94	17,06	4,58	3,35	0,18
Андезит [197] ^{2*}	59,46	0,73	17,90	—	5,18	0,10
Базальт (Киргурич) [48]	52,05	0,82	15,16	4,48	5,16	0,10
Толейт [225]	52,51	1,04	14,71	2,64	7,47	0,17
Базальт гавайский 2 [234]	52,02	1,52	15,83	2,28	10,80	0,09
Базальт [177, 234]	50,71	0,70	14,48	4,89	9,07	0,22
Базальт гавайский 1 [234]	50,18	2,65	13,30	1,41	9,84	0,17
Базальт (Килауэа) [197] ^{3*}	50,01	2,60	12,56	—	10,79	0,24
Оливиновый базальт [122]	49,51	1,66	14,68	1,78	8,66	0,19
Базальт высокоглиноземистый [122]	48,41	0,23	19,56	1,35	4,36	0,41
Щелочной оливиновый базальт [225]	47,09	2,35	14,44	3,83	9,53	0,19
Базальт [245]	49,51	1,10	15,75	3,32	9,04	—
Базальт [17]	49,03	0,57	19,25	1,56	7,68	0,16
Базальт [168] ^{4*}	49,69	2,41	15,43	5,85	7,69	0,45
Базальт галапагосский [208]	46,14	2,01	16,10	2,26	9,07	0,19
Оливиновый базальт [168]	46,66	2,63	12,10	3,25	7,52	0,18
Синтетическая смесь состава лунной породы [210] ^{5*}	43	11	7,7	21	—	0,26

^{1*} Кроме того, присутствуют следующие компоненты: PbO — 0,18; Li₂O — 0,61; Cs₂O — 0,05.

^{2*} NiO — 0,03.

MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	S	F	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	CO ₂	Сумма
0,65	1,72	3,17	0,89	0,11	0,03	0,06	0,08	0,49	0,02	99,98
1,82	4,49	1,99	2,80	0,02	—	—	0,06	0,14	—	99,78
0,22	1,08	1,02	5,99	0,08	—	—	0,06	0,10	—	99,49
0,27	1,05	3,96	5,07	0,27	—	—	0,05	0,39	—	100,23
0,02	0,24	3,97	2,79	0,12	—	0,33	0,00	0,09	—	100,10
0,04	0,32	5,70	4,45	0,01	—	0,22	—	—	—	100,06
0,43	1,90	2,99	4,30	0,23	—	—	0,29	0,23	—	99,15
0,02	0,31	4,1	4,6	—	—	—	0,11	0,52	0,05	100,3
0,06	0,27	4,2	4,60	—	—	—	0,10	0,46	0,05	100,4
0,18	1,35	5,15	4,10	0,03	—	—	0,10	0,40	—	101,17
0,08	1,06	4,14	5,13	—	—	—	—	0,41	—	99,80
1,30	0,90	4,55	4,15	—	—	—	—	0,70	—	100,15
0,04	0,67	4,13	4,97	0,14	—	—	—	0,45	—	99,72
0,55	1,35	2,95	4,70	0,15	—	—	—	0,50	—	99,74
3,39	6,70	4,35	0,82	0,26	—	—	—	0,06	—	99,95
3,35	5,53	4,22	1,17	0,16	—	—	0,10	0,20	—	99,88
3,47	5,66	4,08	2,28	—	—	—	0,65	0,72	—	99,96
3,72	5,05	0,67	0,66	—	—	—	—	—	—	98,32
1,37	6,38	4,28	2,17	0,65	—	—	—	—	—	100,56
3,71	6,45	4,23	1,47	—	—	—	—	—	—	99,26
9,49	9,29	2,46	0,89	0,13	—	—	0,03	0,06	—	100,12
6,29	10,53	2,36	0,72	0,14	—	—	0,75	0,65	—	99,98
4,47	9,48	1,58	0,29	—	—	—	0,24	0,99	—	99,59
4,68	8,83	3,16	0,77	0,36	—	—	—	1,04	—	99,91
8,38	10,82	2,32	0,54	0,27	—	0,04	0,00	0,10	0,01	100,05
9,39	10,88	2,33	0,48	—	—	—	—	—	—	99,50
8,33	10,88	3,11	0,17	—	—	—	—	0,38	—	99,35
8,19	15,42	1,36	0,00	0,00	—	—	0,18	0,53	—	100,00
7,60	8,26	2,71	1,04	0,47	—	—	0,70	1,66	—	99,87
8,72	7,72	2,10	1,47	—	—	—	0,55	0,97	—	100,35
8,84	9,61	0,84	0,38	0,29	—	—	—	—	—	98,21
6,51	8,28	2,36	1,13	0,21	—	—	—	—	—	100,23
10,43	9,19	3,64	0,28	0,24	—	—	0,08	0,40	—	100,03
12,33	11,16	2,22	1,70	0,56	0,01	—	—	—	—	100,32
6,5	9,0	0,40	0,21	—	—	—	—	—	—	99,07

3* Cr₂O₃ — 0,13; NiO — 0,09.

4* Cr₂O₃ — 0,01; BaO — 0,40; FeS₂ — 0,08.

5* Cr₂O₃ — 0,41; ZrO₂ — 0,14; NiO — 0,04.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Монография завершает цикл работ по изучению влияния воды на физические свойства магматических расплавов. На этом этапе большое внимание было уделено разработке аппаратуры и методике изучения физических свойств магматических расплавов в присутствии главного летучего компонента — воды.

В настоящее время в результате экспериментальных работ многих исследователей в основном уже многое ясно по влиянию воды на физические свойства магматических расплавов в широком диапазоне температур и давлений. Исследования вязкости и других физических свойств под давлением продемонстрировали важность этих работ для генетических представлений формирования пород и руд. В настоящее время уже невозможно проводить физико-химическую интерпретацию глубинных процессов в различных участках земной коры и верхней мантии без учета влияния летучих компонентов. Были получены экспериментальные доказательства возможности существования магм весьма низкой вязкости в глубинных условиях. Анализ этих данных указывает на возможность протекания более интенсивных процессов теплообмена, дифференциации и динамики на больших глубинах, чем это считалось раньше. Перед экспериментаторами в дальнейшем стоят задачи по расширению наших знаний в этой области и получению различных физико-химических и термодинамических констант и в первую очередь данных по плотности магматических расплавов в присутствии воды и других газов. Это особенно важно потому, что вода не является единственным летучим компонентом, присутствующим в магмах.

При дегазации магм выделяются H_2 , CO_2 , F, Cl, S и другие летучие. Поэтому насыщенной необходимостью уже в настоящее время является решение задачи по выяснению влияния этих летучих на физические свойства расплавов.

Углекислота, растворенная в расплаве, должна приводить к повышению его вязкости, но количественно этот эффект трудно оценить вследствие сложности составов магм. Влияние фтора и хлора на вязкость расплавов изучалось в единичных работах. Было показано, что влияние фтора аналогично действию воды. Но полученных данных, характеризующих физические свойства, явно недостаточно. Широкая область открывается перед исследователями по изучению физических свойств в недонасыщенных водой и другими летучими условиями. Принципиальные изменения в структуре и физических свойствах у силикатных расплавов должны наступать в области давлений 10—20 кбар. По-видимому, эта область в ближайшие годы привлечет внимание исследователей.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Алексеев К. А.* Зависимость температуры плавления селена от давления.— Труды Метрологических ин-тов СССР, 1969, вып. 104 (164), с. 107—109.
2. *Антипин А. Н., Важенин С. Ф.* Электрохимия расплавленных солей. М.: Металлургиздат, 1964.
3. *Анфилов В. Н., Кадик А. А.* О механизме растворения воды в силикатном расплаве с позиций равновесной поликонденсации.— Геохимия, 1973, № 9, с. 1396—1401.
4. *Бакланов Н. А.* Трубопроводы. М.; Л.: Госхимиздат, 1953.
5. *Банди Ф.* Влияние давления на электродвижущую силу.— В кн.: Приложение к книге Свенсона «Физика высоких давлений». М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
6. *Бачинский А. И.* Исследование вязкости жидкостей.— Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
7. *Беляев А. И., Жемчужина Е. А., Фирсанова Л. А.* Физическая химия расплавленных солей. М.: ГНТИ, 1957.
8. *Бокиа С. С., Шаховской Г. П.* Аппаратура сверхвысокого давления с одновременным получением высоких температур.— Приборы и техника эксперимента, 1958, № 3, с. 86—90.
9. *Босворт Р. Ч. Л.* Процессы теплового переноса. М.: Гостехиздат, 1957.
10. *Ботвинкин О. К.* Физическая химия силикатов. М.: Промстройиздат, 1956.
11. *Бутузов В. П., Шаховской Г. П., Гоникберг М. Г.* Мультипликатор для проведения исследований при сверхвысоких давлениях и температурах.— Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 1955, вып. 11, с. 233—238.
12. *Верещагин Л. Ф., Калашников Я. А.* Температурное поле внутри стального сосуда при высоких давлениях.— Докл. АН СССР, 1954, т. 49, № 5, с. 745—748.
13. *Виноградов А. П.* Газовый режим Земли.— В кн.: Химия земной коры. М.: Наука, 1964, т. 2.
14. *Виноградов А. П.* Образование океана.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1967, № 4, с. 3—21.
15. *Виноградов А. П.* Введение в химию океанов. М.: Наука, 1967.
16. *Влодавец В. И.* Вулканы Земли. М.: Наука, 1973.
17. *Воларович М. П.* Исследование вязкости расплавленных горных пород.— Докл. АН СССР, 1934, № 9, с. 561—564.
18. *Воларович М. П.* Исследование вязкости расплавленных горных пород.— Зап. Всерос. минерал. о-ва, 1940, т. 69, № 2-3, с. 310—313.
19. *Воларович М. П.* О применимости высоких давлений при экспериментах в области геологических наук.— Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1940, т. 6, с. 985—996.
20. *Воларович М. П., Корчемкин Л. И.* Связь между вязкостью расплавленных горных пород и кислотностью по Ф. Ю. Левинсону-Лессингу.— Докл. АН СССР, 1937, т. 17, № 8, с. 413—418.
21. *Воларович М. П., Леонтьева А. А.* Определение вязкости кварцевого стекла в области размягчения.— ЖФХ, 1936, т. 18, № 3, с. 335—337.
22. *Воларович М. П., Леонтьева А. А.* Исследование вязкости

- обсидианов в связи с вопросом генезиса пемзы.— Докл. АН СССР, 1937, т. 17, № 8, с. 419—421.
23. *Воларович М. П., Леонтьева А. А., Корчемкин Л. И.* Исследование вязкости кристаллических эффузивных горных пород и сплавленных из них стекол в интервале размягчения.— Зап. Всерос. минерал. о-ва, 1940, т. 69, № 1, с. 74—80.
 24. *Воларович М. П., Пархоменко Э. И., Бондаренко А. Т.* Исследование электросопротивления основных, ультраосновных и щелочных горных пород и минералов при высоких давлениях и температурах.— Труды Ин-та физики Земли, 1966, № 37, с. 168—179.
 25. *Воларович М. П., Толстой Д. М., Корчемкин Л. И.* Исследование вязкости расплавленных лав с Алагеза.— Докл. АН СССР, 1936, т. 1, № 8, с. 321—324.
 26. *Вукалович М. П.* Термодинамические свойства воды и водяного пара. М.; Л.: Энергия, 1965.
 27. *Гельд П. В., Баум Б. А., Петрушевский М. С.* Расплавы ферросплавного производства. М.: Металлургия, 1973.
 28. *Голубев И. Ф.* Вязкость газов и газовых смесей. М.: Физматгиз, 1959.
 29. *Горшков Г. С.* Некоторые вопросы теории вулканологии.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1958, № 11, с. 21—27.
 30. *Грин Д. Х., Рингвуд А. Э.* Происхождение базальтовых магм.— В кн.: Петрология верхней мантии. М.: Мир, 1968.
 31. *Данилова С. Г., Эпельбаум М. Б.* Диффузия воды в расплаве альбита.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1976, вып. 6, с. 61—64.
 32. *Делимарский Ю. К., Марков Б. Ф.* Электрохимия расплавленных солей. М.: Металлургиздат, 1960.
 33. *Добровинский И. Е., Есин О. А., Бармин Л. Н., Чучмарев С. К.* Зависимость объема и вязкости сульфидных расплавов от состава.— ЖНХ, 1969, т. 14, вып. 5, с. 1390—1396.
 34. *Евстропьев К. С., Торопов Н. А.* Химия кремния и физическая химия силикатов. М.: Промстройиздат, 1956.
 35. *Есин О. А.* О строении расплавленных силикатов.— Усп. хим., 1957, т. 26, вып. 12, с. 1374—1387.
 36. *Есин О. А.* Зависимость молярного объема раствора от состава.— ЖФХ, 1969, т. 43, № 1, с. 228—231.
 37. *Есин О. А.* О применении статистической термодинамики полимеров к расплавленным силикатам.— Геохимия, 1976, № 7, с. 1005—1020.
 38. *Есин О. А., Гельд П. В.* Физическая химия пирометаллургических процессов. М.: Металлургия, 1966. Ч. 2.
 39. *Жарков В. Н.* Об электропроводности и температуре оболочки Земли.— Изв. АН СССР. Сер. геофиз., 1958, № 4, с. 458—471.
 40. *Жарков В. Н.* Вязкость Земли.— Труды Ин-та физики Земли, 1960, № 11, с. 36—60.
 41. *Жарков В. Н.* Об адиабатическом градиенте температур в оболочке Земли.— Докл. АН СССР, 1964, т. 154, № 1, с. 88—90.
 42. *Жариков В. А.* Режим компонентов в расплавах и магматическое замещение.— В кн.: Проблемы петрологии и генетической минералогии. М.: Наука, 1969, т. 1.
 43. *Заимских Н. В., Есин О. А.* Изучение физико-химических свойств системы FeO—SiO₂.— Труды Уральск. политехн. ин-та им. С. М. Кирова, 1954, т. 49.
 44. *Кадик А. А.* Состояние воды и силикатных компонентов в расплавах (магмах) кислого состава при высоких давлениях паров H₂O.— В кн.: Геохимические исследования в области повышенных температур и давлений. М.: Наука, 1965.
 45. *Кадик А. А.* Тепловые эффекты отделения воды и плавления силикатов в водно-силикатных системах при высоких давлениях.— Геохимия, 1971, № 3, с. 294—301.
 46. *Кадик А. А.* Вода и углекислота в магматических процессах.— В кн.: Физико-химические проблемы гидротермальных и магматических процессов. М.: Наука, 1975.
 47. *Кадик А. А., Лебедев Е. Б.* Вли-

- яние температуры на растворимость воды в расплаве альбита при высоких давлениях.— *Геохимия*, 1968, № 12, с. 1444—1455.
48. *Кадик А. А., Лебедев Е. Б., Хитаров Н. И.* Вода в магматических расплавах. М.: Наука, 1971.
 49. *Кадик А. А., Луканин О. А., Лебедев Е. Б.* Система диопсид—форстерит—вода при 3000 атм.— *Геохимия*, 1971, № 12, с. 1413—1420.
 50. *Кадик А. А., Хитаров Н. И., Лебедев Е. Б.* Растворимость воды в расплавах системы диопсид—форстерит—анортит при 1400° С и высоких давлениях.— *Геохимия*, 1968, № 5, с. 625—626.
 51. *Кадик А. А., Ярошевский А. А.* Физические условия магматизма.— В кн.: *Материалы IV Всесоюзного петрографического совещания*. Баку: Изд-во АзССР, 1969.
 52. *Калашиников Я. А., Верещагин Л. Ф.* Измерение температуры под высоким давлением по излучению и некоторые оптические явления при этих условиях.— *Техническая физика*, 1956, т. 26, вып. 8, с. 1801—1814.
 53. *Касаткин А. Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Госхимиздат, 1948.
 54. *Кац Г. С., Рябчиков И. Д.* Аппарат для исследования минеральных равновесий при давлениях до 20 кбар и температурах до 1500° С.— *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, 1968, № 5, с. 121—126.
 55. *Кеннеди Дж.* О роли воды в магме.— В кн.: *Земная кора*. М.: Изд-во иностр. лит., 1957.
 56. *Коржинский Д. С.* Проблемы петрографии магматических пород, связанные со сквозьмагматическими растворами и гранитизацией. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
 57. *Корндорф Б. А.* Техника высоких давлений в химии. М. Госхимиздат, 1952.
 58. *Кочкин Ю. Н.* Кислотно-основные свойства силикатных расплавов. Новосибирск. Изд-во СО АН СССР, 1969.
 59. *Куширо И.* Состояние воды в верхней мантии.— В кн.: *Проблемы петрографии и генетической минералогии*. М.: Наука, 1969.
 60. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Механика сплошных сред. М.: Гостехиздат, 1954.
 61. *Лебедев Е. Б.* Физико-химические характеристики расплава гранита по данным электропроводности.— В кн.: *Геохимические исследования в области повышенных температур и давлений*. М.: Наука, 1965, с. 29—39.
 62. *Лебедев Е. Б.* Некоторые вопросы методики исследования водно-силикатных расплавов при высоких температурах и давлениях.— *Геохимия*, 1966, № 8, с. 995—997.
 63. *Лебедев Е. Б.* Влияние воды на физико-химические свойства силикатных расплавов.— В кн.: *I Международный геохимический конгресс*. М.: ВИНТИ, 1971, т. 1, с. 116—124.
 64. *Лебедев Е. Б.* Физико-химические свойства магматических расплавов.— В кн.: *Физико-химические проблемы гидротермальных и магматических процессов*. М.: Наука, 1975, с. 33—47.
 65. *Лебедев Е. Б., Хитаров Н. И.* Начало плавления гранита и электропроводность его расплава в зависимости от высоких давлений паров воды.— *Геохимия*, 1964, № 3, с. 195—201.
 66. *Лейтси И. Д.* Расплавы гранитного состава, их структура, свойства и изменения.— *Труды XXI Международного геологического конгресса*. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, вып. 2.
 67. *Леонтьева А. А.* Измерение вязкости обсидианов и водно-содержащих стекол.— *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, 1940, № 2, с. 44—54.
 68. *Лушинский Г. П.* Вязкость идеальных смесей.— *ЖФХ*, 1936, т. 8, с. 830.
 69. *Магницкий В. А.* Внутреннее строение и физика Земли. М.: Недра, 1965.
 70. *Мазурин О. В., Стрельчина М. В., Швайко-Швайковская Т. В.* Свойства стекол и стеклообразующих расплавов: Справочник. М.: Наука, 1973.
 71. *Малкин В. И., Могутнов Б. М.* Самодиффузия щелочных ионов в силикатных расплавах.— *Докл. АН СССР*, 1961, т. 141, № 5, с. 1127—1130.

72. *Михеев М. А.* Основы теплопередачи. М.: Гостехиздат, 1956.
73. *Модестов А. Я.* К вопросу о зависимости вязкости от температуры.— ЖЭТФ, 1937, т. 7, с. 890—895.
74. *Моисеенко У. И., Истомин В. Е.* Исследование электропроводности горных пород при высоких температурах.— Геология и геофизика, 1963, № 8, с. 106—109.
75. *Набоко С. И.* Извержения Билукая, побочного кратера Ключевского вулкана, в 1963 г. М.: Л.: Изд-во АН СССР, 1947, вып. 5.
76. *Николаев В. А., Доливо-Добровольский В. В.* Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. М.: Изд-во АН СССР, 1961.
77. *Новохатский И. А., Есин О. А., Чумарев С. К.* О механизме диффузии водорода в шлаках.— Докл. АН СССР, 1961, т. 136, № 4, с. 868—870.
78. *Орлова Г. П.* О растворимости воды в альбитовых расплавах под давлением.— В кн.: Труды Совета по экспериментальной минералогии и петрографии, 1962, вып. VI.
79. *Орлова Г. П., Рудницкая Е. С.* О взаимодействии воды с силикатным расплавом под давлением.— В кн.: Стеклообразное состояние. М.; Л.: Наука, 1965.
80. *Островский И. А.* Исследования по минералообразованию в некоторых силикатных расплавах под давлением водяного пара и водорода.— Труды Ин-та геол. рудн. месторожд., петрограф., минерал. и геохимии АН СССР, 1956, вып. 1.
81. *Островский И. А.* Условия минералообразования в некоторых водно-силикатных системах при высоких давлениях и температурах.— Труды ИГЕМ, 1957, вып. 9.
82. *Островский И. А.* Простой изолированный электровод для работы со сжатыми газами при давлении 5000 кгс/см² и бомба с внутренним нагревом до 1000° С.— В кн.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
83. *Островский И. А., Мишина Г. П., Новилайтис В. М.* P—T проекция системы кремнезем—вода.— Докл. АН СССР, 1959, т. 126, № 3, с. 645—646.
84. *Островский И. А., Мишина Г. П., Новилайтис В. М.* P—T-диаграмма части системы SiO₂—H₂O.— В кн.: Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд. М.: Изд-во АН СССР, 1961, т. 1.
85. *Островский И. А., Орлова Г. П.* О парциальном мольном объеме воды в расплаве альбита.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1966, № 12, с. 118—122.
86. *Островский И. А., Орлова Г. П.* Об экспериментальных исследованиях при высоких давлениях.— Изв. АН СССР. Сер. геол. 1968, № 4.
87. *Отт А. А.* Гидравлика. М.; Л.: Госэнергоиздат, 1934.
88. *Ланченков Г. М.* Теория вязкости жидкостей. М.: Гостоптехиздат, 1947.
89. *Пархоменко Э. И., Бондаренко А. Т.* Электропроводность горных пород при высоких температурах и одностороннем давлении.— Труды Ин-та физики Земли АН СССР, 1962, № 23, с. 101—106.
90. *Пархоменко Э. И., Бондаренко А. Т.* Электропроводность горных пород при высоких давлениях и температурах. М.: Наука, 1972.
91. *Персиков Э. С.* Вязкость гранитного расплава при температурах 800—12000° С и давлении воды 2000 атм.— В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1970—1971). Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1972, с. 93—97.
92. *Попель С. И., Есин О. А.* Значение удельных весов и парциальных мольных объемов в силикатных расплавах.— ЖПХ, 1956, т. 29, вып. 5, с. 651—655.
93. *Попель С. И., Есин О. А.* Поверхностное натяжение расплавленных силикатов.— ЖНХ, 1957, т. 2, вып. 3, с. 632—641.
94. *Попель С. И., Красовский Н. Н., Есин О. А., Никитин Ю. П.* Методика графического расчета поверхностного натяжения по форме неподвижной капли.— Труды Уральск. политехн. ин-та им. С. М. Кирова, 1954, т. 49, с. 76—81.
95. *Попель С. И., Никитин Ю. П.,*

- Иванов С. М. Графики для определения поверхностного натяжения по размерам капли: Методическое пособие. Свердловск: Изд-во Мин-ва высш. и средн. спец. образ. РСФСР, 1961.
96. *Рябчиков И. Д., Когарко Л. Н.* Влияние замены анионов на кислотность магматического расплава.— *Геохимия*, 1963, № 3, с. 305—311.
97. *Скрябин В. Г., Новохатский И. А., Скрябина Л. Г., Котельникова Е. Д.* Влияние водяных паров на вязкость окисных расплавов.— В кн.: *Электрохимия и расплавы*. М.: Наука, 1974, с. 240—247.
98. *Соломин Н. В.* Вязкость и структура расплавленного кварцевого стекла.— *ЖФХ*, 1940, т. 14, № 2, с. 235—243.
99. Справочник физических констант горных пород/Под ред. С. Кларка. М.: Мир, 1969.
100. Строение расплавленных солей/Под ред. Б. А. Укше. М.: Мир, 1966.
101. *Стромберг А. Г.* К теории вязкости жидких смесей.— *ЖФХ*, 1941, т. 15, с. 205—219.
102. *Файф У. С.* Введение в геохимию твердого тела. М.: Мир, 1967.
103. *Фарберов А. И.* Магматические очаги вулканов восточной Камчатки по сейсмологическим данным. Новосибирск: Наука, 1974.
104. *Федотов С. А.* Геофизические данные о глубинной магматической деятельности под Камчаткой и оценка сил, вызывающих подъем магм к вулканам.— *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, 1976, № 4, с. 5—16.
105. *Федотов С. А.* О механизме глубинной магматической деятельности под вулканами островных дуг и сходных с ними структур.— *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, 1976, № 5, с. 25—37.
106. *Федотов С. А.* О подъеме основных магм в земной коре и механизме трещинных базальтовых извержений.— *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, 1976, № 10, с. 5—23.
107. Физические методы в химии/Под ред. А. М. Вайсберга. М.: Изд-во иностр. лит., 1950, т. 1, с. 79—227.
108. *Френкель Я. И.* Кинетическая теория жидкостей. М.: Изд-во АН СССР, 1945.
109. *Хайкин С. Э.* Записки по теории вязкости жидкостей.— *ЖЭТФ*, 1936, т. 8, с. 351.
110. *Хитаров Н. И.* О состоянии остаточного магматического расплава.— *Сов. геология*, 1939, № 7, с. 71—77.
111. *Хитаров Н. И.* О соотношении между водой и магматическим расплавом.— *Геохимия*, 1960, № 7, с. 586—589.
112. *Хитаров Н. И.* Физико-химические особенности глубинных процессов и вопросы глобальной тектоники. М.: Наука, 1976.
113. *Хитаров Н. И., Арутюнян Л. А., Лебедев Е. Б.* Экспериментальное исследование выноса Мо из гранитного расплава под давлением воды до 3000 атм.— *Геохимия*, 1969, № 8, с. 891—900.
114. *Хитаров Н. И., Кадик А. А., Лебедев Е. Б.* Оценка теплового эффекта отделения воды от расплава кислого состава по данным системы альбит—вода.— *Геохимия*, 1963, № 7, с. 619—630.
115. *Хитаров Н. И., Кадик А. А., Лебедев Е. Б.* Основные закономерности дифференциации гранитных расплавов с отделением воды.— *Геохимия*, 1967, № 11, с. 1274—1284.
116. *Хитаров Н. И., Кадик А. А., Лебедев Е. Б.* Растворимость воды в расплаве базальта.— *Геохимия*, 1968, № 7, с. 763—772.
117. *Хитаров Н. И., Лебедев Е. Б.* Сравнительная характеристика вязкости и электропроводности расплава базальта под давлением воды.— В кн.: *Материалы III Всесоюзного совещания по физическим свойствам горных пород при высоких давлениях и температурах*. Киев: Наукова думка, 1971.
118. *Хитаров Н. И., Лебедев Е. Б., Венецианов Е. В., Дорфман А. М.* Диффузия воды в расплаве кремнезема.— *Геохимия*, 1975, № 8, с. 1190—1203.
119. *Хитаров Н. И., Лебедев Е. Б., Дорфман А. М.* Плотность водно-гранитного расплава.— *Геохимия*, 1976, № 10, с. 1590.
120. *Хитаров Н. И., Лебедев Е. Б., Дорфман А. М.* Физические свой-

- ства системы кремнезем—вода при высоких параметрах.—*Геохимия*, 1976, № 2, с. 217—222.
121. Хитаров Н. И., Лебедев Е. Б., Дорфман А. М., Багдасаров Н. Ш. Плотность сухого базальтового расплава при давлениях до 5000 атм.—*Геохимия*, 1977, № 12, с. 1901.
 122. Хитаров Н. И., Лебедев Е. Б., Дорфман А. М., Слуцкий А. Б. Вязкость сухих водосодержащих базальтовых расплавов под давлением.—*Геохимия*, 1978, № 6, с. 900—905.
 123. Хитаров Н. И., Лебедев Е. Б., Кадик А. А. Растворимость воды в расплаве гранитного состава при давлениях до 7000 атм.—*Геохимия*, 1963, № 10, с. 957—959.
 124. Хитаров Н. И., Лебедев Е. Б., Кадик А. А. Растворимость воды в расплавах основного и ультраосновного состава.— В кн.: Труды VIII совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. М.: Наука, 1971, с. 282—287.
 125. Хитаров Н. И., Лебедев Е. Б., Ренгартен Е. В., Арсеньева Р. В. Сравнительная характеристика растворимости воды в базальтовом и гранитном расплавах.—*Геохимия*, 1959, № 5, с. 387—396.
 126. Хитаров Н. И., Лебедев Е. Б., Слуцкий А. Б. и др. Влияние давления на вязкость расплава базальта.—*Геохимия*, 1976, № 10, с. 1489—1497.
 127. Хитаров Н. И., Пугин В. А., Слуцкий А. Б. Эволюция толеитовых магм в глубинных условиях.— В кн.: I Международный геохимический конгресс. М.: ВИНТИ, 1971, с. 48—64.
 128. Хитаров Н. И., Слуцкий А. Б. Влияние давления на температуру плавления альбита и базальта (по данным электропроводности).—*Геохимия*, 1965, № 12, с. 1395—1403.
 129. Циклис Д. С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. М.: Химия, 1965.
 130. Эйтель В. Физическая химия силикатов. М.: Изд-во иностр. лит., 1962, с. 90—167.
 131. Эккерт Э. Р., Дрейк Р. М. Теория тепло- и массообмена. М.; Л.: Госэнергоиздат, 1961.
 132. Эпельбаум М. Б. Изменение основности и некоторые структурные особенности кислых водосодержащих расплавов.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1974, вып. 4, с. 233—256.
 133. Эпельбаум М. Б., Бабашов И. В., Салова Т. П. Поверхностное натяжение магматических расплавов при высоких параметрах.—*Геохимия*, 1973, № 3, с. 461—464.
 134. Эпельбаум М. Б., Чехмир А. С., Лютов В. С. Коэффициенты диффузии SiO_2 , MgO и CaO в водно-альбитовом расплаве при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 500$ атм и $1000\text{—}1100^\circ\text{C}$.— Докл. АН СССР, 1976, т. 231, № 4, с. 965—968.
 135. Akimoto S., Fujisawa H. Demonstration of the electrical conductivity jump produced by the olivine-spinel transition.— *J. Geophys. Res.*, 1965, vol. 70, N 2, p. 443—449.
 136. Andrade E. M. da C. A theory of the viscosity of liquids I and 2.— *Phil. Mag.*, 1934, vol. 17, p. 497—511, 698—732.
 137. Bacon J. F., Hasapis A. A. Viscosity of molten silica.— *J. Appl. Phys.*, 1959, vol. 30, p. 1470.
 138. Basset J. Echanges thermiques dans l'azot et dans l'hydrogene aux ultra-pressions jusqu'à 6000 kg/cm².— *C. r. Acad. sci.*, 1936, vol. 203, p. 1338.
 139. Bell P. M., Boyd F. R., England J. L. The effect of pressure on platinum (Pt 10% Rh) and cromel-alumel thermocouples.— In: Symposium on accurate characterization of the high-pressure environment. Gaithersburg: Nat. Bur. Stand., 1968.
 140. Bell T., Hetherington G., Jack K. H. Water in vitreous silica. Pt. 2. Some aspects of hydrogen water-silica equilibrium.— *Phys. and Chem. Glasses*, 1962, vol. 3, N 5, p. 141—146.
 141. Bocris J. O'M., Hooper G. W. Self-diffusion in molten alkali halides.— *Discuss. Faraday Soc.*, 1961, N 32, p. 218—236.
 142. Bocris J. O'M., Kitchener J. A.,

- Ignatowicz S., Tomlinson J. W.* Electric conductance in liquid silicates.—*Trans. Faraday Soc.*, 1952, vol. 48, p. 75—91.
143. *Bocris J. O'M., Lowe D. C.* Viscosity and the structure of molten silicates.—*Proc. Roy. Soc. London*, 1954, vol. 22, p. 423—435.
144. *Bocris J. O'M., MacKenzie J. D., Kitchener J. A.* Viscous flow in silica and binary liquids silicates.—*Trans. Faraday Soc.*, 1955, vol. 51, N 12, p. 1734—1748.
145. *Bocris J. O'M., Tomlinson J. W., White I. L.* The structure of the liquid silicates, partial molar volumes and expansivities.—*Trans. Faraday Soc.*, 1956, vol. 52, p. 299—310.
146. *Boettcher A. L., Wyllie P. L.* Hydrothermal melting curves in silicate-water system at pressure greater than 10 kbars.—*Nature*, 1967, vol. 216, N 11, p. 572—573.
147. *Bottinga Y., Weill D. F.* Densities of liquid silicates systems calculated from molar volumes of oxide components.—*Amer. J. Sci.*, 1970, vol. 269, p. 169—182.
148. *Bottinga Y., Weill D. F.* The viscosity of magmatic silicate liquids: A model for calculation.—*Amer. J. Sci.*, 1972, vol. 272, N 5, p. 438—475.
149. *Bradley R. S., Jamil A. K., Munro D. C.* Electrical conductivity of fayalite and spinel.—*Nature*, 1962, vol. 193, p. 965—966.
150. *Burnham C. W.* Viscosity of water-rich pegmatite melt at high pressure (Abstr.).—*Geol. Soc. Amer. Spec. Pap.*, 1963, vol. 76, p. 26.
151. *Burnham C. W., Davis N. F.* Partial molar volume of water in albite melts.—*Trans. Faraday Soc.*, 1969, vol. 50.
152. *Burnham C. W., Davis N. F.* Thermodynamic properties of water-bearing magmas.—*Phys. Earth and Planet. Inter.*, 1970, vol. 3.
153. *Burnham C. W., Davis N. F.* The role of H₂O in silica melts. Pt. 1. $P-V-T$ relations in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-H}_2\text{O}$ to 10 kbars and 1000° C.—*Amer. J. Sci.*, 1971, vol. 270, p. 54—79.
154. *Burnham C. W., Davis N. F.* The role of H₂O in silica melts. Pt. 2. Thermodynamic and phase relations in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-H}_2\text{O}$ to 10 kbars and 700° C to 1000° C.—*Amer. J. Sci.*, 1974, vol. 274, p. 902—940.
155. *Burnham C. W., Holloway J. R., Davis N. F.* The specific volume of water in the range 1000 to 8900 bars, 20° C to 900° C.—*Amer. J. Sci.*, 1969, vol. 267-A, p. 70—95.
156. *Burnham C. W., Holloway J. R., Davis N. F.* Thermodynamic properties of water to 1000° C and 10000 bars.—*Geol. Soc. Amer. Spec. Pap.*, 1969, vol. 132, 96 p.
157. *Burnham C. W., Jahns R. H.* A method for determining the solubility of water in silica melts.—*Amer. J. Sci.*, 1962, vol. 260, p. 721—745.
158. *Burnham C. W., Jahns R. H.* Experimental studies of pegmatite genesis. The solubility of water in granitic magmas (Abstr.).—*Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1958, vol. 69, p. 1544—1545.
159. *Carron J. P.* Influence des teneurs en sodium et en potassium sur la conductibilité électrique des obsidiennes.—*C. r. Acad. sci.*, 1967, vol. 265, p. 1025—1027.
160. *Carron J. P.* Le conductivité électrique des obsidiennes.—*C. r. Acad. sci.*, 1966, vol. 263, p. 1665—1668.
161. *Carron J. P.* Géochimie du volcanisme et rhéologie des magmas.—*C. r. Acad. sci.*, 1965, vol. 261, p. 1713—1716.
162. *Carron J. P.* Vue d'ensemble sur la rhéologie des magmas silicates naturels.—*Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr.*, 1969, vol. 92, p. 432—446.
163. *Carron J. P.* Recherches sur la viscosité et les phénomènes de transport des ions alcalins dans les obsidiennes granitiques.—*In: Travaux du laboratoire de géologie. École normale supérieure. Paris*, 1969, N 3.
164. *Cathles L. M.* The viscosity of the Earth's mantle. Princeton; London: Princeton Univ., 1975.
165. *Coster H. P.* The electrical conductivity of rocks at high temperatures.—*Mon. Notic. Roy. Astron. Soc. Geophys. Suppl.*, 1948, vol. 5, N 6, p. 193—199.
166. *Doremus R. H.* Diffusion of oxygen

- from contacting bubbles in molten glass.—*J. Amer. Soc.*, 1960, vol. 43, N 12, p. 655.
167. *Doremus R. H.* Structural information from transport measurements in glass.—*Phys. and Chem. Glasses*, 1960, vol. 3, N 4, p. 127—128.
 168. *Euler R., Winkler H. G.* Über die Viskositäten von Gesteins und Silikat schmelzen.—*Glustech. Ber.*, 1957, N 8, S. 325—332.
 169. *Friedman J., Long W., Smith R. L.* Viscosity and water content of rhyolite glass.—*J. Geophys. Res.*, 1963, vol. 68, p. 6523—6536.
 170. *Goranson R. W.* The solubility of water in granite magmas.—*Amer. J. Sci.*, 1931, vol. 22, p. 481—502.
 171. *Goranson R. W.* Silicate-water system: The solubility of water in albite-melt.—*Trans. Amer. Geophys. Union*, 17th Annu. Meeting, Washington, 1936.
 172. *Goranson R. W.* Silicate-water systems: The osmotic pressure of silicate melts.—*Amer. Mineral.*, 1937, vol. 22.
 173. *Goranson R. W.* Silicate water systems: Phase equilibria in the $\text{NaAlSi}_3\text{H}_8\text{—H}_2\text{O}$ and $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{—H}_2\text{O}$ system at high temperatures and pressures.—*Amer. J. Sci.*, Ser. 5, 1938, vol. 35-A, p. 71—91.
 174. *Glaston S., Laidler K. J., Eyring A.* The theory of rate processes. New York; London: Ewell and Eyring, 1941.
 175. *Goldsmith J. R., Heard H. S.* Subsolidus phase relations in the system $\text{CaCO}_3\text{—MgCO}_3$.—*J. Geol.*, 1961, vol. 69, N 1, p. 45—50.
 176. *Hamilton R. M.* Temperature variation at constant pressures of the electrical conductivity of periclase and olivine.—*J. Geophys. Res.*, 1965, vol. 70, N 22.
 177. *Hamilton D. Z., Anderson C. M.* Effects of water and oxygen pressure on the crystallization of basaltic magmas.—In: *Poldervaart treatise on rocks basaltic composition*. 1977, vol. 1.
 178. *Henderson G., Yang L., Derge L. X.* Self-diffusion of aluminium in $\text{CaO—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ melts.—*Trans. Met. Soc. AIME*, 1961, vol. 221, N 1, p. 56—60.
 179. *Hetherington G., Jack K. H.* Water in vitreous silica. Pt. 1. Influence of «water» content on the properties of vitreous silica.—*Phys. and Chem. Glasses*, 1962, vol. 3, N 4, p. 129—133.
 180. *Holloway J. R.* Internally heated pressure vessels.—In: *Research techniques for high pressure and temperature*/Ed. by G. C. Ulmer. N. Y. etc., 1971, p. 217—258.
 181. *Huebner J. S.* Buffering techniques for hydrostatic systems at elevated pressures.—In: *Research techniques for high pressures and temperature*/Ed. by G. C. Ulmer. N. Y., 1971, p. 123—177.
 182. *Hughes H.* The pressure effect on the electrical conductivity of peridot.—*J. Geophys. Res.*, 1955, vol. 60, N 2, p. 187—191.
 183. *Humbert G.* Un petit autoclave à chauffage interne 1000° C.—2 kbar.—*Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr.*, 1972, vol. 95, p. 418—420.
 184. *Johanin P.* Conductibilité thermique de l'azote entre 75° et 700° C et jusqu'à 1000 à 1600 atm.—*J. rech. CNRS*, 1958, N 43, p. 116—155.
 185. *Kani K.* The measurement of the viscosity of basalt glass at high temperatures.—*Proc. Imp. Akad. Tokyo*, 1934, vol. 10, p. 79.
 186. *Kani K., Hosokawa K.* On the viscosities of silicate rock-forming minerals and igneous rocks.—*Res. Electrotech. Lab.*, 1936, vol. 391, p. 1—105.
 187. *Kennedy G. C.* Some aspects of the role of water in rock melts.—*Geol. Soc. Amer. Spec. Pap.* 1955, vol. 62, p. 489—504.
 188. *Kennedy G. G.* Phase relations of some rocks and minerals at high temperatures and pressures.—*Adv. Geophys.*, 1961, vol. 7, p. 303—322.
 189. *Kennedy G. C., Wasserburg G. Y., Heard U. C., Newton R. C.* The upper three phase region in the system $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$.—*Amer. J. Sci.*, 1962, vol. 260, N 7, p. 501—521.
 190. *Khitarov N. I.* About water and basaltic magma.—*Bull. Volcanol. Assoc.*, 1962, vol. 24, p. 101.
 191. *Khitarov N. I., Slutsky A. B., Pugin V. A.* Electrical conductivity of basalts at high $T\text{—}P$ and phase transitions under upper

- mantle conditions.— *Phys. Earth and Planet. Inter.*, 1969, p. 001—09.
192. *Koros P. G., King T. B.* The self-diffusion of lime-silica-alumina slag.— *Trans. Met. Soc. AIME*, 1962, vol. 224, N 2, p. 299—306.
 193. *Kozakevitch P.* Viscosité et éléments structuraux des aluminosilicates fondus: Laitiers CaO—Al₂O₃—SiO₂ entre 1600° et 2100°C.— *Rev. met.*, 1960, vol. 57, p. 149—160.
 194. *Kushiro I.* State of water in the mantle.— *Bull. Volcanol. Soc. Jap.*, 1966, vol. 11.
 195. *Kushiro I.* Changes in viscosity and structure of melt of NaAlSi₂O₆ composition at high pressures.— *J. Geophys. Res.*, 1976, vol. 81, N 35, p. 6347—6350.
 196. *Kushiro I., Yoder H. S. Jr.* Melting of forsterite and enstatite at high pressures under hydrous conditions.— In: *Carnegie Institution Year Book*. Washington, 1968, vol. 67.
 197. *Kushiro I., Yoder H. S. Jr., Mysen B. O.* Viscosity of basalt and andesite melts at high pressures.— *J. Geophys. Res.*, 1976, N 35, p. 6351—6359.
 198. *Kushiro I., Yoder H. S. Jr., Nishikawa M.* Effect of water on the melting of enstatite.— *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1968, vol. 79, N 12, p. 1685—1692.
 199. *Landolt-Börnstein.* *Physicalisch-Chemisch Tabellen*. Berlin, 1936, Bd. 1-2.
 200. *Luth W. C., Jahns R. H., Tuttle O. F.* The granite system at pressure of 4 to 10 kbars.— *J. Geophys. Res.*, 1964, vol. 69, N 4, p. 759—773.
 201. *Luth W. C., Tuttle O. F.* External heated cold-seal pressure vessels for use to 10000 bars and 750° C.— *Amer. Mineral.*, 1963, vol. 48, N 11, p. 1401—1403.
 202. *MacKenzie J. D.* The discrete ion theory and viscous flow in liquid silicates.— *Trans. Faraday Soc.*, 1957, vol. 53, p. 1488—1493.
 203. *MacKenzie D.* Some remarks on heat flow and gravity anomalies.— *J. Geophys. Res.*, 1967, vol. 72, N 24, p. 6261.
 204. *Maury K.* Conductibilité électrique de quelques tectosilicates.— *C. r. Acad. sci.*, 1967, vol. 264 p. 881—884.
 205. *McLeod D. B.* A note on the theory viscosity of liquids.— *Trans. Faraday Soc.*, 1936, vol. 32, p. 872.
 206. *Moulson A. E., Roberts J. P.* Water in silica glass.— *Trans. Faraday Soc.*, 1961, vol. 1, pt. 7, p. 1208—1216.
 207. *Murase T.* Viscosity and related properties of volcanic rocks.— *J. Fac. Sci. Hokkaido Univ. Ser. VII*, 1962, N 6.
 208. *Murase T., McBirney A. R.* Properties of some common igneous rocks and their melts at high temperatures.— *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1973, vol. 84, N 11, p. 3563—3592.
 209. *Murase T., McBirney A. R.* Thermal conductivity of lunar and terrestrial igneous rocks in their melting range.— *Science*, 1970, vol. 170, p. 165—167.
 210. *Murase T., McBirney A. R.* Viscosity of lunar lavas.— *Science*, 1970, vol. 167, N 3924, p. 1491—1493.
 211. *Nakamura Y.* The system SiO₂—H₂O—H₂ at 15 kbar.— *Annu. Rept Dir. Geophys. Lab. Carnegie Inst.*, Washington, 1967, p. 259—260.
 212. *Noritomi K.* The electrical conductivity of rock and the determination of the electrical conductivity of the Earth's interior.— *Mining Coll. Akiha Univ. A*, 1961, vol. 1, N 1, p. 27—59.
 213. *Piwiniskii A. J., Duba A., Ho P.* The electrical conductivity of low and high albite throughout its melting interval at 100 kPa.— *Can. Mineral.*, 1977, vol. 15, p. 196—197.
 214. *Piwiniskii A. J., Weidner J. R., Carman J. H.* An osmotic membrane for hydrogen pressure measurements at elevated temperatures and pressures.— *J. Phys. Earth*, 1973, vol. 6, p. 603.
 215. *Riebling E. F.* Structure of magnesium aluminosilicate liquid at 1700° C.— *Can. J. Chem.*, 1964, vol. 42, p. 2811—2821.
 216. *Robertson E. S., Birch F., MacDonald G. I. F.* Experimental determination of jadeite stability

- relations to 25000 bars.— Amer. J. Sci., 1957, vol. 255, N 4.
217. *Robin J., Robin S.* Cuve à chauffage interne pour travaux de spectroscopie sous hautes pressions et températures élevées.— J. phys. et radium, 1956, vol. 17, N 6.
218. *Rossin R., Bersam J., Urban G.* Étude de la viscosité de laitiers liquides appartenant au système ternaire $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaO}$.— Rev. intern. hautes temp. et refract., 1964, vol. 1, p. 159—170.
219. *Sabatier G.* Influence de la teneur en eau sur la viscosité d'une rétinite, verre ayant la composition chimique d'un granite.— C. r. Acad. sci., 1956, vol. 242, p. 1340—1342.
220. *Sabatier G.* Recherches sur la déformation sous charge à haute température de quelques roches éruptives.— Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1959, vol. 82, p. 3—11.
221. *Saucier P. M.* Quelques expériences sur la viscosité à haute température de verre ayant la composition d'un granite, influence de la vapeur d'eau sous pression.— Soc. mineral. France, 1952, vol. 75, N 1—3.
222. *Saurel J., Bergeon R., Johanin P.* et al. Equation of state and thermal conductivity of gases at high pressures and elevated temperatures.— Disc. Faraday Soc., 1956, N 22, p. 64—69.
223. *Scarfi C. M.* Viscosity of basaltic magmas at varying pressure.— Nature. Phys. Sci., 1973, vol. 241, N 109, p. 101—102.
224. *Scarfi C. M.* Viscosity of a pantellerite melt at one atm.— Can. Mineral., 1977, vol. 15, p. 185—189.
225. *Scarfi C. M.* Viscosity of some basaltic glasses at one atm.— Can. Mineral., 1977, vol. 15, p. 190—196.
226. *Shaw H. R.* Obsidian- H_2O viscosities at 1000 and 2000 bars in temperature range 700° to 900° C.— J. Geophys. Res., 1963, vol. 68, N 23, p. 6337—6343.
227. *Shaw H. R.* The four-phase curve sanidine-quartz-liquid-gas between 500 and 4000 bars.— Amer. Mineral., 1963, vol. 48, N 7—8.
228. *Shaw H. R.* Theoretical solubility of H_2O in silica melt quasi-crystalline models.— J. Geol., 1964, vol. 72, N 5, p. 601—617.
229. *Shaw H. R.* Comments on viscosity, crystal settling, and convection in granitic magmas.— Amer. J. Sci., 1965, vol. 263, N 2, p. 120—152.
230. *Shaw H. R.* Hydrogen osmosis in hydrothermal experiments.— In: Researches in geochemistry/Ed. P. H. Abelson. N. Y., 1967, p. 521—541.
231. *Shaw H. R.* Rheology of basalt in the melting range.— J. Petrol., 1969, vol. 10, N 3, p. 510—535.
232. *Shaw H. R.* Diffusion of H_2O in granitic liquids: Pt 1. Experimental data. Pt. 2. Mass transfer in magma chambers.— In: Geochemical transport and kinetics. Pap. Conf. Airlie House/Ed. by A. W. Hofmann et al. Warrenton, Virginia, 1973, June.
233. *Shaw H. R.* Viscosities of magmatic silicate liquids: An empirical method of prediction.— Amer. J. Sci., 1973, vol. 272, N 11, p. 870—893.
234. *Shaw H. R., Swanson D. A.* Eruption and flow rates of flood basalts.— In: Proceeding of the second Columbia River basalt symposium. Washington, 1969, March 21, 22, 23.
235. *Shaw H. R., Wright T. L., Peck D. L., Okamura R.* The viscosity of basaltic magma: An analysis of field measurements in Makapuhi lava lake, Hawaii.— Amer. J. Sci., 1968, vol. 266, p. 225—264.
236. *Stewart D. B.* The system $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{—H}_2\text{O}$.— In: Carnegie Institution Year Book. Washington, 1957, vol. 56.
237. *Suito K., Lacam A., Iiyama J. T.* Stabilité de solutions solides de la série pollucite-leucite sous une pression d'eau de 30 kbars.— C. r. Acad. sci. D, 1974, vol. 278, p. 2397—2400.
238. *Tomlinson J. W.* A note on the solubility of water in molten sodium silicate.— J. Soc. Glass Technol., 1959, vol. 40, N 192, p. 25—31.
239. *Towers H., Chipman G.* Diffusion of silicon and calcium in lime

- alumina slag.— *Trans. Met. Soc. AIME*, 1957, vol. 209.
240. *Tuttle O. F., Bowen N. L.* Origin of granite in the light of experimental studies in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—KAlSi}_3\text{O}_8\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$.— *Geol. Soc. Amer. Mem.*, 1958, vol. 74.
241. *Waff H. S.* Pressure-induced coordination changes in magmatic liquids.— *Geophys. Res. Lett.*, 1975, vol. 2, N 5, p. 193—196.
242. *Waff H. S.* Theoretically considerations of electrical conductivity in a partially molten mantle and implications for geothermometry.— *J. Geophys. Res.*, 1974, vol. 79, N 26, p. 4003—4010.
243. *Waff H. S., Weill D. F.* Electrical conductivity of magmatic liquids: Effects of temperature, oxygen fugacity and composition.— *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1975, vol. 28, p. 254—260.
244. *Wasserburg G. J.* The effects of H_2O in silicate systems.— *J. Geol.*, 1957, vol. 65, p. 15—23.
245. *Watanabe H.* Measurements of electrical conductivity of basalts at temperatures up to 1500°C and pressures to about 20 kbars.— *Spec. Contribs. Geophys. Inst. Kyoto Univ.*, 1970, N 10, p. 159—170.
246. *Yoder H. S. Jr.* Generation of basaltic magma, Washington: *Nat. Acad. Sci.*, 1976.
247. *Yoder H. S. Jr.* High-low quartz inversion to 10 000 bars.— *Trans. Amer. Geophys. Union*, 1950, vol. 31, N 6.
248. *Yoder H. S. Jr., Tilley C. W.* Origin of basalt magmas. An experimental study of natural and synthetic rock systems.— *J. Petrol.*, 1962, vol. 3.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава первая	
ТЕХНИКА И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	5
Глава вторая	
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО РАСТВОРИМОСТИ ВОДЫ В МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ	20
Глава третья	
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ФИЗИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ	31
Глава четвертая	
ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЯЗКОСТИ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ	129
Глава пятая	
ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ РАСПЛАВОВ	139
Глава шестая	
ОЦЕНКА ВЯЗКОСТИ МАНТИЙНОГО ВЕЩЕСТВА	163
Глава седьмая	
ВОПРОСЫ ДИНАМИКИ МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ	166
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	188
ЛИТЕРАТУРА	189

Евгений Борисович Лебедев, Николай Иванович Хитаров
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

Утверждено к печати Ордена Ленина институтом геохимии
и аналитической химии имени В. И. Вернадского

Редактор издательства Н. Е. Миронова, Художник А. А. Шпалов.

Художественный редактор С. А. Литвак. Технический редактор З. Б. Павлюк.

Корректоры Д. Ф. Арапова, В. С. Федечкина

ИБ № 16484

Сдано в набор 16.02.79 Подписано к печати 30.05.79. Т-09061. Формат
60×90¹/₁₆ Бумага типографская № 2 Гарнитура литературная. Печать высокая
Усл. печ. л. 12,5 Уч.-изд. л. 13,4 Тираж 950 экз. Тип. зак. 1690 Цена 2 руб.

Издательство «Наука» 117864 ГСП-7, Москва, В-485, Профсоюзная ул., 90,
2-я типография издательства «Наука» 121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

2 руб.

18429