

Л. М. ДЕЛИЦЫН, Б. Н. МЕЛЕНТЬЕВ, Л. В. ДЕЛИЦЫНА

ЛИКВАЦИЯ В РАСПЛАВАХ — ЗАРОЖДЕНИЕ, РАЗВИТИЕ, СТАБИЛИЗАЦИЯ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 7 XII 1973)

В работе рассматривается механизм распада гомогенного силикатно-солевого расплава на несмешивающиеся жидкие фазы.

При изучении щелочных силико-фторидно-фосфатных систем, моделирующих апатито-нефелиновые месторождения Хибин (¹, ²), было установлено, что большие объемы расплавов в момент ликвации приходят в интенсивное движение*. Объяснение этому феномену следует искать как в механизме ликвации, так и в процессах, протекающих непосредственно после акта ликвации. Поэтому целесообразно рассматривать этот процесс как трехстадийный. На первой стадии вблизи бинодали в гомогенном расплаве происходит формирование субтаксических областей — зародышей будущих фаз (³, ⁴); вторая стадия — акт ликвации; третья стадия — агглютинация капель и стабилизация эмульсии. При распаде гомогенного расплава в очень короткий промежуток времени от 10^{-6} до $\ll 1$ сек. (⁵), во всем его объеме возникает огромное количество капелек новой жидкой фазы, размер которой находится в пределах 20—100 Å (⁶). Состав возникшей новой жидкой фазы резко отличается от первоначального состава расплава, одновременно изменяется и состав матрицы. При таком резком нарушении состояния равновесия в расплаве обязательно возникает разнонаправленный поток концентраций компонентов — как на зародившуюся фазу, так и из нее в матрицу. Диффузионный поток на границе раздела жидкость — жидкость происходит в очень благоприятных условиях, так как эта граница всегда является подвижной. Из уравнения движения жидкой капли в жидкости известно, что на границе их раздела нормальная составляющая скорости обращается в нуль, тогда как касательная составляющая имеет конечную величину (⁷).

Поскольку поступательное и вращательное движение в момент ликвации возникает одноактно, повсеместно и в самых разных направлениях, то движение будет носить турбулентный характер. Турбулизация жидкости приводит к интенсивному ее перемешиванию и постоянному сдвигу диффузионного слоя, имеющегося на границе раздела жидкость — жидкость. В этом случае между двумя сближившимися и вращающимися независимо друг от друга каплями возникают зоны пониженной концентрации компонентов. Капли начинают слипаться с образованием шейки, и происходит их укрупнение. В крупных каплях наблюдается вихревое движение заключенной в них эмульсии, очевидно, имеющее также турбулентный характер (рис. 1А).

В возникшей эмульсии капли стремятся к укрупнению, т. е. уменьшению поверхностной энергии системы, в то же время турбулизация деформирует и дробит укрупняющиеся капли, не давая им разрастись больше определенного размера. Подобные жидкости представляют собой неустой-

* Шихты готовились из апатитового, нефелинового, сфенового концентратов и эгирива из эгиритовой жилы (материал Л. В. Козыревой) смешением с фторидом натрия (ч.д.а.). Вес шихты 200 г.

чивые системы, в которых будут постоянно меняться поверхностное натяжение, вязкость, плотность до тех пор пока эмульсия не стабилизируется и движение не прекратится. При турбулентном движении частота встреч капель несоизмеримо больше, чем при движении в неподвижной матрице или в ламинарном потоке. Поэтому образование слоев жидких фаз главным образом протекает в период турбулизации расплава, расплавшегося на несмешивающиеся жидкие фазы, и заканчивается в короткий промежуток времени.

После затухания интенсивного турбулентного движения начинается дальнейшее изменение объемов жидких слоев. Этот процесс протекает в сравнительно спокойных условиях и определяется скоростью осаждения или всплывания колонны капель в соответствующих матрицах в зависимости от их плотности и вязкости. В образовавшейся эмульсии капли, как правило, не слипаются вследствие наличия между ними неподвижного диффузионного слоя, хотя практически они соприкасаются и вызывают деформацию поверхности в местах соприкосновения. В природных магмах подобный процесс может вызвать образование ритмичной полосчатости.

В общей структуре турбулентного потока находятся многочисленные мелкие вихри, имеющие вытянутую форму и асимметричное строение (рис. 1Б). Направление движения в каждом малом вихре свое собственное, но так как на весь поток накладывается гравитационное поле, то в целом они подчиняются направлению движения большого вихря. В случае срыва вихрей они образуют самостоятельные потоки в жидкости. В вихрях, возникающих при турбулизации жидкости, создаются зоны сгущения и разрежения эмульсии. В сгустившихся до определенной плотности участках эмульсии движение затухает, т. е. вязкость их возрастает, и эти участки будут вести себя по отношению к разреженным участкам как твердые поверхности, и трение на подобной границе увеличивается. Внутри разреженных областей движение эмульсии будет продолжаться с образованием новых зон сгущения и разрежения, до тех пор пока движение не прекратится полностью. Очевидно, средняя величина поверхностного натяжения эмульсии в этих зонах будет различная; в таком случае должны возникнуть перепады давления и температуры в объеме расплава, заставляющие капли двигаться из зон сжатия в зоны разрежения. Кроме того, в местах сочленения разнонаправленных вихрей возникают области с пониженной плотностью эмульсии, что приводит к образованию остроугольных фигур (рис. 1В), подобных ксенолитам «брекчиевидных» текстур апатитовых руд Хибин.

В полосчатых образованиях, как правило — в линейно вытянутых полосах обособляются капли почти одинакового размера. Вероятно, это явление обусловлено различной скоростью движения неоднородной жидкости в турбулентном потоке.

На рис. 1Г показан характер вращения линзообразного жидкого тела. При этом крупные капли отжимаются от тела под влиянием центробежной силы. Степень и характер отжатия отделившейся фазы зависят от температуры, плотности эмульсии и скорости вращения тела.

На возникшее движение жидких фаз накладывается температурный градиент, значительно усложняющий картину, однако конвективное перемешивание в этот короткий период времени не будет играть определяющей роли.

Данные оптических и электронно-микроскопических исследований позволяют установить некоторый критический диаметр капли, в нашем случае равный $\sim 0,5$ мкм. Капли, диаметр которых меньше критического, не испытывают деформации, сохраняют сферическую форму и ведут себя подобно твердым телам. Капли, размер которых $> 0,5$ мкм, испытывают деформации, заметно вытягиваются и ведут себя как жидкости, находящиеся в гравитационном поле.

Процесс укрупнения капель протекает в короткий промежуток времени, свидетельством чему является факт отстаивания заключенной в них эмульсии.

Вовлечение больших масс ликвирующих жидкостей в описанные виды движения может повлечь за собой формирование ряда геологических объектов. Таким объектом, с нашей точки зрения, являются апатито-нефелиновые месторождения Хибин, возникающие в результате ликвационной дифференциации *in situ* ийолит-уртитовой магмы.

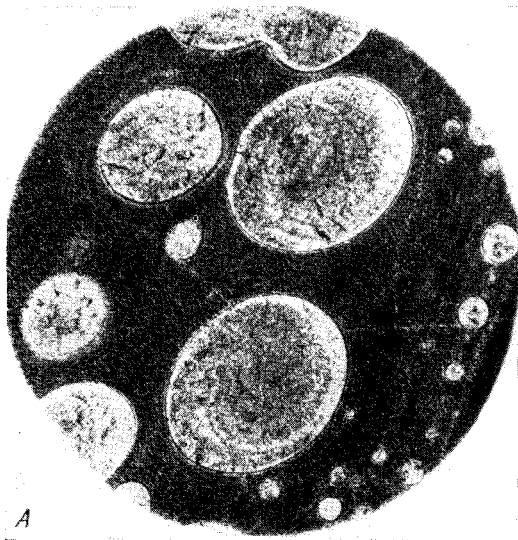
Выражаем признательность А. С. Москалеву за обсуждение экспериментальных данных по механизму ликвации.

Государственный институт горнохимического сырья
Люберцы Московской обл.

Поступило
7 XII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

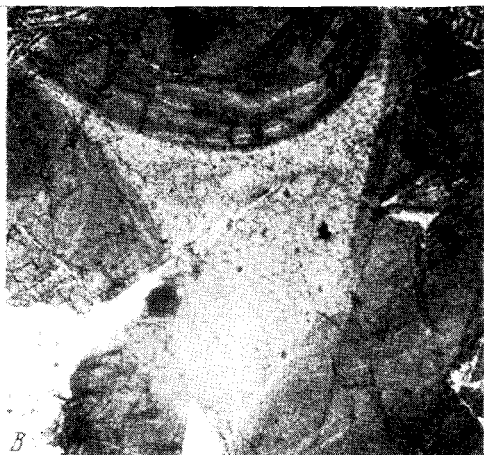
- ¹ Б. Н. Мелентьев, Л. М. Делицын, ДАН, т. 186, № 1 (1969). ² Л. В. Делицына, Б. Н. Мелентьев, ДАН, т. 188, № 2 (1969). ³ О. А. Есин, Усп. хим., т. 26, в. 12 (1957). ⁴ J. W. Cahn, R. I. Charles, Phys. and Chem. of Glasses, v. 6, № 5 (1965). ⁵ В. Н. Филипович, Неорганические материалы, т. 3, № 6 (1967). ⁶ В. Н. Филипович, Неорганические материалы, т. 3, № 7 (1967). ⁷ В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, М., 1959.



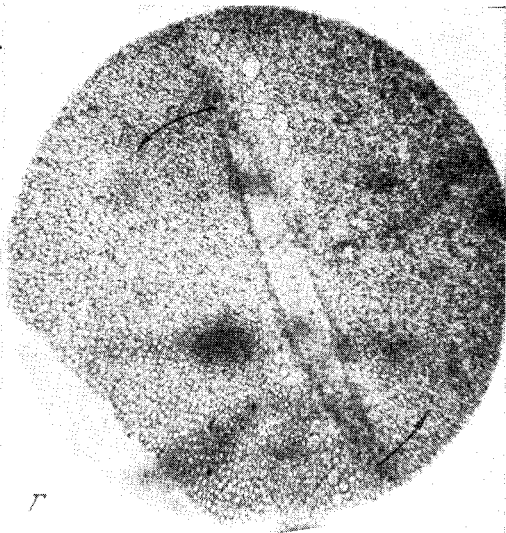
A



B



B



G

Рис. 1. А — вихревое движение силикатной эмульсии в фосфатно-фторидных кашлях; 55×. Б — турбулентный поток в ликвирующем расплаве. Области с повышенной (1) и пониженной (2) плотностью солевой эмульсии. В — раскристаллизованная фосфатно-фторидная капля; 35×. Г — образование остроугольных фигур в местах соленых вихрей; 35×. Д — характер вращения дискообразного жидкого тела; 55×