

МОДЕЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ И ОЦЕНКА КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНА O^{2-} В ПОЛИМЕРИЗОВАННЫХ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

© 2008 г. А. А. Арискин*, В. Б. Поляков**

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН
119991 Москва, ул. Косыгина 19, эл. адрес: ariskin@geokhi.ru

**Институт экспериментальной минералогии РАН
142432 Черногловка, Московская обл., ИЭМ, эл. адрес: polyakov@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 12.01.2007 г.

Представлена новая статистическая модель молекулярно-массовых распределений (ММР) полимеризованных анионов в силикатных расплавах, основанная на известном распределении Q^n -частиц в системе $MeO-Me_2O-SiO_2$. В этой модели цепочечные и кольцевые комплексы рассматриваются в виде случайных последовательностей Q^n -структонов с разным числом мостиковых связей ($1 \leq n \leq 4$, Q^0 соответствует SiO_4^{4-}). Такой подход дает возможность оценить вероятность формирования разнообразных ансамблей полимерных частиц, отвечающих общей формуле $(Si_iO_{3i+1-j})^{2(i+1-j)-}$, где i – размер аниона, j – число замыканий внутримолекулярных связей. Статистическая модель реализована в виде ЭВМ-программы STRUCTON, которая использует метод Монте-Карло и предназначена для расчета состава и пропорций полианионов при заданной степени полимеризации силикатных расплавов (версия 1.2, 2007). При помощи этой программы проведено 1200 расчетов ММР полианионов в интервале $0.52 \leq p \leq 98$, где p – доля немостиковых связей в кремнекислородной матрице. Установлено, что в этом диапазоне среднее число разновидностей анионов увеличивается от трех (SiO_4^{4-} , $Si_2O_7^{6-}$, $Si_3O_{10}^{8-}$) до 153, а средний размер – от 1 до 7.2. Специальная опция программы STRUCTON совмещает реконструкции ММР в силикатных расплавах с формализмом теории Тупа–Самиса, что позволяет рассчитать мольную долю ионов O^{2-} относительно общего количества анионов в расплавах заданного состава. Показано, что с учетом распределения и среднего размера анионных комплексов концентрация ионов O^{2-} в системе $MeO-SiO_2$ характеризуется наличием двух экстремумов. Первый проявлен в форме минимума в интервале 40–45 мол. % SiO_2 и отвечает начальным стадиям гелизации поликонденсированной силикатной матрицы. Второй реализуется в форме максимума, который прогнозируется в диапазоне 60–80 мол. % SiO_2 .

Развитие современных методов генетической интерпретации изверженных пород связано с использованием ЭВМ-моделей фазовых равновесий для силикатных систем, представляющих смеси кристаллов и расплава. Калибровочным базисом подобных моделей являются результаты экспериментов по плавлению пород и их синтетических аналогов, а вычислительная основа – системы эмпирических уравнений, описывающих распределение компонентов между твердой фазой и расплавом. Предполагая термодинамическое равновесие между фазами, эти уравнения можно записать в виде зависимости свободной энергии системы или констант распределения от состава и P - T условий. Это позволяет моделировать последовательное плавление и кристаллизацию природных силикатных расплавов, используя методы прямой [1] или “неявной” [2] минимизации термодинамических потенциалов при заданном валовом соста-

ве системы. В магматической петрологии получили распространение программы MELTS [3, 4] и КОМАГМАТ [5, 6], которые используются при проведении разнообразных генетических реконструкций, см. обзоры [7–9]. Вместе с тем, на рубеже столетий стали очевидны недостатки этих программ, которые не удается компенсировать путем варьирования входных параметров. Это проблемы выделения оксидных фаз, расчета петротектических соотношений (прежде всего для Ol и Orx), учета летучих компонентов и моделирования высокобарных равновесий. Частично они связаны с неоднозначностью и трудностями согласования экспериментальных данных, но главной проблемой остается выбор компонентов и термодинамической модели магматического расплава. В представленной публикации предлагаются пути развития ионно-полимерной теории строения силикатных расплавов, учитывающей реакции по-

ликонденсации кремнекислородных тетраэдров и закономерности распределения полимерных комплексов разного размера в зависимости от содержания SiO_2 . Влияние других “сеткообразователей” (Al, Ti) на данной стадии исследования не учитывается.

МЕТОДЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

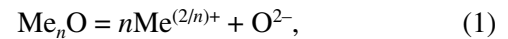
Существует два главных способа выбора компонентов для описания свойств смешения силикатной жидкости [10]. *Стехиометрический подход* рассматривает раствор, в котором набор компонентов отвечает определенному числу химических соединений. Составы термодинамических компонентов и частиц при этом совпадают и могут иметь формулы простых (SiO_2 , MgO), кратных (Si_4O_8) или сложных (CaSiO_3 , Mg_2SiO_4) оксидов. Это облегчает формализацию и калибровку параметров смешения оксидных систем в рамках теории регулярных растворов, напр. [11]. Такая идеология была использована авторами [12], которые предложили моделировать магматические расплавы на основе кратных оксидов и соединений, повторяющих формулы минералов. Последующие изменения компонентного базиса программы MELTS позволили несколько расширить область применимости этой модели при сохранении принципа соответствия числа частиц и компонентов [4, 9].

В химии стеклообразующих расплавов развивается альтернативный подход с использованием так называемых кластерных моделей (speciation models), которые допускают существование ансамбля частиц, число которых превышает набор компонентов для описания химического состава системы. При формулировке подобных моделей подразумевается возможность образования в расплаве силикатных комплексов (молекулярных ассоциатов), которые находятся в обратимом химическом равновесии и подчиняются закону действующих масс. При этом необходимо оценивать равновесное распределение комплексов в расплаве, что усложняет описание системы, которое проводится при помощи теории ассоциированных растворов [13, 14]. Эти методы отлажены при описании простых щелочно-силикатных и силикатно-боратных систем [15, 16], а также бинарных и трехкомпонентных расплавов, характеризующих металлургические шлаки, например [17].

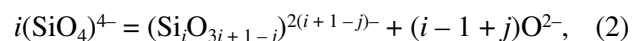
В физической химии магматических процессов теория ассоциированных растворов развития не получила. При проведении петрологических расчетов специалисты опираются на представленные выше полуэмпирические модели кристаллизации, в которых расплав рассматривается как смесь произвольно выбранных компонентов, которые не представлены среди реальных частиц силикатного расплава – например, SiO_2 и NaAlO_2 [5, 18, 19] или

Fe_2O_3 и Na_2SiO_3 [4]. Очевидно, что использование подобных молекулярных форм ограничивает возможности распространения ЭВМ-моделей на полный диапазон составов силикатных систем и корректного воспроизведения фазовых отношений, включая явления ликвационного расщепления в области богатых кремнеземом составов.

Альтернативным направлением термодинамики магматических расплавов является использование ионно-полимерных моделей, которые учитывают диссоциацию окислов металлов в расплаве:



и возможность поликонденсации кремнекислородных комплексов с образованием цепочечно-кольцевых структур высокой размерности:



где i – размер полианиона (число атомов кремния), j – число замыканий внутримолекулярных (циклических) связей [20]. Эти реакции приводят к образованию цепей ($j = 0$) и разнообразных “кольцевых” структур ($j \geq 1$). Таким образом, каждый акт поликонденсации цепей и циклизации анионов сводится к образованию “мостиковой” связи $\text{Si}-\text{O}^0-\text{Si}$ (двусвязанного атома O^0) и иона O^{2-} из двух концевых (односвязанных, “немостиковых”) атомов кислорода:



Представленные записи реакций определяют различия *химического* (2) и *квазихимического* (3) подходов к описанию поликонденсации силикатных расплавов. Но общей их особенностью является допущение о равновесии между конечным числом полимерных форм (концевыми и мостиковыми атомами кислорода) и низкомолекулярным продуктом – ионами O^{2-} . Концентрация (активность) ионов свободного кислорода O^{2-} является показателем основности расплава [21] и играет важную роль в расчетах активности компонентов при построении диаграмм плавкости [22, 23] и многие другие.

Оценка количества ионов O^{2-} в системах заданного состава обычно проводится на основе баланса масс и зарядов, включающего концевые O^- и “мостиковые” O^0 атомы кислорода [24]. Соотношения этих виртуальных атомов определяют общую степень полимеризации кремнекислородной матрицы (завершенность реакций поликонденсации), среднестатистические пропорции квазихимических структурных единиц и вероятное распределение химических комплексов по размеру. Попытки расчета этих распределений проводились при помощи методов статистического моделирования [25–27] и полуэмпирических моделей анионных равновесий, которые были предложены для описания линейных и разветвленных цепей [28–30], преобладающих линейно-кольцевых структур [31] и “всевоз-

можных комплексных анионов” [32], включая изомерные формы [20, 33, 34]. Задача оценки относительных концентраций полимеров (известная в физико-химии полимеров как расчет молекулярно-массовых распределений (ММР) [35] осложняется необходимостью учета гелизации силикатной жидкости, которая в бинарных системах Me_nO-SiO_2 прогнозируется вблизи метасиликатных составов [36]. Процесс гелизации реализуется путем образования бесконечных разветвленных и самозамыкающихся полимерных цепей, которые по мере накопления SiO_2 (увеличения отношения O^0/O^-) формируют связанный каркас кремнекислородных тетраэдров.

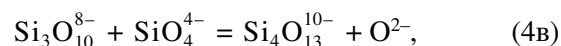
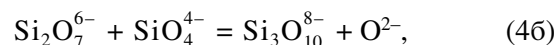
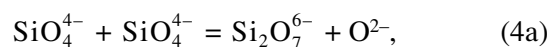
Трудность описания подобных процессов в расплавленных силикатах явилась одной из главных причин, по которой теория и расчеты полианионных равновесий практически не используются в методах моделирования магматических процессов. Задача оценки ММР в широком диапазоне содержаний SiO_2 осталась нерешенной [13] и в последующем данное направление оказалось в тени инструментальных методов изучения структуры закалочных стекол и расплавов [37–41]. Тем не менее, исследователи продолжают усилия по развитию методов моделирования полианионных равновесий и оценки активности ионов свободного кислорода в шлакообразующих системах [23, 42–45]. В последние годы наметилась тенденция проникновения этих подходов в экспериментальную и теоретическую петрологию, включая описание окислительно-восстановительных равновесий Fe^{3+}/Fe^{2+} [46] и растворимости серы [47, 48] в силикатной жидкости. Развиваются методы потенциометрии расплавов, направленные на прямые определения активности иона O^{2-} и исследования его влияния на коэффициенты активности оксидов переходных металлов [49–52]. Представляют интерес попытки параметризации растворимости воды в зависимости от экспериментально измеренной концентрации ионов свободного кислорода в бинарных шлаках [45].

Очевидно, что построение более совершенных ионно-полимерных моделей является актуальной задачей, обеспечивающей прогресс в области описания фазовых равновесий и свойств силикатных расплавов в широком диапазоне составов, характерных для шлакообразующих и магматических систем [53, 54]. В данной статье представлен новый подход к решению задачи о ММР полимерных комплексов и расчету анионных равновесий в расплавах низкой и умеренной степени полимеризации, см. также [55].

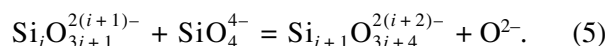
МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ММР В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Для обоснования предложенного подхода необходимо обратиться к базовым принципам опи-

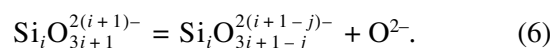
сания полимеризованных силикатных систем. Процесс поликонденсации расплава с образованием линейных цепей и разветвленных изомеров обычно представляют в виде последовательности реакций:



или для произвольных анионов:



В качестве реагентов и продуктов реакции здесь выступают силикатные комплексы, способные наращивать длину цепи путем образования связи между концевыми атомами кислорода $Si-O^-$, которые составляют кремнекислородный радикал SiO_4^{4-} и доминируют в составе полианионов. Возможность самозамыкания (циклизация) цепей также обусловлена взаимодействием между односвязанными атомами кислорода, которые входят в состав одного и того же цепочечного аниона [20, 34]:



В табл. 1 представлены некоторые из потенциально возможных полимерных форм, отвечающих общей формуле (2) для анионов небольших размеров $1 \leq i \leq 10$ и показателя циклизации $0 \leq j \leq 7$. Формально этот массив может быть распространен до бесконечности, но действительно стабильным оказывается конечное количество комплексов. Это обусловлено тем, что явления циклизации накладывают ограничения на максимальную длину линейных форм, а последовательное увеличение размера частично замкнутых кольцевых структур ведет к сокращению общего числа полимерных частиц. Кроме того, надо учитывать, что “стыковка” двух кремнекислородных тетраэдров по ребру (двумя парами концевых связей) и тем более плоскости в реакциях полимеризации событие маловероятное [20, 32, 34]. Таким образом, возникает задача идентификации и расчета пропорций полимеров, стабильных в силикатных расплавах заданного состава.

Необходимость последовательного решения этой задачи связана с тем, что в случае реалистичного выбора ансамбля полианионов и оценки их относительного количества, большую часть свободной энергии растворения компонентов расплава можно отнести на счет механических и конфигурационных членов смешения силикатных комплексов. Это позволяет перейти от терминов избыточной энтропии смешения в форме произведений коэффициентов Маргулеса (в моделях регулярных растворов для “минералоподобных” ком-

Таблица 1. Потенциально возможные формы цепочечных ($j = 0$) и “кольцевых” ($j \geq 1$) силикатных комплексов согласно ур-ю (2)

i	$j = 0$	$j = 1$	$j = 2$	$j = 3$	$j = 4$	$j = 5$	$j = 6$	$j = 7$
1	$\boxed{\text{Si}_2\text{O}_4^{4-}}$							
2	$\boxed{\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}}$	$\rightarrow \text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$	$\rightarrow \text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$	$\rightarrow \text{Si}_2\text{O}_4$				
3	$\boxed{\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}}$	$\rightarrow \text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$	$\rightarrow \text{Si}_3\text{O}_8^{4-}$	$\rightarrow \text{Si}_3\text{O}_7^{2-}$	$\rightarrow \text{Si}_3\text{O}_6$			
4	$\boxed{\text{Si}_4\text{O}_{13}^{10-}}$	$\rightarrow \text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$	$\rightarrow \text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$	$\rightarrow \text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-}$	$\rightarrow \text{Si}_4\text{O}_9^{2-}$	$\rightarrow \text{Si}_4\text{O}_8$		
5	$\boxed{\text{Si}_5\text{O}_{16}^{12-}}$	$\rightarrow \text{Si}_5\text{O}_{15}^{10-}$	$\rightarrow \text{Si}_5\text{O}_{14}^{8-}$	$\rightarrow \text{Si}_5\text{O}_{13}^{6-}$	$\rightarrow \text{Si}_5\text{O}_{12}^{4-}$	$\rightarrow \text{Si}_5\text{O}_{11}^{2-}$	$\rightarrow \text{Si}_5\text{O}_{10}$	
6	$\boxed{\text{Si}_6\text{O}_{19}^{14-}}$	$\rightarrow \text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$	$\rightarrow \text{Si}_6\text{O}_{17}^{10-}$	$\rightarrow \text{Si}_6\text{O}_{16}^{8-}$	$\rightarrow \text{Si}_6\text{O}_{15}^{6-}$	$\rightarrow \text{Si}_6\text{O}_{14}^{4-}$	$\rightarrow \text{Si}_6\text{O}_{13}^{2-}$	$\rightarrow \text{Si}_6\text{O}_{12}$
7	$\boxed{\text{Si}_7\text{O}_{22}^{16-}}$	$\rightarrow \text{Si}_7\text{O}_{21}^{14-}$	$\rightarrow \text{Si}_7\text{O}_{20}^{12-}$	$\rightarrow \text{Si}_7\text{O}_{19}^{10-}$	$\rightarrow \text{Si}_7\text{O}_{18}^{8-}$	$\rightarrow \text{Si}_7\text{O}_{17}^{6-}$	$\rightarrow \text{Si}_7\text{O}_{16}^{4-}$	$\rightarrow \text{Si}_7\text{O}_{15}^{2-}$
8	$\boxed{\text{Si}_8\text{O}_{25}^{18-}}$	$\rightarrow \text{Si}_8\text{O}_{24}^{16-}$	$\rightarrow \boxed{\text{Si}_8\text{O}_{23}^{14-}}$	$\rightarrow \text{Si}_8\text{O}_{22}^{12-}$	$\rightarrow \text{Si}_8\text{O}_{21}^{10-}$	$\rightarrow \text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$	$\rightarrow \text{Si}_8\text{O}_{19}^{6-}$	$\rightarrow \text{Si}_8\text{O}_{18}^{4-}$
9	$\boxed{\text{Si}_9\text{O}_{28}^{21-}}$	$\rightarrow \text{Si}_9\text{O}_{27}^{18-}$	$\rightarrow \boxed{\text{Si}_9\text{O}_{26}^{16-}}$	$\rightarrow \text{Si}_9\text{O}_{25}^{14-}$	$\rightarrow \text{Si}_9\text{O}_{24}^{12-}$	$\rightarrow \text{Si}_9\text{O}_{23}^{10-}$	$\rightarrow \text{Si}_9\text{O}_{22}^{8-}$	$\rightarrow \text{Si}_9\text{O}_{21}^{6-}$
10	$\boxed{\text{Si}_{10}\text{O}_{31}^{24-}}$	$\rightarrow \text{Si}_{10}\text{O}_{30}^{20-}$	$\rightarrow \boxed{\text{Si}_{10}\text{O}_{29}^{18-}}$	$\rightarrow \boxed{\text{Si}_{10}\text{O}_{28}^{16-}}$	$\rightarrow \text{Si}_{10}\text{O}_{27}^{14-}$	$\rightarrow \text{Si}_{10}\text{O}_{26}^{12-}$	$\rightarrow \text{Si}_{10}\text{O}_{25}^{10-}$	$\rightarrow \text{Si}_{10}\text{O}_{24}^{8-}$

Примечания. i – размер аниона, j – число замыкающих “свободных” связей концевых атомов кислорода. Направление циклизации по реакции (6) отмечено стрелками. В рамках показаны предполагаемые “стабильные” комплексы по [20, 32, 60].

понентов, см. выше) к выражениям, включающим ионные доли предсказанных теоретически или оцененных инструментальными методами частиц [10]. При формулировке подобных моделей учитывается тот факт, что энергетический порог замещения катионов на анионы высок и вероятность случайного смешения положительно и отрицательно заряженных ионов близка к нулю [27]. Таким образом, интегральный эффект растворения оксидов и отклонения от идеальности силикатных расплавов можно описать с учетом конфигурационных эффектов “идеального” смешения ионов в двух независимых матрицах – катионной (модификаторы) и анионной (“сетка”). Это позволяет пользоваться относительно простыми выражениями для активности минералообразующих компонентов в расплаве, которые в широком диапазоне составов можно оценивать по методу, предложенному для расплавов ионных солей [56].

Для окислов металлов в бинарных [24, 28, 26] и сложных силикатных расплавах [46, 47] такой подход приводит к уравнениям:

$$a_{MeO}^l = a_{Me^{2+}}^l a_{O^{2-}}^l, \quad (7)$$

$$a_{Me^{2+}}^l = x_{Me^{2+}}^l = n_{Me^{2+}}^l / \Sigma \text{ катионов}, \quad (8a)$$

$$a_{O^{2-}}^l = x_{O^{2-}}^l = n_{O^{2-}}^l / \Sigma \text{ анионов}, \quad (8б)$$

где a_{MeO}^l , $a_{Me^{2+}}^l$ и $a_{O^{2-}}^l$ – активности оксида, иона металла и иона O^{2-} ; $x_{Me^{2+}}^l$ и $x_{O^{2-}}^l$ – концентрация иона металла среди катионов (Σ катионов – количество положительно заряженных ионов) и иона O^{2-} в анионной матрице (Σ анионов – сумма отрицательно заряженных частиц); $n_{Me^{2+}}^l$ и $n_{O^{2-}}^l$ – количества ионов металла и свободного кислорода.

В выражениях для активности силикатных минералов появляются концентрации кремнекислородных частиц, участвующих в соответствующей минералообразующей реакции. Например, для ортосиликатов Mg и Fe (система $Fe-O$) с учетом ионной природы и стехиометрии взаимодействующих компонентов [57, 58]:



имеем

$$a_{Ol}^l = (a_{Me^{2+}}^l)^2 a_{SiO_4}^l, \quad (10)$$

где

$$a_{SiO_4}^l = x_{SiO_4}^l = n_{SiO_4}^l / \Sigma \text{ анионов}. \quad (11)$$

Расчет ионной доли модификаторов в катионной матрице не составляет труда и главные проблемы использования соотношений (7–8) и (10–11) связа-

ны с оценкой концентрации ионов O^{2-} и SiO_4^{4-} . Поскольку мономер вступает в реакции поликонденсации (2), проблема суммирования количества полианионов и ионов “свободного” кислорода приобретает решающее значение:

$$\Sigma \text{ анионов} = \Sigma Si\text{-анионов} + n_{O^{2-}}. \quad (12)$$

Модели Есина. Во второй половине 70-х годов к решению этой задачи вплотную подошел О.А. Есин. В серии работ [20, 33, 34, 59–61] были представлены принципы построения гибридной ионно-полимерной модели, сочетающей статистический метод учета изомерных форм для разветвленных цепей [29, 30] и подходы к описанию кольцевых комплексов, не учитывающие изомерию [32]. Основой его модели явился расчет распределения “всевозможных” полимеризованных анионов при помощи модифицированного уравнения Бернулли [30]:

$$x_{i,j} = \omega_{i,j} (1-p)^{(i-1+j)} p^{(2i+1-2j)} (1-x_{O^{2-}}^l), \quad (13)$$

где $x_{i,j}$ – мольная доля анионного комплекса, состоящего из i атомов Si, который образован путем поликонденсации немостиковых связей по реакции (5) и включает j внутримолекулярных (циклических) замыканий немостиковых связей по реакции (6), $\omega_{i,j}$ – факториальный член, который рассчитывается по формуле:

$$\omega_{i,j} = (3i-j)! / [(2i+1-2j)!(i+j)!], \quad (14)$$

$1-p$ – вероятность образования мостиковой связи, определяемая через функциональность мономера f (для иона SiO_4^{4-} принимается $f=4$) и параметр α

$$1-p = 0.5\alpha f / (f-1) = 2\alpha/3, \quad (15)$$

характеризующий степень завершенности реакции поликонденсации [30]:

$$\alpha = 2n_{O^0} / (2n_{O^0} + n_{O^-}), \quad (16)$$

где n_{O^0} и n_{O^-} – количества мостиковых и односвязанных атомов кислорода в 1 моле силикатного расплава. Эти величины связаны с молекулярно-массовым распределением (13) простыми соотношениями [20]:

$$n_{O^0} = \Sigma \Sigma (i-1+j) x_{i,j} (\Sigma Si\text{-анионов} + n_{O^{2-}}) \quad (17)$$

и

$$n_{O^-} = 2 \Sigma \Sigma (i+1-j) x_{i,j} (\Sigma Si\text{-анионов} + n_{O^{2-}}). \quad (18)$$

Суммирование по i и j проводится для линейных и стабильных тридимитоподобных кольцевых комплексов (начиная с $Si_6O_{18}^{12-}$, табл. 1), возможный ансамбль которых задается уравнением связи

между минимальным размером анионов i_{\min} при данном значении j [32]:

$$j = i_{\min} + 1 - 1.71(i_{\min})^{2/3}. \quad (19)$$

Дополнив эти соотношения ограничениями, которые накладываются балансом компонентов и законом действующих масс для реакции образования димера (4а), Есину удалось замкнуть систему уравнений (13–19) и предложить алгоритм ее решения по методу последовательных приближений [20, 34]. Главные трудности решения этой системы были связаны с расчетом факториалов высокой размерности (14) и необходимостью суммирования в итерационных циклах соответствующих рядов $\sum \sum x_{i,j} = \sum \text{Si-анионов}$, $\sum \sum ix_{i,j}$ и $\sum \sum jx_{i,j}$ (17–18). Практическая реализация данного алгоритма стала возможной в середине 70-х с появлением вычислительных машин БЭСМ-6. Из-за значительной продолжительности вычислений для “бесконечного” ансамбля частиц ($i \rightarrow \infty, j \rightarrow \infty$) было получено только несколько результатов, характеризующих концентрацию ионов O^{2-} (активность MeO) при содержании 50 и 61 мол. % SiO_2 в бинарных системах PbO-SiO_2 , MnO-SiO_2 , FeO-SiO_2 и SnO-SiO_2 [60]. Полной информации о ММР анионов представлено не было. Недостатки этого подхода очевидно связаны с жестко детерминированным выбором ансамбля анионов и главным постулатом статистической модели Массона-Уайтвея, согласно которому при построении обшей схемы полимеризации фиксируется одна из четырех концевых связей исходного мономера SiO_4^{4-} (см. комментарии в [14]). Это условие определяет весь последующий расчет вероятности образования полимерных частиц разной геометрии и размера и для полифункциональных силикатных комплексов оказывается некорректным [62].

Оценка ММР при помощи методов статистического моделирования. Более последовательным и независимым от принятой схемы поликонденсации представляется подход, предложенный в [25]. В его основе лежит постулат о случайном распределении концевых атомов кислорода в полимеризованной кремнекислородной матрице. Это допущение в известной мере вытекает из представлений, согласно которым реакции полимеризации и/или поликонденсации (2) характеризуют динамическое равновесие, в котором полимерные комплексы многократно образуются и распадаются за время, в течение которого это равновесие достигается [63]. Для оценки ММР в силикатных расплавах Ласу [25] первым использовал вероятность образования мостиковой связи, которую оценил как $1 - p$, где p – средняя доля односвязанных кислородных атомов из четырех атомов кислорода, окружающих атом кремния:

$$p = n_{\text{O}^-} / (2n_{\text{O}^0} + n_{\text{O}^-}) = 2(R - 2)/4, \quad (20)$$

$R = \Sigma \text{O}/\text{Si}$ – кислороднокремниевое отношение в полимеризованной матрице ($\Sigma \text{O} = n_{\text{O}^0} + n_{\text{O}^-}$).

При этом задача расчета распределения анионов по размеру была разделена на две части. Сначала оценивалась вероятность образования (относительная концентрация) Si-тетраэдров с 0, 1, 2, 3 или 4 мостиковыми связями, позднее получивших название Q^n -частиц (см. ниже):

$$X_{Q^n} = P_n = \frac{4!}{n!(4-n)!} p^{4-n} (1-p)^n, \quad (21)$$

где $0 \leq n \leq 4$ – число мостиковых связей. Подобное распределение Бернулли основано на допущении равной способности концевых связей Q -мономеров к реакциям поликонденсации. Это приближение следует из предположения, что константа равновесия реакции (3) не зависит от типа Q -частиц, участвующих в образовании цепочечных и кольцевых структур (5, 6). По сути, это допущение эквивалентно принципу равной реакционной способности немостиковых атомов кислорода. Таким образом, структурные единицы Q^n рассматриваются в качестве “строительных кирпичиков” реальных анионных комплексов, вероятность образования которых (относительная концентрация) рассчитывалась при помощи найденных значений P_n (21) по особому алгоритму, учитывающему изомеризацию возможных полимеров [25].

Расчет концентрации полианионов (включая изомеры) проводился при помощи статистических методов. В этой модели вероятность присутствия частиц Q^0 (доля мономера SiO_4^{4-} среди атомов кремния) совпадает с P_0 и равна p^4 . Вероятность образования димера $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ определяется произведением вероятности P_1 на величину $P_1/(1 - P_0)$, представляющую долю Q^1 -частиц среди всех частиц, имеющих мостиковые связи. Используя аналогичную логику, Ласу [25] получил аналитические выражения и рассчитал вероятности образования 300 изомеров для анионных групп, включающих не более 8 атомов кремния ($1 \leq i \leq 8$, табл. 1). Однако, общую задачу определения ММР для силикатного расплава в работе [25] решить не удалось. Это связано с практической невозможностью аналитического описания полного спектра изомерных форм для полианионов размером $i \geq 9$ и отсутствием соответствующей вычислительной техники. Тем не менее, подход, основанный на использовании структурных единиц Q^n как основы моделирования распределения анионов, представляется конструктивным. Здесь немаловажен тот факт, что распределение Q^n -частиц в силикатном расплаве может быть оценено по результатам экспериментальных исследований [38, 39, 40, 64] или рассчитано теоретически с использованием

эмпирических констант равновесия реакции поликонденсации (3) [26, 27].

Распределение Q^n -структонов и значение модели Туна-Самиса. Термин “структоны” был предложен для обозначения минимального набора структурных единиц, из которых могут быть составлены полимерные комплексы разного размера [65]. Фрейзер [26, 27] распространил это понятие на кремнекислородные тетраэдры, различающиеся соотношением концевых O^- и мостиковых O^0 атомов, и использовал пропорции квазичастиц Q^n (Q^n -структонов) при термодинамическом описании свойств смешения силикатной жидкости¹. Подобно [25] для расчета относительных концентраций пяти главных структурных единиц он предложил комбинаторные выражения, вытекающие из (20, 21):

$$X_Q^0 = P_0 = p^4, \quad X_Q^1 = P_1 = 4p^3(1-p),$$

$$X_Q^2 = P_2 = 6p^2(1-p)^2, \quad X_Q^3 = P_3 = 4p(1-p)^3, \quad (22)$$

$$X_Q^4 = P_4 = (1-p)^4,$$

где в квазичастицах Q^4 все четыре Si–O связи относятся к “мостиковым”, а отношение мостиковых и немостиковых связей для структуронов Q^3 , Q^2 и Q^1 составляет 3 : 1, 1 : 1 и 1 : 3, соответственно. Квазичастица Q^0 , содержащая 4 концевых атома O^- , представляет в этой группе единственный структурон, совпадающий с реальным анионом полимеризованной матрицы – мономером SiO_4^{4-} .

Из (22) не трудно заметить, что ожидаемое распределение Q^n -структонов как функции p носит симметричный характер (рис. 1), подчеркивая отсутствие явной зависимости от температуры или состава системы. Пропорции квазичастиц определяются исключительно соотношением концевых и мостиковых связей – согласно (20). Оценка функциональной связи между характеристиками этого идеального (стохастического) распределения Q^n -структонов (рис. 1) и химическим составом силикатных систем возможна по методике [24], см. формулировки [26, 27] для бинарных систем $MeO-SiO_2$. Применительно к щелочно-силикатным и комбинированным системам $MeO-Me_2O-SiO_2$ этот подход предполагает решение систем уравнений, включающих баланс мостиковых и концевых связей в кремнекислородных тетраэдрах:

¹ Заметим, что в [46, 54] под структуронами подразумевается определенный набор анионных частиц, необходимых для реализации предложенной авторами термодинамической модели расплава. Применительно к этому термину мы будем придерживаться традиционной формулировки [25, 26, 27], а при упоминании полимерных комплексов использовать термин “Si-анионы” (17–18).

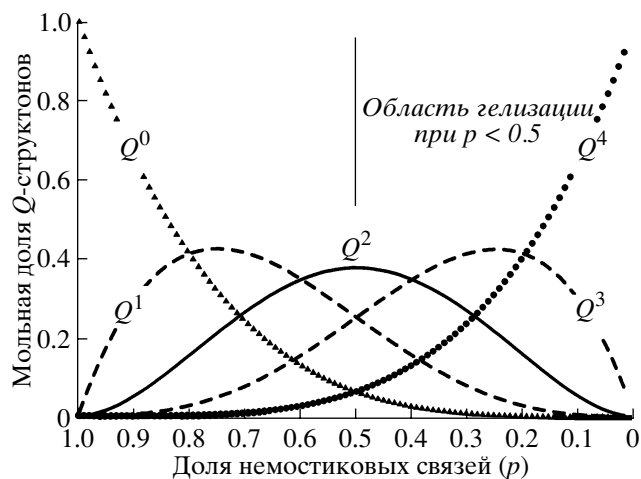


Рис. 1. Статистически ожидаемое распределение Q^n -структонов в зависимости от относительной доли немостиковых связей кислорода p (20) в полимеризованной кремнекислородной матрице. Рассчитано по уравнениям (22) в приближении равной реакционной способности немостиковых связей. Область гелизации силикатной матрицы с образованием бесконечных объемных “кольцевых” комплексов отвечает значениям $p < 0.5$.

$$4n_{SiO_2} = 2n_{O^0} + n_{O^-}, \quad (23)$$

условие электронейтральности системы:

$$2n_{Me^{2+}} + n_{Me^+} = 2n_{O^{2-}} + n_{O^-}, \quad (24)$$

где $n_{SiO_2} + n_{Me^{2+}} + n_{Me^+} = 1$ (в пересчете на 1 моль исходного расплава), и выражение для константы равновесия реакции поликонденсации (3):

$$K_p^{TS} = x_{O^0}x_{O^{2-}}/(x_{O^-})^2 = n_{O^0}n_{O^{2-}}/(n_{O^-})^2. \quad (25)$$

Решая систему уравнений (23–25), можно оценить содержание квазичастиц кислорода n_{O^0} , n_{O^-} и $n_{O^{2-}}$ в бинарных и трехкомпонентных силикатных системах с разнообразным набором двух- и одновалентных катионов. Рассчитанные значения n_{O^0} и n_{O^-} подставляются в (20), что позволяет использовать (21, 22) для оценки пропорций Q^n -структонов. При этом эффекты кремнекислотности расплава учитываются посредством (23), а влияние типа (набора) катионов – косвенно, за счет различия значений K_p^{TS} для разных металлов. В результате зависимость константы равновесия K_p^{TS} (25) от температуры и состава определяет распределение Q^n -структонов как неявную функцию этих параметров.

Проблемы калибровки и использования констант поликонденсации. Построение обобщенных моделей полимерных равновесий, сочетаю-

щих преимущества химического подхода (5, 6) и относительную простоту квазихимической модели Тула и Самиса (3, 23–25) зависит от возможности калибровки констант равновесия K_p^{TS} для разных оксидов. Оценки констант поликонденсации (25) проводятся методом оптимизации экспериментальных данных по активности MeO и Me₂O в силикатных расплавах разного состава. Главным критерием согласования теории и эксперимента является соответствие расчетных мольных долей O²⁻ установленным зависимостям активности оксидов или энтропии смешения компонентов расплава от состава. Этим методом были получены первые оценки K_p^{TS} в бинарных системах MeO–SiO₂, включающих оксиды Fe, Mn, Ca, Pb и Zn [24]. Более полная сводка значений констант поликонденсации (с учетом оксидов щелочных металлов) представлена в [46]. Определенную трудность представляет экстраполяция этих значений на многокомпонентные системы, связанная с необходимостью расчета “интегральной” (средневзвешенной) величины K_p^{TS} в катионной матрице сложного состава. Решению этого вопроса посвящено несколько работ [44, 46, 47], в которых предлагается полуэмпирический метод расчета этих констант в многокомпонентных системах:

$$K_p^{TS} = \exp[4.622(\sum x_{Me} \gamma_{Me} + \sum x_T \gamma_T) - 1.1445], \quad (26)$$

где доли катионов металлов (x_{Me}) и тетраэдрически координированных ионов (Si⁴⁺, Al³⁺ – x_T) умножаются на табулированные значения параметра основности (*basicity moderating parameter*) γ_{Me} и γ_T для каждого катиона. При этом в качестве базовой информации выступают значения K_p^{TS} , оцененные для бинарных систем. Трудно сказать, насколько последовательным является такой подход, тем более, что в выражении (26) не учитывается эффект температуры. Однако его эффективность доказывается определенным успехом описания окислительного состояния железа и форм серы в природных силикатных расплавах [44, 48].

Рассмотренные теоретические подходы и имеющийся эмпирический базис по константам равновесия реакций поликонденсации (3, 25, 26) позволяют связать активность ионов свободного кислорода и степень полимеризации силикатной матрицы (16, 20). На этой основе рассчитывается распределение Q^n -структонов в “тройных” системах MeO–Me₂O–SiO₂ в зависимости от состава расплава (21, 22). Таким образом, открывается возможность для модификации подхода [25] с целью решения статистической задачи расчета молекулярно-массовых распределений, учитывающих вероятность образования всевозможных полимерных комплексов. Техника решения этой задачи в при-

ближении равной реакционной способности концевых связей кремнекислородных тетраэдров обоснована в [55] и ниже дается в кратком изложении.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ММР ПО МЕТОДУ МОНТЕ КАРЛО

В предлагаемом нами подходе полимерный комплекс произвольного состава (Si_iO_{3i+1-j})^{2(i+1-j)-} (2) рассматривается как определенная группировка Q^n -структонов разного вида. Если общее распределение Q^n -структонов в системе задано, то полимеризованную силикатную матрицу можно моделировать в виде ансамбля всевозможных анионов, т.е. разнообразных последовательностей кремнекислородных тетраэдров с разным соотношением немостиковых и мостиковых связей. При этом количество ионов кислорода O²⁻ определяется функцией распределения Q^n -структонов и не зависит от процессов образования полимерных комплексов на их основе. Это позволяет абстрагироваться от присутствия свободных ионов кислорода и моделировать строение поликонденсированной системы как результат последовательных взаимодействий Q^n -частиц.

В данной статье предполагается, что распределение Q^n -структонов дается формулой Бернулли (20–22)². При этом на каждом шаге моделирования в результате взаимодействия структуронов образуется одна связь Si–O–Si соответственно реакции (3). Очевидно, что частица Q^1 в процессе полимеризации может образовать только одну мостиковую связь. Эту “потенциально мостиковую” связь будем называть ненасыщенной. Структоны Q^2 , Q^3 и Q^4 имеют две, три и четыре ненасыщенные связи, соответственно. Согласно сформулированному выше определению, полимеризация силикатного расплава является процессом насыщения (реализации) ненасыщенных связей. Таким образом, формирование ансамбля полимеризованных анионов в расплаве можно моделировать как процесс последовательного накопления полимеров, составленных из структуронов с насыщенными мостиковыми связями. Единственной частицей, которая не образует мостиковых связей, является Q^0 – она интерпретируется как ион SiO₄⁴⁻ и добавляется к модельному ансамблю полианионов в качестве самостоятельной структурной единицы.

Алгоритм моделирования поликонденсации силикатного расплава. Рассмотрим N исходных “мо-

² Использование распределения Бернулли, т.е. следование принципу равной реакционной способности, не является необходимым для реализации данного подхода, поскольку представленный алгоритм и методика моделирования не зависят от распределения Q^n -частиц [55]. В последующих работах авторы представят расчеты, использующие распределения структуронов, экспериментально измеренные методами КР и ЯМР спектроскопии.

номеров”, которые представляют Q^n -частицы, распределенные в соответствии с формулой (22). Выберем случайным образом последовательность их участия в реакциях полимеризации. С вероятностью P_0 первой частицей может быть Q^0 . Если первым случайно выпавшим мономером является Q^0 , то число SiO_4^{4-} ионов в силикатном расплаве становится равным 1. В дальнейшем при каждом выпадении Q^0 -частицы число SiO_4^{4-} ионов увеличивается на единицу. Если первым случайно выпавшим мономером является структон Q^1 (вероятность этого события P_1), то эта потенциально полимерная частица является ненасыщенной и выбор последовательности мономеров будет продолжен. Очевидно, что процесс насыщения связи, выбранного на первом шаге структона Q^1 , продолжится только после выпадения частицы, имеющей ненасыщенные связи. Вероятность этого события равна $(1 - P_0)$, поскольку выпадение мономера Q^0 не может привести к насыщению мостиковых связей, а его исключение из сферы реакции сопровождается увеличением числа SiO_4^{4-} в силикатном расплаве. В итоге следующим мономером в формируемой последовательности может оказаться Q^1 . Вероятность этого события для второго мономера последовательности реагентов $P_1/(1 - P_0)$. В этом случае две ненасыщенные мостиковые связи от двух структонов Q^1 реализуются в виде одной насыщенной связи димера $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, который представляет законченную полимерную цепь и добавляется к ансамблю частиц модельного расплава. Вероятность этого события равна $P_1^2/(1 - P_0)$ и совпадает с таковой в методе Lacy (1965). После образования насыщенного димера (как и любой другой насыщенной полимерной частицы) начинается процесс формирования следующей полимеризационной последовательности. Если второй частицей в полимерной последовательности является Q^2 , Q^3 или Q^4 -частица, то получающийся в результате образования одной мостиковой связи димер не будет насыщенным (остаются одна, две или три ненасыщенные связи) и процесс формирования полимера будет продолжен. Однако, если вторым мономером в этой последовательности окажется структон Q^2 , а третьим мономером Q^1 , то образованный тример не будет иметь ненасыщенных связей и должен интерпретироваться как ион $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$. Вероятность образования такого иона равна $P_1^2 P_2/(1 - P_0)^2$.

На формирование полимеров в данной модели накладывается важное ограничение – два мономера в одной последовательности могут быть свя-

заны только одной мостиковой связью. Это ограничение эквивалентно невозможности силикатным тетраэдрам “соединяться” по ребру или грани. Соединения возможны только по вершинам тетраэдров. В частности, это делает невозможным образование циклических димеров, состоящих из Q^1 и Q^2 ($\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$) или двух Q^2 -частиц ($\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$). Подобным образом исключаются и другие метастабильные “кольцевые” структуры, напр. $\text{Si}_3\text{O}_8^{4-}$ и тетрамер $\text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-}$ (табл. 1). Минимальный циклический полимер, который может быть образован в этом случае, – это ион $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$, составленный из трех структонов Q^2 . Вероятность образования такого тримера согласно нашей модели складывается из двух последовательных событий: (1) образования ненасыщенного тримера, включающего три Q^2 -частицы и имеющего две ненасыщенные связи, и (2) последующего замыкания (циклизации) за счет образования мостиковой связи между первым и третьим ненасыщенными мономерами в тримере. Очевидно, что вероятность первого события равна $P_2^3/(1 - P_0)^2$. Дальнейшая судьба ненасыщенного тримера в нашей модели может быть следующей: (1) либо соединение с какой-нибудь из ненасыщенных Q^n -частиц (остающихся в резервуаре возможных реагентов); либо (2) циклизация, т.е. образование мостиковой связи между первым и третьим мономерами.

Если в качестве следующего мономера в нашей последовательности выпадает Q^1 -частица, имеющая одну ненасыщенную связь, то она может соединиться с ненасыщенным тримером двумя способами – по числу ненасыщенных связей этого тримера. Циклизация может произойти только одним способом (см. выше). В предположении равной реакционной способности ненасыщенных связей вероятность циклизации в случае выпадения Q^1 равна $1/3$. В случае выпадения Q^2 эта вероятность равна $1/5$, поскольку две ненасыщенные связи этого структона имеют четыре возможности образовать мостиковую связь с двумя ненасыщенными связями тримера. В общем случае, если ненасыщенный полимер имеет m ненасыщенных связей, которые могут образовать между собой k разрешенных мостиковых связей, то вероятность образования циклической связи:

$$P_c = \frac{\frac{k}{m+k}P_1 + \frac{k}{2m+k}P_2 + \frac{k}{3m+k}P_3 + \frac{k}{4m+k}P_4}{1 - P_0} < (27)$$

$$< \frac{k}{m+k},$$

где P_c – вероятность циклизации. Более последовательный учет вероятности образования циклического полимера (27) отличает нашу вероятностную модель от модели [25].

Таким образом, предложенная статистическая модель сводится к случайным соединениям мостиковыми связями различных Q^n -структонов с образованием полимерных цепей или циклических комплексов. Построение каждой полимерной последовательности проводится до полного насыщения мостиковых связей формирующейся структуры. При этом накладывается ограничение соединения пар структуронов только одной мостиковой связью. Для полимерной последовательности, включающей ненасыщенные мономеры, вероятность замыкания определяется уравнением (27), а вероятность продолжения последовательности частицей Q^n (увеличения размера полимера) дается формулой:

$$P_{Q^n} = \frac{nm}{nm+k} P_n, \quad (28)$$

где P_{Q^n} – вероятность продолжения полимерной последовательности мономером Q^n , P_n – доля Q^n -структонов в системе (20–22).

Компьютерная реализация модели. Для проведения вычислений на основе представленной стохастической модели разработанная ранее программа STRUCTON [55] была дополнена процедурой расчета исходного распределения Q^n -структонов по формулам (20–22). Моделирование ММР по этой программе осуществляется при помощи стандартного генератора случайных чисел (ГСЧ), равномерно покрывающего отрезок числовой прямой от 0 до 1. С помощью ГСЧ моделируется дискретная случайная величина ξ , принимающая значения ξ_{n+1} ($n+1 = 1, 2, \dots, 5$ – соответственно числу структуронов Q^n) с вероятностями p_1, p_2, \dots, p_5 . Для этого полный интервал $[0, 1]$ разбивается на пять отрезков с длиной p_{n+1} каждый. С помощью ГСЧ получаем число между 0 и 1. В зависимости от того, в какой из отрезков попадает полученное число, случайной величине присваивается значение ξ_{n+1} . Эта простая процедура явилась основой применения метода, который представляет разновидность метода Монте-Карло.

Начало расчетов по программе STRUCTON включает задание (или оценку, см. ниже) величины p , характеризующей долю “немостиковых” кислородных связей (20) и определяющей распределение Q^n -структонов по формулам (22). Найденные вероятности P_n использовали для реализации случайной величины, выпадения Q^n -частицы (рис. 2). Если первым структуроном оказывался мономер Q^0 , то число SiO_4^{4-} ионов в моделируемом расплаве увеличивали на единицу. Если же

выпадала ненасыщенная Q^n -частица, то в полимерной цепи подсчитывали количество ненасыщенных связей и “разыгрывали” случайную величину, принимающую одно из двух значений, отвечающих циклизации или присоединению нового Q^n -мономера. Соответствующие вероятности равны $k/(nm+k)$ для образования цикла и $nm/(nm+k)$ для увеличения размера полимерного комплекса. На следующем этапе “разыгрывали”, какие пары ненасыщенных связей замкнулись внутри полимера или к какой из ненасыщенных связей присоединилась новая Q^n -частица, исходя из принципа равной реакционной способности. При насыщении всех связей в последовательности структуронов, т.е. завершении формирования данного полианиона, его состав (2), размер и зарядность записывали в специальный файл. Соответственно, количество полимерных частиц увеличивалось $N_p = N_p + 1$, а число Q^n -структонов в исходном резервуаре сокращалось на единицу $N = N - 1$. Окончание расчетов по полимеризации силикатной матрицы отвечает текущему значению $N = 0$.

Представленная выше последовательность вычислений (рис. 2) характеризует один модельный расчет при $p = \text{const}$. Учитывая вероятностный характер модели, подобные вычисления необходимо проводить несколько десятков раз, оценивая воспроизводимость и статистические параметры расчетных распределений при одних и тех же начальных условиях. Для заданных значений p (20) мы проводили по 50 таких реализаций. Учитывая, что в каждом расчете использовалось $N = 10000$ исходных мономеров Q^n , конечный итог моделирования ММР при фиксированном соотношении мостиковых и немостиковых связей можно рассматривать как результат вычислений для 0.5×10^6 Q^n -структонов.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Расчеты молекулярно-массовых распределений проводились в интервале $0.52 \leq p \leq 98$ (20) с шагом $\Delta p = 0.02$. Таким образом, в процессе $24 \times 50 = 1200$ вычислений удалось моделировать широкий диапазон состояний полимеризованной матрицы – от доминирования мономеров SiO_4^{4-} с небольшим количеством ионов $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ практически до точки гелизации при $p = 0.50$ (рис. 1), где присутствуют сотни видов кремнекислородных частиц и отмечается неограниченный рост анионных комплексов. Представление о разнообразии и воспроизводимости модельных ансамблей, а также относительной концентрации полианионов дают табл. 2 и рис. 3, построенные по результатам расчетов при $p = 0.60$. Эти вычисления моделируют умеренную степень полимеризации системы $\alpha = 1 - p = 0.4$ (16), в которой ~13% исходных Q^n -структонов пред-

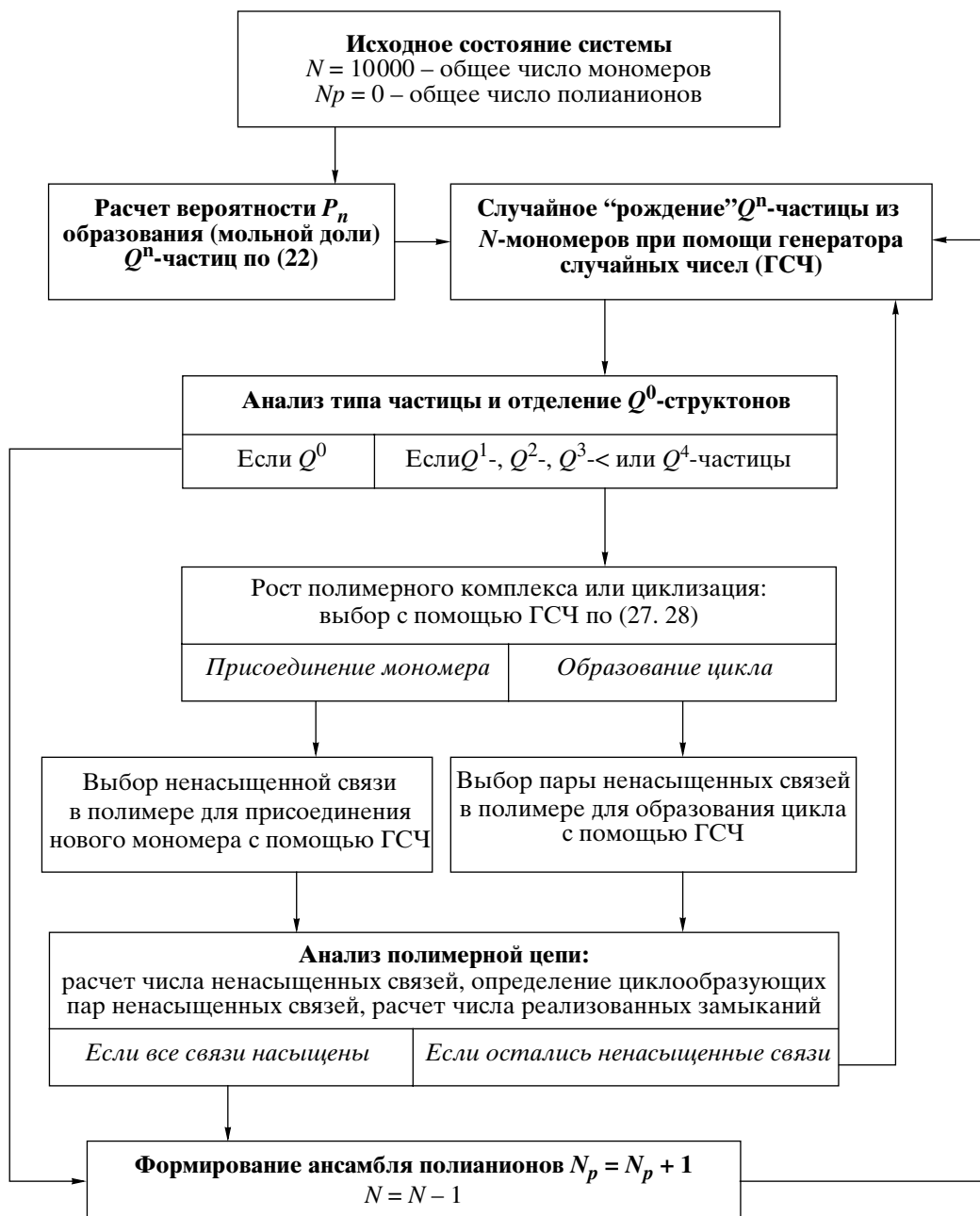


Рис. 2. Принципиальная блок-схема программы STRUCTON, разработанной для моделирования молекулярно-массовых распределений полианионов на основе распределения Q^n -структонов в силикатном расплаве [55].

ставляют ион SiO_4^{4-} , а остальные группируются в комплексы, формируя вместе с мономером SiO_4^{4-} в среднем 2658 ± 40 частиц из каждых 10000 исходных мономеров. Таким образом, средняя мольная доля ионов SiO_4^{4-} среди поличастиц составляет около 0.5 ($\sim 0.13 \times 10000/2658$), а остальные линейные и “кольцевые” структуры демонстрируют понижение концентрации по мере увеличения размера полианионов i и числа циклизации j (рис. 3). Заслуживает внимания, что в

случае линейных структур ($j = 0$) это понижение носит монотонный характер, тогда как для кольцевых комплексов ($j \geq 1$) отмечается наличие максимумов на кривых распределения.

Результаты моделирования ММР свидетельствуют, что устойчивость решения задачи для заданного числа исходных Q -мономеров зависит от доли полимеризованных частиц. При содержаниях менее 0.1% (характерных для частиц с числом замыканий немостиковых связей $j \geq 3$) наблюдаются “пиковые” распределения количества коль-

Таблица 2. Мольные доли и дисперсии содержаний полианионов для цепей ($j = 0$) и кольцевых ($j \geq 1$) комплексов, рассчитанные по результатам 50 расчетов при $p = 0.60$

Размер аниона, i	Число замыканий (циклизации) внутримолекулярных связей, j						
	$j = 0 (\times 10^{-2})$	$j = 1 (\times 10^{-2})$	$j = 2 (\times 10^{-3})$	$j = 3 (\times 10^{-4})$	$j = 4 (\times 10^{-4})$	$j = 5 (\times 10^{-5})$	$j = 6 (\times 10^{-5})$
1	48.54 (1.5)	–	–	–	–	–	–
2	9.71 (5.8)	–	–	–	–	–	–
3	6.60 (7.7)	1.05 (14)	–	–	–	–	–
4	5.00 (8.6)	1.64 (15)	1.13 (56)	–	–	–	–
5	3.60 (9.7)	1.53 (14)	1.69 (45)	0.52 (247)	–	–	–
6	2.60 (12)	1.41 (14)	2.22 (41)	1.28 (200)	–	–	–
7	1.86 (15)	1.23 (19)	2.49 (31)	2.02 (124)	–	–	–
8	1.33 (16)	1.03 (18)	2.81 (33)	3.23 (98)	3.1 (339)	–	–
9	0.955 (20)	0.894 (19)	2.96 (41)	4.43 (74)	3.0 (339)	–	–
10	0.666 (24)	0.762 (24)	2.63 (36)	5.58 (97)	3.8 (300)	–	–
11	0.468 (33)	0.580 (23)	2.63 (30)	6.07 (88)	9.8 (185)	–	–
12	0.308 (33)	0.483 (25)	2.37 (38)	6.63 (65)	5.3 (286)	–	–
13	0.229 (37)	0.398 (23)	2.13 (41)	7.59 (60)	6.0 (229)	–	–
14	0.165 (49)	0.314 (34)	1.77 (37)	6.63 (77)	19.5 (134)	–	–
15	0.131 (47)	0.214 (46)	1.80 (51)	6.69 (64)	8.3 (208)	–	–
16	0.082 (58)	0.202 (42)	1.54 (53)	5.95 (62)	11.2 (152)	3.1 (339)	–
17	0.058 (89)	0.151 (52)	1.27 (59)	5.87 (57)	12.8 (151)	–	–
18	0.040 (106)	0.111 (50)	1.22 (53)	6.46 (72)	17.4 (146)	3.8 (300)	–
19	0.033 (115)	0.082 (62)	0.935 (56)	4.59 (89)	26.3 (103)	–	–
20	0.021 (130)	0.057 (75)	0.858 (81)	4.75 (82)	14.4 (166)	5.2 (247)	–
21	0.014 (138)	0.047 (88)	0.588 (96)	4.60 (79)	18.0 (181)	6.0 (260)	–
22	0.019 (128)	0.032 (111)	0.452 (79)	4.21 (86)	16.5 (158)	5.3 (247)	–
23	0.009 (197)	0.032 (129)	0.368 (102)	3.77 (113)	9.8 (185)	3.8 (300)	–
24	0.007 (265)	0.024 (123)	0.376 (85)	3.39 (102)	16.5 (164)	4.6 (270)	–
25	0.003 (339)	0.014 (156)	0.263 (128)	2.41 (128)	10.5 (202)	6.0 (261)	–
26	–	0.013 (182)	0.196 (139)	3.24 (114)	15.0 (149)	–	–
27	–	0.009 (199)	0.157 (135)	2.03 (148)	5.40 (247)	6.7 (300)	–
28	–	0.009 (196)	0.173 (131)	1.66 (137)	10.5 (175)	3.0 (339)	–
29	–	0.004 (270)	0.144 (174)	1.36 (174)	8.3 (188)	–	–
30	–	0.003 (339)	0.068 (240)	0.60 (229)	6.8 (213)	4.5 (270)	–
31	–	0.004 (270)	0.053 (348)	0.76 (200)	5.3 (352)	3.7 (300)	–
32	–	–	0.053 (247)	0.38 (300)	10.5 (160)	5.2 (247)	–
33	–	–	0.053 (284)	0.52 (285)	4.5 (270)	6.0 (229)	–
34	–	–	0.053 (247)	0.30 (339)	3.8 (300)	–	3.8 (300)
35	–	–	–	0.45 (270)	4.5 (270)	3.0 (339)	3.0 (339)
36	–	–	–	0.67 (240)	3.0 (339)	–	–
37	–	–	–	0.38 (300)	3.7 (300)	–	–
38	–	–	–	–	–	–	–
39	–	–	–	–	3.1 (339)	–	–
40	–	–	–	–	3.7 (300)	–	–

Примечания. Дисперсия представляет стандартное отклонение (1σ), выраженное в % от мольной концентрации. Приведено 166 комплексов, появление которых в серии 50 вычислений отмечалось не менее четырех раз. Единичные (обычно 1–2) комплексы размером $41 \leq i \leq 93$ в сумме составляют не более 0.04% от среднего количества полимеризованных частиц (2658 ± 40).

цевых комплексов (рис. 3). Мерой “устойчивости” модельных ансамблей может служить дисперсия концентрации полимеров, выраженная как стандартное отклонение (1σ), оцененное для каждого вида частиц по результатам 50 расчетов и нормированное на соответствующую мольную долю (табл. 2). В этой таблице приведено 166 линейных и кольцевых структур, появление которых в данной серии вычислений отмечалось не менее 4-х раз. Для доминирующих низкомолекулярных форм ($i \leq 8, j \leq 1$) стандартные отклонения расчетных величин не превышают 20 отн. %. Высокомолекулярные комплексы размером $8 \leq i \leq 20$ демонстрируют воспроизводимость в пределах 100–300 отн. %, однако это относится к частицам, содержание которых не превышает 0.01–0.1 мол. %. Следует заметить, что представленные 166 форм и единичные комплексы $41 \leq i \leq 93$ (табл. 2) включают полное разнообразие полимеров, полученное по результатам моделирования для 500 тыс. частиц. Оно никогда не реализуется при практических расчетах одной полимеризационной последовательности для $N = 10000$. Среднее число разновидностей полимеров, полученное по результатам 50 вычислений при $p = 0.60$, составляет 92.2 ± 4.4 .

Другое важное наблюдение, которое следует из анализа структуры данных в табл. 2, касается конечности ансамбля полианионов. Это находит выражение в ограниченной длине цепей ($i \leq 25$) и размера кольцевых комплексов, которые представляют усеченные последовательности полимеров, сокращающиеся по мере увеличения показателя циклизации j . Выше отмечалось, что главной причиной ограничения максимального размера цепочечных анионов является самозамыкание концевых атомов кислорода, тогда как фактор “сдерживания” циклизации (особенно для форм малого размера) обусловлен запретом на “стыковку” кремнекислородных тетраэдров по ребру и грани. На рис. 4 показано последовательное увеличение среднего числа кремнекислородных комплексов разного вида и понижение общего количества частиц в системе при изменении p от 0.98 до 0.52. Эти результаты демонстрируют очевидное отличие от данных [25]. Оценка потенциального набора полианионов при помощи программы STRUCTON допускает присутствие изомерных комплексов в неявном виде – посредством расчета средней концентрации полимеров определенного состава (2), независимо от их геометрии (набора Q^n -структонов). Результаты Ласу [25] дают оценку вероятной концентрации для каждого вида частиц одинакового состава, но разной конфигурации, связанной с конкретным местом формирования мостиковых связей в полимерной “цепи”. По этой причине в наших расчетах никогда не реализуется более 4-х видов частиц, включающих 8 атомов кремния ($i = 8$), тогда как по оценкам [25] для по-

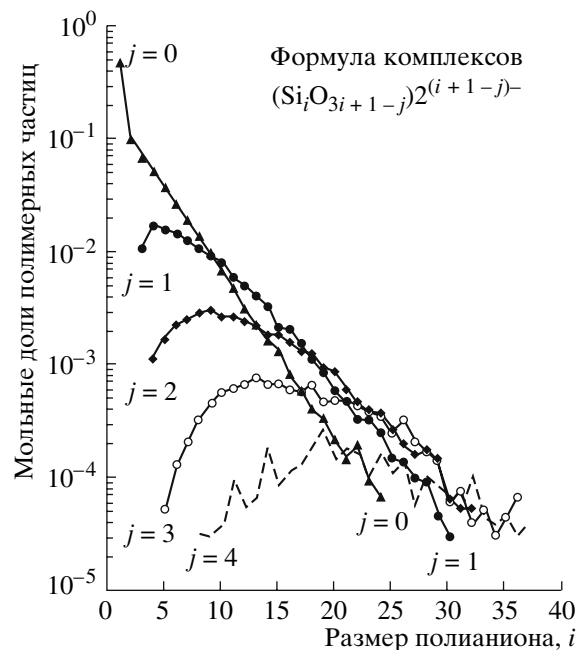


Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение цепочечных ($j = 0$) и “кольцевых” ($1 \leq j \leq 4$) комплексов, рассчитанное с использованием программы STRUCTON по результатам 50 расчетов при $p = 0.60$.

Мольные доли и их дисперсии приведены в табл. 2. Полный ансамбль анионов включает в среднем 2658 ± 40 полимеризованных частиц (из 10000 исходных Q^n -структонов), представляющих около 200 различных комплексов размером $1 \leq i \leq 93$. Присутствие изомеров учитывается в неявном виде как результат расчета средней концентрации полимеров определенного состава (2), независимо от их геометрии.

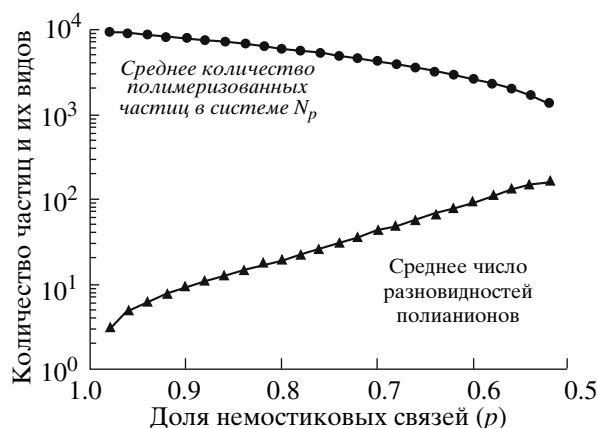


Рис. 4. Зависимость среднего числа кремнекислородных комплексов разного вида и общего количества полианионов от относительной доли немостиковых связей кислорода p (20) в силикатной матрице.

Рассчитано с использованием программы STRUCTON. Осреднение при заданных значениях $p = \text{const}$ проводилось по результатам 50 расчетов для 10000 исходных Q^n -частиц. Приведенные погрешности соответствуют интервалу $\pm 1\sigma$.

Таблица 3. Сравнение результатов моделирования ММР при $p = 0.54$ и $p = 0.60$

Доля немостиковых связей $p = 0.54$					Доля немостиковых связей $p = 0.60$				
Частицы	Число	X(мол.)	Ср. заряд	Ср. размер	Частицы	Число	X(мол.)	Ср. заряд	Ср. размер
SiO ₄	841	0.47541	-4.0	1.00	SiO ₄	1250	0.47295	-4.0	1.000
<i>Цепи</i>					<i>Цепи</i>				
Si ₂ O ₇	175	0.09893	-	-	Si ₂ O ₇	262	0.09913	-	-
Si ₃ O ₁₀	106	0.05992	-	-	Si ₃ O ₁₀	203	0.07681	-	-
Всего	503	0.28434	-10.6	4.27	Всего	906	0.34279	-10.8	4.40
<i>Кольца</i>					<i>Кольца</i>				
Si ₃ O ₉	16	0.00904	-	-	Si ₃ O ₉	32	0.01211	-	-
J = 1	215	0.12154	-18.0	9.01	J = 1	357	0.13507	-16.1	8.04
J = 2	99	0.05596	-24.4	13.20	J = 2	84	0.03178	-22.0	12.01
J = 3	45	0.02544	-35.4	19.69	J = 3	35	0.01324	-30.6	17.31
J = 4	27	0.01526	-59.8	32.89	J = 4	7	0.00265	-40.6	23.29
J = 5	8	0.00452	-55.3	31.63	J = 5	2	0.00076	-34.0	21.00
J = 6	8	0.00452	-72.8	41.38	J = 6	1	0.00038	-58.0	34.00
J = 7	7	0.00396	-59.1	35.57	J = 7	1	0.00038	-72.0	42.00
J = 8	5	0.00283	-94.4	54.20	J = 8	-	-	-	-
J = 9	5	0.00283	-118.4	67.20	J = 9	-	-	-	-
J = 10	1	0.00057	-176.0	97.00	J = 10	-	-	-	-
J = 11	-	-	-	-	J = 11	-	-	-	-
J = 12	3	0.00170	-172.7	97.33	J = 12	-	-	-	-
J = 13	-	-	-	-	J = 13	-	-	-	-
J = 14	2	0.00113	-137.0	81.50	J = 14	-	-	-	-
Всего	1769	1.00000	-12.2	5.65	Всего	2643	1.00000	-9.1	3.78

Примечания. Появление в расчетах " $p = 0.54$ " шести частиц средним размером i около 97 и 82 и числом замыканий j от 10 до 14 свидетельствует о приближении к точке гелизации, где начинается бесконечный рост полимеризационных последовательностей.

добных составов отмечается более 160 структурных единиц.

Сознательное ограничение "конфигурационной составляющей" использованной нами модели не носит принципиального характера, поскольку не сказывается на расчетах общего числа анионов (12) и концентрации наиболее распространенных маломерных форм (рис. 3). Более того, для последующего анализа результатов статистического моделирования представляется удобным еще более "свернуть" полученную информацию, используя метод Есина [20, 34]. Этот подход предполагает суммирование концентраций полианионов в последовательности, отвечающей одному и тому же показателю циклизации j – см. вертикальные колонки в табл. 2. Таким образом, облегчается возможность сопоставления результатов расчетов при разных значениях p или комплементарной степени полимеризации α (табл. 3). На рис. 5а показаны распределения 4-х главных поличастиц

(мономер SiO₄⁴⁻, димер Si₂O₇⁶⁻, линейный тример Si₃O₁₀⁸⁻ и кольцевой тример Si₃O₉⁶⁻), суммарное содержание которых варьирует от 99.99% при $p = 0.98$ до 69.52% при $p = 0.52$. Рис. 5б характеризует интегральные распределения, где наряду с концентрацией иона SiO₄⁴⁻ приведены данные об относительных пропорциях полного набора цепочечных анионов ($i > 1$), однозамкнутых кольцевых структур ($j = 1$) и трехмерных комплексов ($j \geq 2$), соответствующих общей формуле (2).

В случае мономера наблюдается последовательное снижение концентраций в диапазоне $0.98 \leq p \leq 0.58$, при дальнейшем повышении степени полимеризации системы мольная доля ионов SiO₄⁴⁻ возрастает. Это обусловлено быстрым сокращением общего количества полимерных частиц из-за увеличения их размера (см. данные табл. 3). Возрастание концентрации маломерных частиц

(включая ион O^{2-} , см. ниже) относительно высокомолекулярных комплексов – характерная особенность ионно-полимерных моделей [13, 20]. Распределение общей концентрации линейных полимеров ($j = 0$) и кольцевых комплексов разного вида демонстрирует наличие относительных максимумов (рис. 5б), мода которых p_j смещается по мере снижения величины p : $p_0 \geq p_1 \geq p_2 \dots \geq p_J$ (где J – максимально возможное число замыканий концевых связей кислорода O^- при данной степени полимеризации). Заметим, что, несмотря на снижение концентрации комплексов определенного вида, доля маломерных форм этого кластера может возрастать – как это имеет место для иона $Si_2O_7^{6-}$ (рис. 5а) в общем массиве цепочечных полимеров (рис. 5б).

Оценка концентрации ионов свободного кислорода O^{2-} . Решение проблемы моделирования ММР Si-анионов в полимеризованной силикатной матрице позволяет рассчитать мольную долю ионов O^{2-} (8б) относительно общего количества анионов (12) в системах $MeO-Me_2O-SiO_2$ заданного состава. Эта задача решается следующим образом.

(I). Сначала для определенных содержаний SiO_2 и оксидов (1 моль) и заданном значении K_p^{TS} при помощи уравнений (23–25) рассчитывается количество виртуальных атомов (n_{O^0} , n_{O^-}) и ионов свободного кислорода $n_{O^{2-}}$ в 1 моле расплава (примеры этих оценок при $K_p^{TS} = 0.001$ и 0.1 показаны на рис. 6). Используя n_{O^0} и n_{O^-} при помощи уравнения (20) оценивается средневзвешенная доля немостиковых связей кислорода p в силикатной матрице.

(II). Затем для данного p моделируется ММР и проводится расчет количества полимеризованных частиц в системе – ΣSi -анионов (12). В рассмотренном случае распределения Бернулли для Q^n -структонов эту оценку можно получить, используя аппроксимацию для среднего количества полимеров N_p среди 10000 модельных частиц: $N_p = f(p) \rightarrow X_p = 10^{-4} N_p \rightarrow \Sigma Si\text{-анионов} = X_p N_{Si}$, где N_{Si} – количество атомов кремния в одном моле исходного расплава и $f(p)$ – произвольная функция, подобранная для описания установленной зависимости N_p от p (рис. 4). Однако при практических расчетах удобнее пользоваться другим важным параметром, характеризующим средний размер Si-аниона – i_{av} . Этот параметр рассчитывается по результатам моделирования по программе STRUCTON при каждом значении p (табл. 3), а его зависимость от доли немостиковых связей с хорошей точностью аппроксимируется полиномом шестой степени (рис. 7). Поскольку по определению величина i_{av} представляет сред-

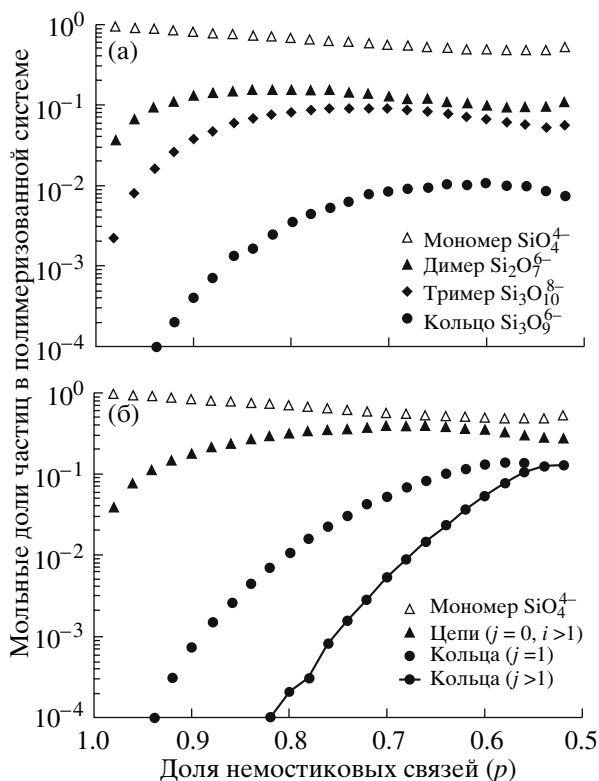


Рис. 5. Характеристики распределения доминирующих видов поличастиц и содержания суммы цепочечных анионов и кольцевых комплексов в зависимости от относительной доли немостиковых связей кислорода p (20).

(а) – конкретные анионы, (б) – мономер SiO_4^{4-} в сравнении с общим содержанием цепочечных структур ($i \geq 2$), однозамкнутых “кольцевых” ($j = 1$) и трехмерных комплексов ($j \geq 2$). Результаты суммирования частиц в последовательностях $j = const$ отвечают общей формуле полианионов в реакции (2).

невзвешенный (с учетом мольных долей) размер полимеров, справедливо:

$$\Sigma Si\text{-анионов} = N_{Si}/i_{av}. \quad (29)$$

(III). Значения N_{Si}/i_{av} и $n_{O^{2-}}$ подставляются в (12) и используются для расчета концентрации ионов свободного кислорода O^{2-} в системе (8б):

$$x_{O^{2-}} = n_{O^{2-}}/(n_{O^{2-}} + N_{Si}/i_{av}). \quad (30)$$

На рис. 8 проводится сопоставление композиционных зависимостей концентрации ионов свободного кислорода O^{2-} , рассчитанной для систем $MeO-SiO_2$ в приближении квазихимической модели ($[O^{2-}]$, см. [24]) с результатами расчетов по (30) с учетом среднего размера анионов в ионно-полимерной модели (программа STRUCTON [55]). Эти вычисления проводились для пяти значений K_p^{TS} , варьирующих от 10^{-5} до 10^{-1} . Причем непосред-

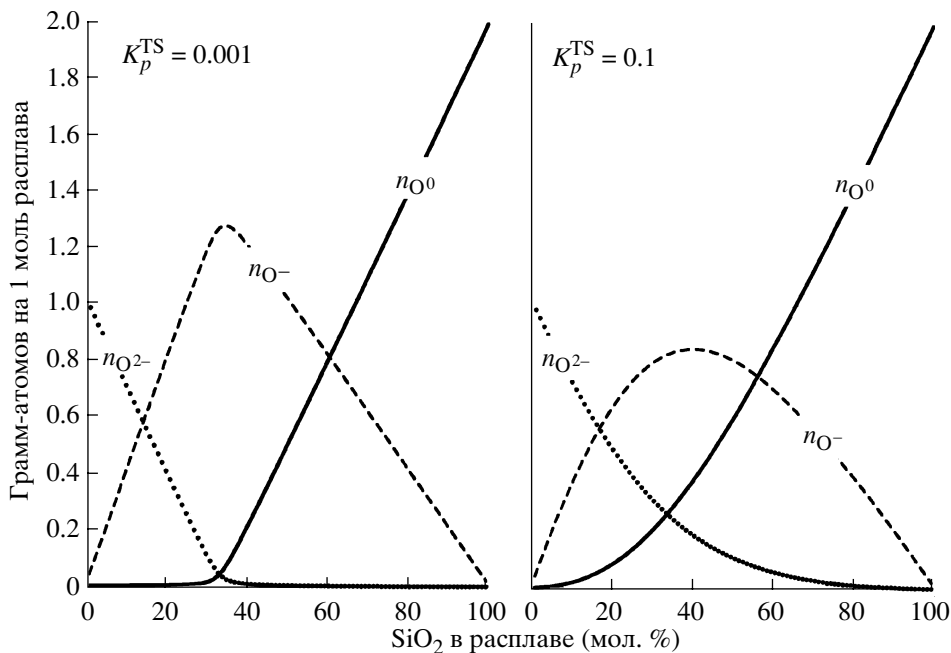


Рис. 6. Количество квазичастиц кислорода n_{O^0} , n_{O^-} и $n_{O^{2-}}$ в зависимости от содержания кремнезема в 1 моле системы $MeO-SiO_2$, рассчитанное по методу Тупа-Самиса [24] для двух значений константы полимеризации (25).

Значения $K_p^{TS} = 0.001$ и 0.1 моделируют присутствие катионов со слабо (“Mg” или “Ca”) и сильно выраженным (“Fe”) полимеризующим эффектом. Равенство содержаний $n_{O^{2-}} = n_{O^0}$ характеризует расплав ортосиликата Me_2SiO_4 (33.3 мол. % SiO_2).

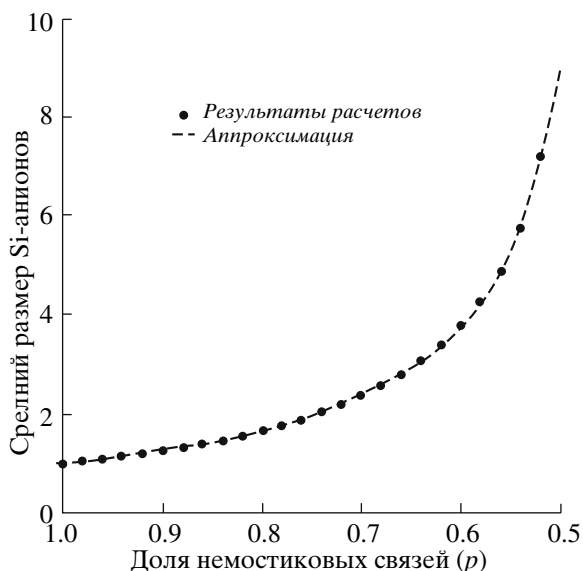


Рис. 7. Расчетная зависимость среднего размера Si-аниона от доли немостиковых связей кислорода в поликонденсированной матрице.

Погрешности оценки i_{av} по результатам моделирования ($\pm 1\sigma$) варьируют в интервале 0.002 ($p = 0.98$)– 0.35 ($p = 0.52$). Вариации этого параметра аппроксимированы полиномом шестой степени: $i_{av} = 2261.75 - 17339.9p + 55407.4p^2 - 94141.2p^3 + 89572.9p^4 - 45218.6p^5 + 9458.67p^6$.

ственные результаты расчетов в диапазоне $0.52 \leq p \leq 98$ (20) на правом графике рис. 8 (сплошные линии) дополнены экстраполяцией в область более кремнеземистых и полимеризованных составов (пунктир), которая проводилась с использованием полиномиальной зависимости i_{av} от p (рис. 7).

Эти сравнения позволяют сформулировать несколько выводов. Прежде всего, необходимо отметить, что, несмотря на идентичные выражения для константы поликонденсации (25), этот параметр характеризует две принципиально разные термодинамические модели. В случае подхода Тупа-Самиса предполагается смещение ионов O^{2-} в виртуальной матрице атомов кислорода (рис. 6), тогда как ионно-полимерная модель предполагает смещение этого низкомолекулярного продукта реакций (5, 6) с реальными частицами кремнекислородной матрицы – анионами SiO_4^{4-} , $Si_2O_7^{6-}$, $Si_3O_{10}^{8-}$ и другими. По этой причине одинаковые значения K_p^{TS} приводят к разным концентрациям “свободного кислорода” (рис. 8). Эти различия квазихимической и химической моделей определяют интерпретацию второго важного наблюдения. Канонические последовательности значений $[O^{2-}]$ по модели [24] демонстрируют монотонное

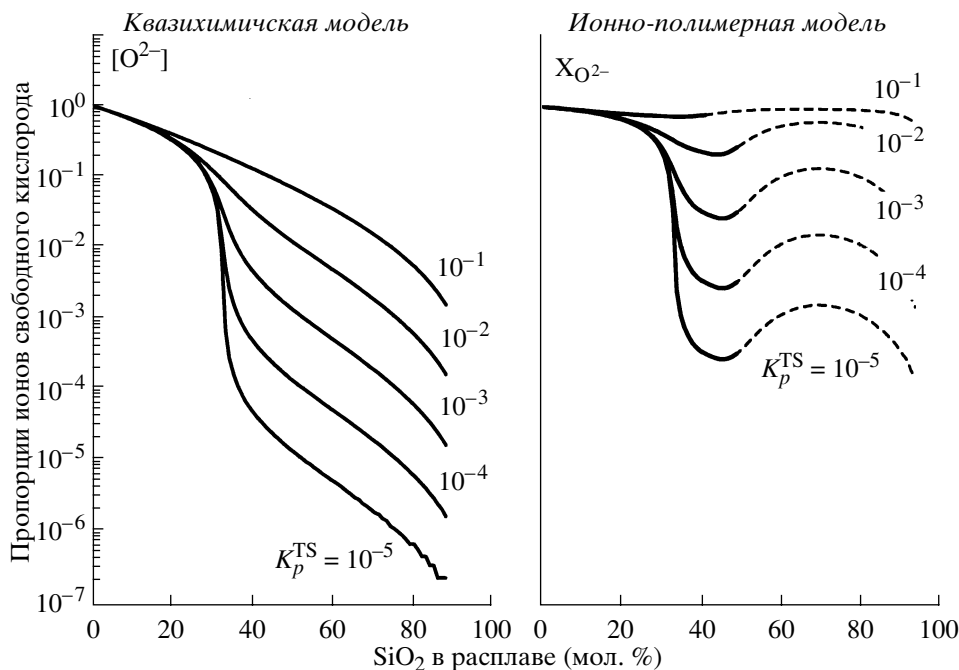


Рис. 8. Сравнение концентраций ионов свободного кислорода O^{2-} , рассчитанных для систем $MeO-SiO_2$ в приближении квазихимической модели [24] и с учетом результатов моделирования ММР при помощи программы *STRUCTON*.

Вычисления проводились для пяти значений K_p^{TS} , варьирующих от 10^{-5} до 10^{-1} . Концентрации $[O^{2-}]$ рассчитаны относительно суммы квазичастиц $n_{O^{2-}} / (n_{O^0} + n_{O^-} + n_{O^{2-}})$, оцененной при помощи (23–25). Значения $x_{O^{2-}}$ получены с использованием (30) и полиномиальной зависимости среднего размера анионов i_{av} от p (рис. 7). Сплошные линии на правом графике представляют результаты непосредственных расчетов в диапазоне $0.52 \leq p \leq 98$ (20). Пунктирные линии характеризуют экстраполяции по ур-ю (30) в область более кремнеземистых и полимеризованных составов.

понижение соответствующих концентраций с ростом содержания SiO_2 (рис. 8, левый график), тогда как расчеты на основе ионно-полимерной модели указывают на существование относительного минимума концентрации $x_{O^{2-}}$ в интервале 40–45 мол. % SiO_2 . Положение этого минимума согласуется с предсказанием полимерной теории, которая указывает на точку начала гелизации силикатной жидкости и резкого снижения числа полимерных частиц при концентрации SiO_2 равной $3/7$, т.е. около 43 мол. % [28, 36].

Третий вывод, хотя и базируется на результатах экстраполяций в область более кремнекислотных составов, также представляется достаточно обоснованным. Дело в том, что вследствие монотонного понижения количества ионов свободного кислорода в системе ($n_{O^{2-}}$, рис. 6) обе представленные термодинамические модели обязаны для чистого SiO_2 давать нулевые концентрации $[O^{2-}]$ и $x_{O^{2-}}$. С учетом отмеченного выше минимума $x_{O^{2-}}$ в ионно-полимерной модели, это предполагает существование второго концентрационного экстремума – в форме относительного максимума $x_{O^{2-}}$ в диапазоне 60–80 мол. % SiO_2 .

Данный вывод подтверждают проведенные нами экстраполяции (пунктир на рис. 8). Очевидно, что существование подобных экстремумов в силикатной системе определяется принципиальным видом зависимости (30) и среднего размера полианионов от состава и не зависит от точности используемых экстраполяций i_{av} (рис. 7). Мы акцентируем внимание на этом выводе по двум причинам. Во-первых, ожидаемое положение концентрационных максимумов $x_{O^{2-}}$ в системах $MeO-SiO_2$ приходится на область распада силикатного расплава на жидкости несмешивающегося состава, см. обзор в [14]. Таким образом, наличие концентрационного максимума ионов свободного кислорода (или активности MeO (7)) предполагает экстремальное поведение термодинамических функций смешения компонентов поликонденсированной матрицы и принципиальную возможность последовательного описания области несмесимости силикатных расплавов. Во-вторых, формализм математического описания подобных минимумов и максимумов можно использовать с целью интерпретации экстремальной растворимости оксидов переходных металлов (Fe, Ni, Co, Cr), которая была обнаружена в простых алюмосиликатных системах при содержании 57 ± 2 мол. % SiO_2 [66, 67, 68].

ВЫВОДЫ

1) Рассмотрена новая статистическая модель равновесной структуры (молекулярно-массового распределения, ММР) и состава полианионных комплексов при заданном распределении Q^n -структонов в силикатных расплавах [55]. Основой модели является представление полимеров в виде последовательности Q^n -частиц с различным числом мостиковых связей ($1 \leq n \leq 4$). При этом анионная матрица описывается как множество всевозможных цепей и циклических комплексов, отвечающих общей формуле $(\text{Si}_i\text{O}_{3i+1-j})^{2(i+1-j)-}$, где i – число атомов кремния, а j – число замыкающих мостиковых связей в данном полимере. Показано, что моделирование ансамбля подобных кремнекислородных частиц можно проводить методом Монте-Карло на основе известного распределения Q^n -структонов в силикатном расплаве. Это позволяет оценить средний размер полианионов с учетом ограничения на соединение случайно выбранных структур только одной “мостиковой” связью Si–O⁰–Si. Статистическая модель реализована в виде ЭВМ-программы STRUCTON, предназначенной для моделирования состава и пропорций полианионов в силикатных расплавах при заданной степени полимеризации. Исходный код [55] дополнен процедурой расчета случайного распределения Q^n -структонов в приближении равной реакционной способности “немостиковых” связей (версия 1.2, 2007).

2) При помощи программы STRUCTON-1.2 проведено моделирование ММР полианионов в интервале $0.52 \leq p \leq 98$, где p – доля немостиковых связей в кремнекислородной матрице. В каждом расчете использовалось по $N = 10000$ исходных мономеров Q^n , а заданным значениям p отвечали серии из 50 вычислений. Это позволило оценить воспроизводимость и статистические параметры расчетных ММР в широком диапазоне состояний полимеризованной матрицы – от доминирования мономеров SiO_4^{4-} с небольшим количеством ионов $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ до точки гелизации, где отмечается неограниченный рост анионных комплексов. По результатам расчетов представлены оценки мольных долей конкретных анионов и циклических групп, объединенных по принципу равного числа замыканий концевых связей [20, 34]. Установлено, что среднее количество силикатных комплексов (из 10^4 исходных мономеров) последовательно снижается от 9480 при $p = 0.98$ до 1390 при $p = 0.52$, при этом среднее число их разновидностей увеличивается от трех (SiO_4^{4-} , $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$) до 153. Показано, что даже в наиболее полимеризованной матрице не формируются цепочечные анионы размером $i \geq 25$ –28, а фактором сдерживания их роста является циклизация, свя-

занная с замыканием мостиковых связей. Средний размер полианионов i_{av} в указанном p -диапазоне возрастает от 1 до 7.2.

3) Специальная опция программы STRUCTON совмещает реконструкции ММР в силикатных расплавах с формализмом теории [24] для систем $\text{MeO}-\text{Me}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Это позволяет рассчитывать мольную долю ионов O^{2-} относительно общего количества анионов в расплавах заданного состава при определенных значениях константы полимеризации (20, 23–25, 30). Для пяти значений $10^{-5} \leq K_p^{\text{TS}} \leq 10^{-1}$ проведено сопоставление зависимостей концентрации ионов O^{2-} от содержания SiO_2 , рассчитанных для системы $\text{MeO}-\text{SiO}_2$ в приближении квазихимического подхода Тупа–Самиса и представленной ионно-полимерной модели. Показано, что учет распределения и среднего размера полимеризованных анионных комплексов приводит к образованию двух экстремумов концентрации O^{2-} . Первый проявляется в форме относительного минимума в интервале 40–45 мол. % SiO_2 и отвечает начальным стадиям гелизации поликонденсированной силикатной матрицы. Второй реализуется в форме максимума $x_{\text{O}^{2-}}$, который прогнозируется в диапазоне 60–80 мол. % SiO_2 .

Представленные результаты моделирования ММР и интерпретация концентрации ионов O^{2-} как активности оксидов металлов a_{MeO}^I намечают естественный путь развития термодинамической теории силикатных расплавов, совмещающей возможности ионно-полимерной модели и положения теории ассоциированных растворов. Дальнейшее развитие методов статистического моделирования силикатных расплавов включает присутствие алюмокислородных частиц и исследование влияния летучих (H_2O , CO_2) на степень полимеризации кремнекислородной матрицы. Важным элементом подобных моделей представляется учет реакций диспропорционирования и неравной реакционной способности Q^n -структонов разного вида. Эти подходы имеют большой потенциал для разработки нового класса более реалистичных и последовательных моделей кристаллизации и плавления магматических и металлургических систем.

Авторы благодарны А.А. Борисову за ценные замечания по содержанию статьи.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты 05-05-64906, 08-05-00194).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ghiorso M.S.* Chemical mass transfer in magmatic processes I. Thermodynamic relations and numeric algorithms // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1985. V. 90. P. 107–120.

2. Френкель М.Я., Арискин А.А. Алгоритм решения на ЭВМ задачи равновесия для кристаллизующегося базальтового расплава // Геохимия. 1984. № 5. С. 679–690.
3. Ghiorso M.S., Carmichael I.S.E. Modeling magmatic systems: petrologic applications // in Thermodynamic Modeling of Geological Materials: Minerals, Fluids and Melts (Reviews in Mineralogy, V. 17). 1987. P. 467–499.
4. Ghiorso M.S., Sack R.O. Chemical mass transfer in magmatic processes IV. A revised and internally consistent thermodynamic model for the interpolation and extrapolation of liquid-solid equilibria in magmatic systems at elevated temperatures and pressures // Contrib. Mineral. Petrol. 1995. V. 119. P. 197–212.
5. Ariskin A.A., Barmina G.S., Frenkel M.Ya., Nielsen, R.L. COMAGMAT: a Fortran program to model magma differentiation processes // Comput. Geosci. 1993. V. 19. P. 1155–1170.
6. Ariskin A.A. Phase equilibria modeling in igneous petrology: use of COMAGMAT model for simulating fractionation of ferro-basaltic magmas and the genesis of high-alumina basalt // J. Volcanol. Geotherm. Res. 1999. V. 90. P. 115–162.
7. Арискин А.А., Бармина Г.С. Моделирование фазовых равновесий при кристаллизации базальтовых магм (Ред. И.Д. Рябчиков). М.: Наука, 2000. 363 с.
8. Ariskin A.A., Barmina G.S. COMAGMAT: Development of a Magma Crystallization Model and Its Petrological Applications // Geochem. Intern. 2004. V. 42. Suppl. 1. S1–157.
9. Ghiorso M.S. Thermodynamic models of igneous processes // Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 1997. V. 25. P. 221–241.
10. Берман Р., Браун Т. Развитие моделей многокомпонентных расплавов: анализ синтетических систем // В кн.: Термодинамическое моделирование в геологии. Минералы флюиды и расплавы. М.: Мир, 1992. С. 422–463.
11. Berman R.G., Brown T.H. A thermodynamic model for multicomponent melts, with application to the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. V. 45. P. 661–678.
12. Ghiorso M.S., Carmichael I.S.E., Rivers M.L., Sack R.O. The Gibbs free energy of mixing of natural liquids; an expanded regular solution approximation for the calculation of magmatic intensive variables // Contrib. Mineral. Petrol. 1983. V. 84. P. 107–145.
13. Соловьев В.А., Живаева Е.В., Кислюк А. О моделях молекулярных ассоциатов в теориях термодинамических свойств стеклообразующих расплавов // Физика и химия стекла. 1998. Т. 24. № 3. С. 345–354.
14. Анфилогов В.Н., Быков В.Н., Осипов А.А. Силикатные расплавы. М.: Наука, 2005. 357 с.
15. Шахматкин Б.А., Ведищева Н.М. Термодинамический подход к моделированию физических свойств оксидных стекол // Физика и химия стекла. 1998. Т. 24. № 3. С. 333–344.
16. Плотников Е.Н., Столярова В.Л. Расчет термодинамических свойств и расплавов систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31. № 6. С. 1048–1086.
17. Bjorkman B. An assessment of the system $\text{Fe}-\text{O}-\text{SiO}_2$ using a structure based model for the liquid silicate // CALPHAD. 1985. V. 9. P. 271–282.
18. Nielsen R.L., Dungan M.A. Low-pressure mineral-melt equilibria in natural anhydrous mafic systems // Contrib. Mineral. Petrol. 1983. V. 84. P. 310–326.
19. Dolejs D., Baker D.R. Thermodynamic modeling of melts in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{NaAlO}_2-\text{SiO}_2-\text{F}_2\text{O}_3$ // Geochim. Cosmochim. Acta. 2005. V. 69. P. 5537–5556.
20. Есин О.А. Полимерная модель расплавленных силикатов // В кн.: Растворы. Расплавы (Итоги Науки и Техники). М.: ВИНТИ. 1975. Т. 2. С. 76–107.
21. Коржинский Д.С. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий // Докл. АН СССР. 1959. Т. 128. № 2. С. 383–386.
22. Бобылев И.Б., Анфилогов В.Н. Особенности кристаллизации силикатных расплавов и расчет кривых ликвидуса в бинарных системах // В кн.: Исследования структуры магматических расплавов. Свердловск: УНО АН СССР. 1981. С. 52–61.
23. Cruz R.A., Romero S.A., Vargas R.M., Hallen L.M. Thermodynamic analysis of the $\text{SiO}_2-\text{NiO}-\text{FeO}$ system // J. Non-Cryst. Solids. 2005. V. 351. P. 1359–1365.
24. Toop G.W., Samis C.S. Activities of ions in silicate melts // Trans. Met. Soc. AIME. 1962. V. 224. P. 878–887.
25. Lacy E.D. A statistical model of polymerisation/depolymerisation relationships in silicate melts and glasses // Phys. Chem. Glasses. 1965. V. 6. P. 171–180.
26. Fraser D.G. Thermodynamic properties of silicate melts // In: Thermodynamics in Geology. D. Reidel Publ. Company. Holland. 1977. P. 301–325.
27. Fraser D.G. Acid-base properties and structures: towards a structural model for predicting the thermodynamic properties of silicate melts // Annals of Geophysics. 2005. V. 48. No 4/5. P. 549–559.
28. Masson C.R. Ionic equilibria in liquid silicates // J. Amer. Ceram. Soc. 1968. V. 51. P. 134–143.
29. Masson C.R., Smith I.B., Whiteway S.G. Activities and ionic distributions in liquid silicates: application of polymer theory // Can. J. Chem. 1970. V. 48. P. 1456–1464.
30. Whiteway S.C., Smith I.B., Masson C.R. Theory of molecular size distribution in multichain polymers // Can. J. Chem. 1970. V. 48. P. 33–45.
31. Pretnar V.B. Beitrag zur Ionentheorie der Silikatmelzen // Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem. 1968. Bd. 72. 773–778.
32. Baes C.F., Jr. A polymer model for BeF_2 and SiO_2 melts // J. Solid State Chem. 1970. V. 1. P. 159–170.
33. Есин О.А. Сопоставление методов оценки степени полимеризации силикатных расплавов // В кн.: Физическая химия металлургических расплавов (Труды ин-та металлургии). 1972. Вып. 27. Ч. IV. С. 27–44.
34. Есин О.А. О комплексных анионах в расплавленных шлаках // В кн.: Строение и свойства металлургических расплавов (Труды ин-та металлургии). 1974. Вып. 28. С. 76–90.

35. Энциклопедия полимеров (под ред. В.А.Кабанова). М.: Советская энциклопедия. 1974. Т. 2. С. 286–300.
36. *Masson C.R.* Anionic composition of glass-forming melts // *J. Non-Cryst. Solids*. 1977. V. 25. P. 3–41.
37. *Hess P.C.* Structure of silicate melts // *Can. Mineral*. 1977. V. 15. P. 162–178.
38. *Mysen B.O.* Experimental, in situ, high-temperature studies of properties and structure of silicate melts relevant to magmatic processes // *Eur. J. Mineral*. 1995. V. 7. P. 745–766.
39. *Mysen B.O.* Structure and properties of magmatic liquids: from haplobasalt to haploandesite // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1999. V. 63. P. 95–112.
40. *Быков В.Н., Анфилогов В.Н., Осипов А.А.* Спектроскопия и структура силикатных расплавов и стекол. Миасс: ИМ УРО РАН. 2001. 180 с.
41. *Henderson G.S.* The structure of silicate melts: a glass perspective // *Can. Mineral*. 2005. V. 43. P. 1921–1958.
42. *Конаков В.Г.* Исследования активности ионов кислорода в натриевосиликатных расплавах // *Физика и химия стекла*. 1990. Т. 16. № 5. С. 753–758.
43. *Конаков В.Г., Шульц М.М.* Исследование относительной основности (кислородного показателя pO) расплавов систем M_2O-SiO_2 ($M = Li, Na, K$) // *Физика и химия стекла*. 1996. Т. 22. № 6. С. 715–723.
44. *Ottonello G.* Thermodynamic constraints arising from the polymeric approach to silicate slags // *J. Non-Cryst. Solids*. 2001. V. 282. P. 72–85.
45. *Park J.-H., Rhee C.-H.* Ionic properties of oxygen in slag // *J. Non-Cryst. Solids*. 2001. V. 282. P. 7–14.
46. *Ottonello G., Moretti R., Marini L., Zuccolini M.V.* Oxidation state of iron in silicate glasses and melts: a thermochemical model // *Chem. Geol.* 2001. V. 174. P. 159–179.
47. *Moretti R., Ottonello G.* Polymerization and disproportionation of iron and sulfur in silicate melts: insights from an optical basicity-based approach // *J. Non-Cryst. Solids*. 2003. V. 323. P. 111–119.
48. *Moretti R., Ottonello G.* Solubility and speciation of sulfur in silicate melts: the conjugated Toop-Samis-Flood-Grjotheim (CTSFG) model // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2005. V. 69. P. 801–823.
49. *Semkow K.W., Haskin L.A.* Concentrations and behavior of oxygen and oxide ion in melts of composition $CaO-MgO-xSiO_2$ // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1985. V. 49. P. 1897–1908.
50. *Colson R. O., Keedy C. R., Haskin L. A.* Diffusion and activity of NiO in $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ melts considering effects of $a_{O^{2-}}$ and $\gamma_{Ni^{2+}}$ // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1995. V. 59. P. 909–925.
51. *Colson R.O., Floden A.M., Haugen T.R., Malum K.M., Sawarynski M., Nermoe M.K.B., Jakobs K.E., Holder D.* Activities of NiO, FeO, and O^{2-} in silicate melts // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2005. V. 69. P. 3061–3073.
52. *Борисова Н.В., Конаков В.Г., Костырева Т.Г., Шульц М.М.* О возможности комплексобразования с участием ионов O^{2-} в расплавах и стеклах системы $Na_2O-SiO_2-Cu_2O-CuO$ // *Физика и химия стекла*. 2003. Т. 29. № 1. С. 44–53.
53. *Ottonello G.* Chemical interactions and configurational disorder in silicate melts // *Annals of Geophysics*. 2005. V. 48. No 4/5. P. 561–581.
54. *Moretti R.* Polymerization, Basicity, oxidation state and their role in ionic modeling of silicate melts // *Annals of Geophysics*. 2005. V. 48. № 4/5. P. 583–608.
55. *Поляков В.Б., Арискин А.А.* Моделирование состава и пропорций анионов в полимеризованных силикатных расплавах (метод Монте-Карло) // *Физика и химия стекла*. 2008. Т. 34. № 1. С. 66–80.
56. *Темкин М.* Смеси расплавленных солей как ионные растворы // *ЖФХ*. 1946. Т. 20. № 1. С. 105–110.
57. *Bradley R.S.* Thermodynamic calculations on phase equilibria involving fused salts, Part II, Solid solutions and applications to the olivines // *Amer. J. Sci.* 1962. V. 260. P. 550–554.
58. *Herzberg C.T.* The solubility of olivine in basaltic liquids: an ionic model // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1979. V. 43. P. 1241–1251.
59. *Есин О.А.* О полимеризации анионов в расплавленных силикатах // *Докл. АН СССР*. 1973. Т. 211. № 2. С. 341–342.
60. *Есин О.А.* Изомерные формы анионов и оценка активностей в расплавленных силикатах // *ЖФХ*. 1976. Т. 50. № 7. С. 1858–1860.
61. *Есин О.А.* Константа образования и строение силикатных полимеров // *ЖФХ*. 1978. Т. 52. № 4. С. 1073–1074.
62. *Falk M., Thomas R.E.* Molecular size distribution in random polyfunctional condensation with or without ring formation: computer simulation // *Can. J. Chem.* 1974. V. 52. P. 3285–3295.
63. *Ван Везер Дж. Р.* Фосфор и его соединения. М.: Изд-во иностранной литературы. 1962. 687 с.
64. *Maekawa H., Maekawa T., Kawamura K., Yokokawa T.* The structural groups of alkali silicate glasses determined from ^{29}Si MAS-NMR // *J. Non-Cryst. Solids*. 1991. V. 127. P. 53.
65. *Huggins M.L.* The structure of amorphous materials // *J. Phys. Chem.* 1954. V. 58. P. 1141–1146.
66. *O'Neill H.St.C. and Berry A.J.* Activity coefficients at low dilution of CrO, NiO and CoO in melts in the system $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ at 1400°C: Using the thermodynamic behaviour of transition metal oxides in silicate melts to probe their structure // *Chem. Geol.* 2006. V. 231. P. 77–89.
67. *Борисов А.А.* Экспериментальное исследование влияния SiO_2 на растворимость никеля в силикатных расплавах // *Петрология*. 2006. Т. 14. № 6. С. 564–575.
68. *Борисов А.А.* Экспериментальное исследование влияния SiO_2 на растворимость кобальта и железа в силикатных расплавах // *Петрология*. 2007 Т. 15. № 6. С. 563–570.