

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ

Препринт № 15

С.А. Кутолин, В.А. Кутолин

**СТРУКТУРНО-ТЕПЛОФИЗИЧЕСКАЯ
ТЕОРИЯ ВЯЗКОСТИ
МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ**

НОВОСИБИРСК 1988

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в области изучения вязкости магматических расплавов накоплен обширный и разносторонний материал, включающий экспериментальные данные и теоретические построения. Эти теории используют представления физики, химии и физической химии для описания зависимости вязкости как функции температуры, давления, состава и строения расплава, в том числе в области существования субликвидусных фаз. Несмотря на стройность и кажущуюся непротиворечивость теоретического аппарата и в ряде случаев хорошее совпадение теории с результатами эксперимента, в области теории вязкости, в том числе и магматических расплавов, возникла своеобразная проблемная ситуация.

С одной стороны, применение к силикатным и алюмосиликатным расплавам (О.А.Есин, П.В.Гельд /2/, Л.Н.Шелудяков /15/, Э.С.Персиков /10/) формулы Аррениуса - Френкеля - Эйринга (сокращенно - формулы АФЭ) в виде экспоненциальной зависимости вязкости от температуры и кажущейся энергии активации расплава свидетельствует о применимости к расплавам теорий Я.И.Френкеля /13/ и Е. Андраде /16/, а с другой стороны (Г.М.Панченков /9/, Л.Н.Шелудяков /15/), предлагаются более сложные теоретические построения о физической и физико-химической природе вязкости расплавов, причем в большинстве современных работ предпочтение отдается теории конфигурационной энтропии вязкости силикатных расплавов /17,19,20,21,24, 26,28/. Оставляя в стороне обсуждение по существу достоинств и недостатков этих теорий вязкости, можно указать на иной путь решения возникшей проблемной ситуации, в основе которого лежит анализ теплофизических закономерностей реологических сред. Как известно, теория подобия и физические модели такого подобия /5/, теория теплопроводности /7/ позволяют оперировать с представлениями, в которых отсутствуют так часто встречающиеся в теории расплавов большие значения энергии активации и вариация предэкспонен-

циальных членов в пределах нескольких порядков, что даже для кинетики химических процессов вызывает возражение у специалистов /3/, а тем более представляется **труднообъяснимым** явлением для описания вязкости расплавов, где, скажем, для магматических составов эти величины связываются не столько с химическими реакциями в расплаве, сколько с явлением деполимеризации мостикового (ковалентного) кислорода в сетке силиката или алумосиликата. Можно сказать, что существующий аппарат теории теплопроводности и физической химии пригоден для аналитического описания: во-первых, зависимости вязкости с температурой и давлением от состава расплава; во-вторых, количественного описания состава расплава как функции степени поляризации немостикового кислорода и его эффективного координационного числа, т.е. в частности, теоретически получить "критерий деполимеризации К", использованный Э.С.Персиковым /10/; в-третьих, показать, что эмпирические уравнения для расчета вязкости в субликвидусных расплавах могут быть выведены из представлений правила фаз как для равновесных, так и псевдоравновесных систем. При этом во всех указанных случаях не требуется введения представлений кажущейся энергии активации вязкости расплава, а величина предэкспоненциального члена для магматических расплавов определяется теплофизическими критериями и может быть вычислена в рамках используемого метода.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ
МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

Предположим, что температуропроводность и теплоотдача магматического расплава близки между собой. Для того чтобы охарактеризовать это равенство численно и в пространстве, и во времени можем воспользоваться критериями подобия соответственно Фурье (Fo) и Био (Bi), как это представлено, например, в книге А.В.Лыкова /7/. Тогда:

$$Fo = \frac{\alpha t}{\bar{R}^2}, \quad (1)$$

где критерий Фурье Fo есть число, которое характеризует температуропроводность α ($\text{см}^2/\text{сек}$) на теплотдачу \bar{R} (см). Критерий Био как критерий теплоотдачи в теории теплопроводности задан соотношением (2)

$$Bi = \frac{\alpha}{\lambda} H, \quad (2)$$

где α - коэффициент теплопередачи, λ - коэффициент теплопроводности, H - геометрическая координата тепловой конвекции критерия Био, величина которого характеризуется безразмерным числом Bi . Для макромолекулярных процессов аналогичный критерий Био записывается в [12],

$$Bi = \frac{D}{\beta \bar{R}} \quad (3)$$

где β - скорость теплоотдачи, D - коэффициент диффузии ($\text{см}^2/\text{сек}$). Поэтому размерности произведения $[\beta \bar{R}]$ тождественны размерности $[D]$, т.е. имеет место $[\beta \bar{R}] = [D]$, \bar{R} - геометрический параметр. Тогда в силу принятого условия близости температуропроводности и теплоотдачи ($\alpha \approx \beta$) магматического расплава критерий Био может быть записан в микромолекулярной форме (4):

$$Bi = \frac{Dr}{\alpha \bar{R}} \quad (4)$$

где размерность $[Dr] \equiv [\alpha \bar{R}]$, r - радиус диффундирующего из мостиковой структуры O° ($\equiv Si-O-Si$) в немостиковое O^- ($\equiv Si-O-Me$) состояние. \bar{R} - геометрический параметр перехода типа: $O^{\circ} \rightarrow O^-$. Теорией подобия, поскольку она оперирует с критериями подобия в форме отвлеченных чисел, не накладывает никаких условий, кроме самих величин критериев, при переходе от макропроцессов к макромолекулярным явлениям и микропроцессам.

По-видимому, именно в этом и состоит одно из основных достоинств метода подобия при описании явлений в форме моделей прямой аналогии, как это показали И.М.Тетельбаум, Я.И.Тетельбаум/II/ на многочисленных примерах решения практических задач, в том числе по геологии и геофизике.

Учитывая температуропроводность расплава в форме критерия F_0 (I) и теплоотдачу в форме критерия Bi (4), можем написать скорость ионной поляризации нестикового кислорода O^- в расплаве:

$$Dr = Bi F_0 \frac{\bar{R}^3}{t} \text{ см}^3/\text{с}. \quad (5)$$

Тогда по определению \bar{R} в условии (4) величину \bar{R}^3/t следует считать скоростью электронной поляризации ($\text{см}^3/\text{с}$) нестикового кислорода, которая для некоторой скорости поляризации A пусть не превышает среднегеометрической флуктуации температуропроводности расплава, т.е. определяется величиной не более $\sqrt{F_0}$.

Тогда имеем:

$$\bar{R}^3/t = A \sqrt{F_0}. \quad (6)$$

Из (5) и (6) получаем:

$$Dr = ABi \sqrt{F_0} \cdot F_0 = A \cdot \pi \cdot F_0, \quad (7)$$

где π назван А.В.Лыковым /7/ критерием Тихонова, макрофизическое определение которого дается соотношением:

$$\pi = Bi \sqrt{F_0} = \frac{\alpha \cdot \sqrt{t}}{\sqrt{\lambda c \gamma}} = \frac{\alpha}{\varepsilon} \sqrt{t}, \quad (8)$$

где c , γ , соответственно удельная теплоёмкость и плотность расплава, а ε — коэффициент тепловой активности тела. Критерий Тихонова численно равен отношению количества тепла, передаваемого к единице поверхности тела в первую единицу времени при разности температур между поверхностью расплава и окружающей средой в один градус, к коэффициенту тепловой активности расплава. Таким образом, условие (6), которое кажется несколько искусственным, не нарушает общей теплофизической модели расплава, а, наоборот, позволяет учитывать такое явление, как конвенция (условие третьего рода), в рамках критерия Тихонова.

Полученные результаты позволяют написать известный закон диффузии Эйнштейна (8)

$$Dr = \frac{RT}{6\pi\eta}, \quad (8)$$

где η - вязкость расплава в пузах, используя критерии подобия уравнения (7). Отсюда можно получить уравнение для расчета вязкости как функции температуры и критериев Ti , F_0 , или Bi , F_0 , в форме соотношения:

$$\eta = \frac{RT}{6\pi A Bi F_0 \sqrt{F_0}} = \frac{RT}{6\pi A i F_0}. \quad (9)$$

Ясно, что в зависимости от характера поляризации немоستيкового кислорода в магматических расплавах различных составов будет изменяться и степень поляризации немоستيкового кислорода θ (которая, как в дальнейшем будет показано, может быть рассчитана, например, и как степень деполимеризации расплава, введенная П. Сосье /27/ и Дж. Карроном /18/ и широко использованная Э.С. Персиковым /10/. Степень поляризации немоستيкового кислорода для расплава с повышением температуры T выше температуры ликвидуса T_L можно считать относительной величиной порядка:

$$\theta_T = \frac{T - T_L}{T_A},$$

которая будет изменяться в зависимости от величины критериев Ti и F_0 , т.е.

квидуса расплава T_A эта величина будет полностью определяться степенью поляризации θ немоستيкового кислорода в структуре расплава и значениями величин Ti и F_0 . Тем самым, зная функциональную зависимость $\theta = \theta(Ti, F_0)$, можно по θ расплава заданного состава определить Ti и F_0 , а следовательно, при данной величине T_A определить вязкость расплава.

Для расчета величин Ti и F_0 по данным θ , или наоборот, можно воспользоваться (см. рисунок 1) номограммой $\theta = f(Ti, F_0)$, приводимой в работе А.В. Лыкова /7/. Из уравнения (9) фактически следует:

$$\lg \eta^{теор} = \lg \frac{RT}{6\pi A Bi F_0 \sqrt{F_0}} - \lg A \quad (10)$$

и, полагая для температуры T_L ликвидуса вязкость:

$$\lg \eta_{\Lambda}^{теор} = \lg \frac{RT}{6\pi Bi F_0 \sqrt{F_0}} \quad (II)$$

получаем: $\lg \eta^{теор} = \lg \eta_{\Lambda}^{теор} - \lg A$ (I2)

Если скорость электронной поляризации немостикового кислорода σ определяется единичным объемом электронной поляризации $A=1$, то теоретическая вязкость в точности равна теоретической вязкости расплава при температуре ликвидуса:

$$\lg \eta^{теор} = \lg \eta_{\Lambda}^{теор} \quad (I3)$$

В этом случае, задаваясь величиной θ при условии равенства температуропроводности теплоотдаче расплава, т.е. $F_0 = Bi$, можно определить теплофизические условия, при которых экспериментальная вязкость расплава и её теоретическое значение совпадают, т.е. имеет место равенство:

$$\lg \eta_{\Lambda}^3 = \lg \eta^{теор} \quad (I4)$$

В табл. I приведены результаты такого расчета для расплавов гранита, андезита, толеита, лерцолита, дунита, где в качестве функции основности пород сопоставляются величины степени поляризации немостикового кислорода θ , структурно-химический показатель основности пород, который вычисляется по методике Э.С. Персикова /10/ как степень деполимеризации расплава $K = \sigma / \sigma^0$ по формуле (I5) и термодинамический показатель основности $\Delta Z_{298}^{H_2O}$, предложенный А.А. Маракушевым /8/.

$$K = \sigma / \sigma^0 = \frac{2(O - 2H)}{H} \cdot 100, \quad (I5)$$

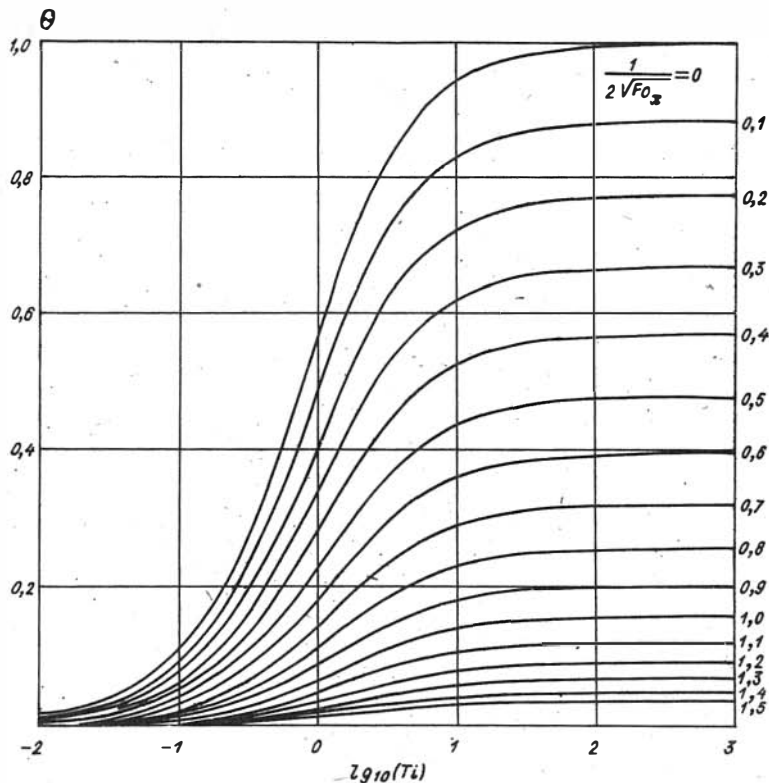
где O - число грамм-ионов кислорода и H - число грамм-ионов сеткообразователя в расплаве для данного состава горной породы.

Из табл. I следует, что формула (10) - (14) и необходимые расчеты по номограмме (см. рисунок) удовлетворительно описывают уменьшение вязкости расплава с увеличением температуры. Увеличение температуропроводности и теплоотдачи, определяемое ростом критериев F_0 и Bi соответствует уменьшению вязкости и сопровождается, естественно, увеличением степени поляризации немостикового кислорода θ в расплаве. Величина же θ изменяется симбатно

Таблица I

Показатели основности магматических пород
и теплофизическая характеристика их расплавов

Средний состав пород /10/	Температура ликвидусса (T _л), К	$\rho g \eta_{\lambda}^3 : \rho g \eta_{\lambda}^{теор}$	B_i	F_0	$\lg T_i : \frac{1}{2\sqrt{F_0}}$	θ	K	$\Delta Z_{2,98}^{H_2O}$ ккал		
Гранит (N _{H₂O} = 0)	1323	8,0	0,005	0,005	-3,417	7,07	0	0,03	1,02	
Гранит (N _{H₂O} = 2 мас.%)	1173	6,9	0,025	0,025	-2,379	3,16	0	15,3	-	
Андезит (N _{H₂O} = 0)	1373	4,46	0,10	0,10	-1,485	1,58	0	17,2	1,88	
Толейт (N _{H₂O} = 2 мас.%)	1373	2,53	0,70	0,70	-0,230	0,598	0,40	85,2	-	
Лерцолит (N _{H₂O} = 0)	1623	0,707	0,720	4,00	4,0	0,894	0,250	0,72	215	4,07
Дунит (N _{H₂O} = 0)	1973	-0,737	-0,750	17,00	17,00	1,827	0,121	0,86	372	4,84



Зависимость между степенью поляризации немостикового кислорода расплава и критерием Тихонова для разных значений критерия Фурье

структурно-химическому показателю основности пород (степень деполимеризации расплава) K и термодинамическому показателю основности $\Delta Z_{298}^{H_2O}$. Из результатов расчета, приведенных в табл. I и номограммы (рисунок), следует достаточно любопытный факт, чтобы оставить его незамеченным. При весьма малых величинах температуропроводности и теплоотдачи расплава, когда степень поляризации немостикового кислорода в расплаве близка нулю, десятичный логарифм критерия Тихонова стремится к вполне определенной величине: $\lg T_i = -3,5$. Можно лишь предположить, что именно этим

теплофизическим фактом и объясняется близкое по величине значение десятичного логарифма вязкости предэкспоненциального члена для большинства расплавов в известной формуле Аррениуса-Френкеля-Эйринга, когда оказывается $\lg \eta_0 \approx -3,5 / 10$.

Симбатность изменения величин θ и K в определении основности магматических пород и сходство в определении этих понятий по своей физико-химической природе позволяет надеяться на более строгое определение этих понятий на основе, например, представленной структурной химии.

СТЕПЕНЬ ПОЛЯРИЗАЦИИ НЕМОСТИКОВОГО КИСЛОРОДА МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

Поскольку теплофизическая картина расплава определяет степень поляризации немоستيкового кислорода, то важным моментом является точное определение величины θ для расплавов силикатов, элимосиликатов, магматических расплавов различного состава. От точности определения величины θ зависит точность величины F_0 , по которой согласно условию, принятому для расплава, когда температуропроводность равна теплоотдаче, т.е. $F_0 = V_1$, можно определить T_1 . И, наоборот, задаваясь $F_0 = V_1$, по величине T_1 находили θ (см. рисунок).

Пусть процесс поляризации мостикового кислорода O_k° и его превращения в немоستيковый кислород O^- подчиняется схеме:



тогда можно считать, что степень поляризации немоستيкового кислорода есть произведение ионности кислорода i_0 вещества данного состава на число независимых компонентов K , учитывающих химическую рекомбинацию числа атомов немоستيкового кислорода kO^- в расплаве и их превращение в мостиковый кислород O_k° . Таким образом, можно написать

$$\theta = i_0 \cdot K = i_0 (k-1). \quad (I6)$$

Поскольку k в описании величины числа атомов немоستيкового кислорода kO^- есть среднее число атомов, окружающих данный атом, относящийся или к катиону, или к аниону расплава, то можно рассматривать величину k как среднее геометрическое от величины координационного числа, образуемого немоستيковыми кислородами и по-

этому $k = \sqrt{KZ}$, т.е. (16) можно записать в форме соотношения:

$$\theta = i_0 (k-1) = i_0 (\sqrt{KZ}-1). \quad (17)$$

Ионность кислорода, например, в соединении $M_m A O_n$, будет по С.С.Бацанову /I/ равна:

$$i_0 = \frac{Z_A i_A + m Z_M i_M}{Z_A + m Z_M}, \quad (18)$$

где Z_A , Z_M - заряды ионов атомов в соединении; i_A , i_M - ионности связей А - О и М - О с учетом их валентностей, значения которых могут быть взяты из таблиц I и II приложения в монографии С.С.Бацанова /I, с. 281-286/. Так, например, в $CaCO_3$:

$$i_0 = \frac{4 \text{ C-O}^{+2} \text{ Ca-O}}{6} = 38 \% \text{ при } i_{\text{C-O}} = 0,15 \text{ и } i_{\text{Ca-O}} = 0,84 /I2/.$$

Из (17) следует любопытный вывод. Если ионность кислорода соединения не равна нулю, то во всяком случае, величина поляризации немостикового кислорода θ может быть близкой к нулю в том случае, если координационные числа (КЧ) немостикового кислорода невелики. Это значит, что расплавы веществ одного состава могут обладать различной величиной КЧ и, следовательно, иметь различные значения θ при близких

личной зависимостью вязкости от температуры и давления. С целью иллюстрации возможности использования разобранных представлений произведем соответствующие расчеты величины θ для расплавов породообразующих минералов, рассчитывая величины степени ионности кислорода i_0 по формуле (18) и привлекая соображения о значениях КЧ для этих минералов. Можно полагать, что в ряду: кварц - альбит - ортоклаз - жадеитовый состав ($NaAlSi_3O_8$) при атмосферном давлении величины КЧ поляризованного немостикового кислорода в структуре сетки будут невелики. По существу степень ковалентности мостикового кислорода по оценкам длинноволновой ИК-спектроскопии достаточно велика, и поэтому в этих случаях можно положить $\theta \approx 0$, т.е. $(KCH-I) \approx 0$.

В таблице 2 приведены расчетные значения $\theta = \theta(i_0, KCH)$ и показатели основности породообразующих минералов: термодинамический показатель $\Delta Z_{1200}^{H_2O}$, степень деполимеризации расплава К и условный потенциал ионизации γ . Обращает на себя внима-

ние тот факт, что η оказывается фактически непрерывной функцией, которая в пределах заданных КЧ изменяе

$\Delta Z_{1200}^{H_2O}$ и γ . В таблице 3 приведены результат

сти данных расплавов породообразующих минералов, вычисленные по формуле (11) для температуры ликвидуса T_L по данным теплофизических параметров F_0 , T_1 , V_1 , которые были определены по расчетным значениям величин θ (табл. 2) и номограмме (см. рисунок). Результаты расчета вязкости хорошо совпадают с эмпирическими значениями и могут тем самым также служить характеристикой основности расплава. На примере данных табл. 2 убеждаемся, что рассматриваемая структурно-теплофизическая модель расплава удовлетворительно описывает изменение вязкости с температурой. Более того, сопоставление результатов расчета вязкости при температуре ликвидуса, приведенных в табл. 1 и 2, убеждает в том, что данные таблиц по вязкости и теплофизическим характеристикам могут служить "стандартом", по которому для расплава неизвестного состава, по известной в эксперименте вязкости, могут быть оценены его теплофизические характеристики, степень поляризации немостикового кислорода, а сами табл. 1 и 2 могут служить шкалой основности магматических пород и породообразующих минералов в области их температур ликвидуса. В области температуры ликвидуса при величинах теплофизических критериев Фурье $F_0 \ll 0,33$ и Био $Bi \ll 0,33$ экспериментальное значение вязкости лежит в области $10^8 + 10^6$ пуаз ($\theta \approx 0$); при критериях теплопроводности и теплоотдаче $0,33 \ll F_0 = Bi \leq 1$ величина вязкости расплава $\eta = 10^4 - 10^2$ пуаз ($\theta = 0,22 + 0,50$); в области $1,5 \leq F_0 = Bi \leq 7,2$ $\eta = 10^{1,87} + 1,12$ пуаз ($\theta = 0,56 + 0,80$), а в области $F_0 = Bi > 15$ вязкость расплавов при температуре ликвидуса $\eta < 0,20$ пуаз ($\theta = 0,90 + 0,97$). Чем выше степень поляризации немостикового кислорода в расплаве, тем меньше вязкость расплава при температуре ликвидуса.

Таблица 2

Сопоставление результатов расчета степени поляризации немостикового кислорода θ с показателями основности породообразующих минералов

Вещество	Степень ионности кислорода	KЧ	θ	ΔZ $\frac{H_2O}{1200}$, ККАЛ	K	γ , ККАЛ/МОЛЬ	K _{испр}
KAlSi ₂ O ₆ (лейцит)	0,52	2	0,22	0,537	0	195,7	118
NaAlSi ₃ O ₈ (нефелин)	0,44	4	0,44	2,055	0	185,2	220
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ (анортит)	0,46	4	0,46	1,458	0	197,0	230
KAlSi ₄ O ₈ (кальсилит)	0,56	4	0,56	2,463	0	182,4	280
CaMgSi ₂ O ₆ (диопсид)	0,52	6	0,75	1,546	200	191,7	375
MgSi ₃ O ₇ (энстатит)	0,54	6	0,78	1,858	200	197,1	390
Fe ₂ Si ₄ O ₉ (фаялит)	0,43	8	0,79	1,872	400	189,0	395
Mg ₂ Si ₄ O ₉ (форстерит)	0,49	8	0,90	4,006	400	184,5	450
Ca ₂ Si ₄ O ₉ (ларнит)	0,53	8	0,97	5,818	400	169	500

Таблица 3

Результаты расчета вязкости расплавов породообразующих минералов по данным степени поляризации немостикового кислорода θ при температуре ликвидуса T_L

Вещество	T_L, K	θ	ρ_0	v_1	$\lg \bar{\eta}$	$\lg \eta_{\Lambda}^{теор}$	$\lg \eta_{\Lambda}^3 / \rho_0 / D, A$	
SiO ₂ (кварц)	1953	0	0,007	0,007	-3,200	7,62	7,7	5,75
NaAlSi ₃ O ₈ (альбит)	1393	0	0,009	0,009	-0,038	7,20	7,16	9,40
KAlSi ₃ O ₈ (ортоклаз)	1423	0	0,012	0,012	-2,852	6,91	6,94	9,58
NaAlSi ₂ O ₆ (анальцит)	1413	0	0,021	0,021	-2,492	6,30	6,10	8,62
KAlSi ₂ O ₆ (лейцит)	1959	0,22	0,33	0,33	-0,715	3,48	3,42	8,84
NaAlSi ₄ O ₈ (нефелин)	1799	0,44	0,80	0,80	-0,144	2,49	2,45	7,66
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ (анортит)	1823	0,46	0,90	0,90	-0,068	2,37	2,38	7,87
KAlSi ₄ O ₈ (кальсилит)	2023	0,56	1,50	1,50	0,262	1,87	1,79	7,90
CaMgSi ₂ O ₆ (диопсид)	1664	0,75	4,1	4,1	0,910	0,705	0,695	8,82
MgSi ₃ O ₇ (энстатит)	1813	0,78	5,9	5,9	1,145	0,350	0,351	6,83
Fe ₂ Si ₄ O ₉ (фаялит)	1478	0,79	7,2	7,2	1,273	0,048	0,049	8,64
Mg ₂ Si ₄ O ₉ (форстерит)	2163	0,90	23	23	2,022	-1,036	-1,065	7,64
Ca ₂ Si ₄ O ₉ (ларнит)	2403	0,97	30	30	2,194	-1,277	-1,306	8,17

**СТЕПЕНЬ ПОЛЯРИЗАЦИИ НЕМОСТИКОВОГО КИСЛОРОДА Θ
И СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЙ ПОКАЗАТЕЛЬ ОСНОВНОСТИ ПОРОД К
(степень деполимеризации расплава)**

Величина степени деполимеризации K оказывается разрывной функцией основности расплава. Этот момент усложняет возможность оперирования с такой величиной при количественных практических расчетах. Действительно, Э.С. Персиков указывает следующие пределы операции с величинами K , расчет которых производится по формуле (15): 1) $0 \leq K < 17$; 2) $17 \leq K < 100$; 3) $100 \leq K < 400$. Таким образом, величины степени деполимеризации расплава K практически могут быть использованы в различных формулах для определения вязкости, что увеличивает неоднозначность метода расчета. Учитывая, что по своей физической сущности величины Θ и K близки и представляют собой один и тот же подход к определению поляризации немоستيкового кислорода O^{2-} в структуре расплава, состоянием которого определяется вязкость расплава, можно рассматривать величину Θ как удвоенное значение степени деполимеризации немоستيкового кислорода, отнесенное к 1 литру (1000 мл) расплава (19), (20).

$$\Theta = \frac{2K}{1000}, \quad (19)$$

$$K = i_0 \frac{K\check{C} - 1}{2} \cdot 10^3. \quad (20)$$

"Исправленные" значения величин K в форме $K_{\text{испр}}$ приведены в табл. 2. При этом можно отметить разумную корреляцию между K и $K_{\text{испр}}$ с учетом высказанных замечаний. Однако расчет Θ по данным K требует уяснения масштаба значений величины $\lg A$ в уравнении (12), которая для расчетных значений Θ по формуле (17) была принята равной нулю по условию (13), поскольку A есть скорость рефракции немоستيкового кислорода, т.е. изменение рефракции в единицу времени ($\text{см}^3/\text{с}$). Если в качестве величины A избрать относительный объем рефракции P^3 немоستيкового кислорода, отнесенный к относительному объему поляризуемостей всех немоستيковых кислородов O^{2-} в 1000 мл расплава, можно сказать, что такая относительная величина A в единицу времени будет величиной постоянной и равной в точности \mathcal{U} , так как

$P = \frac{3}{4} \pi N\alpha$, где P - рефракция, α - поляризуемость, N - число Авогадро и отношение: $(0,75 P/N\alpha)^3 \equiv A = \pi^3$.

Поэтому, если величина θ оценивается через величину K как удвоенная степень деполимеризации, отнесенная к 1000 мл расплава, т.е. как $\theta = 2K/1000$, то формулу (12) следует записать, принимая во внимание $A = \pi^3$:

$$\lg \eta^{теор} = \lg \frac{RT}{6\pi Bi F_0 \sqrt{F_0}} - \lg \pi^3. \quad (21)$$

Полученный результат не является надуманным, а отражает изменение "масштаба" измерения величины θ при ее расчете через K . Оценка "масштаба" такого перехода в формулах (12) и (21) убеждает в справедливости сделанных допущений, в том числе и относительно величины $A = \pi^3$, поскольку предлагаемый "способ выражения концентрации" θ , отнесенный к 1000 мл расплава и величина $A = \pi^3$ отличаются друг от друга, принимая во внимание условие о "средней геометричности" явления (6) на $\frac{\sqrt{1000} - \pi^3}{\sqrt{1000}}$. 100% = 1,9%.

Поэтому (21) тождественно (22):

$$\lg \eta^{теор} = \lg \frac{RT}{6\pi \sqrt{1000} Bi F_0 \sqrt{F_0}} = \frac{RT}{6\pi^4 Bi F_0 \sqrt{F_0}}. \quad (22)$$

Таким образом, уравнение (22), по которому можно вычислить вязкость расплава при температуре ликвидуса, когда величина степени поляризации немоستيкового кислорода расплава θ оценивается по данным структурно-химического критерия Э.С.Персикова K как величина $\theta = 2K/1000$, отличается от уравнения (II) - (14) только "масштабным фактором" $\sqrt{1000}$. В табл. 4 приведены результаты расчета вязкости расплавов горных пород и по уравнению (22), когда $\theta = 2K/1000$, которые сопоставлены с экспериментальными величинами вязкости и расчетными величинами вязкости по методу Э.С.Персикова /10/, расчеты которого по вязкости расплавов осуществлялись полуэмпирическим методом на основании экспоненциальной зависимости вязкости от температуры. Настоящие расчеты проведены на основании теоретической формулы (22) и хорошо согласуются как с экспериментальными данными, так и с данными полуэмпирического метода Э.С.Персикова. Кроме того, табл. 4 иллюстрирует в том числе и тот факт, что структурно-химический критерий K может быть ис-

Вязкость расплавов горных пород, структурно-химические (θ, κ) показатели и теплофизические критерии расплава

Порода, данные из /10/	κ	$\theta = \frac{\dots}{1000}$	T, K	θ_{gr}	ν_1	ν_0	$+ \theta_{gr}$	$\frac{\theta_{gr}}{22}$ теор.	$\frac{\theta_{gr}}{10}$ теор.
Дунный базальт	193	0,384	1668	1,0	0,694	0,694	-0,235	1,1	0,83
Базальт Апохончич	103	0,206	1373	1,82	0,309	0,309	-0,757	1,92	1,98
Базальт	91	0,182	1473	2,08	0,277	0,277	-1,104	2,06	2,05
Базальт Апохончич	70	0,140	1573	1,91	0,227	0,227	-1,276	2,31	1,98
Андезит	19	0,038	1573	3,8	0,111	0,111	-1,418	3,07	3,2
Андезит	30	0,060	1673	3,89	0,148	0,148	-1,232	2,79	2,43
Гранит средний	5	0,010	1373	-	0,005	0,005	-3,417	6,35	6,64
Дунит	380	0,76	2153	0,35	5,165	5,165	1,059	-0,92	-0,93

пользован в рассматриваемой структурно-теплофизической модели расплавов без применений категорий "энергия активации" и "пред-экспоненциальный член" уравнения вязкости АФЭ.

ВЯЗКОСТЬ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ, ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА РАСПЛАВА

С увеличением температуры расплава выше температуры ликвидуса возрастает температуропроводность и теплоотдача расплава, т.е. увеличиваются значения критериев ν_0 и ν_1 . В полном соответствии с этими фактами вязкость расплава должна уменьшаться, что и подтверждается расчетами. При этом, например, для расплавов в системах Li_2O-SiO_2 и Na_2O-SiO_2 происходит с возрастанием температуры увеличение степени поляризации немостикового кислорода $\theta = i_0 (\sqrt{KЧ} - 1)$, связанное с изменением координационного числа. Естественно полагать, что при определенных внешних условиях воздействия на расплав (температура, давление) возможно не только возрастание КЧ, но и его уменьшение, что может привести как к повышению, так и к понижению вязкости, например, при повышении давления. Тем самым, по величине вязкости расплава можно судить и о температуропроводности, теплоотдаче расплава, и о степени поляризации немостикового кислорода в расплаве, изменении его координационного числа (табл. 5). Из таблицы 5 следует, что с увеличением температуры расплава понижение вязкости связано с ростом

Таблица 5

Вязкость и структурные теплофизические свойства
некоторых силикатных расплавов
в зависимости от температуры

Содержание окисла		Т, К	η_{993}	V1	F ₀	η_{9T}	θ	i ₀	$\frac{\theta}{i_0} + 1)^2 = KClO^-$	KClO ₂ ⁻
мол. %	мас. %									
Li₂O - SiO₂										
30	17,6	1473	2,06	1,1	1,1	0,061	0,46	0,46	4,18	8
		1573	1,74	1,5	1,5	0,262	0,57	0,46	5,01	10
		1673	1,45	2,0	2,0	0,447	0,62	0,46	5,51	10
		1773	1,2	2,7	2,7	0,640	0,67	0,46	6,03	12
Na₂O - SiO₂										
40	40,9	1273	2,65	0,6	0,6	-0,329	0,36	0,47	3,12	6
		1473	1,75	1,5	1,5	0,262	0,57	0,47	3,32	6
		1673	1,15	2,7	2,7	0,640	0,67	0,47	5,88	12

температуропроводности и теплоотдачи вследствие роста координационного числа немостикового кислорода КЧ, что, соответственно, при заданной ионности кислорода сопровождается ростом степени поляризации немостикового кислорода. То, что значение координационного числа немостикового кислорода O^- принимает в ряде случаев необычные численные значения, отличные от 4 и 6, связано скорее всего с тем, что расчет по формуле (17) производится на один атом немостикового кислорода O^- . Следовательно, значения КЧ, рассчитанные на два атома O_2^- (молекулу) немостикового кислорода принимают всегда значение, кратное 2. Однако вполне возможно, что и нечетные значения координационного числа немостикового кислорода существуют в расплаве как форма нарушения ближнего порядка между атомами, форма, которая и обуславливает ионную проводимость расплава.

Воспользуемся формулой Герцога, приведенной в учебнике И.И.Котикова /4/ по физической химии, для определения молекулярного веса расплава:

$$M = \frac{(RT)^3}{152 \cdot N^2 \cdot \pi^2 \cdot \eta^3 \cdot D^3 \cdot V} \quad (23)$$

Запишем формулу Эйнштейна диффузии нестикового кислорода для I моля расплава:

$$r = \frac{RT}{6\pi N\eta D} \quad (24)$$

где N - число Авогадро. Возведем (24) в третью степень и поделим на соотношение (23), получаем:

$$\frac{r^3}{M} = \frac{3}{4} \frac{V}{N\pi} \quad (25)$$

и для удельного объема $v \equiv V$ имеем соотношение

$$r = (3,96 \cdot 10^{-25} M)^{1/3} \text{ см}, \quad (26)$$

которое позволяет оценить размер диффундирующих в расплаве частиц $D = 2r$ по формуле (27), зная молекулярный вес расплава M :

$$D = \frac{2}{10^{-8}} \cdot (3,96 \cdot 10^{-25} M)^{1/3} \text{ \AA} \quad (27)$$

Результаты расчета, приведенные в табл. 3 для расплавов породообразующих минералов, близки к описанным в литературе /10/ и свидетельствуют, вообще говоря, о том, что размеры частиц в расплаве идентичны или дискретному аниону с размером $\sim 5 \text{ \AA}$, или удвоенной его величине.

Попробуем теперь разобраться в том, как структура расплава с размерами частиц $D = 2r$ влияет на диффузию нестикового кислорода $O^{\cdot-}$, например в минералах горных пород при температуре ликвидуса. В какой степени механизм такой диффузии отличается от механизма диффузии мостикового кислорода в минералах горных пород, в расплавах которых при температуре ликвидуса степень поляризации нестикового кислорода $\theta \cong 0$ (кварц, альбит, ортоклаз)? Наконец, какими механизмами и теплофизическими величинами будет при температуре ликвидуса обуславливаться электропроводность и как можно представить себе раздельный вклад мостикового и нестикового кислорода в такую электропроводность на примере расплавов породообразующих минералов?

Из уравнения Герцога (23) для молекулярной диффузии расплава при температуре T_d можно написать уравнение (28), связывающее через инвариант вязкость η , коэффициент диффузии D и молекулярный вес расплава. При эффективной температуре переноса единицы

объема кислорода в расплаве, равной $T_{эф} = T_L^3$,

$$D r^3 \sqrt{M} = T^5 \cdot const / \sqrt[3]{V}, \quad (28)$$

где отношение: $const / \sqrt[3]{V}$, определяется лишь величиной удельного объема, равной по (26) единице. Таким образом, соотношение $const / \sqrt[3]{V}$, которое может быть близко 2 + 12 (см. цитируемый учебник И.И. Котикова /4/), можно рассматривать как эффективное координационное число частиц, диффундирующих в расплаве. На основании табл. 2, где приводятся значения КЧ для минералов горных пород, выберем $const / \sqrt[3]{V} = 6$. Тогда имеем соотношение (29) для расчета коэффициента диффузии единицы объема расплава по данным табл. 3:

$$D = \frac{6 T_L^3}{r^3 \sqrt{M}}. \quad (29)$$

Определив таким независимым способом коэффициент диффузии кислорода по уравнению, которое не является следствием рассматриваемой структурно-теплофизической теории расплава (СТР), можно по уравнениям (5) и (6), (7) оценить, наконец, значение коэффициента А, который заведомо принимали близким единице и который до сих пор имел смысл "масштабного" фактора в определении скорости электронной поляризации (рефракции) немостикового кислорода в расплаве. Таким образом, из (5) - (7) и (29) должно следовать:

$$A = \frac{6 T_L^3}{r^3 \sqrt{M} \cdot Bi \cdot E \cdot \sqrt{E}} \quad (30)$$

Наконец, зная величину D , по уравнению Нернста /4/, сравниваемому коэффициент диффузии с абсолютными значениями скорости движения катиона и аниона $\ell_k : \ell_a$; получим:

$$D = \frac{1}{2RT_L} \left(\frac{1}{\ell_k} + \frac{1}{\ell_a} \right). \quad (31)$$

Полагая, что скорость $\ell_k = 2\ell_a$ (это вполне разумно, так как по данным табл. 3 размеры диффундирующих частиц лежат в пределах

$2r = 5\text{ \AA}$ и $2r \approx 10\text{ \AA}$), имеем:

$$D = \frac{1}{2RT_L} \left(\frac{3\ell_a}{2\ell_a \cdot \ell_a} \right) = \frac{3}{4RT_L \ell_a} \quad (32)$$

Таблица 6

Результаты расчета значений физико-химических параметров расплава породообразующих минералов при температуре ликвидуса $T_{л}$

Вещество	M	$r \cdot 10^8$ см	θ	D , см ² /с	A_3 , см ³ /с	i_0	$i_0 \cdot 10^5$, см/с	$i_0 \cdot 10^5$, см/с	U_a	U_k	λ_{∞}	λ_v
SiO ₂ (кварц)	60,06	2,88	0	114,12	0,80	0,37	0,17	0,34	10,9	21,9	32,8	12,1
NaAlSi ₃ O ₈ (альбит)	262,18	4,70	0	253,78	1,55	0,50	0,11	0,21	1,6	3,2	4,8	2,4
KAlSi ₃ O ₈ (ортоклаз)	278,18	4,79	0	264,84	0,80	0,50	0,10	0,20	1,4	2,8	4,2	2,1
KAlSi ₂ O ₆ (лейцит)	218,12	4,42	0,22	7,50 · 10 ⁵	0,53	0,52	0,25 · 10 ⁻⁴	0,50 · 10 ⁻⁴	4,4 · 10 ⁻⁴	8,8 · 10 ⁻⁴	1,3 · 10 ⁻³	6,9 · 10 ⁻⁴
KAlSi ₄ O ₈ (кальсийнит)	158,06	3,95	0,56	7,65 · 10 ⁷	1,09	0,56	0,20 · 10 ⁻⁶	0,40 · 10 ⁻⁶	4,9 · 10 ⁻⁶	9,8 · 10 ⁻⁶	1,5 · 10 ⁻⁵	8,2 · 10 ⁻⁶
MgSiO ₃ (энстатит)	100,38	3,42	0,78	2,70 · 10 ⁹	1,09	0,54	0,65 · 10 ⁻⁸	1,3 · 10 ⁻⁸	2,5 · 10 ⁻⁷	5,0 · 10 ⁻⁷	7,5 · 10 ⁻⁷	4,0 · 10 ⁻⁷

* Среднее арифметическое $\lambda = 0,977$

Откуда получаем:

$$\left. \begin{aligned} \lambda_a &= \frac{3}{4RT_{л}D} \\ \lambda_k &= \frac{3}{2RT_{л}D} \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

Знание абсолютных скоростей движения иона позволяет определить значение подвижностей ионов (U_a, U_k) в расплаве, оценить значение эквивалентной электропроводности и величину электропроводности λ_v расплава, связанных известными в физической химии соотношениями /4/:

$$\left. \begin{aligned} U_a &= 96500 N 1a \\ U_k &= 96500 N 2 1a \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

где $F = 96500$ - постоянная Фарадея; N - число грамм-эквивалентов анионов из расчета анионов, содержащих 4-валентный кремний, $C = M/4$ (M - молекулярный вес расплава) в 1000 мл расплава, т.е. $N = 1000/C$.

$$\lambda_{\infty} = U_a + U_k \quad (3)$$

$$\lambda_v = i_0 (U_a + U_k), \quad (36)$$

где i_0 - степень основности кислорода минерала горной породы (см. табл. 2).

В табл. 6 приведены результаты расчетов значений физико-химических параметров расплава породообразующих минералов при температуре ликвидуса $T_{л}$.

Как показывают результаты расчета по уравнению (30), среднее арифметическое значение величины $A = 0,977$, что действительно близко 1. Это важный результат теории. Он показывает, что уравнения для расчета вязкости (10) - (12) применимы к явлениям микромолекулярного порядка в расплавах. Следует иметь в виду, что этот результат получен путем расчета коэффициента диффузии D и размера диффундирующих частиц в расплаве по формуле Терцога, выведенной независимым методом. Таким образом, теплофизические критерии теплоотдачи и теплопроводности пригодны для описания микромолекулярных явлений диффузии в расплавах горных пород. Сам фактор A имеет вполне определенный физический смысл. Это скорость рефракции немостикового кислорода в расплаве; когда критерий температуропроводности $\sqrt{Fo} \rightarrow 1$, то $R/t \equiv A$, по формуле (6). Равенство $A=1$ означает для расплава минералов горных пород, что скорость изменения рефракции кислорода есть довольно медленный процесс, и поэтому именно ей, наиболее медленной стадией процесса, лимитируется диффузия и изменение вязкости с температурой. Действительно, в ряду: фаялит (Fe_2SiO_4) - форстерит (Mg_2SiO_4) - ларнит (Ca_2SiO_4) рефракция кислорода (\bar{R}_O), по данным С.С. Баданова /1/, составляет $3,68 \text{ см}^3$; $3,43 \text{ см}^3$ и $3,92 \text{ см}^3$. Следовательно, скорость изменения рефракции кислорода за каждые 4 секунды составит соответственно величины $A = \frac{R_O}{4} = 0,92 \text{ см}^3/\text{с}$; $0,86 \text{ см}^3/\text{с}$; $0,98 \text{ см}^3/\text{с}$, что весьма близко расчетным значениям для рассматриваемого класса. Итак, можно считать доказанным, что лимитирующей стадией диффузии в расплавах минералов горных пород является диффузия кислорода. Табл. 6 позволяет оценить по приведенным в ней расчетным величинам коэффициентов диффузии и параметрам электропроводности расплава, какой из конкурирующих процессов (мостиковый или немостиковый кислород) дает основной вклад в явление диффузии и электропроводность расплава. Совершенно очевидно, что при величинах степени поляризации немостикового кислорода, равных нулю ($\theta = 0$), вся электропроводность расплава определяется броуновским процессом флуктуаций только мостикового кислорода. С увеличением степени поляризации немостикового кислорода, например, за счет введения в расплав окислов щелочных, таллов, паров воды коэффициент диффузии немостикового кислорода возрастает (на несколько порядков). Поэтому роль мостикового кислорода падает в механизме электропроводности расплава. Результа-

ты табл. 6 свидетельствуют, что немостиковый кислород не принимает фактически участия в механизме электропроводности расплава, так как он поляризует катионы щелочного, щелочноземельного металла в расплаве, образуя сложные ионы, подвижность которых меньше, чем флуктуация мостикового кислорода, но концентрация таковых в силу образования немостикового кислорода в расплаве падает, что и понижает электропроводность расплава. Данный расчет проведен относительно разделения вклада мостикового и немостикового кислорода в диффузию и электропроводность расплава, но он не касается расчета диффузии и электропроводности ионов и ионных комплексов. Разумеется, в этом последнем случае все параметры да и результаты расчета будут другими.

ТЕОРИЯ ВЯЗКОСТИ СУБЛИКВИДУСНЫХ МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

Экспериментальное изучение реологических свойств субликвидусных гетерогенных (жидкость - кристаллы - газ) магматических расплавов сопровождается обычно обработкой полученных данных по одному из следующих уравнений:

Теоретическое уравнение Эйнштейна используется при концентрациях кристаллической фазы $\Phi < 0,1$:

$$\eta_3 = \eta_{ж} (1 + 2, \quad (37)$$

где Φ - объемная доля твердой фазы; $\eta_3, \eta_{ж}$ - соответствующие эффективная вязкость смеси и вязкость жидкой фазы.

При $0,5 < \Phi < 0,9$, т.е. более высоких концентрациях твердой фазы, применяются эмпирические уравнения Э.Гатчека (38) и Р.Роско ($0,1 < \Phi < 0,95$) (39)

$$\eta_3 = \eta_{ж} (1 - \sqrt[3]{\Phi})^{-1}, \quad (38)$$

$$\eta_{жк} = \eta_{ж} (1 - \Phi)^{-2,5}, \quad (39)$$

а для расчета эффективной вязкости

роком диапазоне концентраций газовых пузырей К.Дхирой /2 получено эмпирическое уравнение вида:

$$\eta_3 = \eta_{ж} (1 - 1,5 \Phi)^{-0,55} \quad (0,01 < \Phi < 0,4). \quad (40)$$

Насколько можно судить, в литературе не делалось попыток понять теоретический смысл уравнений (38) - (40). Тем не менее, мож-

но несложными выкладками показать лежат к одной генеральной зависимости, а таковая зависимость есть условие, во-первых, сохранения правила фаз для равновесных систем, а, во-вторых, есть результат отклонения гетерогенных реологических субблиндусных расплавов от состояния равновесия. Отклонение правила фаз от равновесия назовем псевдоравновесным состоянием. Общеизвестно, что правило фаз о сосуществующих фазах вещества было выведено Дж.В. Гиббсом для принципиально равновесных процессов:

$$C - 2 = K_0 - \Phi_0, \quad (41)$$

где C - число степеней свободы (в форме давления, температуры, состава), которые нельзя изменить, не изменяя числа фаз - Φ_0 и числа независимых компонентов - K .

Поскольку правило фаз в равновесных системах формулируется при постулируемом равенстве химических потенциалов M_R в этих фазах, то для

мического потенциала в статистике Гиббса

$M_R = M_R \cdot \exp(-\Psi_{PR})$, где Ψ_{PR} - предельное значение потенциала управления равновесием. Тогда общее число уравнений в отличие от равновесных

вид:

$$(\Phi_0 - 1) K \exp(-\Psi_{PR}). \quad (42)$$

Эти уравнения связывают химические потенциалы компонентов и, следовательно, уменьшают число независимых переменных, характеризующих систему, на $(\Phi_0 - 1) K \exp(-\Psi_{PR})$. Тогда число независимых переменных, или число степеней свободы C , будет равно:

$$C = \Phi_0 (K - 1) \exp(-\Psi_{PR}) + 2 - (\Phi_0 - 1) K \exp(-\Psi_{PR}), \quad (43)$$

$$C = (K - \Phi_0) \exp(-\Psi_{PR}) + 2, \quad (44)$$

естественно, когда $\Psi_{PR} \rightarrow \Psi_R$, т.е. к условию равновесия, где $\Psi_R = 0$, то имеет место (41).

При $C = 3$ и $K =$

начает, что изменяя число степеней свободы жидкой фазы ($K = 1$) $C = 3$, когда одновременно можно изменять и давление, и температуру, и состав системы, величина $\Phi_0 = 0$. Это значит, что все фазы при заданных условиях могут сосуществовать только в одной точке. Однако уже при $\Phi_0 = 1$, т.е. в области существования только одной

фазы в жидкой однокомпонентной системе, число степеней свободы $C = 2$

ной вязкостью η_3 и вязкостью чистой жидкости $\eta_{ж}$ положить:

$$\eta_3 / \eta_{ж} = \frac{1}{1 - \Phi_0} = \frac{1}{C - 2}, \quad (45)$$

что означает, что вязкости η_3 и $\eta_{ж}$ по величине отличаются в $1/(C - 2)$

Если между равновесной фазой Φ_0 и долей объема твердой фазы Φ ввести условие:

$$\Phi_0^3 = \Phi, \quad (46)$$

то, подставив (46) в (45), получим:

$$\eta_3 = \eta_{ж} (1 - \sqrt[3]{\Phi})^{-1}. \quad (47)$$

Уравнение (47) есть в точности эмпирическое уравнение Э. Гатчека (38). Но в данном случае оно выведено из теоретических соображений и является следствием правила фаз (41) в равновесных условиях.

Для псевдоравновесных условий (правило фаз в форме уравнения (44)), которые соответствуют дисперсным системам (типа суспензии, пены и для которых (как еще указывалось В. Оствальдом) правило фаз Гиббса неприменимо, учитывая соотношение (45) (44), можно записать:

$$\eta_3 / \eta_{ж} = \frac{\exp(\Psi_{PR})}{1 - \Phi_0}. \quad (48)$$

Тогда, принимая во внимание условия (46) и (47), имеем для псевдоравновесных процессов с долей объемной фазы Φ :

$$\eta_3 / \eta_{ж} = (1 - \sqrt[3]{\Phi})^{-1} \cdot \exp(\Psi_{PR}). \quad (49)$$

В таблице (7) приведены интервалы значений Ψ_{PR} , для которых теоретическое условие (49) сводится к эмпирическим соотношениям (39), (40) и соотношению (37) Эйнштейна. Более того, в этой таблице показано, что если представить $\Psi_{PR} = \frac{\Delta S}{R}$, где ΔS — изменение энтропии системы $ж \rightleftharpoons T_g$ или $ж \rightleftharpoons$ газ в псевдоравновесных условиях, когда $S_{ж} \neq S_v$ и $S_{ж} \neq S_g$ ниже температуры ликвидуса, то значение $\Delta S \leq 0$ может служить критическим условием при данном значении T_d для подбора соответствующего уравнения, оп-

Область применимости уравнения (49)
для описания вязкости субликвидусных расплавов

Субликвидусная система	Интервал значений объемной доли фазы (Φ)	Интервал значений ψ_{PR}	$T_{л}, K$	ΔS -Изменение энтропии процес- са, кал/моль·град
Равновесная субликви- дусная система (47)- уравнение Гатчека	$0,5 < \Phi < 0,9$	$\psi_{PR} = 0$	1473	$\Delta S = 0$
Псевдоравновесная субликвидусная систе- ма (39)-уравнение Роско	$0,1 < \Phi < 0,5$	$-0,36 < \psi_{PR} < 0,15$	1473	$-0,72 < \Delta S < 0,30$
Псевдоравновесная субликвидусная систе- ма (37)-уравнение Энштейна	$\Phi < 0,1$	$\psi_{PR} - 0,34$	1473	$\Delta S < -0,67$
Псевдоравновесная субликвидусная систе- ма (40)-уравнение Охира	$0,01 < \Phi < 0,4$	$-0,23 < \psi_{PR} < -0,83$	1473	$-0,46 \Delta S < -1,65$

ределяющего эффективную вязкость, и означают изменение энтропии субликвидусной системы в псевдоравновесных условиях, т.е. по существу определяется потоком энтропии (изменением энтропии во времени), в реальных условиях измерения вязкости /23/.

ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ ОТ ДАВЛЕНИЯ

С повышением давления вязкость магматических расплавов может увеличиваться или уменьшаться, а также обнаруживать сложную зависимость от этого параметра, сначала уменьшаясь, а потом увеличиваясь /17,2

вязкость с повышением давления, а ультразвуковые увеличивают её /17/. Выразим относительную величину пьезокоэффициента вязкости α в долях от единицы как:

$$\frac{\lg \eta_P - \lg \eta_A}{\lg \eta_A} = \alpha P, \quad (50)$$

где $\lg \eta_P$, $\lg \eta_{II}$ логарифмы вязкости расплава при давлении $P \neq 1$ и температуре ликвидуса T_L ; α — пьезокоэффициент вязкости, P — давление в МПа. При этом оказывается, что по крайней мере, положительное значение пьезокоэффициента вязкости α , т.е. увеличение вязкости расплава с давлением, может быть разумно объяснено из термодинамических соображений в предположении увеличения энергии связи и, следовательно, вязкости по мере роста давления /9/. Необъяснимым до настоящего времени фактом является уменьшение вязкости с давлением аллюмосиликатных расплавов.

Полагают, что подобного рода явление обусловлено переходом алюминия в расплавах из Al^{IV} в Al^{VI} , что и приводит к отрицательным значениям пьезокоэффициентов /10,14,22/. Однако непосредственное экспериментальное изучение этого явления сотрудниками Геофизической лаборатории Карнеги /25/ методами Раман-спектроскопии не подтверждает гипотезы о превращении $Al^{IV} \rightarrow Al^{VI}$.

Действительно, как показывает анализ литературы /6/, изменение координационного числа в силикатах с давлением происходит при более высоких величинах давлений, чем те, при которых исследуется вязкость расплавов. Поэтому можно полагать, что увеличение давления в силикатных или аллюмосиликатных расплавах выше температуры ликвидуса приводит к образованию кластеров, которые в дальнейшем могут служить как центрами кристаллизации, так и центрами расслаивания расплава. Если такой кластер, возникающий в расплаве с увеличением давления, представляет собой группировку катионов $n +$ и анионов $n -$ расплава, каждая из которых окружена атомами кислорода с ионностью по кислороду i_o , то при увеличении давления, например, для силикатных пород возможно образование "кластеров кристаллизации" до наступления явления кристаллизации расплава, что соответствует положительному значению пьезокоэффициента. При возникновении, например, в аллюмосиликатах, с увеличением давления "кластеров расслаивания" до наступления явления расслаивания возможно, наоборот, уменьшение вязкости расплава, что соответствует отрицательному значению пьезокоэффициента вязкости расплава. Ход рассуждений может быть отражен в следующих простых зависимостях, позволяющих оценить значение пьезокоэффициента вязкости α .

Без увеличения давления величина $\alpha \approx 1$ для расплава при температуре ликвидуса. С увеличением давления P величина α бу-

Результаты расчета "кластеров кристаллизации" $n \pm > 0$
и "кластеров расщавивания" $n \pm < 0$ по экспериментальным данным
влияния давления на вязкость силикатных и алмосиликатных расплавов
(экспериментальные данные заимствованы из работы /10/)

Состав	Давление, МПа	Т, °С	$\frac{\eta_{\text{пр}} - \eta_{\text{пл}}}{\eta_{\text{пл}}}$		$n \pm$	i_0	α , МПа ⁻¹
			эксперим.	теорет.			
CaMgSi ₂ O ₆	1500	1640	+2,67	+2,67	3	0,52	+1,78 · 10 ⁻³
Na ₂ SiO ₃	2000	1300	+6,50	+6,40	8,	0,55	+3,4 · 10 ⁻³
Na ₂ SiO ₅	1500	1200	+3,11	+3,06	4	0,53	+2,06 · 10 ⁻³
							Сред.=2,93 · 10 ⁻³
NaAlSi ₂ O ₆	2000	1350	-0,90	-0,94	-6	0,49	-0,47 · 10 ⁻³
NaAlSi ₃ O ₈	2000	1400	-0,84	-0,94	-6	0,49	-0,47 · 10 ⁻³
Андезит	2000	1350	-0,51	-0,45	-5	0,49	-0,23 · 10 ⁻³
NaAlSi ₃ O ₈ +H ₂ O	400	1200	-1,880	-1,756	-22	0,52	-4,72 · 10 ⁻³

лет связана с концентрацией кластеров и их "качеством", т.е. $\alpha > 0$ для "кластеров кристаллизации" и $\alpha < 0$ для "кластеров расщавивания". Тогда общее число кластеров, определяющих величину α для объема расплава в 1000 мл, будет равно на основании изложенного хода рассуждения:

$$\alpha = \left(n_{\pm} + \frac{n_{\pm}^2}{2} \right) \cdot i_0 \cdot 10^{-3} = \left(1 \pm \frac{n_{\pm}}{2} \cdot i_0 \right) 10^{-3} \text{ МПа}^{-1}. \quad (51)$$

Тогда из (51) следует, что величина "кластеров кристаллизации" $+n_{\pm}$ и "кластеров расщавивания" $-n_{\pm}$ может быть определена из (50) и (51) при заданном давлении P для различных расплавов, и для пьезокоэффициентов α , например, могут быть предсказаны интервалы соответствующих значений с точностью до знака. Как следует из табл. 8, значение пьезокоэффициента для расплавов силикатов действительно положительно и равно $\alpha \approx +2,93 \cdot 10^{-3} \text{ МПа}^{-1}$, для алмосиликатов отрицательно и лежит в пределах значений:

$\alpha = -4,7 \cdot 10^{-4}$ до $-4,7 \cdot 10^{-3} \text{ МПа}^{-1}$. Последние величины согласуются с данными, приводимыми в литературе /10/, где они оцениваются интервалом значений от $-5,02 \cdot 10^{-4} \text{ МПа}^{-1}$ до $-1,2 \cdot 10^{-3} \text{ МПа}^{-1}$. Можно было бы показать, что формирование кластеров n_{\pm} с произвольным

числом частиц допускается структурной химией в теории кластеров, но это выходит за рамки задачи, поставленной в этом обзоре. Совершенно ясно, однако, что структурный аспект и развиваемая структурно-теплофизическая теория расплава (СТТР) не противоречат друг другу и в данном случае. Увеличение давления в расплаве выше температуры ликвидуса обязано приводить к увеличению энергии, получаемой расплавом с уменьшением его физического объема. Это приводит к изменению критериев температуропроводности и теплоотдачи. Расплав же в соответствии с принципом Ле-Шателье стремится сохранить свои теплофизические характеристики неизменными. Это возможно или за счет образования кластеров кристаллизации в силикатных расплавах, или за счет образования кластеров расщепления в алмосиликатных расплавах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Структурно-теплофизическая теория расплавов (СТТР), развитая в настоящей работе, позволила дать теоретический расчет вязкости расплавов при температуре ликвидуса, не прибегая к теории вязкости по модели Аррениуса - Френкеля - Эйринга, т.е. не используя для расчета вязкости с температурой экспоненциальной зависимости и не рассчитывая значений кажущихся энергий активации магматических расплавов.

Обнаружено, что для проведения необходимых расчетов зависимости вязкости расплавов с температурой как для породообразующих минералов горных пород, так и магматических расплавов можно воспользоваться теплофизическими критериями Фурье (F_0), Био (Bi) и Тихонова (ti). Полагая, что для исследуемых расплавов температуропроводность и теплоотдача близки между собой, в рамках соответствующих критериев подобия можно получить видоизмененное соотношение закона Эйнштейна, позволяющее рассчитывать изменение вязкости расплава с температурой ликвидуса как функцию безразмерных критериев Bi , F_0 , ti . Связь между этими критериями в расплавах полагается точно такой же, как и в теории теплопроводности, например по А.В. Лыкову, и устанавливается по номограмме путем введения степени поляризации немостикового кислорода расплава θ силиката или алмосиликата.

В рамках теории химического строения вещества, во-первых, показано, что θ для расплава силикатов и алмосиликатов есть функция степени ионности кислорода соединения и координационного числа атомов немостикового кислорода; во-вторых, найдена аналитическая зависимость между θ и величиной структурно-химического критерия K (критерия деполимеризации мостикового кислорода), введенного Э.С.Персиковым. Это позволило привести к одному "масштабу" зависимости изменения вязкости расплава от температуры и по данным величины K рассчитать значения вязкости расплава, не прибегая к расчету энергии активации.

Обнаружено, что величина θ может служить естественной мерой основности расплавов породообразующих минералов, как и величины, например, термодинамического показателя основности и условного потенциала ионизации.

Предлагаемый структурно-теплофизический анализ строения расплавов позволяет оценить дисперсность, коэффициент диффузии, диффундирующие в расплаве частицы кислорода, размеры которых близки размеру дискретного аниона с радиусом $\sim 5\text{Å}$, а также используя теорию электропроводности расплавов, объяснить высокие значения вязкости расплавов как результат ничтожной степени поляризации в них немостикового кислорода.

Используя известную в физической химии формулу Герцага, удалось показать независимым для СТТР методом, что скорость рефракции немостикового кислорода в силикатных и алмосиликатных расплавах есть величина практически тождественная $A \cong I \text{ см}^3/\text{с}$.

Это позволило уяснить тонкий механизм диффузии. Диффузия мостикового кислорода протекает по типу "флуктуации", а немостикового кислорода, которая и лимитирует наиболее медленную стадию процесса диффузии, объясняется малой скоростью изменения рефракции такого кислорода: $A \cong I \text{ см}^3/\text{с}$.

Для субликвидусных расплавов обнаружено, что известный эмпирический закон Э.Гатчека есть следствие правила фаз Гиббса, а эмпирические зависимости Роско, Юхира и теоретическая формула Эйнштейна для вычисления эффективной вязкости как функции вязкости расплава при температуре ликвидуса есть квази- (псевдо) равновесный, т.е. почти равновесный) процесс, для описания которого (суспензии, пены) найден более общий закон.

Метод СТТР позволил объяснить и дать количественный расчет

зависимости вязкости расплава с увеличением давления. Явление увеличения вязкости расплавов с давлением (силикаты) интерпретируется образованием в расплаве "кластеров кристаллизации", а уменьшение вязкости (алмосиликаты) образованием "кластеров расслаивания".

Литература

1. Баданов С.С. Структурная рефрактометрия. М.: Высш.шк., 1976. 303 с.
2. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пиromеталлургических процессов. Ч.2. М.: Metallургия, 1966. 703 с.
3. Кобозев Н.И. Избранные труды. М.; 1978. Т.1. С.377-411.
4. Котиков И.И. Физическая химия. Томск, 1930. С. 174-175.
5. Кутателадзе С.С. Анализ подобия и физические модели. Новосибирск: Наука, 1986. 297 с.
6. Кутюлин С.А. Действие высоких и сверхвысоких давлений на неорганические материалы. М.: Электроника, 1968. 15 с.
7. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Гостехтеориздат, 1952. 392 с.
8. Маракушев А.А. Петрогенезис и рудообразование. М.: Наука, 1979. 261 с.
9. Панченков Г.М. Теория вязкости жидкостей. М.: Гостоптехиздат, 1947. 156 с.
10. Персиков Э.В. Вязкость магматических расплавов. М.: Наука, 1984. 159 с.
11. Тетельбаум И.М., Тетельбаум Я.И. Модели прямой аналогии. М.: Наука, 1979. 383 с.
12. Фалин В.А., Филимонова Л.А., Балашов Е.В. Разложение карбонатов //Журн. физ. химии. 1982. Т.56, № 12. С.2991-2994.
13. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.: Изд-во АН СССР, 1975. 592 с.
14. Хитаров Н.И., Лебедев Е.Б., Дорфман А.М., Слуцкий А.Б. Вязкость сухих и водосодержащих базальтовых расплавов под давлением //Геохимия. 1978. № 6. С. 900-905.
15. Шелудяков Л.Н. Состав, структура и вязкость гомогенных сили-

КАТНЫХ И АЛМОСИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ. Алма-Ата: Наука АН КазССР, 1980. 157 с.

16. Andrade E.M. A Theory of the Viscosity of Liquids; 1 and 2 //Phyl. Mag. 1934. V.17. P.497-511, 698-732.
17. Brearley M., Dickinson J.E., Scarfe C.M. Pressure Dependence of Melt Viscosities on the Join Diopside-Albite //Geochim. et Cosmochim. Acta. 1986. V.50, N.12. P.2563-2570.
18. Carron J.P. Vue d'Ensemble sur la Rheologie des Magmas Silicates Naturels //Bull. Soc. Franc. Mineral. et Cristallogr. 1969. V.92, N.5. P.435-446.
19. Dingwell D.B. Viscosity-Temperature Relationships in the System $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 - \text{Na}_4\text{Al}_2\text{O}_5$ //Geochim. et Cosmochim. Acta.-1986. V.50,N.1980. P.1261-1265.
20. Dunn T., Scarfe C.M. Variation of the Chemical Diffusivity of Oxygen and Viscosity of an Andesite Melt with Pressure at Constant Temperature //Chem. Geol. 1986. V.54, N.3-4. P.203-215.
21. Hummel W., Arndt J. Variation of Viscosity with Temperature and Composition in the Plagioclase System //Contrib. Miner. and Petrol. 1985. V.90, N.1. P.83-92.
22. Kushiro I., Yoder H.S., Mysen B.O. Viscosities of Basalt and Andesite Melts at High Pressures //J.Geophys. Res. 1976.V.81, N.35. P.6351-6356.
23. Kutolin S.A. Zum Pseudogleichgewicht in der Reversiblen Systemen der Chemischen Thermodynamik //Z. für Physikal. Chemie. 1967. Bd.236. S.103-106.
24. Murase T. Viscosity and Related Properties of Volcanic Rocks// J. Fac. Sci. Hokkaido Univ. Ser. VII.1962. N.6. P.487-584.
25. Mysen B.O., Virgo D., Scarfe C.M. Relations between the Anionic Structure and Viscosity of Silicate Melts - a Raman Spectroscopie study //Amer. Miner. 1980. V.65, N.7-8. P.690-710.
26. Richet P. Viscosity and Configurational Entropy of Silicate Melts //Geochim. et Cosmochim. Acta. 1984. V.48, N.3. P.471-483.
27. Saucier P.M. Quelques Experiences sur la Viscosite a Haute Temperature de Verre Ayant la Composition d'un Granite, Influence de la Vapeur d'eau Sous Pression //Bull. Soc. Franc.

- Mineral. et Cristallogr. 1952. V.75, N.1-3. P.1-45,246-294.
28. Scarfe C.M., Cronin D.J. Viscosity-Temperature Relationships of Melts at 1atm in the System Diopside-Aldite//Amer. Miner.-1986. V.71, N. 5-6. P.767-771.
29. Uhira K. Experimental Study on the Effect of Bubble Concentration on the Effective Viscosity of Liquids //Bull.Earthquake Res. Inst. Univ. Tokyo. 1980. V.55, N.3. P.857-871.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	I
ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ..	3
СТЕПЕНЬ ПОЛЯРИЗАЦИИ НЕМОСТИКОВОГО КИСЛОРОДА МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ.....	9
СТЕПЕНЬ ПОЛЯРИЗАЦИИ НЕМОСТИКОВОГО КИСЛОРОДА Φ И СТРУКТУРНО- ХИМИЧЕСКИЙ ПОКАЗАТЕЛЬ ОСНОВНОСТИ ПОРОД К (степень деполи- меризации расплава).....	13
ВЯЗКОСТЬ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ, ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА РАСПЛАВА.....	15
ТЕОРИЯ ВЯЗКОСТИ СУБЛИКВИДУСНЫХ МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ.....	21
ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ ОТ ДАВЛЕНИЯ....	24
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	27
ЛИТЕРАТУРА.....	29

Технический редактор Н.Н.Александрова

Подписано к печати 11.07.88 МН 09539
Бумага 60x84/16. Печ.л.2,0. Уч.-изд.л.1,9.
Тираж 200. Заказ 318. Бесплатно.

Институт геологии и геофизики СО АН СССР
Новосибирск, 90. Ротапринт.