

В. А. АБРАМОВ, С. Б. БРАНДТ, В. Н. АНФИЛОВ

**К КИНЕТИКЕ ГОМОГЕНИЗАЦИИ МИКРОКЛИН-ПЕРТИТА  
(400—1000° С)**

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 17 XI 1970)

Известно, что на фазовой диаграмме бинарной системы альбит — микроклин высокотемпературная однородная область санидина и низкотемпературная гетерогенная область ограниченной растворимости компонентов (микроклин-пертиита) разделены кривой сольвуса (бинодалью). Распад и гомогенизация твердых растворов в системе в кинетическом аспекте исследованы недостаточно полно.

В предлагаемой работе приводятся результаты экспериментального изучения кинетики щелочного обмена при гомогенизации микроклин-пертиита, в котором, по данным химического анализа, содержится (вес. %): SiO<sub>2</sub> 64,75; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 19,00; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,10; MgO 0,02; MnO 0,006; CaO не обн.; Na<sub>2</sub>O 2,56; K<sub>2</sub>O 13,74; Li 0,0012; Rb 0,045.

Опыты вели следующим образом. Навеску образца микроклина (фракция 0,25 — 0,10 мм) помещали в термический блок установки ТУ-1М и выдерживали заданное время (продолжительность нагрева до заданной температуры составляла 5—10 мин.). Температуру измеряли платина-платинародиевой термопарой и поддерживали с точностью ± 5° С. После опыта пробы изучались рентгенографически методом порошка на установке ДРОН-1 с использованием в качестве внутреннего стандарта KBrO<sub>3</sub>, предварительно прокаленного по флюориту. Составы полевых шпатов определяли по положению рефлекса 201 с точностью ± 1 мол. % фазы. Относительные количества твердых растворов альбита и микроклина рассчитывались по определяемым составам фаз и известному общему составу пробы.

Результаты проведенных экспериментов представлены в табл. 1. Характерной особенностью процесса гомогенизации является то, что при щелочном обмене составы альбита остаются практически постоянными, в то время как изменение состава микроклиновой фазы сопровождается увеличением ее количества.

Нижней температурной границей доступного экспериментальному наблюдению процесса в «сухих» условиях на основании полученных результатов следует считать 500°. При этой и более высоких температурах изменение концентрации альбитового компонента в микроклине во времени формально может быть аппроксимировано выражением:

$$C = \alpha \tau^\beta, \quad (1)$$

где  $C$  — концентрация NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> в микроклинe (мол. %);  $\tau$  — время (час.);  $\alpha$  и  $\beta$  — постоянные для данной температуры.

Данные по щелочному обмену в микроклинe представлены графически на рис. 1 в системе координат ( $\lg C$ ,  $\lg \tau$ ). Экстраполяция изотерм к началу опыта в этих координатах позволяет получить начальные концентрации альбита в микроклинe, необходимые при расчетах.

Процесс пространственного обособления фаз, а также обратный ему процесс гомогенизации происходит при макроскопических, намного превышающих размеры элементарных ячеек, смещениях частиц. Такие

смещения могут осуществляться путем диффузионного блуждания. В то же время, при чисто реакционном механизме происходит скачок активированных комплексов через энергетический барьер реакции, что отразилось бы в гомогенности исходных веществ и продуктов реакции. В этом смысле интерпретацию в первом приближении гомогенизации твердых растворов полевых шпатов нам представляется более логичным произвести в терминах диффузии.

Количественный расчет  $K \rightleftharpoons Na$ -обмена в микроклине вели на основании уравнения сферической диффузии (1):

$$\frac{C}{C_0} = 6 \sqrt{Fo} \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} i \operatorname{erfc} \frac{n}{\sqrt{Fo}} \right] - 3Fo, \quad (2)$$

где  $C$  — концентрация альбита в микроклине в момент времени  $\tau$ ;  $C_0$  — предельная концентрация альбита в микроклине, соответствующая об-

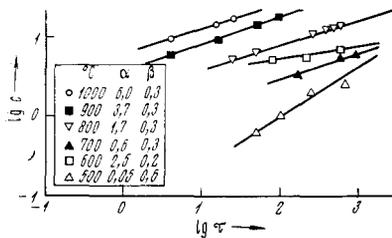


Рис. 1

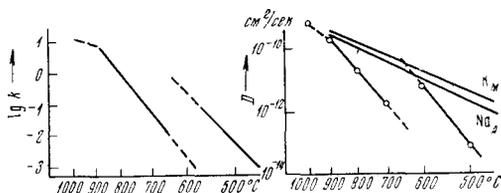


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость изменения концентрации альбитового компонента в микроклине от времени  $C = at^{\beta}$

Рис. 2. Зависимость коэффициента  $k$  гетеродиффузии от температуры в сравнении с температурными зависимостями константы скорости упорядочивания альбита (1) и коэффициентов самодиффузии  $D$  натрия в альбите ( $Na_M$ ) и калия в микроклине ( $K_M$ ) (3)

щему составу исходного образца (22 мол. %  $NaAlSi_3O_8$ );  $Fo = D\tau/r^2$  — критерий Фурье ( $D$  — коэффициент диффузии,  $r$  — радиус частиц). По экспериментальным значениям  $C/C_0$  и графику зависимости (2) для изотерм 500—1000° подобрали значения  $Fo$ , после чего рассчитывали коэффициент диффузии. Результаты расчета приведены в табл. 1 вместе со значениями энергии активации процесса для температурных интервалов 900—700° и 600—500°, определенными по формуле (2):

$$D = D_0 e^{-E/RT}. \quad (3)$$

Температурная зависимость коэффициента гетеродиффузии в координатах ( $\lg D, 1/T$ ) показана на рис. 2 в сравнении с данными по исследованию самодиффузии щелочей в альбите и микроклине (3) и результатами изучения кинетики упорядочивания альбита (1). При 1000° коэффициент гетеродиффузии соответствует коэффициентам самодиффузии  $K$  и  $Na$  в полевых шпатах, в интервалах 900—1000° и 600—700° функция (3) претерпевает изменение. Представляет интерес сходство полученной нами зависимости и зависимости от температуры константы скорости реакции  $Al \rightleftharpoons Si$ -перемещения при упорядочивании альбита. Этот факт приводит к выводу, что процесс щелочного обмена в микроклине сопровождается и лимитируется диффузией  $Al$  и  $Si$  в структуре минерала. Достаточно высокие значения энергии активации гетеродиффузии (55—58 ккал/моль) служат дополнительным подтверждением сформулированного положения.

Температурная зависимость константы скорости упорядочивания альбита (рис. 2а), по мнению Мак-Коннелли и Мак-Ки, отражает наличие полиморфных переходов в структуре альбита в интервалах 900—1000° и

Результаты изучения кинетики гомогенизации микроклин-пертита

Т, °С	τ, час	Фазовый состав полевого шпата, мол. % альбита (±2)	Составы фаз, мол. % NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (±1)		Степень триклинности микроклина (±0,02)	D, см <sup>2</sup> /сек	E, $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
			альбит	микроклин			
Исх. полевой шпат	—	23	96	0	1,0	—	—
1000	4	14	98	9,4	0,79	6·10 <sup>-10</sup>	—
	16	0	—	14,3	0,77		
	25	0	—	16,6	0,78		
900	4	18	92,6	6	0,80	2·10 <sup>-10</sup>	}
	16	13	96,2	9,4	0,78		
	50	10	92,7	14,4	0,76		
	96	0	—	17,7	0,76		
800	25	19	95	5	0,83		
	49	18	95	6	—	2·10 <sup>-11</sup>	}
	260	5	Шир. пик	10,2	—		
	386	4	» »	12,3	0,83		
	475	0	—	12,6	0,84	2·10 <sup>-12</sup>	}
	596	0	—	13,2	0,84		
700	169	20	95,9	3,4	0,96		
	576	18	97,9	5,5	0,84	7·10 <sup>-12</sup>	}
	888	18	94,4	6,0	—		
600	80	18	96,5	5,1	0,82	7·10 <sup>-12</sup>	}
	206	18	99	5,8	0,79		
	676	16	100	7,1	0,75		
500	49	22	97,6	0,6	0,94	9·10 <sup>-14</sup>	}
	100	22	96,4	1,0	0,82		
	220	21	97,6	2,2	0,86		
	676	20	97,6	2,4	0,88		
400	380	19	96,5	4	0,85	—	}
	780	19	95,3	4,4	0,88		
	932	19	99,0	3	0,85		
	2540	20	99,1	3,2	0,82		
	3820	19	97,3	3,8	0,82		

575—625° (\*). По аналогии можно предположить существование полиморфных переходов в структуре (K, Na)AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> в интервалах температур 900—1000 и 600—700° на основании результатов, представленных в настоящей работе. Дальнейшие эксперименты и получение более точной информации о равновесных твердофазных отношениях в системе щелочных полевых шпатов помогут полнее осветить затронутый вопрос.

Институт геохимии  
Сибирского отделения Академии наук СССР  
Иркутск

Поступило  
10 XI 1970

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. В. Лыков, Теория теплопроводности, М., 1967. <sup>2</sup> В. Зайт, Диффузия в металлах, ИЛ, 1958. <sup>3</sup> Ж. Виар, Г. Сабатье, В кн. Очерки физико-химической петрологии, 1, «Наука», 1969. <sup>4</sup> J. McConnel, D. McKie, Mineral. Mag., 32, № 249 (1960).