192 ХИМИЯ

УДК 550.4.02+550.8.05

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2023.2.9

СТЕПЕНЬ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТРУКТУРЫ ПРИРОДНОГО АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА СОСТАВА ЩЕЛОЧНОГО БАЗАЛЬТА

© Р. Г. Куряева*, В. М. Сонин

Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева Сибирское отделение РАН Россия, 630090 г. Новосибирск, пр. Коптюга, 3.

> Тел.:+7 (383) 333 29 71. *Email: rufina@igm.nsc.ru

Данные по плотностным свойствам силикатных стекол при высоких давлениях занимают важное место в науках о 3емле из-за структурного сходства стекол с соответствующими расплавами. Изучая поведение силикатных стекол под давлением, можно получить информацию о ряде характеристик глубинных магм, которые важны для петрографии, геохимии и геодинамики. Внесены поправки в расчет величины степени деполимеризации, NBO/T, структуры природного алюмосиликатного стекла щелочного базальта. Раннее не было учтено существование в стекле второй (поликристаплической) фазы. Рассчитанная в представленной статье величина NBO/T = 0.26 согласуется с уравнением, отражающим зависимость степени деполимеризации структуры исследованных алюмосиликатных стекол от величины относительного изменения плотности (у = $11.06 \cdot x^2 - 6.315 \cdot x + 0.754$, где $x = (d - d_0)/d$, y = NBO/T), полученным при давлении P = 4.0 ГПа с использованием данных для ряда алюмосиликатных стекол. Это показывает правильность расчета величины NBO/T для сложных (природных) алюмосиликатных стекол (расплавов) с учетом максимально возможной степени занятости пустот и существования второй фазы.

Ключевые слова: природные алюмосиликатные стекла и расплавы, высокие давления и температуры, уравнения состояния.

Введение

Данные по плотностным свойствам силикатных стекол при высоких давлениях занимают важное место в науках о Земле из-за структурного сходства стекол с соответствующими расплавами [1], непосредственное изучение которых сопряжено с серьезными методическими трудностями. Изучая поведение силикатных стекол под давлением, можно получить информацию о ряде характеристик глубинных магм, которые важны для петрографии, геохимии и геодинамики [2].

Чтобы объяснить или предсказать изменение плотности силикатных стекол (расплавов) под давлением, необходимо было провести большую работу по изучению определенных свойств стекол различных составов. Такими свойствами являются, например, показатель преломления и сжимаемость. В представленной статье приведены дополнения и поправки к статье [3] с целью уточнения величины NBO/T, характеризующей степень деполимеризации алюмосиликатных стекол [4], для природного стекла щелочного базальта.

Методика исследования

Измерение показателя преломления при высоких гидростатических давлениях проводилось с использованием поляризационно-интерференционного микроскопа и аппарата с алмазными наковальнями по методике, подробно описанной в работе [5]. Оптическая разность хода Φ и показатели преломления объекта n_x (с толщиной t) и окружающей среды n, в данном случае смеси спиртов метанол – этанол 4:1, связаны соотношением:

$$\Phi = (n_x - n) t \tag{1}$$

Метод измерения основан на изменении под давлением оптической разности хода Φ , вызванной исследуемым объектом. Как видно из формулы (1), уменьшение Φ происходит вследствие меняющегося соотношения показателей преломления объекта n_x и окружающей среды n (показатель преломления жидкости под давлением увеличивается значительно быстрее показателя преломления стекла). Величину давления определяли по смещению R_1 – линии люминесценции рубина.

Величины изменения под давлением относительной плотности стекла $(d-d_0)/d$ были рассчитаны из экспериментальных значений показателя преломления, с применением теории фотоупругости Мюллера [6], по уравнению:

$$\Delta d / d = 6n\Delta n / (n^2 - 1) (n^2 + 2) (1 - \Lambda)$$
(2),

где $\Lambda = -(\Delta R/R_0)/(\Delta d/d)$ – поляризационно-деформационный фактор Мюллера.

Приведенное уравнение (2) получено дифференцированием уравнения Лорентц – Лоренца:

$$(n^2 - 1) / (n^2 + 2) = dR (3).$$

Для силикатных стекол значение Λ варьируется от 0.2 до 0.24. Для алюмосиликатных стекол получено значение деформационно-поляризационного фактора $\Lambda = 0.24$ [7].

Результаты и обсуждение

Изучение алюмосиликатных стекол (например, [3; 8]) представляло особый интерес, так как роль алюминия в сетке стекла долгое время оставалась неясной. В настоящее время общепринято, что ионы Al³+, подобно Si⁴+, являются сеткообразователями в стеклах, содержащих достаточное количество щелочных и (или) щелочноземельных катионов. В таких стеклах Al³+ имеет тетраэдрическую координацию и входит в структурную сетку, сополимеризуясь со структурными единицами, образованными ионами Si⁴+. Такие стекла должны иметь полностью полимеризованную структуру. Однако сдвиг максимума вязкости в системе Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ [9] в сторону избытка Al₂O₃ и присутствие 5% немостиковых атомов кислорода в стекле состава CaAl₂Si₂O₈ [10] указывают на то, что в алюмосиликатных стеклах и расплавах должны присутствовать и другие структурные единицы. Так Лэси (Lacy) [11] и Топлис (Toplis) с соавторами [12] предположили, что алюминий может встраиваться в силикатные стекла и расплавы за счет образования трикластеров, состоящих из трех тетраэдров, соединенных через общий атом кислорода. Избыточный алюминий может иметь координационное число 5 или 6. Исходя из этого предположения, в наших работах [13, 14] была предложена методика расчета степени деполимеризации алюмосиликатных стекол и расплавов с учетом присутствия трикластеров.

Степень деполимеризации силикатных стекол количественно характеризуется структурно-химическим параметром, обозначаемым как NBO/T (NBO — немостиковый кислород, T — общее количество грамм-ионов сеткообразователей). Этот параметр определяется как соотношение между количеством грамм-ионов немостиковых атомов кислорода и общим количеством грамм-ионов сеткообразователей:

$$NBO/T = (2O - 4T)/T \tag{4},$$

где T – общее количество грамм-ионов сеткообразователей, O – количество грамм-ионов кислорода в стекле или расплаве [15].

Если рассчитать параметр NBO/T по формуле (4), например, для стекла $CaAl_2Si_2O_8$, то окажется, что NBO/T=0. Этот результат противоречит действительности, если принять во внимание наличие в стекле немостиковых атомов кислорода. Структурно-химический параметр NBO/T необходимо рассчитывать с учетом присутствия трикластеров и типа содержащихся в стеклах катионов (однозарядных или двухзарядных) для компенсации избыточных зарядов в алюмокислородных тетраэдрах. Кроме того, часть катионов алюминия имеют координационное число больше четырех и играют роль модификаторов. Степень деполимеризации будет определяться структурно-химическим параметром:

$$NBO/T = [2O + 3O_t - 4(T - T_h)]/(T - T_h)$$
(5),

где O — количество грамм-ионов кислорода, за исключением трикластерного кислорода, O_t — количество грамм-ионов трикластерного кислорода, T — общее количество грамм-ионов сеткообразующих катионов, T_h — количество грамм-ионов сеткообразующих катионов, которые имеют координационное число больше четырех [4; 16]. Содержание трикластерного кислорода можно рассчитать по молярному содержанию Al_2O_3 [8]. В алюмосили-катных расплавах и стеклах с однозарядными катионами (например, Na^+), компенсирующими заряд в алюминиево-кислородных тетраэдрах, при образовании трикластеров на каждую единицу, то есть на каждые $3AlO_{1,5}$ (4.5 атома кислорода), приходится один трикластерный атом кислорода. Это означает, что координационное число кислорода равно трем для 22.2% атомов кислорода и двум для 77.8% атомов кислорода. В алюмосиликатных расплавах и стеклах с компенсирующими заряд двухзарядными катионами (например, Ca^{2+}), координационные числа кислорода в Al_2O_3 при образовании трикластеров равны трем и двум для 16.7% и 83.3% атомов кислорода соответственно. Более того, 25% катионов алюминия имеют координационное число более четырех и выполняют функцию модификаторов [8].

Структурно-химический параметр NBO/T — мера степени деполимеризации алюмосиликатных стекол. Для всех стекол, исследованных в работах [4; 8; 13; 16–19], был рассчитан структурно-химический параметр NBO/T и построена приведенная на puc. 1 зависимость величины этого параметра от относительного изменения плотности стекол $(d-d_0)/d$ при P=4.0 ГПа [4]. Зависимость NBO/T от $(d-d_0)/d$ выражается уравнением:

$$y = 11.06 \cdot x^2 - 6.315 \cdot x + 0.754$$
, где $x = (d - d_0) / d$, $y = NBO / T$ (6).

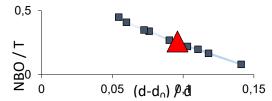


Рис. 1. Корреляция между относительным изменением плотности, $(d - d_0) / d$, и степенью деполимеризации, NBO / T, для стекол системы $CaO(Na_2O)$ - $Al_2O_3(MgO)$ - SiO_2 при давлении P = 4.0 ГПа: квадраты — стекла системы $CaO(Na_2O)$ - $Al_2O_3(MgO)$ - SiO_2 [4], треугольник — стекло щелочного базальта (данное исследование).

194 ХИМИЯ

В работе [3] было исследовано влияние давления на показатель преломления и плотность природного алюмосиликатного стекла щелочного базальта. Сопоставление свойств исследованного стекла со свойствами других стекол показало, что рассчитанная в работе [3] величина степени деполимеризации структуры природного стекла щелочного базальта, $NBO/T = 0.84 \div 0.66$, не согласуется с приведенной на рисунке зависимостью $[NBO/T] - [(d-d_0)/d]$. Величина структурно химического параметра (NBO/T), рассчитанная по уравнению (6) для $(d-d_0)/d = 0.096$, полученного в работе [3] для стекла щелочного базальта при давлении P = 4.0 ГПа, имеет значение NBO/T = 0.25. Для выяснения причин такого расхождения величин параметра NBO/T были синтезированы и исследованы стекла, содержащие избыток щелочных (Na₂O) и щелочноземельных катионов (CaO) по отношению к Al_2O_3 [20–21].

Силикатные и алюмосиликатные стекла имеют кристобалито- или тридимитоподобную структуру [22], которая должна иметь пустоты (одну на каждые два тетраэдрических атома), в которых размещаются катионымодификаторы. Принимая во внимание отсутствие дальнего порядка в структуре стекол, Стевелс (Stevels) [23], а затем Аппен [22] предположили, что не все пустоты в стекле должны быть заняты. Возможная степень занятости пустот в стеклах и расплавах была оценена в работах [20-21] с использованием экспериментальных данных Бокриса (Bockris) с соавторами [24] по исследованию вязкостных свойств жидкостей систем Ca(Na₂)O-SiO₂. Было показано, что вязкостные свойства силикатных жидкостей быстро изменяются при изменении содержания Na₂O от 0 до 12–13 мол.% или при изменении содержания CaO от 0 до ~20 мол.%. При дальнейшем добавлении Na₂O или CaO к SiO₂ вязкостные свойства расплавов или не изменяются вовсе, или изменяются очень мало. При этом структура стекла приобретает характер микрогетерогенной, содержащей области, богатые высокополимеризованными SiO₄ и AlO₄ единицами, и другие области, богатые высокодеполимеризованными единицами с высоким содержанием катионов модификаторов. Объяснение причины того, что стекла (расплавы) становятся гетерогенными при разном содержании в них оксидов щелочных и щелочноземельных элементов, было сделано в работах [20–21] с использованием параметра $C = M / \Pi$, характеризующего степень занятости пустот в сетке стекла (M – число грамм ионов-модификаторов, локализованных в пустотах, и $\Pi = (T/2)$ – число пустот равное числу граммионов сеткообразователей T, образующих эти пустоты, поделенному на 2). Для гомогенных силикатных стекол, с максимальным содержанием Na_2O , степень занятости пустот может быть записана как $C = (2 \times 13)2 / 87 = 0.6$. Принимая во внимание близкие значения ионных радиусов катионов натрия и кальция, такая же возможная степень занятости пустот (C = 0.6) должна быть для стекол с кальцием, которая соответствует содержанию \sim 23 мол.% CaO в стекле системы CaO–SiO₂ (C = (23)2 / 77 = 0.6). Таким образом, максимальная степень занятости пустот в гомогенных силикатных стеклах должна быть $C \approx 0.6$, что не было учтено при расчете величины $NBO \ / \ T$ для природного стекла щелочного базальта [3]. Ниже будет приведен оценочный расчет величины $NBO \ / \ T$ для исследованного стекла с учетом гетерогенности.

Исследованное стекло щелочного базальта имеет состав: SiO_2 (0.528) · TiO_2 (0.019) · Al_2O_3 (0.102) · Fe_2O_3 (0.021) · FeO (0.062) · MnO (0.002) · CaO (0.081) · CaO (0.072) · CaO (0.072) · CaO (0.068) · CaO (0.068) · CaO (0.068) · CaO (0.068) · CaO (0.011). Из всех приведенных в составе стекла компонентов соединения CaO и CaO (0.068) · CaO (0.068) · CaO (0.034) · CaO (0.011). Из всех приведенных в составе стекла компонентов соединения CaO и CaO и CaO (0.068) · CaO (0.068) · CaO (0.068) · CaO (0.072) · CaO (0.068) · CaO (0.068) · CaO (0.072) · CaO (0.072) · CaO (0.068) · CaO (0.068) · CaO (0.074) · CaO (0.072) · CaO (0.072

Предполагаемый состав исследованного стекла щелочного базальта, с учетом образования ряда возможных структурных единиц и существования второй фазы, приведен в *табл*. 1.

Состав стекла предложен с учетом максимально возможной степени занятости пустот в алюмосиликатных стеклах ($C=M/\Pi\approx0.6$), которая получила подтверждение при исследовании алюмосиликатных стекол с высоким содержанием щелочных и щелочноземельных катионов [20–21]. Для исследованного в работе [3] стекла щелочного базальта расчет значения $C=M/\Pi$, согласно представленному в maбn. 1 составу стекла, приведен ниже.

```
C = M/\Pi = (0.0255 \cdot 2 + 0.0264 + 0.051 + 0.002 + 0.006 \cdot 2 + 0.034 \cdot 2) / [(0.528 + 0.0654 \cdot 2) / 2] = 0.63.
```

Рассчитанное значение параметра $C = M/\Pi = 0.63$, для приведенного в таблице состава стекла, показывает правомерность и высокую вероятность существования определенного количества поликристаллической фазы при максимально возможной степени занятости пустот модификаторами.

Ниже приведен расчет величины структурно-химического параметра NBO/T, характеризующего степень деполимеризации структуры исследованного природного стекла щелочного базальта по формуле (5) $(NBO/T = [2O + 3O_t - 4(T - T_h)]/(T - T_h))$, согласно составу стекла, приведенному в maбn. 1.

```
NBO / T = [2(0.528 \cdot 2 + 0.0545 \cdot 4 + 0.0255 \cdot 3 + 0.0264 + 0.051 + 0.002 + 0.006 + 0.034) + 3(0.0109 \cdot 3) - 4(0.528 + 0.0109 \cdot 2 + 0.0545 \cdot 3)] / 0.7133 = (2.9398 + 0.0981 - 2.853) / 0.7133 = 0.259.
```

Рассчитанное значение *NBO* / T = 0.259 согласуется с полученной для алюмосиликатных стекол зависимостью $[NBO/T] - [(d-d_0)/d]$, представленной на puc. 1.

Таблица 1.

Состав природного стекла щелочного базальта, рассчитанный с учетом существования второй микрокристаллической фазы и максимально возможной степени занятости пустот ($C=M/\Pi\approx0.6$) в стеклообразной фазе.

Структурные единицы	Мольный состав	Роль в стекле
SiO_2	0.528	сеткообразователи
Al_2O_3 (к.ч. $O=3$)	0.0109	
Al ₂ CaO ₄ (Al ₂ O ₃ ·CaO)	0.0545·2	
41.0	0.0255	
Al_2O_3	0.0255	
CaO	0.0264	модификаторы
MgO	0.051	
MnO	0.002	
Na_2O	0.006	
K2O	0.034	
Ti'O	0.010	,
TiO_2	0.019	вторая фаза
$Al_2O_3 \cdot P_2O_5$	0.011.2	(микрокристалли-
$Fe_2O_3\cdot MgO$	0.021·2	ческая)
FeO·Na ₂ O	$0.062 \cdot 2$	

Заключение

Измеренные в работе [3] величины показателя преломления природного стекла щелочного базальта и рассчитанные значения относительного изменения плотности для этого стекла в интервале давлений до 5.0 ГПа согласуются с наличием в стекле второй (кристаллической) фазы при степени занятости пустот, не превышающей величину $C = M/\Pi \approx 0.6$. Значение NBO/T = 0.26, рассчитанное для исследованного стекла щелочного базальта, согласно составу стекла, приведенному в maбл. 1, хорошо укладываются на кривую, представленную nappi nappi

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН (№ 122041400157-9).

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Seifert F., Mysen B. O., Virgo D. Structural similarity between melts and glass relevant to petrological processes // Carnegie Inst. Washington. Yearbook. 1981, V. 80, P. 300–301.
- 2. Mysen B. O., Richet P. Silicate glasses and melts, properties and structure. Amsterdam: Elsevier. 2005. 544 p.
- 3. Куряева Р. Г. Влияние высокого давления на показатель преломления и плотность алюмосиликатного природного стекла системы SiO₂-Al₂O₃-TiO₂-Fe₂O₃-P₂O₅-FeO-MnO-CaO-MgO-Na₂O-K₂O состава щелочного базальта // Физ. и хим. стекла. 2004. Т. 30. № 6. С. 713–724.
- 4. Kuryaeva R. G. Density properties of glasses of CaO(Na₂O)-Al₂O₃(MgO)-SiO₂ system, studied at pressures to 6.0 GPa, in comparison with the properties of similar melts // Solid State Sci. 2015. V. 42. P. 52–61.
- 5. Куряева Р. Г., Киркинский В. А. Измерение показателя преломления при высоких давлениях в аппарате с алмазными наковальнями // Приб. и техн. экспер. 1994. №6. С. 166–172.
- 6. Mueller H. Theory of photoelastisity in amorphous solids // Physics. 1935. V. 6. P. 179–184.
- 7. Arndt J., Hummel W. The general refractivity formula applied to densified silicate glasses // Phys. Chem. Mineral. 1988. V. 15. P. 363–369.
- 8. Куряева Р. Г. Измерение показателя преломления изотропных веществ как метод определения сжимаемости стекол (расплавов) и степени деполимеризации их структуры // Вестник Башкирского Университета. 2018. Т. 23. №3. С. 689–693.
- 9. Toplis M. J., Dingvell D. B. Shear viscosities of CaO-Al₂O₃-SiO₂ and MgO-Al₂O₃-SiO₂ liquids: Implications for the structural role of aluminium and the degree of polymerisation of synthetic and natural aluminosilicate melts // Geochim. Cosmochim. Acta. 2004. V. 68. P. 5169–5188.
- 10. Stebbins J. F., Xu Z. NMR evidence for excess non-bridging oxygen in an aluminosilicate glass // Nature (London). 1997. V. 390. P. 60-62.
- 11. Lacy E. D. Aluminum in glasses and melts // Phys. Chem. Glasses. 1963. V. 4. P. 234–238.
- 12. Toplis M. J., Dingwell D. B., Lend T. Peraluminous viscosity maxima in Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ liquids: The role of triclusters in tectosilicate melts // Geochim. Cosmochim. Acta. 1997. V. 61. P. 2605–2612.
- 13. Куряева Р. Г. Степень полимеризации алюмосиликатного стекла состава $CaAl_2Si_2O_8$ // Физ. и хим. стекла. 2006. Т. 32. №5. С. 690–697.
- Куряева Р. Г., Сурков Н. В. Йзменение под давлением показателя преломления и плотности стекол CaO · Al₂O₃ · xSiO₂, где x=2. 4 // Геохимия. 2008. №1. С. 100–103.
- 15. Mysen B. O., Virgo D., Kushiro I. The structural role of aluminum in silicate melts a Raman spectroscopic study at 1 atmosphere // Am. Mineral. 1981. V. 66. P. 678–701.
- Kuryaeva R. G., Dmitrieva N. V. Effect of the replacement of sodium by calcium on compressibility in the CaO(Na₂O)-Al₂O₃-SiO₂ glass system // Phys. Chem. Glasses. 2014. V. 55. P. 253–260.
- 17. Куряева Р. Г. Влияние давления на показатель преломления и относительную плотность стекол в системе $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ // Φ из. и хим. стекла. 2008. Т. 34. С. 48–53.
- Kuryaeva R. G. Effect of pressure on the refractive index and relative density of the CaO · Al₂O₃ · 6SiO₂ glass // J. Non-Cryst. Solids. 2009.
 V. 355. P. 159–163.

196 XUMUX

- 19. Kuryaeva R. G., Surkov N. V. Effect of the replacement of aluminum by magnesium on the compressibility and degree of polymerization of silicate glasses // J. Mater. Sci. 2013. V. 48. P. 4416–4426.
- Kuryaeva R. G. Correlation of the compressibility of calcium aluminosilicate glasses with their degree of depolymerization // Phys. Chem. Glasses. 2017. V. 58. P. 256–263.
- 21. Kuryaeva R. G. Unexpectedly high compressibility of $Na_6Al_2Si_6O_{18}$ glass with a large excess of Na_2O relative to Al_2O_3 (Na_2O / Al_2O_3 = 3) in the pressures range up to 6.0 GPa // J. Non-Cryst. Solids. 2021. V. 553. No 120495.
- 22. Аппен А. А. Химия стекла. Л.: Химия, 1974. 58 с.
- 23. Stevels J. M. The physical properties glass in relation to its structure // J. Soc. Glass Technol. 1946. V. 30. P. 31–53.
- 24. Bockris O. M., Mackenzie J. D., Kitchener J. A. Viscous flow in silica and binary liquid silicates // Trans. Faraday Soc. 1955. V. 51. P. 1734–1748.
- 25. Wood M. J., Hess P. C. The Structural Role of Al₂O₃ and TiO₂ in immiscible silicate liquids in the system SiO₂-MgO-CaO-FeO-TiO₂-Al₂O₃ // Contrib. Mineral. Petrol. 1980. V. 72. P. 319–328.
- 26. Mysen B. O., Ryerson F. J., Virgo D. The structural role of phosphorous in silicate melts // Am. Mineral. 1980. V. 66. P. 106–117.
- 27. Virgo D., Mysen B. O., Danckwerth P., Seifert F. The anionic structure of 1 atm. melts in the system SiO₂-NaFeO₂ // Carnegie Inst. Annual Report of the Director Geophysical Laboratory. Wash. Yearb. 1982. V. 81. P. 347–349.

Поступила в редакцию 08.05.2023 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2023.2.9

THE DEGREE OF DEPOLYMERIZATION OF THE STRUCTURE OF NATURAL ALUMINOSILICATE GLASS OF ALKALINE BASALT COMPOSITION

© R. G. Kuryaeva*, V. M. Sonin

Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of RAS 3 Akademik Koptyuga Avenue, 630090 Novosibirsk, Russia

*Email: rufina@igm.nsc.ru

Data on the density properties of silicate glasses at high pressures occupy an important place in the Earth sciences because of the structural similarity of glasses to the corresponding melts. By studying the behavior of silicate glasses under pressure, one can obtain information about a number of characteristics of deep-seated magmas that are important for petrography, geochemistry, and geodynamics. Corrections have been made to the calculation of the degree of depolymerization, NBO/T, of the structure of natural aluminosilicate glass of alkaline basalt. Previously, the existence of a second (polycrystalline) phase in glass was not taken into account. The value of NBO/T = 0.26 calculated in the present article is consistent with the equation reflecting the dependence of the degree of depolymerization of the structure of the studied aluminosilicate glasses on the relative change in density ($y = 11.06 \cdot x^2 - 6.315 \cdot x + 0.754$, where $x = (d - d_0)/d$, y = NBO/T) obtained at a pressure P = 4.0 GPa using data for a number of aluminosilicate glasses. This shows the correctness of the calculation of the NBO/T value for complex (natural) aluminosilicate glasses (melts), taking into account the maximum possible degree of void occupancy and the existence of the second phase.

Keywords: natural aluminosilicate glasses and melts, high pressures and high temperatures, equations of state.

Received 08.05.2023.