

**Сжимаемость стекла CsAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> в сравнении со сжимаемостью стекол составов альбита и ортоклаза**

Р. Г. Куряева, Н. В. Сурков

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск

[rufina@igm.nsc.ru](mailto:rufina@igm.nsc.ru)

Измерен показатель преломления стекла состава CsAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> в интервале давлений до 6.0 ГПа с использованием поляризационно-интерференционного микроскопа и аппарата с алмазными наковальнями-окнами и рассчитана его сжимаемость  $(d-d_0)/d$ . Результаты сопоставлены с данными, полученными ранее для стекол составов альбита (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) и ортоклаза (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>). Изотермический начальный модуль объемной упругости ( $K_{t,0}$ ) стекол уменьшается в ряду катионов щелочных металлов Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, что свидетельствует об увеличении степени полимеризации структурной сетки стекол в обозначенном ряду щелочных металлов. Увеличение в этом же ряду значения  $K'_t = \partial K_t / \partial P$  объясняется препятствием сжатию находящихся в пустотах более крупных, чем Na<sup>+</sup>, катионов K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, а для стекла, содержащего Cs<sup>+</sup>, еще и сопротивлением сжатию более плотной упаковки, содержащей маленькие кольца тетраэдров.

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

**Ссылка:** Куряева, Р. Г., Н. В. Сурков (2012), Сжимаемость стекла CsAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> в сравнении со сжимаемостью стекол составов альбита и ортоклаза, *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ\_ASEMPG.

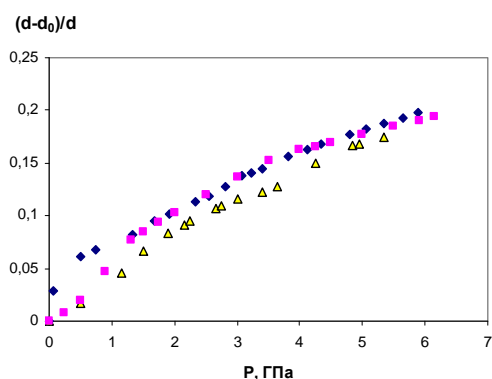
**Введение.** Силикатные и алюмосиликатные расплавы являются доминирующими фазами в Земной коре и мантии. Исследование свойств расплавов и моделирующих их стекол различных составов при высоких параметрах важно для понимания поведения глубинных жидкостей в магматических и вулканических процессах [Mysen, 1990; Agee and Walker, 1988]. Изменение состава силикатных стекол и расплавов влияет на свойства, зависящие от степени полимеризации, например, такие как вязкость [Hochella and Brown, 1984; Toplis et al., 1997] или сжимаемость [Webb and Courtial, 1996; Kress, 1988; Куряева и Куркинский, 2001].

Для стекол Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•M(M<sub>2</sub>)O•xSiO<sub>2</sub>, с соотношением Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M(M<sub>2</sub>)O=1, увеличение содержания кремнезема приводит к увеличению вязкости [Hochella and Brown, 1984; Kushiro, 1981] и сжимаемости [Webb and Courtial, 1996; Куряева, 2009]. Изменение соотношения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M(M<sub>2</sub>)O в ту или другую сторону от значения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M(M<sub>2</sub>)O=1 приводит к уменьшению сжимаемости алюмосиликатных стекол [Kress, 1988; Куряева, 2008]. Алюмосиликатные стекла состава Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•M(M<sub>2</sub>)O•xSiO<sub>2</sub>, содержащие катионы щелочноземельных элементов, имеют меньшую сжимаемость по сравнению со стеклами, содержащими катионы щелочных металлов [Куряева, 2004; Куряева и Сурков, 2010]. И, наконец, замена катиона Na<sup>+</sup> на K<sup>+</sup> в составе стекла MAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> сопровождается увеличением сжимаемости [Куряева, 2011].

В данной работе исследовано поведение показателя преломления и сжимаемости стекла состава CsAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> в интервале давлений 0–6.0 ГПа. С целью выявления влияния замены катионов щелочных металлов в ряду Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> и Cs<sup>+</sup> на свойства стекол по линии M<sub>2</sub>O · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 6SiO<sub>2</sub>, полученные данные сопоставлены с данными для исследованных ранее двух других стекол составов NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> [Куряева и Сурков, 2010] и KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> [Куряева, 2011].

**Методика и результаты измерений.** Стекло состава CsAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> было получено плавлением высокочистых оксидов и карбонатов при температуре 1600–1650 °С в течение 1 часа в платиновом тигле. Затем стекло были растерто в ступке из твердого сплава и еще раз проплавлено с последующим закаливанием в воду. Отжига стекла не проводилось. Для исследования изготавливали тонкие плоскопараллельные полированные пластинки стекла длиной и шириной 40–50 мкм и толщиной 15–20 мкм. Экспериментальные значения «in situ» показателя преломления этих стекол в интервале давлений 0–6.0 ГПа были измерены по методике, подробно описанной в работах [Куряева и Куркинский, 1994; Куряева и Куркинский, 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  $\Phi$  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  $\Phi$  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 [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, 2004b]. Значения относительной плотности исследованных стекол в интервале давлений до 6.0 ГПа представлены на Рис.1.



**Рис.1.** Зависимость от давления относительного изменения плотности (сжимаемости) стекол: ромбы –  $\text{CsAlSi}_3\text{O}_8$ , квадраты –  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , треугольники –  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ .

**Обсуждение результатов.** Проанализируем имеющиеся в литературе данные по изменению сжимаемости в щелочных силикатных стеклах или расплавах в ряду Li, Na, K, Rb, Cs. Для сравнения сжимаемостей различных стекол и расплавов часто используют величины начального модуля объемной упругости (величина обратная величине начального барического коэффициента сжимаемости) и значения производной по давлению модуля объемной упругости. С использованием метода измерения скорости распространения ультразвука в работах [Rivers and Carmichael, 1987; Webb and Dingwell, 1994] были определены величины начального модуля объемной упругости для щелочных силикатных [Rivers and Carmichael, 1987] и для щелочных титансиликатных расплавов [Webb and Dingwell, 1994]. Полученные в этих работах данные свидетельствуют о том, что для названных расплавов начальный модуль объемной упругости уменьшается, следовательно, начальный барический коэффициент сжимаемости увеличивается, в ряду Li, Na, K, Rb, Cs. Такое изменение модуля объемной упругости согласуется с уменьшением в этом же ряду электроотрицательности катионов щелочных металлов и увеличением ионности связи металл-кислород. По мере уменьшения электроотрицательности катионов щелочных металлов связывание между Si и O увеличивается в фрагменте  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-\text{M}^+$ , но уменьшается в смежных  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  связях. Поэтому структурная сетка, в общем, становится слабее и легче подвержена конформационным изменениям под действием давления [Revesz, 1972].

Изменения сжимаемости в ряду Na, K, Cs следует ожидать и для алюмосиликатных систем, в которых катионы щелочных металлов компенсируют заряд в алюмокислородных тетраэдрах. Алюмосиликатные стекла и расплавы, с отношением  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{M})\text{M}_2\text{O}=1$ , содержат некоторое количество немостиковых атомов кислорода [Stebbins and Xu, 1997], благодаря образованию трикластеров [Toplis et al., 1997]. Чем меньше электроотрицательность однозарядного катиона, тем меньше отталкивание между ионами-сеткообразователями и щелочными катионами, тем прочнее алюмокомплексы, тем меньше вероятность образования трикластеров и, соответственно, меньше возможность появления немостиковых атомов кислорода. То есть, для стекол состава  $\text{MAlSi}_3\text{O}_8$ , в обозначенном ряду щелочных металлов, степень полимеризации увеличивается, и вместе с ней должна увеличиваться и сжимаемость.

Рис.1 показывает, что относительное изменение плотности  $(d-d_0)/d$  стекла  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , характеризующее сжимаемость, в интервале давлений 2.0–6.0 ГПа действительно больше относительного изменения плотности стекла  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , что соответствует представлениям об изменении сжимаемости в ряду щелочных металлов на основании изменения величин электроотрицательности. Дальнейшего увеличения сжимаемости следовало ожидать для еще более полимеризованного стекла, содержащего Cs. Однако сжимаемость стекла  $\text{CsAlSi}_3\text{O}_8$  существенно не отличается от сжимаемости стекла  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  в интервале давлений 2.0–6.0 ГПа. Это, по-видимому, связано с неучтенными факторами, оказывающими противоположное влияние на сжимаемость, по сравнению со степенью полимеризации. К таким факторам можно отнести увеличение ионного радиуса катиона щелочного металла, что ранее уже отмечалось в работе [Куряева, 2011], и структуру стекла  $\text{CsAlSi}_3\text{O}_8$ , содержащую небольшие кольца тетраэдров [McMillan et al., 1998].

Для всех трех стекол, с использованием экспериментальных данных и уравнения Берча-Мурнагана, были рассчитаны значения изотермического начального модуля объемной упругости ( $K_{t,0}$ ) и производной по давлению модуля объемной упругости ( $K'_t = \partial K_t / \partial P$ ) в области давлений с нормальным поведением барического коэффициента сжимаемости. Изотермическое уравнение состояния Берча-Мурнагана имеет вид:

$$P = (3/2)K_{t,0} \left\{ (d/d_0)^{7/3} - (d/d_0)^{5/3} \right\} \left\{ 1 - 3/4(4 - K'_t) \left[ (d/d_0)^{2/3} - 1 \right] \right\},$$

где  $P$  – давление,  $d$  – плотность стекла при давлении  $P$ ,  $d_0$  – плотность стекла при атмосферном давлении,  $K_{t,0}$  – изотермический начальный (при нормальном давлении и комнатной температуре) модуль объемной упругости стекла (величина, обратная изотермическому начальному барическому коэффициенту сжимаемости  $\beta_{t,0}$ ),  $K'_t = \partial K_t / \partial P$  – производная по давлению изотермического модуля объемной упругости. Результаты расчета  $K_{t,0}$  и  $K'_t$  приведены в табл.1

**Таблица 1.** Изменение величин  $K_{t,0}$  и  $K'_t$  для стекол  $\text{MAlSi}_3\text{O}_8$  в ряду  $\text{M}=\text{Na}$  [Куряева и Сурков, 2010],  $\text{K}$  [Куряева, 2011],  $\text{Cs}$  (данные этой статьи). Орбитальные радиусы катионов щелочных металлов  $r_{\text{orb}}^{M+}$  определены в работе [Waber and Cromer, 1965]. Значения степени деполимеризации  $\text{NBO/T}$  определены в работах [Куряева, 2004a; Куряева, 2011].

M	$K_{t,0}$ ГПа	$K'_t$	$r_{\text{orb}}^{M+}$ Å	NBO/T
Na	16.5	6.0	0.278	0.083
K	13.0	7.0	0.592	0.045
Cs	12.3	7.5	0.921	

Из таблицы видно, что для алюмосиликатных стекол, содержащих щелочные металлы, наблюдается уменьшение начального модуля объемной упругости  $K_{t,0}$  при переходе от Na к Cs, что, по-видимому, объясняется преобладающим влиянием степени деполимеризации структурной сетки  $\text{NBO/T}$  (отношение числа немостиковых атомов кислорода к числу сеткообразователей) на сжимаемость стекла в области низких давлений. По мере увеличения давления катионы с большим ионным радиусом все больше препятствуют сжатию, что приводит к уменьшению различия в сжимаемости стекол при повышении давления. Этот процесс находит отражение в небольшом увеличении производной по давлению модуля объемной упругости ( $K'_t$ ) в ряду представленных алюмосиликатных стекол (табл.1) и имеет наглядную демонстрацию в виде сближения кривых зависимости  $(d-d_0)/d - P$  и при давлении выше 4.0 ГПа для стекол  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  и  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  (рис. 1). Практически полное совпадение названных кривых для стекол  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  и  $\text{CsAlSi}_3\text{O}_8$  в интервале давлений 2.0–6.0 ГПа (рис.1) можно объяснить тем, что положительное влияние более высокой степени полимеризации сетки стекла  $\text{CsAlSi}_3\text{O}_8$  на сжимаемость, по сравнению с  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , компенсируется влиянием факторов, способствующих уменьшению сжимаемости. К таким факторам относятся: присутствие в стекле очень крупных катионов  $\text{Cs}^+$ , препятствующих сжатию, и меньшая способность сжиматься под действием давления структуры стекла  $\text{CsAlSi}_3\text{O}_8$ , содержащей трехчленные кольца тетраэдров, по сравнению со структурой стекла  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , содержащей шестичленные кольца тетраэдров.

**Заключение.** Для стекол состава  $\text{MAlSi}_3\text{O}_8$  величина изотермического начального модуля объемной упругости  $K_{t,0}$  уменьшается в ряду катионов щелочных металлов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ . Такое изменение  $K_{t,0}$  свидетельствует об увеличении степени полимеризации структурной сетки стекол в обозначенном ряду щелочных металлов. Увеличение значения  $K'_t$  в обозначенном ряду катионов щелочных металлов в интервале давлений 2.0–6.0 ГПа, объясняется препятствием сжатию находящихся в пустотах более крупных, чем  $\text{Na}^+$ , катионов  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ , а для стекла, содержащих  $\text{Cs}^+$ , еще и сопротивлением сжатию более плотной структурной упаковки, содержащей маленькие кольца тетраэдров.

### Литература

- Agee, C. B., D. Walker (1988). Static compression and olivine flotation in ultrabasic silicate liquid, *J. Geophys. Res.*, V. 93, pp. 3437–3449.
- Hochella, M.F., G.E. Brown (1984). Structure and viscosity of rhyolitic composition melts, *Geochim. Cosmochim. Acta*, V. 48, pp. 2631–2640.
- Kress, V.C., Q. Williams, I.S.I. Carmichael (1988). Ultrasonic investigation of melts in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , *Geochim. Cosmochim. Acta*, V. 52, pp. 283–292.
- Куряева, Р.Г. (2004а). Степень полимеризации алюмосиликатных стекол и расплавов, *Физика и химия стекла*, Т. 30, сс. 212–224.
- Куряева, Р.Г. (2004б). Влияние высокого давления на показатель преломления и плотность алюмосиликатного природного стекла системы  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{FeO}-\text{MnO}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$  состава щелочного базальта, *Физика и химия стекла*, Т. 30, сс. 713–724.
- Куряева, Р.Г. (2008). Влияние давления на показатель преломления и относительную плотность стекол системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , *Физика и химия стекла*, Т. 34, №. 1, сс. 48–53.
- Kuryaeva, R.G. (2009). Effect of pressure on the refractive index and relative density of the  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  glass, *J. Non-Cryst. Solids*, V. 355, pp. 159–163.
- Куряева, Р.Г. (2011). Показатель преломления и сжимаемость стекла состава  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  в области давлений до 6.0 ГПа, *Физика и химия стекла*, Т. 37, сс. 329–339.
- Куряева, Р.Г., В.А. Киркинский (1994). Измерение показателя преломления при высоких давлениях в аппарате с алмазными наковальнями, *Приборы и техника эксперимента*, В. 6, сс. 166–172.
- Kuryaeva, R.G., V.A. Kirkinskii (1997). Influence of high pressure on the refractive index and density of tholeiite basalt glass, *Phys. Chem. Minerals*, V. 25, pp. 48–54.
- Куряева, Р.Г., В.А. Киркинский (2001). Влияние степени связности кремнекислородного каркаса на свойства силикатных стекол при высоких давлениях, *Геохимия*, В. 3, сс. 349–352.
- Куряева, Р.Г., Н.В. Сурков (2010). Поведение показателя преломления и сжимаемости стекла состава альбита в интервале давлений до 6.0, *Геохимия*, Т. 48, №. 8, сс. 887–893.
- Kushiro, I. (1981). Change in viscosity with pressure of melts in the system  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , *Carnegie Institution of Washington Year Book*, 1980–1981, pp. 339–341.
- McMillan, P.F., A. Grzechnik, H. Chotalla (1998). Structural characterization of  $\text{SiO}_2-\text{CsAlO}_2$  and  $\text{SiO}_2-\text{RbAlO}_2$  glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, V. 226, pp. 239–248.
- Mueller, H. (1935). Theory of photoelasticity in amorphous solids, *Physics*, V. 6, pp. 179–182.
- Mysen, B.O. (1990). Relationship between silicate melt structure and petrologic processes, *Earth-Sci. Rev.*, V. 27, pp. 281–365.
- Revesz, A.G. (1972). Pressure-induced conformational changes in vitreous silica, *J. Non-Cryst. Sol.*, V. 7, pp. 77–85.
- Rivers, M.L., I.S.E. Carmichael (1987). Ultrasonic studies of silicate melts, *J. Geophys. Res.*, V. 92, No. B9, pp. 9247–9270.
- Stebbins, J.F., Z. Xu (1997). NMR evidence for excess non-bridging oxygen in an aluminosilicate glass, *Nature*, V. 390, pp. 60–62.
- Toplis, M.J., D.B. Dingwell, T. Lenci (1997). Peraluminous viscosity maxima in  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  liquids: The role of triclusters in tectosilicate melts, *Geochim. Cosmochim. Acta*, V. 61, pp. 2605–2612.

КУРЯЕВА И ДР. : СЖИМАЕМОСТЬ СТЕКЛА CSALSI<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

Waber, J.T., D.T. Cromer (1965). Orbital radii of atoms and ions, *J. Chem. Phys.*, V. 42, pp. 4116–4123.

Webb, S., P. Courtial (1996). Compressibility of melts in the CaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> system, *Geochim. Cosmochim. Acta*, V. 60, pp. 75–86.

Webb, S.L., D.B. Dingwell (1994). Compressibility of titanosilicate melts, *Contrib. Min. Petrol.*, V. 118, pp. 157–168.