

Г. Г. Кориневская, В. А. Муфтахов

**СТРУКТУРА ТИТАНОСИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ И СТЕКОЛ СИСТЕМЫ
Na₂O–SiO₂–TiO₂ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ МЕТОДОВ**

G. G. Korinevskaya, V. A. Muftakhov

**THE STRUCTURE TITANOSILICATE MELTS AND GLASSES OF SYSTEMS
Na₂O–SiO₂–TiO₂ BY SPECTROSCOPIC METHODS DATA**

Influence of Ti on structure of silicate glasses and melts has been studied at pressure of 1 atm by the Raman and infra-red spectroscopy. Titanosilicate systems 40% Na₂O–60% SiO₂–x% TiO₂, where x = 0; 1; 5; 10; 20 mole % at 293–1450 K. The Raman spectra of titanosilicate melts have been investigated directly at high temperatures. Contours of the Raman spectra of the investigated glasses and melts are caused by distinction in the Ti contents and structural position. The glass–melt transition is characterized by the change in structure related to redistribution of Ti atoms in the titanosilicate anionic groupings, therefore the main attention has been given to the Ti structural function. In titanosilicate systems, Ti can have fourfold (⁴Ti), fivefold (⁵Ti), and sixfold (⁶Ti) coordination by oxygen. The presence of strongly pronounced Raman strip of 880 cm⁻¹ testifies to the predominance of the Ti fourfold coordination. Intensity of the given strip grows with increase in the TiO₂ content, at cooling, and at the melt–glass transition.

Введение

Титан является важным петрологическим компонентом магматических горных пород. Занимая девятое место в ряду кларков (по А. П. Виноградову), титан, тем не менее, образует небольшое число (порядка 100) собственных минералов. Причем, основная масса титана рассеяна в виде изоморфной примеси в кристаллических структурах главных породообразующих минералов: пироксенах, амфиболах, слюдах и т.д. (Пятенко и др., 1976). Кроме того, большая часть минералов титана, а это, как правило, силикаты и титаносиликаты, имеют очень ограниченное распространение и приурочены к щелочным породам. Интерес с точки зрения геологии и химии вызван тем, что титан в природных и синтетических минералах в зависимости от состава может находиться в различных координациях по кислороду: ⁴Ti, ⁵Ti, ⁶Ti (Hanada, Soga, 1980; Dickinson, Hess, 1985; Mysen, Neuville, 1995; Farges et al., 1996₁; Farges et al., 1996₂; Henderson et al., 2003). Исследованием титаносиликатных систем различных составов занимались многие ученые (Mysen et al., 1980; Greegor et al., 1983; Sakka et al., 1989; Gan et al., 1996; Henderson et al., 2002). Их исследования показывают, что изменение координационного числа титана на ⁴Ti, ⁵Ti, ⁶Ti зависит от содержания и типа катиона-модификатора, от содержания титана, кремнезема, от температуры и давления. Результаты исследований титаносиликатных систем по выявлению структурной роли титана и его координации весьма противоречивы. Известно, что наиболее характерное координационное число ионов титана в природных соединениях – 6, что соответствует полинговскому полиэдру - октаэдру, например, в иманите (Резниченко, Меньяйлова, 1977), рутиле, анатазе, бруките. Соединения титана с координационным числом более 6 не описаны, но известны соединения с координационным числом 5 – тетрагональные пирамиды (полуоктаэдры): фресноит (Ba₂TiSi₂O₈), Na₂TiSiO₅ (синт.) и тригональные бипирамиды – K₂Ti₂O₅ (синт.) и с координационным числом 4 – тетраэдры. Последний вариант маловероятен и реализуется, главным образом, в случае «примесных» атомов Ti⁴⁺ в структурах формально беститановых минералов. Щелочная среда способствует стабилизации тетраэдрического титана и определяется соотношением кремния и титана. Повышение же кислотности среды (увеличение SiO₂) способствует стабилизации октаэдрического титана, которая определяется в основном температурой кристаллизации. Причем, «кислотные» или «основные» свойства титан проявляет чаще не изменением координационного числа, а через специфические кристаллохимические свойства, где они реализуются в образовании минералов разных классов: оксидов, сложных оксидов, титанатов, титаносиликатов (Пятенко и др., 1976).

Изучение геохимии титана на примере модельных систем способствует выявлению особенностей его поведения в природных расплавах (магмах). Магматические расплавы являются сложными многокомпонентными растворами, в которых осуществляется взаимодействие между растворенными компонентами в широком интервале составов, температур и давлений. Эти взаимодействия определяют такие важные характеристики расплавов как вязкость, плотность, последовательность кристаллизации, растворимость летучих компонентов и т.д. (Анфилов и др., 2005).

Методы исследования

Синтез титаносиликатного стекла проводился из аморфного SiO_2 , TiO_2 и Na_2CO_3 квалификации «хч». Исходные реактивы предварительно высушивались в сушильной печи при 110°C в течение двух часов. Затем исходную шихту тщательно перемешивали в ступке с $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, затем высушивали при температуре 110°C . Прокаленную смесь помещали в платиновый тигель и плавил в силитовой печи при температуре 1200°C до полной гомогенизации. Часть расплава на воздухе переливали в платиновый микротигель и закаляли при комнатной температуре. Полученный таким образом образец помещали в нагревательную печь экспериментальной установки для регистрации высокотемпературных спектров комбинационного рассеяния. Другую часть расплава отливали на платиновую пластину или графитовую форму и охлаждали на воздухе. Затем готовились образцы для получения ИК спектров и для микронзондового исследования состава данных систем.

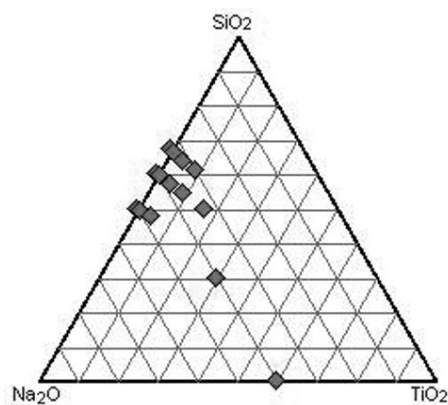


Рис. 1. Диаграмма химического состава титаносиликатных систем Na_2O – SiO_2 – TiO_2 (мол. %).

Составы полученных титаносиликатных систем (рис. 1) представлены на треугольной диаграмме (программа PetroExplorer, Кориневский Е. В. – <http://www.ilmeny.ac.ru/inf/kot/pe.html>).

Исследование полученных синтетических систем проводили методами КР-, ИК Фурье спектроскопии, рентгеновской дифракции. Спектры комбинационного рассеяния были получены на установке, созданной для проведения высокотемпературных исследований (от 293 до 1450 К) на базе спектрометра ДФС-24. Полученный образец помещался в нагревательную оптическую ячейку экспериментальной установки для регистрации спектров непосредственно при высоких температурах (Быков и др., 2001). Измерение и стабилизация температуры расплава производились с помощью регулятора температуры с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Особенностью этой установки является использование 180-градусной оптической схемы измерения, а также применение мощного твердотельного импульсного лазера ЛТИ-701 ($\lambda = 532\text{ нм}$, $P = 1\text{ Вт}$, частота модуляции – 8.7 кГц, длительность импульса на акустооптическом затворе – 2 мкс) для возбуждения спектров КР. Для записи спектров использовалась стробируемая система счета фотонов, связанная с компьютером для их регистрации, а длительность импульса открывания счетного канала составляла примерно 4 мкс. Спектральная ширина щелей во всех опытах – 4.5 см^{-1} .

ИК спектры получены на ИК спектрометре NEXUS-870 с микроскопом Continuum. Измерения ИК спектров пропускания были выполнены на таблетках с участков размером 20–50 мкм в интервале частот $400\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ с использованием призм КВг, детектора DTGS. При приготовлении таблеток использовался порошок путем смешивания 530 мг КВг и 0.1 мг исследуемого вещества. Затем под давлением 300 кр/см^2 в течение 30 минут были спрессованы таблетки. Параметры прибора: разрешение – 4 см^{-1} , апертура – 100.

Рентгеноструктурные исследования проводились на порошкообразных пробах на автоматизированном дифрактометре ДРОН-2. Измельченные до состояния пудры порции стекла анализировались при напряжении 40 кВ и токе в 30 мА; использовалось фильтрованное (Fe-фильтр) излучение $\text{CuK}\alpha$. Для идентификации кристаллических фаз использовалась база данных MinCryst (Институт экспериментальной минералогии РАН).

Микронзондовые анализы выполнялись в Институте минералогии на рентгеноспектральном микроанализаторе JXA-733 JEOL с приставкой INCA ENERGY 200 (OXFORD INSTRUMENTS). Напряжение 15 кВ, ток 1 нА, диаметр пучка электронов 15 мкм. Образцы стекол монтировали в стандартную шашку и заливали эпоксидной смолой. При подготовке к анализу особое внимание уделяли качеству поверхности образца, которую полировали с помощью набора алмазных паст. Анализируемые образцы монтировали в стандартную кассету (рабочий диаметр кассеты 25 мм). Предел обнаружения (мас. %): SiO_2 0.2; TiO_2 0.05; Na_2O 0.1. В качестве стандартов использовали: для SiO_2 и Na_2O – альбит, для TiO_2 – ильменит.

Результаты и обсуждение

КР спектроскопия

На рис. 2, 3 представлены спектры КР титаносиликатных стекол и расплавов состава (мол. %) 40% Na_2O –60% SiO_2 –x% TiO_2 с изменениями концентраций TiO_2 в пределах 0; 1; 5; 10; 20. Все спектры КР откорректированы на термическую заселенность колебательных уровней (Mysen et al., 1982). Спектры КР стекол данных систем, как и спектры КР двухкомпонентных щелочносилкатных систем Na_2O – SiO_2 , характеризуются присутствием двух групп интенсивных полос: в высокочастотной ($1060\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ и

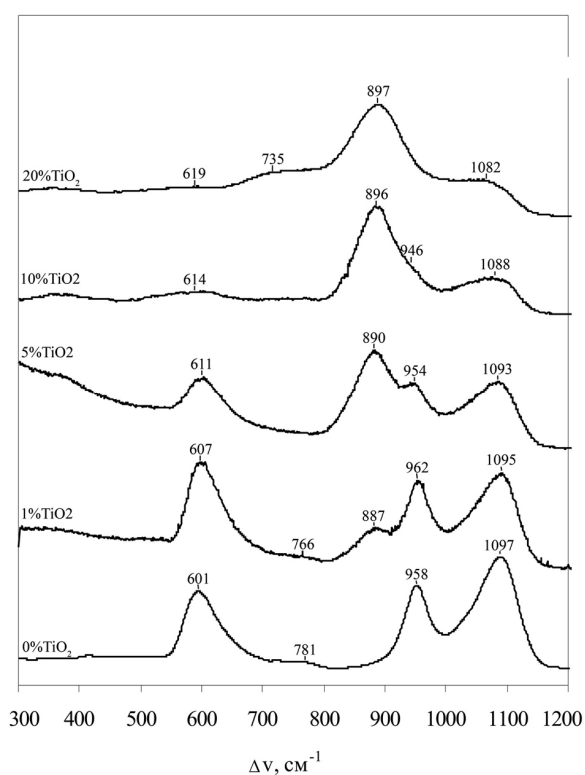


Рис. 2. Спектры КР стекол состава 40% Na₂O–60% SiO₂–x% TiO₂, где x = 0; 1; 5; 10; 20 мол. %.

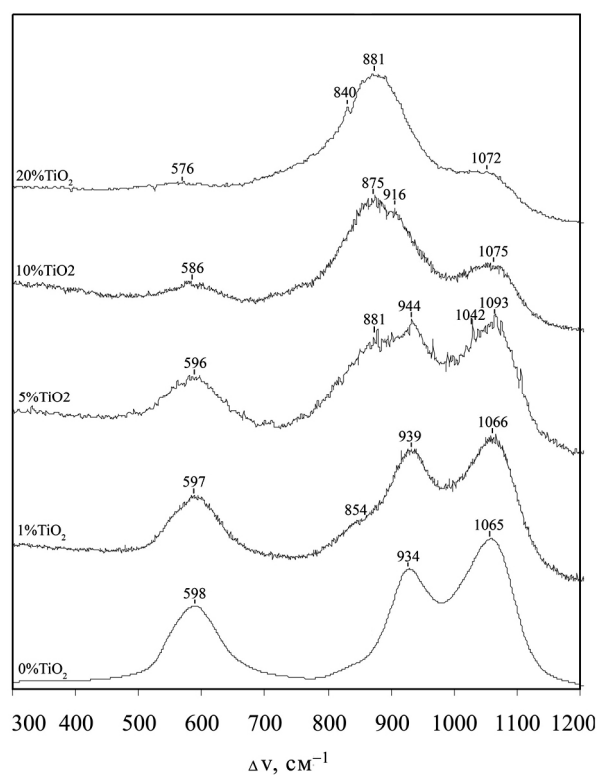


Рис. 3. Спектры КР расплавов состава 40% Na₂O–60% SiO₂–x% TiO₂, где x = 0; 1; 5; 10; 20 мол. %.

930–960 см⁻¹) и низкочастотной (590–620 см⁻¹) областях спектра. Полосы в высокочастотной области спектра обусловлены соответственно валентными колебаниями концевых группировок Si-O⁻ в структурных единицах Q³ и O⁻-Si-O⁻ в структурных единицах Q². Полоса в низкочастотной области (400–700 см⁻¹) связана с симметричными валентными и частично деформационными колебаниями мостиковых связей Si-O-Si (Анфилогов и др., 2005). В высокочастотной области спектра КР стекол трехкомпонентных титаносиликатных систем Na₂O–SiO₂–TiO₂ необходимо отметить появление полосы в области 850–900 см⁻¹, которая объясняется наличием в системе тетраэдров титана (Mysen et al., 1980). Интерпретация характеристических полос в спектрах комбинационного рассеяния титаносиликатных систем приведена в таблице.

Таблица

Интерпретация характеристических полос в спектрах комбинационного рассеяния титаносиликатных систем Na₂O–SiO₂–TiO₂

Область частот (Δν, см ⁻¹)	Структурные единицы (Q ⁿ)	Интерпретация характеристических полос
540–630	–	Симметричные валентные и частично деформационные колебания мостиков Si-O-Si
750–840	Q ⁰	Валентные колебания изолированных тетраэдров SiO ₄ со всеми немостиковыми атомами кислорода
805–855	Q ¹	Колебания концевых группировок тетраэдров, находящихся на конце цепочечной структуры конечного размера
855–900	Q ¹	Колебания концевой тетраэдра, связанного одной мостиковой связью с другим аналогичным тетраэдром – составляющие димера
850–895	-	Колебаниями тетраэдров титана TiO ₄
900–940	Q ²	Колебания концевых группировок тетраэдров с двумя мостиковыми связями, соединенными с концевыми тетраэдрами с одной мостиковой связью
930–980	Q ²	Колебания тетраэдра с двумя мостиковыми связями, связанного с аналогичным тетраэдром – составляющие цепочки или резе кольцевой структуры (расплавы и кристаллические силикаты)
980–1020	Q ³	Колебания тетраэдров с одним концевым атомом кислорода, связанных с цепочечными тетраэдрами (по два концевых атома кислорода) – составляющие начало отщепления от цепочечной структуры
1030–1100	Q ³	Колебания концевых группировок тетраэдров с тремя мостиковыми связями, связанными с аналогичными тетраэдрами

Анализ спектров КР силикатных стекол исследуемых систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ с наличием и отсутствием титана показывает, что положение максимума 1097 см^{-1} высокочастотной области (см. рис. 2) в присутствии титана смещается в более низкочастотную область. Положение максимума второй полосы данной области (957 см^{-1}) остается практически неизменным (до 1 мол. % TiO_2), а при дальнейшем увеличении содержания титана также смещается в более низкочастотную область. Положение максимума (601 см^{-1}) в низкочастотной области смещается в более высокочастотную область до 619 см^{-1} . С ростом концентрации TiO_2 полоса 887 см^{-1} начинает увеличиваться и становится преобладающей при содержании титана (5–20 мол. %). В спектре КР системы 40% $\text{Na}_2\text{O}-60\% \text{SiO}_2-20\% \text{TiO}_2$ остальные полосы приобретают форму «плеча» в высокочастотной области $950-1090\text{ см}^{-1}$, полоса в низкочастотной области (619 см^{-1}) исчезает, но появляется небольшое «плечо» в области $720-820\text{ см}^{-1}$.

При анализе спектров КР расплавов изученных систем наблюдается тенденция смещения положения максимумов 1065 см^{-1} и 934 см^{-1} (см. рис. 3) при содержании TiO_2 от 1 до 20 мол. % в более низкочастотную область. Положение максимума (598 см^{-1}) в низкочастотной области спектра при содержании титана 20 мол. % смещается также в низкочастотную область до 576 см^{-1} . При содержании TiO_2 в исследуемых системах свыше 1 мол. % появляется плохо разрешенная полоса 881 см^{-1} , которая с ростом концентрации титана начинает увеличиваться и становится доминирующей при содержании титана свыше 10 мол. %. В спектре КР расплавов системы 40% $\text{Na}_2\text{O}-60\% \text{SiO}_2-20\% \text{TiO}_2$ полоса (1072 см^{-1}) в высокочастотной области, как и в спектре КР стекла, приобретают форму «плеча» в пределах $960-1075\text{ см}^{-1}$, а полоса в низкочастотной области (576 см^{-1}) практически не проявляется.

Для системы 40% $\text{Na}_2\text{O}-60\% \text{SiO}_2-5\% \text{TiO}_2$ при температуре 943 К на спектре КР (рис. 4 б) наблюдаются хорошо разрешенные узкие полосы с максимумами в высокочастотной области: $1079, 1021, 974, 904, 881, 858, 839$ и 773 см^{-1} , а также в низкочастотной области: $590, 530, 482, 394, 370, 348\text{ см}^{-1}$. Такой же контур спектра характерен и для раскristализованного стекла состава 40% $\text{Na}_2\text{O}-60\% \text{SiO}_2-1\% \text{TiO}_2$, выдержанного при температуре 1023 К в течение 5 и 35 часов соответственно (рис. 5). Наличие множества полос в спектрах КР позволяет предположить о наличии различных координаций титана. По данным рентгеновской дифракции определено наличие, в частности, кристаллической фазы титаносиликата $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ – натисита, который проявляет пятерную координацию по кислороду (Пятенко и др., 1976).

Показано (Mysen et al., 1980), что полоса около 880 см^{-1} в спектрах стекол титаносиликатных систем должна быть отнесена к колебаниям титана в четверной координации по кислороду. В последующей работе (Mysen, Neuville, 1995) с присутствием титана в спектрах стекол и расплавов авторы связывают полосы $750, 800, 880\text{ см}^{-1}$.

Относительная интенсивность полосы КР спектров в области 880 см^{-1} , возрастает с увеличением содержания TiO_2 . При увеличении температуры и переходе стекло–расплав наблюдается значительное уменьшение интенсивности этой полосы, что, вероятно, связано с нарушением ближнего порядка, что в свою очередь влечет за собой изменение координационного числа титана. Можно предположить, что ионы титана в структурном положении могут являться как катионами-сеткообразователями (замещение $\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+}$) при четверной координации по кислороду, так и катионами-модификаторами при пятерной и шестерной координациях.

Изменение КР спектров с повышением температуры обусловлено, вероятно, разупорядочением структуры и связано с перераспределением атомов титана в титаносиликатных анионных группировках. Характер изменения интенсивностей полос данных систем в расплавах, возможно, обусловлен преобразованием более сложных титаносиликатных структур в простые, а также может быть вызван их термической диссоциацией.

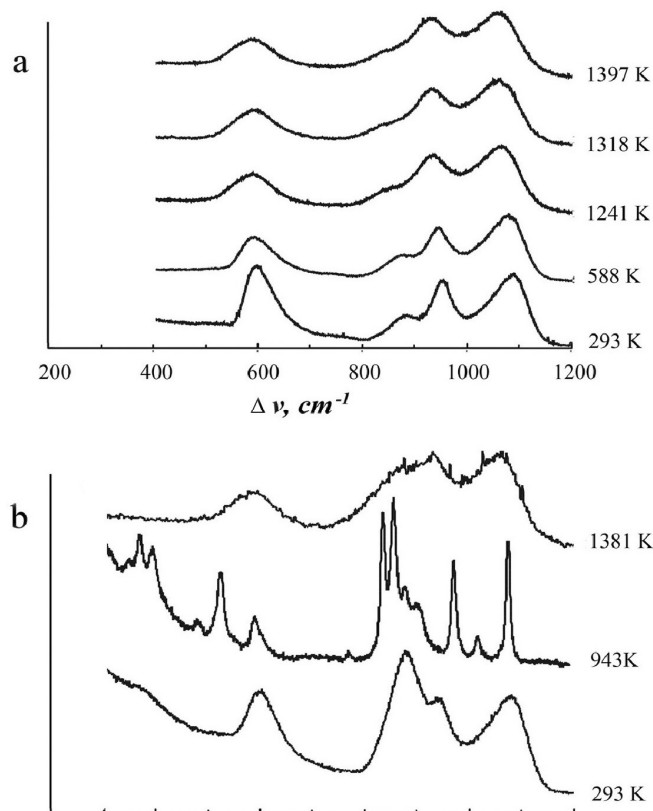


Рис. 4. Спектры КР стекол и расплавов состава 40% $\text{Na}_2\text{O}-60\% \text{SiO}_2-x\% \text{TiO}_2$, где $x = 1$ (а), 5 (б).

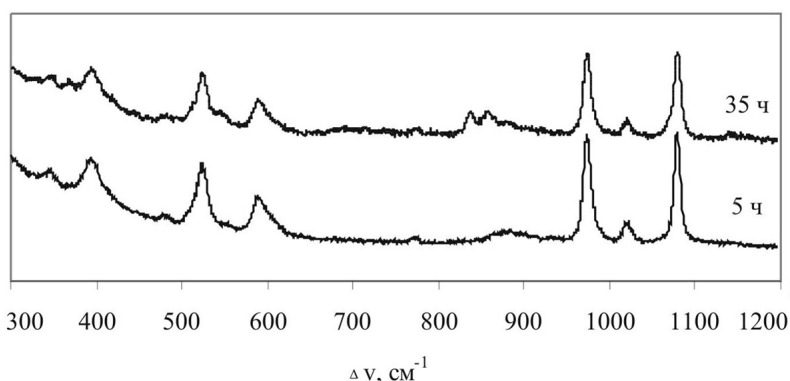


Рис. 5. Спектры КР кристаллических фаз системы 40% Na_2O -60% SiO_2 -1% TiO_2 ($T = 1023 \text{ K}$) при разном времени выдержки.

ИК спектроскопия

На рис. 6 представлены ИК спектры титаносиликатных стекол состава 40% Na_2O -60% SiO_2 -x% TiO_2 с изменениями концентраций TiO_2 в пределах 0; 1; 5 мол. %.

ИК спектры всех образцов системы Na_2O - SiO_2 - TiO_2 с содержанием 40 мол. % Na_2O могут быть представлены как комбинация полос поглощения, характеризующихся сосуществующими структурными единицами в рамках единой модельной системы. Эта модель инфракрасных спектров натриевосиликатных стекол включает в себя две наиболее характерные полосы: раздвоенную полосу поглощения в области 800–1200 cm^{-1} и полосу поглощения в области 400–600 cm^{-1} . Данные полосы обусловлены основными колебаниями атомов кремния и кислорода в кремнекислородной основе стекла (Власов и др., 1970; Плюснина, 1977). По данным А. Г. Власова с соавторами (1970), полоса поглощения в области 1400–1500 cm^{-1} характерна для карбонатных систем. Полоса поглощения 1100 cm^{-1} характерна для силикатных стекол (кремнезема), полоса в области 900 cm^{-1} проявляется и растет с увеличением содержания Na_2O . Присутствие TiO_2 в силикатной системе вносит свои, хотя и незначительные, изменения в контур ИК спектра. Размытая полоса в области 400–600 cm^{-1} меняет форму (становится более заостренной). Одновременно с увеличением содержания TiO_2 происходит увеличение интенсивности полосы поглощения в области 1100 cm^{-1} и увеличивается угол наклона в диапазоне частот 1100–1400 cm^{-1} . Хорошо видно, что высокочастотная область ИК спектра (выше 1400 cm^{-1}) практически не претерпевает изменений.

Сравнение спектров КР и ИК позволили сделать вывод о том, что для данных систем более информативен метод КР, а метод ИК является дополняющим.

Выводы

При исследовании данных титаносиликатных стекол и расплавов установлено, что, как и в случае бинарных силикатных систем, в спектрах наблюдаются полосы, соответствующие колебаниям нестиковых связей в структурных единицах Q^3 и Q^2 , интенсивности которых закономерно изменяются в зависимости от состава.

В спектрах КР наблюдается полоса с максимумом в области 860–887 cm^{-1} , интенсивность которой увеличивается при увеличении содержания титана в стеклах и которая связана с колебаниями тетраэдров TiO_4 . Предполагается, что уменьшение структурных единиц Q^2 и Q^3 происходит за счет встраивания ионов титана в существующие нестиковые связи кремнекислородных тетраэдров.

При увеличении температуры и переходе стекло-расплав наблюдается значительное уменьшение интенсивности полосы в области 860–887 cm^{-1} , что может быть связано с изменением координационного числа титана с 4 до 5 (или 6). Изменение координационного числа титана на ^{4}Ti , ^{5}Ti , ^{6}Ti зависит от температуры, от содержания и типа катиона-модификатора и катиона-сеткообразователя.

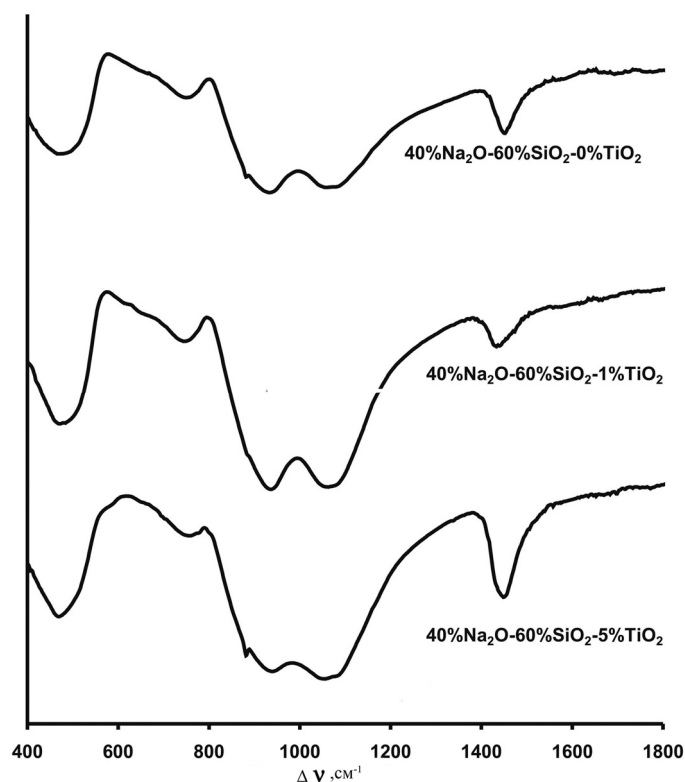


Рис. 6. ИК спектры титаносиликатных стекол системы 40% Na_2O -60% SiO_2 -x% TiO_2 , где x = 0; 1; 5 мол. %.

Наши измерения КР спектров были выполнены в интервале частот 400–1200 см⁻¹, поэтому обсуждать спектры КР в низкочастотной области не имеем возможности. Метод спектроскопии комбинационного рассеяния света для данных систем более информативен, чем метод инфракрасной спектроскопии.

Авторы благодарны сотрудникам ИМин УрО РАН Е. В. Кориневскому, А. А. Осипову, В. Н. Быкову, С. М. Лебедевой, Н. И. Кашигиной, И. В. Кислюк, Н. П. Ивановой за помощь в исследованиях и консультации.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 07-05-96043а).

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grant 07-05-96043a).

Литература

- Анфилогов В. Н., Быков В. Н., Осипов А. А. Силикатные расплавы. М.: Наука, 2005. 358 с.
- Быков В. Н., Анфилогов В. Н., Осипов А. А. Спектроскопия и структура силикатных расплавов и стекол. Миасс: ИМин УрО РАН, 2001. 180 с.
- Власов А. Г., Позубенков А. Ф., Севченко И. А., Флоринская В. А., Чеботарева Т. Е., Чернева Э. Ф. Инфракрасные спектры щелочных силикатов. Л.: Химия, 1970. 344 с.
- Плюснина И. И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Моск. ун-т, 1976. 175 с.
- Пятенко Ю. А., Воронков А. А., Пудовкина З. В. Минералогическая химия титана. М.: Наука, 1976. 155 с.
- Резниченко В. А., Меняйлова Г. А. Искусственные титанаты. М.: Наука, 1977. 136 с.
- Dickinson J. E. and Hess P. C. Rutile solubility and titanium coordination in silicate melts // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1985. Vol. 49. P. 2289–2296.
- Farges F., Brown Jr. G. E., Rehr J. R. Coordination chemistry of Ti(IV) in silicate glasses and melts: I. XAFS study of titanium coordination in oxide model compounds // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1996. Vol. 60. N 16. P. 3023–3038.
- Farges F., Brown Jr. G. E., Navrotsky A., Gan H., Rehr J. R. Coordination chemistry of Ti(IV) in silicate glasses and melts: III. Glasses and melts from ambient to high temperatures // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1996. Vol. 60. N 16. P. 3055–3065.
- Gan H., Wilding M. C. and Navrotsky A. Ti⁴⁺ in silicate melts: Energetics from high-temperature calorimetric studies and implications for melt structure // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1996. Vol. 60. N 21. P. 4123–4131.
- Gregor R. B., Lytle F. W., Sandstrom D. R., Wong J., Schultz P. Investigation of TiO₂-SiO₂ glasses by X-Ray absorption spectroscopy // *J. Non-Cryst. Solids.* 1983. Vol. 55. P. 27–43.
- Hanada T., Soga N. Coordination of titanium silicate glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 1980. Vol. 38/39. P. 105–110.
- Henderson G. S., Xiaoyang Liu and Fleet M. E. Titanium coordination in silicate glasses investigated using O K-edge X-ray absorption spectroscopy // *Min. Mag.* 2003. Vol. 67(4). P. 597–607.
- Henderson G. S., Liu X., Fleet M. E. A Ti Z-edge X-ray absorption study of Ti-silicate glasses // *Phys. Chem. Miner.* 2002. Vol. 29. P. 32–42.
- Mysen B. O., Ryerson F. J., Virgo D. The influence of TiO₂ on the structure and derivative properties of silicate melts // *Amer. Miner.* 1980. Vol. 65. P. 1150–1165.
- Mysen B. O., Finger L. W., Virgo D., Seifert F. A. Curve-fitting of Raman spectra of silicate glasses // *Amer. Miner.* 1982. Vol. 67. P. 686–695.
- Mysen B. O., Neuville D. Effect of temperature and TiO₂ content of the structure of Na₂SiO₅-Na₂TiO₅ melts and glasses // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1995. Vol. 59. N 2. P. 325–342.
- Sakka S., Kozuka F., Fukurni K. and Miyaji F. Structure of gallate, aluminate and titanate glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 1989. Vol. 123. P. 176–181.

