

**Влияние катионов щелочных и щелочноземельных элементов на сжимаемость
алюмосиликатных стекол**

Р. Г. Куряева

Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, Новосибирск
rufina@igm.nsc.ru, тел.: 8 (383) 333 0899

Ключевые слова: алюмосиликатные стекла, высокие давления, сжимаемость стекол и расплавов, структура стекол и расплавов.

Ссылка: Куряева Р.Г. (2011), Влияние катионов щелочных и щелочноземельных элементов на сжимаемость алюмосиликатных стекол, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6061, doi:10.2205/2011NZ000191.

Введение. Стекла являются моделями глубинных расплавов. Особый интерес представляют стекла, которые, наряду с другими оксидами, содержат Al_2O_3 . Согласно традиционной модели, в стеклах, с молярным отношением $Al_2O_3/M(M_2)O=1$, весь алюминий находится в тетраэдрической координации и является сеткообразователем. Катионы щелочных и щелочноземельных элементов в таких стеклах компенсируют заряд в алюмокислородных тетраэдрах AlO_4^{-1} и не образуют связи с немостиковыми атомами кислорода. Другими словами, структура таких стекол должна быть полностью полимеризована. Однако есть ряд экспериментальных работ, свидетельствующих о присутствии в таких стеклах немостиковых атомов кислорода [Riebling, 1966; Stebbins, Xu, 1997].

В ряде работ также было показано, что свойства алюмосиликатных стекол и расплавов зависят от того, какие катионы, одно- или двухзарядные, входят в их структуру. В работах [Webb, Courtial, 1996; Kress, et al., 1988] показано, что модули объемной упругости расплавов системы $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ в целом больше, чем модули объемной упругости расплавов системы $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$. В работе Куряевой [5Куряева, 2004] было показано, что сжимаемость стекла состава толеитового базальта меньше сжимаемости стекла состава щелочного базальта. Стекло состава толеитового базальта содержит, кроме сеткообразователей, преимущественно катионы щелочноземельных элементов. Стекло щелочного базальта имеет состав близкий к стеклу толеитового базальта, но содержит преимущественно катионы щелочных металлов. Однако природные стекла щелочного и толеитового базальта, кроме оксидов кремния, алюминия и щелочных (щелочноземельных) элементов, содержат другие компоненты, которые также могли повлиять на сжимаемость стекол.

В данной работе, с целью подтверждения высказанного ранее предположения о различной сжимаемости алюмосиликатных стекол и расплавов, содержащих катионы щелочных или щелочноземельных элементов, сопоставлены сжимаемости двух идентичных алюмосиликатных стекол $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ и $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$. Полученные результаты обсуждаются с точки зрения разной степени полимеризации их структурной сетки.

1. Методика и результаты измерений. Стекла составов $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ и $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ были синтезированы и исследованы в работах [Куряева, 2009; Куряева, Сурков, 2010]. Экспериментальные значения «in situ» показателя преломления этих стекол в интервале давлений 0–6.0 ГПа были измерены по методике, подробно описанной в работах [Куряева, Куркинский, 1988; Куряева, Kirkinskii, 1997], с использованием поляризационно-интерференционного микроскопа и аппарата высокого давления с алмазными наковальнями. Метод измерения основан на изменении под давлением оптической разности хода, вызванной исследуемым образцом. Оптическая разность хода Φ и показатели преломления объекта n_x и окружающей среды n (смеси спиртов этанол-метанол в соотношении 1:4) связаны соотношением $\Phi=(n_x-n)t$. Уменьшение Φ происходит вследствие меняющегося соотношения показателей преломления объекта и окружающей среды (показатель преломления жидкости под давлением меняется значительно быстрее показателя преломления стекла). Величины изменения относительной плотности (сжимаемость) стекол были рассчитаны из экспериментальных значений показателей преломления с применением теории фотоупругости Мюллера [Mueller, 1935] по уравнению $\Delta d/d = 6n\Delta n/(n^2-1)(n^2+2)(1-A)$, где $A = -(\Delta R/R_0)/(\Delta d/d)$ — деформационно-поляризационная константа Мюллера. Значение константы для алюмосиликатных стекол соответствует $A=0.24$ [Куряева, 2004]. Значения

КУРЯЕВА: СЖИМАЕМОСТЬ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

относительной плотности исследованных стекол в интервале давлений до 6.0 ГПа представлены на рис.1.

Обсуждение результатов. Рис. 1 показывает изменение относительной плотности стекол составов $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$. Из рисунка видно, что сжимаемость стекла, содержащего Na, больше сжимаемости стекла, содержащего Ca. Одним из основных параметров, контролирующих свойства стекол и расплавов, таких, как вязкость и сжимаемость, является степень полимеризации. Разница в сжимаемости стекол под давлением свидетельствует о разной степени их полимеризации.

1. Сдвиг максимума вязкости в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ от отношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}=1$ в сторону избытка Al_2O_3 , исследованный в работах [Riebling, 1966; Toplis, et al., 1997] свидетельствует о том, что стекло состава альбита $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ содержит определенное количество немостиковых атомов кислорода. В работе [Stebbins, Xu, 1997] было показано, что присутствие немостиковых атомов кислорода является результатом образования трикластерного кислорода (кислород координирован тремя $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ тетраэдрами), существование которого в алюмосиликатных стеклах предположил ранее Лэси [Lacy, 1963]. Присутствие пяти- и шестикоординированного алюминия также может быть причиной образования немостиковых атомов кислорода. Однако в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, полученных закаливанием из расплава при атмосферном давлении, не обнаружено присутствия пяти- и шестикоординированного алюминия [Stebbins, Sykes, 1990; Sykes, et al., 1993; Allwardt, et al., 2005], что подтверждает предположение Топлиса, что присутствие трикластеров, скорее, чем присутствие пяти- и шестикоординированного алюминия, ответственно за сдвиг максимума вязкости в расплавах.

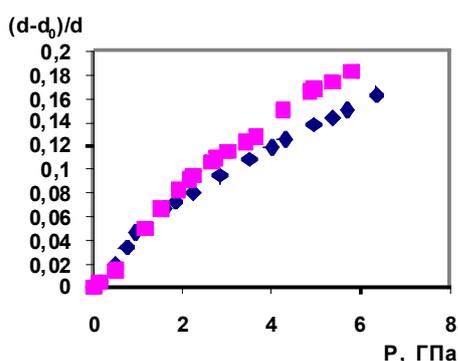


Рис.1. Зависимость изменения относительной плотности $(d-d_0)/d$ от давления P для стекол $\text{Ca}(\text{Na}_2)\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$: ромбы – $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ [Kuryaeva, 2009], квадраты – $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ [Куряева, Сурков, 2010]

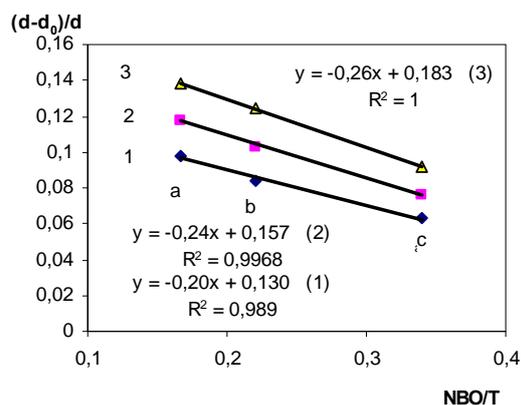
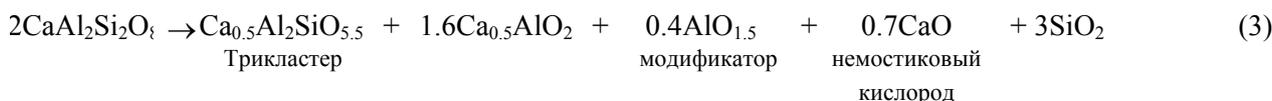


Рис.2. Взаимосвязь изменения относительной плотности $(d-d_0)/d$ и степени деполимеризации NBO/T для стекол составов: a – $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ [Kuryaeva, 2009], b – $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ [Куряева, 2008], c – $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ [Куряева и др., 2007]. Данные получены при давлениях: 1 – $P=3.0$ ГПа, 2 – $P=4.0$ ГПа, 3 – $P=5.0$ ГПа

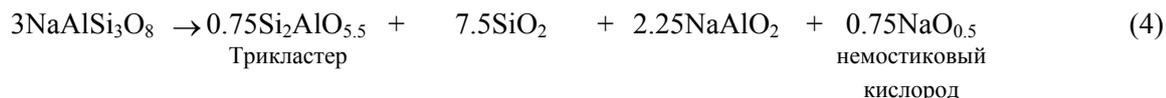
Стекла системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ содержат высококоординированный алюминий [Neville, et al., 2004], в отличие от стекол, содержащих Na. В работе Куряевой [Kuryaeva, 2009] было предложено схематическое уравнение (3), учитывающее образование трикластеров, немостиковых атомов кислорода ($\sim 4.5\%$) и высококоординированного алюминия ($\sim 10\%$) для стекла состава анортита.



Согласно уравнению (3) стекло $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ содержит 4.4% немостиковых атомов кислорода (NBO). Причем, $\sim 30\%$ от общего числа NBO получаются за счет образования высококоординированного алюминия и $\sim 70\%$ – за счет образования трикластеров. По аналогичному уравнению можно посчитать количество NBO для других стекол системы $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{SiO}_2$. Стекло

КУРЯЕВА: СЖИМАЕМОСТЬ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

состава $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ содержит ~2.20 % NBO , из которых 1.56 % образуется за счет образования трикластеров. Значение степени деполимеризации такого стекла $NBO/T=0.167$. Если принять, что в системе $M(M_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$ процентное содержание трикластеров зависит только от содержания SiO_2 и не зависит от заряда ионов-модификаторов, то количество NBO , полученных за счет образования трикластеров, будет одинаковым (1.56 %) в стеклах $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$. К сожалению, экспериментальных данных по точному процентному содержанию NBO в стекле состава альбита не найдено. Расчет по методу молекулярных орбиталей для стекла альбита [Stein, Spera, 1995] дает 4–7% трикластерного кислорода и 2–5 % немостиковых атомов кислорода. Содержание NBO , определенное методом ЯМР в работе [Oestrike, et al., 1987], определяется как «дефектный уровень», что, вероятно, соответствует ~1–2 %, и не противоречит значению 1.56 %. Для стекла состава альбита можно записать следующую схематическую реакцию (4) образования трикластеров и немостиковых атомов кислорода.



2. На рис. 2 представлена линейная аппроксимация зависимостей относительного изменения плотности $(d-d_0)/d$ от степени деполимеризации NBO/T для стекол системы $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$ при давлениях $P = 3, 4$ и 5 ГПа, представленных в работах [Куряева, 2004; Oestrike et al., 1987; Куряева, 2008]. При правильном подсчете степени деполимеризации эти зависимости, по-видимому, должны выполняться для стекол системы $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$. В таблице представлены значения величин $(d-d_0)/d$ для стекла состава альбита, полученные экспериментально и рассчитанные по уравнениям, представленным на рис.2 для $NBO/T=0.063$, вместе с величинами достоверности аппроксимации. Отклонение ($< 2\%$) экспериментально полученных величин от рассчитанных значений не превышает экспериментальной ошибки.

Таблица. Экспериментальные и рассчитанные по линейным уравнениям изменения относительной плотности $(d-d_0)/d$ стекла состава альбита при давлениях P

P (GPa)	$(d-d_0)/d \pm 0,0035$ (experimental)	$(d-d_0)/d$ (calculated)	Отклонение рассчитанных значений от экспериментальных (относит.%)
3.0	0.1155	0.1175	1.7
4.0	0.1410	0,1420	0.7
5.0	0.1690	0,1665	1.5

Заключение. Полученные результаты показывают, что стекла, как и расплавы, с отношением $\text{Al}_2\text{O}_3/M(M_2)\text{O}=1$, содержащие катионы Na^+ , имеют большую сжимаемость по сравнению с аналогичными стеклами, содержащими катионы Ca^{2+} . Сжимаемости стекол согласуются с величинами степени деполимеризации NBO/T , рассчитанными с учетом трикластеров для стекол, содержащих Na^+ , и с учетом трикластеров и высококоординированного алюминия для стекол, содержащих Ca^{2+} .

Литература

- Riebling, E. F. (1966), *J. Chem. Phys.*, v.44, p. 2857.
 Stebbins, J.F., Z. Xu (1997), *Nature*, v. 390, p. 60.
 Webb, S., P. Courtial (1996), *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 60, p. 75.
 Kress, V. C., Q. Williams, I. S. I. Carmichael (1988), *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 52, p. 283.
 Куряева, Р. Г. (2004), *Физ. хим. Стекла*, т. 30, с.713.
 Kuryaeva, R. G. (2009), *J. Non-Cryst. Sol.*, v. 355, p.159.
 Куряева, Р. Г., Н. В. Сурков (2010), *Геохимия*, №.8, с. 887.
 Куряева, Р. Г., В. А. Киркинский (1988). *ИТЭ*, № 3, с. 145.
 Kuryaeva, R. G., V. A. Kirkinskii (1997), *Phys. Chem. Minerals*, v. 25, p. 48.
 Mueller, H. (1935), *Physics*. v. 6, p. 179.
 Toplis, M. J., D. B. Dingwell, T. Lenci (1997), *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 61, p. 2605.
 Lacy, E. D. (1963), *Phys. Chem. Glasses*, v. 4, p. 234.

КУРЯЕВА: СЖИМАЕМОСТЬ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Stebbins, J. F., D. Sykes (1990), *American Mineralogist*, v. 75, p. 943.

Sykes, D., B. T. Poe, P. F. McMillan, R. W. Luth, R. K. Sato (1993), *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 57, p. 1753.

Allwardt, J. R., B. T. Poe, J. F. Stebbins (2005), *American Mineralogist*, V. 90, p. 1453.

Neuvill, D.R., L. Cormier, D. Massiot (2004), *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 68, 5071.

Stein, D. J., F. J. Spera (1995), *Am. Min.*, v. 80, p. 417.

Oestrike, R., W.-H. Yang, R. J. Kirkpatrick, R. L. Hervig, A. Navrotsky, B. Montez B. (1987), *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 51, p. 2199.

Куряева, Р. Г. (2008), *Физ. хим. стекла.*, т. 34, No. 1, с. 48.

Куряева, Р. Г., В. А. Киркинский, Н. В. Сурков (2007), *Геохимия*, No. 3, с. 348.