

# СИЛИКАТНЫЕ И ДРУГИЕ ОКСИДНЫЕ РАСПЛАВЫ: СТРОЕНИЕ, СПЕКТРОСКОПИЯ, ТЕРМОДИНАМИКА

*В. Н. Быков*

*Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, bykov@mineralogy.ru*

Силикатные расплавы относятся к важнейшему классу высокотемпературных оксидных систем и играют важную роль в природе – магматические расплавы и промышленности – шлаковые и стеклообразующие расплавы. Основной особенностью строения силикатных расплавов и их структурных аналогов, во многом определяющей их физико-химические свойства, является существование в них полимеризованных анионов различных размеров и форм, что в значительной степени ограничивает использование для их исследования методов рентгеновской дифракции. Эти анионы представляют собой разупорядоченные фрагменты кристаллических соединений, существующих в данных системах, и их строение зависит от вида центрального стеклообразующего катиона, типа и концентрации катионов-модификаторов, температуры и давления.

Спектроскопия комбинационного рассеяния является прямым структурным методом исследования структуры расплавов, который позволяет проводить эксперименты непосредственно при высоких температурах. Исследования силикатных стекол и расплавов методами спектроскопии комбинационного рассеяния показали, что строение и свойства этих неупорядоченных систем могут быть описаны на основе тетраэдров  $\text{SiO}_4$  с различным соотношением немостиковых и мостиковых атомов кислорода – структурных единиц  $Q^n$ , где индекс  $n$  обозначает число мостиковых атомов кислорода в тетраэдре. Концентрации этих структурных единиц изменяются в зависимости от состава и температуры и могут быть определены из спектров комбинационного рассеяния. Тетраэдры  $\text{SiO}_4$  разного типа, соединяясь друг с другом мостиковыми связями  $\text{Si-O-Si}$ , образуют неупорядоченную сетку в стеклах или полимеризованные анионные группировки в расплавах, которые, в частности являются ‘строительными’ единицами при кристаллизации расплавов.

Германаты являются структурным аналогом силикатов, но их существенное различие заключается в том, что атомы германия могут находиться не только в тетраэдрической, но и более высокой шестерной и пятерной координации по кислороду. Поскольку для силикатов это возможно только при очень высоких давлениях, то германатные системы можно рассматривать как структурный аналог высокобарических силикатных систем [Пуцаровский]. Исследование щелочногерманатных стекол показало, что в них, также как в силикатных системах существуют структурные единицы  $Q^n$ , которые представляют собой германатные тетраэдры с различным числом мостиковых атомов кислорода. Концентрации этих структурных единиц, которым соответствуют характеристические полосы в спектрах комбинационного рассеяния, изменяются в зависимости от состава стекол. Однако, в отличие от силикатных систем на начальных этапах взаимодействия оксида-модификатора с  $\text{GeO}_2$  происходит увеличение координационного числа атомов германия с 4 до 6 (или 5), и только при дальнейшем увеличении содержания оксида-модификатора происходит образование немостиковых атомов кислорода. С этим может быть связано существование аномалии в физических свойствах германатных стекол в зависимости от состава.

Экспериментальные исследования структуры оксидных расплавов при высоких температурах достаточно сложны и трудоемки, а исследование природных магм, как правило, невозможно, поэтому актуальным является использование термодинамического моделирования для получения информации о  $Q^n$ -распределении в расплавах в зависимости от состава и температуры. Для термодинамического описания силикатных расплавов были использованы представления модели ассоциированных растворов,

предложенной в работах [Шахматкин, 1998]. Согласно этой модели при взаимодействии в расплавленном состоянии кислотных ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ) оксидов и оксидов щелочных и щелочноземельных металлов образуются солеобразные продукты (силикаты, бораты, германаты), которые представляют собой структурные химические группировки определённого состава той же стехиометрии, как у кристаллических соединений, присутствующих на фазовой диаграмме рассматриваемой системы. При этом расплав, образованный из компонентов с различной химической природой, рассматривается как среда, где одновременно протекают несколько химических реакций в направлении равновесного состояния. Эти реакции характеризуются своими свободными энергиями Гиббса, которые определяют действительный равновесный состав. Оксидные расплавы рассматриваются как равновесные идеальные растворы, образованные из непрореагировавших оксидов и солеобразных продуктов их взаимодействия.

В кристаллических силикатах структурные единицы одного типа объединяются друг с другом и образуют упорядоченный анионный мотив. Предполагалось, что свободные энергии Гиббса образования силикатов могут рассматриваться как термодинамические характеристики структурных единиц  $Q^n$ , поскольку энергетика процессов взаимодействия в силикатных системах во многом определяется «короткодействующими» силами. Используя значения свободных энергий образования соответствующих силикатов из оксидов были выполнены расчеты констант равновесия реакций взаимодействия структурных единиц  $Q^n$  между собой для модельных силикатных расплавов. Показано, что вычисленные концентрации структурных единиц  $Q^n$  в зависимости от состава и температуры хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными методом высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния.

*Работа выполнена при поддержке Программы совместных фундаментальных исследований УрО-СО РАН и гранта РНП 2.1.1/5741.*

### **Литература**

*Пуцаровский Д. Ю.* Структурная минералогия силикатов и их синтетических аналогов. М.: Недра, 160 с.

*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.