

SiO₂-Al₂O₃-Na₂O(K₂O)系列淬火熔体的高温高压合成及其LRM研究*

王永强^① 张招崇^② 徐培苍^① 贡伟亮^③ 刘民武^①

(^①中国地质科学院西安地质矿产研究所, 西安 710054; ^②中国地质科学院地质研究所, 北京 100037; ^③中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002)

主题词 硅酸盐熔体 溶胶凝胶 淬火 合成 LRM

摘要 本文采用合成溶胶凝胶中间体的技术方法, 降低了硅酸盐熔体的熔化温度, 并在1750~1850℃和2.0~4.0 GPa条件下合成出9个SiO₂-Al₂O₃-Na₂O(K₂O)系列淬火硅酸盐熔体。淬火熔体中Na(K)/Al≤1, 属过铝质硅酸盐熔体。其激光拉曼微探针(LRM)研究表明: 随压力增大, T-0nb在高频区(900~1200cm⁻¹)的对称和反对称伸缩振动频率明显减小; 过铝质熔体中存在六配位铝, 且随压力增大, 铝的配位数可能有从四配位向六配位转化的倾向。

1 前言

硅酸盐熔体广泛存在于一切与岩浆作用有关的地质作用过程中, 地球的起源与演化、地壳的形成和运动、壳内岩浆的分布与运移、现代火山活动及与岩浆有关的金属矿产的形成动力等, 无不涉及岩浆熔体的作用。而岩浆熔体作用最根本的决定因素是熔体的结构, 因此, 硅酸盐熔体结构研究有着深远的地学意义。

压力对熔体结构的影响是地学界普遍关注的问题之一, 因为对这一问题的探讨将大大有益于理解地壳生长、板块运动、地幔的结构和组成变化等一系列问题, 而且由于地壳中广泛分布的火山岩及侵入体均来自地壳深部高压环境, 与之相关的各种金属矿床的形成均可能与岩浆熔体随压力变化而发生的熔体结构有序化有关^[1]。在关于液体粘度的所有理论中, 尽管观点不同, 但所得压力与粘度之间的关系一致, 即液体粘度必然随压力的升高而增大。但不管哪种理论, 对于近年来实验所发现的铝硅酸盐和岩浆熔体的粘度随总压增大而减小的现象, 均解释不清。铝由氧四面体配位向氧八面体配位过渡, 是这种现象的优先概率机制——这一观点由Waff提出, 却遭到Mysen等学者的否定^[2]。因此, 硅酸盐熔体在高压下的结构研究不仅有重要的理论意义, 而且具有潜在的经济价值。

2 铝硅酸盐淬火熔体的高温高压合成

硅酸盐熔体结构的样品测试技术有二种。一种是用谱学技术在高温条件下直接测试熔

* 本文为国家自然科学基金资助项目(49402025)。

第一作者简介 王永强, 1963年生, 副研究员, 从事矿物学和熔体结构研究。

收稿日期 1998-03-11, 改回日期 1998-06-04

体样,即所谓的原位分析技术,是较理想的方法。但由于高温测试技术(主要是激光拉曼光谱)尚不过关,目前用的很少。另一种是测定淬火玻璃的结构来替代相应熔体的结构。这种近似模型基于学术界承认的一个重要结论——硅酸盐熔体与其淬火玻璃间有相似的振动光谱。尽管这种模型尚有争议,但它可以避免高温下对熔体进行就地光谱实验所遇到的困难,且至少对温度不很高的高聚硅酸盐熔体而言,这种近似还是成立的。因此,本模型得到了广泛使用。本研究也采用这种模型探讨高温高压下硅酸盐熔体结构的变化规律。

2.1 凝胶样品的合成

矿物或化合物在高压下熔点升高,导致用 SiO₂、Al₂O₃、Na₂CO₃、K₂CO₃ 在高温高压下直接合成淬火玻璃的失败。由显微镜观察到,矿物或化合物未熔化或部分熔化,且原料颗粒间空隙较大,造成石墨套管中的石墨扩散到合成样品中,样品呈灰色至黑色,这种污染也将影响熔体的结构分析。

溶胶凝胶是降低硅酸盐玻璃合成温度的有效技术方法^[4],其均匀细小的颗粒可阻止石墨向玻璃中扩散,是高温高压淬火硅酸盐玻璃合成较理想的技术路线。

溶胶凝胶中的 K、Na、Si、Al 分别以 K₂CO₃、Na₂CO₃、Si(OC₂H₅)₄、Al(NO₃)₃·9H₂O 等分析纯级化学试剂的形式加入。具体合成过程是:将 Na₂CO₃ 和 K₂CO₃ 混合,徐徐加入 1:5 硝酸[加入量以 HNO₃/Si(OC₂H₅)₄ 的摩尔比为 0.33~0.40 为佳],不断搅拌至完全溶解。再加入 Al(NO₃)₃·9H₂O,低温加热,慢慢搅拌至全部溶解。待上述溶液稍冷后,用氨水调 pH = 1~2,加少量乙醇和所需 Si(OC₂H₅)₄,慢慢搅拌至分液层消失,表明硅酸乙酯分解完毕。在上述溶液中缓缓加入氨水至凝胶生成。先将湿凝胶于 80℃ 烘干,再于 200℃ 赶走残余水份及有机物,最后于 400℃ 去掉 NO₃,冷却后即得合成中间体——凝胶样(有关配方见表 1)。凝胶样经 X 光衍射分析查证,没有其他干扰结晶物质出现。

表 1 高温高压淬火熔体的化学成分及合成条件

Table 1 Chemical compositions and synthesis condition of high temperature and high pressure quenching melts

类别		配方成分 (W _B %)				人工合成后淬火玻璃相成分* (W _B %)				合成温度 (°C)	合成压力 (GPa)
系列	样号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O		
Al ₂ O ₃	1	99	1			97.97	1.14			1850	2.5
	2	97	3			97.23	2.73			1850	3.0
	3	90	10			89.43	9.07			1850	3.0
Na ₂ O	4	76	20	2	2	76.63	19.38	2.10	1.86	1820	3.5
	5	68	20	6	6	67.82	20.49	5.73	6.04	1825	2.5
K ₂ O	6	68	20		12	69.60	19.31		9.51	1765	3.0
	7	68	20	12		69.38	19.08	10.50		1795	2.5
Al ₂ O ₃	8	68	20	12		68.76	20.60	11.29		1755	3.0
	9	68	20	12		69.65	19.76	10.55		1785	3.5

* 由西安地质矿产研究所电子探针组刘文峰、刘亚非测定。

测试条件: 加速电压 15kV, 探针电流 10mA, 探针直径 2μm。

2.2 高温高压淬火玻璃合成

高温高压下淬火玻璃合成是在中国科学院贵阳地球化学研究所的 YJ-3000T 压力机

上完成的。共合成出 9 个样品,其具体合成条件见表 1。

经显微镜观察,高压合成样完全熔化,表现是透明玻璃体,无石墨污染存在。经电子探针分析,高温高压淬火玻璃的化学成分均匀,且与配方接近(详见表 1)。样品分析成分与配方的偏差,可能与样品合成时试剂加入不严密、电子探针固有的分析误差等原因有关。除少数样品外,大多数样品中阳离子 K^+ 、 Na^+ 含量低于配方,这可能与它们在高温高压条件下有较强的挥发和扩散性能有关。

3 高温高压淬火玻璃 样的 LRM 研究

采用西安地质矿产研究所 Ramanor-U1000 型激光拉曼微探针对上述九个高温高压淬火玻璃进行了测试,其测试条件是:激光功率为 250mW, 双单色器狭缝为 350 μ m, 扫描速度为 $1\text{cm}^{-1}/\text{sec}$, 扫描范围为 $300\sim 1300\text{cm}^{-1}$ 。

3.1 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系列淬火 玻璃

该系列共 3 个样,即 1、2、3 号样。由图 1 得知,其拉曼谱相似。其中, 464cm^{-1} 峰属 T-O-T 反对称伸缩振动和变形振动峰,是架状结构的标志; 795cm^{-1} 左右峰属 T-O-T 弯曲振动峰; 974cm^{-1} 和 1052cm^{-1} 附近的二个峰均为 T-Onb 的对称和反对称伸缩振动峰,前者代表链状结构单元,后者反映层状结构单元^[5]。三者拉曼谱峰的差异表现为,随铝含量增大, 464cm^{-1} 峰略有减弱,即说明架状结构单元减少; Si-Onb 峰的峰值减小,即是 $977\rightarrow 974\rightarrow 970\text{cm}^{-1}$ 和 $1062\rightarrow 1052\rightarrow 1049\text{cm}^{-1}$, 这间接反映了修饰子阳离子数增多。据尹

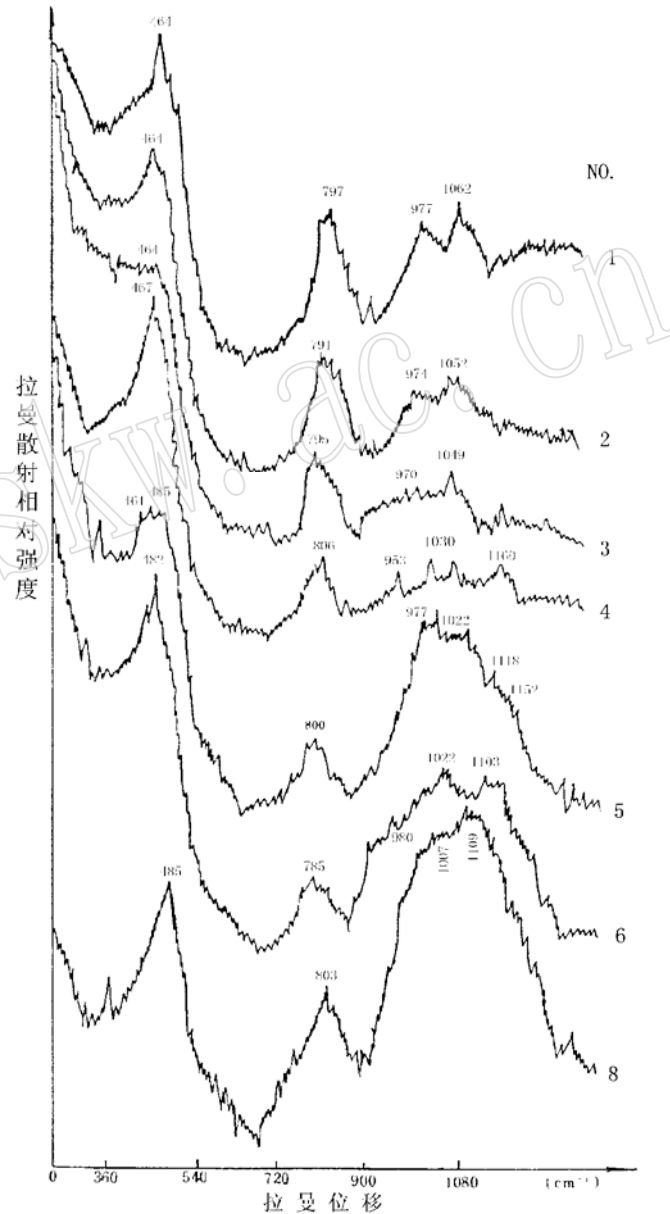


图 1 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O})$ 系列淬火熔体的 LRM 光谱
Fig. 1 LRM Spectra of quenching melts of
 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O})$ series

周澜等^[7]的量子化学研究结果,硅酸盐熔体中修饰子阳离子越小, Si- Onb 键越弱,其拉曼伸缩振动峰频率越小;且熔体中 Al- Obr 键是最弱的共价键,能充当修饰子阳离子的只能是 Al^{3+} , 即 Al 有一部分进入八面体。但拉曼谱图上并未发现六配位铝的振动峰,可能与六配位铝含量太少而无法检出有关,这与 Poe 等^[6]和刘学峰等^[8]分别用 NMRIR 及 XPS 进行研究的结果一致。

3.2 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O(K}_2\text{O)}$ 系列淬火玻璃

图 1 中属于该系列有四个样品,即 4、5、6、8 号样品。它们的拉曼光谱与 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系列的拉曼谱形比较接近,均属架状结构为主的硅酸盐熔体,这也与 $\text{Na(K)} \leq \text{Al}$ 的成分配比相一致。

4 号样品中 $\text{Na(K)}/\text{Al}$ 很小,其拉曼光谱接近 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系列光谱,但阳离子种类和数量的增加,导致高频 Si- Onb 振动峰的峰值继续减小,聚合程度也相应降低。

5、6 和 8 号样品中,其拉曼光谱较 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系列的有明显变化。T- O- T 反对称伸缩振动峰 (485cm^{-1} 左右) 明显增大,6 号样的 K/Al 值较小,增值也较小 (482cm^{-1})。在 $310\sim 370\text{cm}^{-1}$ 出现一个小峰,这可能是 O- M 振动的结果。在 $900\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 范围的拉曼 Si- Onb 振动峰增强显著,而且,随 $\text{Na(K)}/\text{Al}$ 值增大,强度也增强。这种现象与 Mysen 等^[9]测试结果类似,但 Mysen 没有对此进行说明或解释。据莫宣学^[10]有关熔体聚合结构的网络理论介绍,在 $\text{Na(K)}/\text{Al} \leq 1$ 时,整个硅酸盐熔体应为架状结构,即 Si- Onb 振动不强,这与上述测试结果矛盾。对此较好的解释是铝在高压下由四面体向八面体过渡,即铝从网络形成子变成网络修饰子,这与铝硅酸盐中 Al- Obr 最弱(特别是有 K^+ 、 Na^+ 等阳离子存在时,Al- Obr 键强减弱显著)的计算一致。

3.3 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 系列淬火玻璃

压力对硅酸盐熔体结构影响的 LRM 光谱见图 2。共有 7、8、9 号三个样品,其化学成分配方相同,实际化学成分十分接近,其合成压力依次为 2.5 GPa、3.0 GPa 和 3.5 GPa。随着压力的增大,拉曼光谱低频区 T- Obr- T 反对称伸缩振动和变形振动的频率逐渐增大(即 $476 \rightarrow 485 \rightarrow 490\text{cm}^{-1}$),而高频区 Si- Onb 振动频率减小(即 $1019 \rightarrow 1010 \rightarrow 1007\text{cm}^{-1}$ 和 $1127 \rightarrow 1109 \rightarrow 1073\text{cm}^{-1}$)。二者比较,高频区 Si- Onb 振动对压力

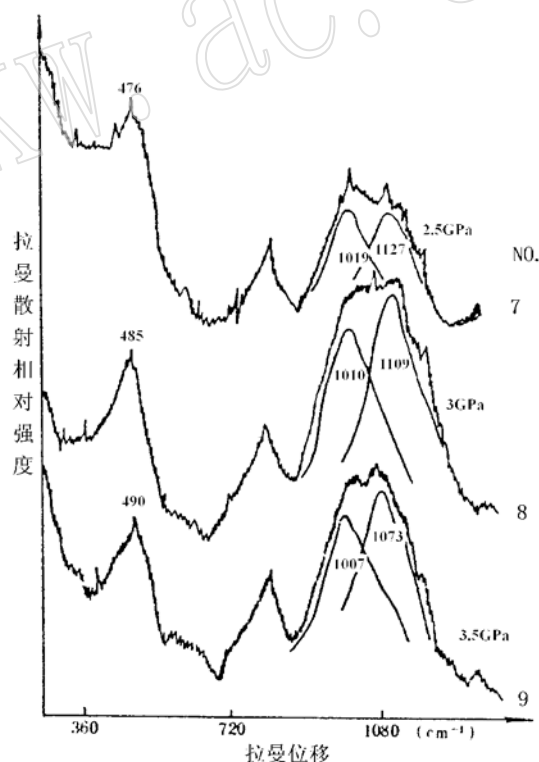


图 2 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 系列淬火熔体在不同压力下的 LRM 光谱

Fig. 2 LRM Spectra of quenching melts of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ series under different pressures

的影响更为敏感。由于该三个样品中 $\text{Na}/\text{Al}=1$, 按常规熔体理论, 其结构应属架状结构。但 $\text{Si}-\text{O}_{\text{nb}}$ 振动的存在, 三个熔体的真实结构属层架状结构; 且随压力增大其 $\text{Si}-\text{O}_{\text{nb}}$ 振动强度有增大趋势, 这可能是高压下熔体中铝由四配位向六配位转化能力增强的反映。

4 结 论

综上所述, 可得出如下结论:

- (1) 合成溶胶凝胶中间体是降低高压下硅酸盐熔体合成温度的有效技术方法。
- (2) 在 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O})$ 系列过铝质硅酸盐熔体中有六配位铝存在。压力增大有可能使铝由四配位向六配位转化的能力增强。
- (3) 压力使硅酸盐熔体在高频区 $\text{Si}-\text{O}_{\text{nb}}$ 振动频率下降显著, 这有可能成为硅酸盐熔体形成时的分子结构压力计。

在研究过程中, 曾得到贵阳地球化学研究所张月明和徐树刚老师、西北工业大学周万城教授的指导和帮助, 在此特致谢意。

参 考 文 献

- 1 朱永峰. 硅酸盐熔体结构及水-熔体反应机理. 地质地球化学, 1995, (2): 1~ 6.
- 2 Персиков О С. 成分、温度和压力对熔浆流动性质的影响. 邢子起译. 国外火山地质, 1989, 3(4): 48~ 61.
- 3 朱永峰, 张传清著. 硅酸盐熔体结构学. 北京: 地质出版社, 1996, 57~ 67.
- 4 周万城. 高纯 SiO_2 纤维的研制及其析晶性能研究. 西北工业大学博士论文, 1990, 1~ 12.
- 5 徐培苍, 李如壁, 王永强等编著. 地学中的拉曼光谱. 西安: 陕西科学技术出版社, 1996, 44~ 45.
- 6 Poe B T, McMillan P F et al. Al and Si coordination in $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ glasses and liquids: A study by NMR and IR spectroscopy and MD simulations. Chemical Geology, 1992, 96: 333~ 349.
- 7 尹周澜, 高孝恢, 邹荣祖. 硅酸盐中金属离子对 $\text{Si}-\text{O}$ 键能影响的量子化学研究. 矿物学报, 1990, 10 (4) 348~ 355.
- 8 刘学峰, 顾真安, 何欧里. 铝在 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 玻璃中的结构作用. 硅酸盐学报, 1989, 16 (3) 210~ 215.
- 9 Mysen B O, Virgo D and Scarfe C M. Relations between the anionic structure and viscosity of silicate melts: a Raman spectroscopic study at 1 atmosphere and at high pressure. American Mineralogist, 1980, 65(7~ 8): 690~ 710.
- 10 莫宣学. 岩浆熔体结构研究. 见: 肖庆辉等著. 当代地学前沿研究领域. 北京: 中国地质大学出版社, 1993, (5): 270 ~ 273.

High Temperature and High Pressure Syntheses of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O(K}_2\text{O)}$ Quenching Melts and Their Laser Raman Microprobe Study

Wang Yongqiang^① Zhang Zhaochong^② Xu Peicang^① Gong Weiliang^③ Liu Minwu^①

(^① Xi'an Institute of Geology and Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Xi'an 710054; ^② Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037; ^③ Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

Key words: silicate melt; sol-gel; quenching; synthesis; laser raman

Abstract

It is shown in this paper that intermediate bodies synthesized by sol-gel technique can lower the melting points of melts. The authors synthesized 9 quenching silicate melts in $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O(K}_2\text{O)}$ series at 1750~1850 °C and 2.0~4.0 GPa. The Laser Raman Microprobe (LRM) study of these quenching melts has obviously shown that within the high frequency region (900~1200 cm^{-1}), the higher the pressure, the smaller the frequency of T-O-Al symmetry and antisymmetry stretching vibration. The silicate melts of $\text{Na(K)/Al} < 1$ may have six-coordination aluminum, and the aluminum tends to transform its coordination number from four-coordination to six-coordination when the pressure of silicate melts become higher.