

ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ СТЕКЛА СОСТАВА $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АНОРТИТА ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 5.0 ГПА

Куряева Р.Г., Киркинский В.А., Сурков Н.В. (ИМП СО РАН)

rufina@uiggm.nsc.ru; Тел.: (383) 333-08-99

Ключевые слова: алюмосиликатные стекла, высокие давления, структура стекол

Введение

В работе исследовалось поведение показателя преломления стекла $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ в интервале давлений до 5.0 ГПа. Выбор объекта исследования был сделан по двум причинам: во-первых стекло соответствует по составу минералу анортиту, который относится к полевым шпатам, наиболее распространенным минералам в земной коре; во-вторых структура стекла близка к структуре кристаллического анортита, в отличие от других стекол, соответствующих по составу полевым шпатам.

Методика и результаты измерений

Стекло $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($d = 2.69 \pm 0.01$ г/см³) было получено плавлением оксидов марки ОСЧ при температуре 1550 °С в течение 1 часа в платиновом тигле. Затем стекло было растерто в твердосплавной ступке и еще раз переплавлено с последующим закаливанием в воду. Отжига стекла не проводилось.

Измерение показателя преломления при атмосферном и высоких гидростатических давлениях проводилось по методике, подробно описанной в работах [2,3], с использованием поляризационно - интерференционного микроскопа и аппарата с алмазными наковальнями. Для измерения были изготовлены тонкие (15-20 мкм) плоско-параллельные пластинки. Оптическая разность хода Φ и показатели преломления объекта n_x и окружающей среды n , в данном случае смеси спиртов метанол-этанол 4:1, связаны соотношением $\Phi=(n_x-n)t$. Метод измерения основан на изменении под давлением оптической разности хода Φ , вызванной исследуемым объектом. Как видно из формулы, 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). Погрешности определения давления и показателя преломления были $\sigma_P = \pm 0.05$ ГПа и $\sigma_{n_x} = \pm 0.003$ соответственно. На рис.1. представлена зависимость показателя преломления стекла $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ от давления вместе с зависимостью для кристаллического анортита, полученной ранее [4].

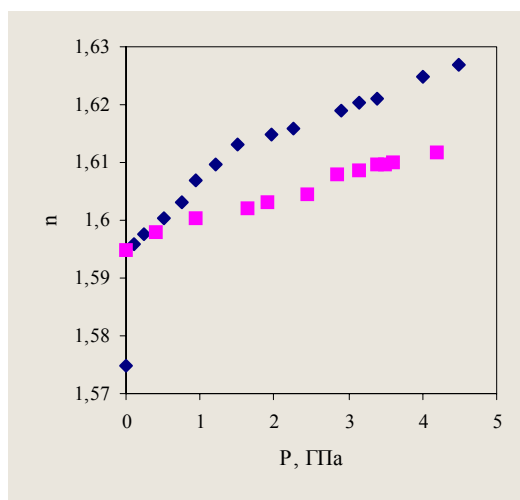


Рис.1. Зависимость показателя преломления n стекла $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и кристаллического анортита от давления P : ромбы - стекло $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, квадраты – кристаллический анортит [4].

Обсуждение результатов

При первоначальном увеличении давления до 0.1 ГПа показатель преломления резко возрастает до значения $n=1.596$, чего не наблюдалось ранее для других стекол. В областях давлений 0.1-1.5 ГПа и 1.5-4.5 ГПа показатель преломления стекла увеличивается с барическим коэффициентом $\Delta n/\Delta P=0.012 \text{ ГПа}^{-1}$ и $\Delta n/\Delta P=0.005 \text{ ГПа}^{-1}$ соответственно. Барическая зависимость показателя преломления кристаллического анортита, полученная тем же методом, что и для стекла, представленная на рис., показывает аномальный скачок в интервале давлений 2.6-2.9 ГПа.

Структура кристаллического анортита была изучена методом дифракции рентгеновских лучей [5]. Структура представляет собой трехмерную сетку связанных углами тетраэдров, которые содержат атомы Al и Si. Действие высокого давления приводит к полиморфным превращениям в кристаллическом анортите. В исследованном интервале давлений наблюдается один фазовый переход между 2.6-2.9 ГПа, сопровождающийся уменьшением объема на 0.2%. В результате фазового превращения в анортите не происходит существенного уменьшения связей Т-О и углов связей О-Т-О, а лишь небольшое уменьшение углов связей Т-О-Т и связи Са-О становятся немного короче. Механизмом перехода является наклонение жестких тетраэдров, по-видимому, движущихся под действием давления из-за необходимости вместить в пустоты большие катионы Ca^{2+} . Аномалия на барической зависимости показателя преломления и относительной плотности кристаллического анортита, наблюдаемая на рис. в интервале давлений 2.6-2.9 ГПа, обусловлена фазовым превращением.

Структура стекла $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ была изучена различными методами, обзор которых приведен в работе [6]. Исследования показали, что структура стекла $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ близка к структуре кристаллического аналога и основана на четырехчленных кольцах тетраэдров SiO_4 и AlO_4 , которые связаны друг с другом более или менее упорядоченным образом. Близостью структур стекла и кристалла и стремлением системы к устойчивому состоянию, по-видимому, объясняется первоначальное увеличение показателя преломления до значения, близкого к значению для кристаллического аналога. При дальнейшем повышении давления до 1.5-1.8 ГПа показатель преломления стекла увеличивается быстрее, чем для кристаллического анортита, а в интервале давлений 3.5-5.0 ГПа барические коэффициенты для кристаллического и стеклообразного образцов сближаются.

Несмотря на структурное сходство, есть существенная разница в поведении кристаллов и стекол под давлением. Кристаллы сжимаются благодаря изменению углов и длин связей в пределах устойчивости данной кристаллической модификации. Такие изменения структуры были названы «колебательными», так как они включают смещение атомов в пределах энергетического барьера [7]. Иначе обстоит дело со стеклами и расплавами, где, наряду с «колебательной» составляющей сжимаемости, существует и «конфигурационная» составляющая. Конфигурационная компонента позволяет структуре стекла или расплава изменяться под давлением в пользу образования более компактного состояния вплоть до изменения координационного числа катионов. Однако даже такие изменения в стекле протекают непрерывно, в отличие от кристаллических твердых тел, поэтому не следует ожидать каких либо резких аномалий на кривых барических зависимостей показателя преломления и плотности алюмосиликатных стекол. Сходство в поведении барических зависимостей показателей преломления и относительных плотностей стекла и кристалла при давлениях выше фазового превращения анортита свидетельствует в пользу сходства структур высокобарического кристаллического анортита и стекла в интервале давлений 1.8-4.5 ГПа.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 06-05-64146

Литература

1. Binsted N., Greaves G.N., Henderson C.M.B. // Contrib. Min. Petrol. 1985. V.89. PP. 103-109.
2. Куряева Р.Г., Куркинский В.А. // ПТЭ. 1994. В.6. СС. 166-172.
3. Куряева Р.Г., Куркинский В.А. // Физика и химия стекла. 1995. В.4. СС.373-382.
4. Куряева Р.Г., Куркинский В.А. // ПТЭ. 2002. В.6. СС. 94-96.
5. Angel R.J., Hazen R.M., McCormic T.C., Prewitt C.T., Smyth J.R. // Phys. Chem. Min. 1988. V.15. PP. 313-318.

5. *Le Parc R., Champagnon B., Dianoux J., Jarry P., Martinez V.* // J. Non-Cryst. Sol. 2003. V.323. PP. 155-161.
 6. *Askarpour V., Manghnani M.H.* // J. Geophys. Res. 1993. V.98. PP. 17.683-17.689.
-

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(24) 2006

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2006)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/informbul-1_2006/term-6.pdf

Опубликовано 1 июля 2006 г

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2006

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна