

УДК 550.4.02+550.8.05

ИЗМЕРЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ИЗОТРОПНЫХ ВЕЩЕСТВ КАК МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЖИМАЕМОСТИ СТЕКОЛ (РАСПЛАВОВ) И СТЕПЕНИ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИХ СТРУКТУРЫ

© Р. Г. Куряева

Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН
Россия, 630090 г. Новосибирск, пр. Ак. Коптюга, 3.

Тел.: +7 (383) 333 29 71.

Email: rufina@igm.nsc.ru

В статье подведен итог многолетней работы по исследованию влияния давления на оптические и плотностные свойства силикатных стекол системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO}) - \text{CaO}(\text{Na}_2\text{O})$. В основе цикла статей лежит получение данных по сжимаемости силикатных стекол в интервале давлений до 6.0 ГПа по экспериментально полученным значениям показателя преломления с последующим расчетом величины $(d-d_0)/d$, с использованием теории фотоупругости. Автором показано, что разработанная в лаборатории методика определения сжимаемости позволяет сопоставить плотностные свойства стекол (расплавов) разных составов и найти закономерности их изменения в зависимости от степени деполимеризации их структуры. Эти исследования являются важным шагом на пути получения данных по плотностным свойствам расплавов, в том числе и магматических, без проведения трудоемких экспериментов.

Ключевые слова: силикатные стекла, оптические свойства, упругие свойства, высокие давления.

Введение

Силикатные стекла являются особым классом материалов, свойства которых тесно связаны со свойствами расплавов, закалкой которых (возможно с последующим отжигом) получены эти стекла. Силикатные стекла нашли многостороннее применение в науке, технике и быту благодаря их дешевизне, доступности, сравнительной простоте промышленного производства и большому разнообразию свойств. Для получения разнообразных свойств стекол оксиды различных элементов добавляют к основному компоненту SiO_2 . Каждая составляющая стекла придает ему определенные свойства. Например, известно, что введение CaO , MgO , ZnO повышает химическую стойкость и механическую прочность стекла, а введение практически любых катионов щелочных и щелочноземельных элементов понижает температуру стеклования и увеличивает коэффициент термического расширения [1–2].

Особый интерес представляют стекла (расплавы), которые, наряду с другими оксидами, содержат Al_2O_3 . Общепринято, что ионы Al^{3+} , так же как ионы Si^{4+} , являются сеткообразователями, и, при достаточном количестве щелочных (M^+) и щелочноземельных (M^{2+}) катионов, ионы Al^{3+} имеют тетраэдрическую координацию. Изменение состава стекол и расплавов влияет на свойства, зависящие от степени полимеризации, такие как вязкость [3–5] или сжимаемость [6–8]. Например, для стекол системы $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{M}(\text{M}_2)\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$, с соотношением $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{M}(\text{M}_2)\text{O} = 1$, увеличение содержания кремнезема приводит к увеличению вязкости [3; 5] и сжимаемости [6–9]. Изменение соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{M}(\text{M}_2)\text{O}$ в ту или другую сторону

от соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{M}(\text{M}_2)\text{O} = 1$ приводит к уменьшению сжимаемости алюмосиликатных стекол [7; 10]. Алюмосиликатные стекла системы $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{M}(\text{M}_2)\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$, содержащие катионы щелочноземельных элементов, имеют меньшую сжимаемость по сравнению со стеклами, содержащими катионы щелочных металлов [11–13]. И, наконец, замена катиона Na^+ на K^+ в составе стекла MAlSi_3O_8 сопровождается увеличением сжимаемости [14]. Степень полимеризации является одним из наиболее важных параметров, контролирующих плотностные свойства силикатных стекол и расплавов.

Данная статья завершает серию работ по исследованию показателя преломления и плотностных свойств стекол системы $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO}) \cdot \text{Ca}(\text{Na}_2)\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$ с одинаковым мольным содержанием Al_2O_3 (MgO) и $\text{Ca}(\text{Na}_2)\text{O}$ в интервале давлений до 6.0 ГПа. Целью данной работы было обобщить полученные данные и показать, что измерение показателя преломления под давлением является инструментом, позволяющим не только определить сжимаемость стекол (расплавов), но и степень деполимеризации исследуемого объекта, которая характеризует связность структуры.

Методика измерения показателя преломления и расчет относительного изменения плотности (сжимаемости).

Для измерения необходимо изготовить тонкие (15–30 мкм) плоскопараллельные пластинки стекол. Методика измерения показателя преломления при атмосферном и высоких гидростатических давлениях подробно описана в работе [15]. Для измерения используется поляризационно-интерференционный микроскоп и аппарат высо-

кого давления с алмазными наковальнями. Поляризационно-интерференционный микроскоп позволяет измерять оптическую разность хода, вызванную измеряемым образцом, которая изменяется по мере увеличения давления. Оптическая разность хода Φ и показатели преломления объекта n_x и окружающей среды n , в данном случае смеси спиртов метанол-этанол 4:1, связаны соотношением:

$$\Phi = (n_x - n)t \quad (1)$$

При увеличении давления происходит уменьшение Φ вследствие меняющегося соотношения показателей преломления объекта n_x и окружающей среды n (показатель преломления жидкости под давлением увеличивается значительно быстрее показателя преломления стекла). Чтобы определить n_x , необходимо знать разность хода Φ , показатель преломления среды n и толщину образца t при каждом давлении. Φ измеряется экспериментально при каждом давлении. Показатель преломления смеси «метанол-этанол» (4:1) при атмосферном давлении и комнатной температуре, n_0 , измеряли с использованием рефрактометра с ошибкой $\sigma n_0 = \pm 0.0002$. Изменение показателя преломления смеси спиртов при каждом давлении определяется по уравнению:

$$\Delta n = AP + BP^{1/2} + CP^{1/3} \quad (2)$$

с константами $A = -0.0222$ ГПа, $B = 0.2134$ ГПа^{-1/2}, $C = -0.075$ ГПа^{-1/3}. Зависимость от давления показателя преломления смеси спиртов была получена в работах [16–17]. Ошибка измерения показателя преломления смеси спиртов в интервале давлений до 6.0 ГПа составляла $\sigma n = \pm 0.001$. Толщина образца t , полученная при атмосферном давлении, была использована при расчете Φ при давлениях до 6.0 ГПа. Изменение толщины образца под давлением не учитывалось, так как согласно оценке, сделанной для силикатных стекол нескольких составов [16–17], изменение толщины стекол в изученной области давлений вносит в расчеты показателя преломления систематическую ошибку, которая сравнима с ошибкой измерения. Давление определяли по сдвигу R_I линии люминесценции рубина [18–19]. Погрешности определения давления и показателя преломления составляли $\sigma P = \pm 0.05$ ГПа и $\sigma n_x = \pm 0.003$.

Значения относительной плотности стекол рассчитываются из экспериментальных значений показателей преломления с применением теории фотоупругости Мюллера [20] по уравнению:

$$\Delta d/d = 6n\Delta n/(n^2 - 1)(n^2 + 2)(1 - A) \quad (3),$$

где $A = -(\Delta R/R_0)/(\Delta d/d)$ – поляризационно-деформационный фактор Мюллера. Для алюмосиликатных и магнийсиликатных стекол получены значения деформационно-поляризационного фактора $A \cong 0.24$ [21] и $A \cong 0.2$ [22] соответственно.

В достоверности данных, полученных методом измерения показателя преломления, можно убедиться, если сравнить плотности стекла кремнезема, полученные разными методами, включая наш метод [16; 23], (рис. 1). Как видно из рис. 1, все данные имеют близкие значения.

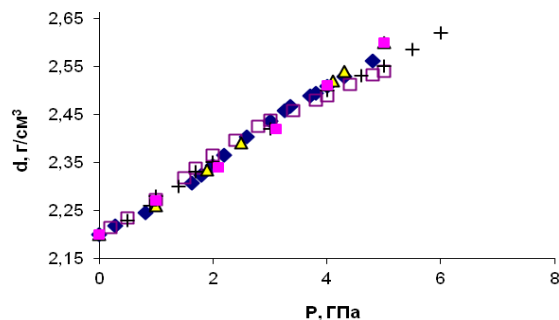


Рис. 1. Зависимость плотности стекла кремнезема (d) от давления (P): черные ромбы – наши данные, полученные методом измерения показателя преломления [16]; крестики – данные Бриджман [24]; пустые квадраты – данные Сасакура и др., [25]; треугольники – данные Шроедер [26]; заполненные квадраты – данные Тсиок [27].

Результаты и их обсуждение

Данные, изложенные в серии статей по исследованию показателя преломления и сжимаемости стекол системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})\text{-CaO}(\text{Na}_2\text{O})$ [9–13; 22–23; 28–32], показали: 1) для стекол, содержащих в своем составе одинаковые компоненты, увеличение содержания SiO_2 приводит к увеличению сжимаемости; 2) магний-силикатные стекла этой системы менее сжимаемы, чем алюмосиликатные стекла такого же мольного состава; 3) натрийсодержащие стекла при прочих равных условиях имеют большую сжимаемость, чем кальцийсодержащие стекла. Однако чтобы сопоставить характеристики сжимаемости стекол системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})\text{-CaO}(\text{Na}_2\text{O})$ и найти закономерности изменения свойств с составом, необходимо выбрать параметр, связанный со структурой стекол (расплавов). В качестве основы был взят структурно-химический параметр NBO/T , связанный с числом немостиковых атомов кислорода (NBO), характеризующий степень деполимеризации структурной сетки, который был использован в работе [33], чтобы описать структуру стекол и расплавов. Этот параметр определяется по формуле:

$$NBO/T = (2O - 4T)/T \quad (4),$$

где T – общее число грамм-ионов сеткообразователей, O – число грамм-ионов кислорода в стекле или в расплаве.

Работы ряда современных авторов (например, [4; 34–35]) изменили представление о структуре алюмосиликатных стекол (расплавов) как состоящих только из четырехкоординированных сеткообразователей и двухкоординированных ионов кислорода. Оказалось, что алюминий может иметь координационное число (к.ч.) не только равное четырем, но и к.ч. = 5 и 6. Ионы кислорода могут быть не только двухкоординированы, но и трехкоординированы (в случае образования трикластеров). В наших работах [9; 13] формула (4) была трансформирована с учетом образования трикластеров, высококоординированного алюминия и роли ионов магния как сеткообразователя и модификатора [30–32]. В этом случае выражение для структурного параметра имеет вид:

$$NBO/T = [2O + 3O_t - 4(T - T_h)] / (T - T_h) \quad (5),$$

где O_t – число грамм-ионов трикластерного кислорода, T_h – число грамм-ионов сеткообразователя, имеющих координационное число больше четырех.

В обсуждаемой серии статей [9–13; 22–23; 28–32] исследовались преимущественно стекла, содержащие равные мольные количества $Al_2O_3(MgO)$ и $CaO(Na_2O)$, то есть высокополимеризованные стекла. Структура стекол подобных составов была изучена различными методами, такими, как измерение вязкости [36], рамановская спектроскопия [37–38], калориметрические измерения [39–40], рентгеновский анализ [41] и др. Исследования ряда стекол (например, состава анортита [42]) показали присутствие небольших количеств высококоординированного алюминия и немостиковых атомов кислорода. Для магний-силикатных стекол было показано, что 2/3 ионов магния являются сеткообразователями, а 1/3 – модификаторами [43]. На основании экспериментальных данных, используя общую формулу (5) для стекол, исследованных в представленной серии статей, были рассчитаны значения NBO/T , характеризующие степень деполимеризации структуры стекол. Зависимость относительного изменения плотности стекол $(d - d_0)/d$, при $P = 4.0$ ГПа от степени их деполимеризации, NBO/T , полученная в работе [31], представлена на *рис. 2*.

Эта зависимость позволяет не только определять степень деполимеризации стекол (NBO/T) по экспериментально полученным значениям сжимаемости, но и решать обратную задачу. По полученной зависимости при условии правильного расчета степени деполимеризации, можно определить сжимаемость стекла известного состава, не прибегая к эксперименту.

Учитывая специфику нашего Института (Институт геологии и минералогии), методика определения плотностных свойств стекол разрабатывалась с целью получения данных для магматических расплавов. В работе [23] были сравнены плотностные свойства стекол и расплавов. В качестве характеристики плотностных свойств были использованы

величины начального объемного модуля стекол и расплавов, K_0 (*рис. 3*).

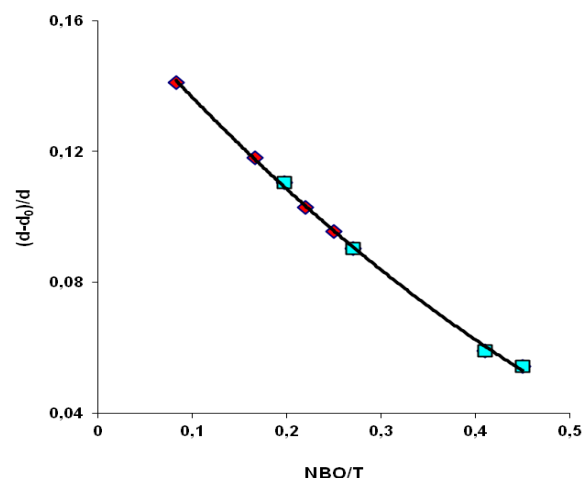


Рис. 2. Корреляция между степенью деполимеризации (NBO/T) и изменением относительной плотности (сжимаемостью, $(d - d_0)/d$) для стекол при давлении 4.0 ГПа: ромбы – алюмосиликатные стекла [9–12, 32]; квадраты – магний-силикатные стекла [22; 31–32; 44].

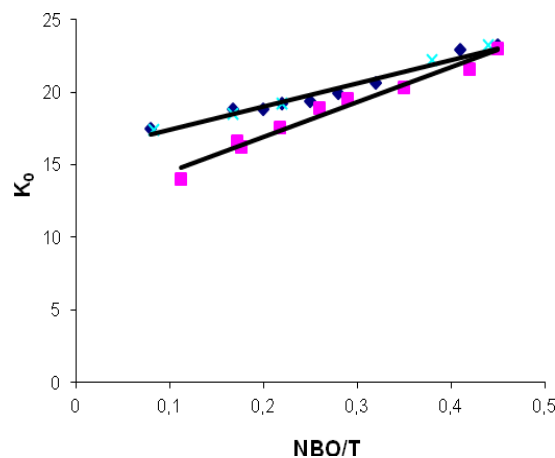


Рис. 3. Корреляция между начальным объемным модулем $K_{(T),0}$ и степенью деполимеризации NBO/T для силикатных стекол и расплавов (данные взяты из работы [23] *табл. 2*): квадраты – данные для расплавов, ромбы и крестики – данные для стекол.

Как видно из *рис. 3*, стекла и расплавы с более высокой степенью деполимеризации ($NBO/T > 3$) имеют более близкие значения начального объемного модуля, чем стекла и расплавы более полимеризованные ($NBO/T < 3$). Поскольку расплавы сложных составов, включая магматические, как правило, имеют довольно высокие значения степени деполимеризации (например, природное стекло толеитового базальта характеризуется значением

$NBO/T = 0.32$), можно считать, что K_0 таких стекол применимо для определения K_0 расплавов сходного состава. Однако при близких значениях K_0 расплавы имеют более высокую сжимаемость, чем стекла, что объясняется меньшим значением производной объемного модуля K' расплавов по сравнению со стеклами, что можно учесть при расчете относительной плотности расплава d/d_0 по уравнению Бирча–Мурнагана [23].

Заключение

Показано, что разработанный в нашей лаборатории метод измерения показателя преломления изоморфных веществ является простым и точным методом определения сжимаемости стекол. За годы исследования силикатных стекол был накоплен большой практический материал, который позволил найти зависимость сжимаемости силикатных стекол от степени деполимеризации их структурной сетки, которая, в свою очередь, может быть использована для оценки сжимаемости расплавов, в том числе магматических.

Автор выражает благодарность своим коллегам-соавторам по обсуждаемому циклу работ Н. В. Суркову, Н. В. Дмитриевой и В. А. Киркинскому за плодотворное сотрудничество.

Статья подготовлена в рамках выполнения научно-исследовательской работы в Институте геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН (проект №0330-2016-0012).

ЛИТЕРАТУРА

1. Аппен А. А. Химия стекла. Ленинград: Химия, 1974. 350 с.
2. Поусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. М.: Мир, 1970. 312 с.
3. Hochella M. F., Brown G. E. Structure and viscosity of rhyolitic composition melts // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1984. Vol. 48. P. 2631–2640.
4. Toplis M. J., Dingwell D. B., Lenci T. Peraluminous viscosity maxima in $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ liquids: The role of triclusters in tectosilicate melts // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1997. Vol. 61. P. 2605–2612.
5. Kushiro I. Change in viscosity with pressure of melts in the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ // *Carnegie Institution of Washington Year Book 1980–1981*. 1981. P. 339–341.
6. Webb S., Courtial P. Compressibility of melts in the $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1996. Vol. 60. P. 75–86.
7. Kress V. C., Williams Q., Carmichael I. S. I. Ultrasonic investigation of melts in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1988. Vol. 52. P. 283–292.
8. Куряева Р. Г., Киркинский В. А. Влияние степени связности кремнекислородного каркаса на свойства силикатных стекол при высоких давлениях // *Геохимия*. 2001. В. 3. С. 349–352.
9. Kuryaeva R. G. Effect of pressure on the refractive index and relative density of the $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ glass // *J. Non-Cryst. Solids*. 2009. Vol. 355. P. 159–163.
10. Куряева Р. Г. Влияние давления на показатель преломления и относительную плотность стекол системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ // *Физ. Хим. Стекла*. 2008. Т. 34, №1. С. 48–53.
11. Куряева Р. Г. Степень полимеризации алумосиликатных стекол и расплавов // *Физика и химия стекла*. 2004. Т. 30. С. 212–224.
12. Куряева Р. Г., Сурков Н. В. Поведение показателя преломления и сжимаемости стекла состава альбита в интервале давлений до 6.0 ГПа // *Геохимия*. 2010. Т. 48, №8. С. 887–893.
13. Kuryaeva R. G., Dmitrieva N. V. Effect of the replacement of sodium by calcium on compressibility in the $\text{CaO}(\text{Na}_2\text{O})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass system // *Phys. Chem. Glasses*. 2014. Vol. 55. P. 253–260.
14. Куряева Р. Г. Показатель преломления и сжимаемость стекла состава KAlSi_3O_8 в области давлений до 6.0 ГПа // *Физика и химия стекла*. 2011. Т. 37. С. 329–339.
15. Куряева Р. Г., Киркинский В. А. Измерение показателя преломления при высоких давлениях в аппарате с алмазными наковальнями // *Приборы и техника эксперимента*. 1994. В. 6. С. 166–172.
16. Куряева Р. Г., Киркинский В. А. Показатель преломления стекла кремнезема при гидростатических давлениях до 5.0 ГПа // *Физика и химия стекла*. 1995. В. 4. С. 373–382.
17. Kuryaeva R. G., Kirkinskii V. A. Influence of high pressure on the refractive index and density of tholeiite basalt glass // *Phys. Chem. Minerals*. 1997. Vol. 25. P. 48–54.
18. Piermarini G. J., Block S., Barnett J. D., Forman R. A. Calibration of pressure dependence of the R_1 ruby fluorescence line to 195 kbar // *J. Appl. Phys.* 1975. Vol. 46, No. 6. P. 2774–2780.
19. King H. I., Prewitt C. T. Improved pressure calibration system using the ruby R_1 fluorescence // *Rev. Sci. Instr.* 1980. Vol. 51. P. 1037–1039.
20. Mueller H. Theory of photoelasticity in amorphous solids // *Physics*. 1935. Vol. 6. P. 179–184.
21. Куряева Р. Г. Влияние высокого давления на показатель преломления и плотность алумосиликатного природного стекла системы $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{FeO}-\text{MnO}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$ состава щелочного базальта // *Физика и химия стекла*. 2004. Т. 30, №6. С. 712–723.
22. Куряева Р. Г., Сурков Н. В. Показатель преломления и сжимаемость стекла состава $\text{Di}_{64}\text{An}_{36}$ в интервале давлений 0–5.0 ГПа // *Геохимия*. 2012. В. 12. С. 1140–1146.
23. Kuryaeva R. G. Density properties of glasses of $\text{CaO}(\text{Na}_2\text{O})-\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})-\text{SiO}_2$ system, studied at pressures to 6.0 GPa, in comparison with the properties of similar melts // *Sol. State Sci.* 2015. Vol. 42. P. 52–61.
24. Bridgman P. W. The compression of 39 substances to 100000 kg/cm^2 // *Proc. Am. Acad. Arts. Sci.* 1948. Vol. 76. P. 55–70.
25. Sasakura T., Suito K., Fujisawa H. Measurement of ultrasonic wave velocities in fused quartz under hydrostatic pressures up to 6.0 GPa // in: Novikov N. V., Chistyakov Y. M. (Eds.) *High Pressure Science and Technology*, Naukova Dumka. Kiev. 1989. Vol. 2. P. 60–72.
26. Schroeder J., Bilodeau T. G., Zhao X.-S. Brillouin and Raman scattering from glasses under pressure // *High Pressure Res.* 1990. Vol. 4. P. 531–533.
27. Tsiok O. B., Brazhkin V. V., Lyapin A. G., Khvostantsev L. G. Logarithmic kinetics of the amorphous-amorphous transformations in SiO_2 and GeO_2 glasses under high pressure // *Phys. Rev. Letters*. 1998. Vol. 80. P. 999–1002.
28. Куряева Р. Г. Степень полимеризации алумосиликатного стекла состава $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ // *Физика и химия стекла*. 2006. Т. 32, №5. С. 690–697.
29. Куряева Р. Г., Сурков Н. В. Изменение под давлением показателя преломления и плотности стекол системы $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$ // *Геохимия*. 2008. В. 1. С. 100–103.
30. Куряева Р. Г. Состояние магния в силикатных стеклах и расплавах // *Физика и химия стекла*. 2009. Т. 35, №4. С. 489–496.
31. Kuryaeva R. G. Compressibility of magnesium silicate glasses in comparison with those of aluminosilicate glasses // *Sol. State Sci.* 2013. Vol. 24. P. 133–139.
32. Kuryaeva R. G., Surkov N. V. Effect of the replacement of aluminum by magnesium on the compressibility and degree of polymerization of silicate glasses // *J. Mater. Sci.* 2013. Vol. 48. P. 4416–4426.
33. Mysen B. O. Structure and properties of silicate melts. Elsevier. Amsterdam. 1968.

34. Neuville D. R., Cormier L., Massiot D. Al coordination and speciation in calcium aluminosilicate glasses: Effect of composition determined by ^{27}Al MQ-MAS NMR and Raman spectroscopy // Chem. Geol. 2006. Vol. 229. P. 173–185.
35. Allwardt J. R., Stebbins J. F., Schmidt B. C., Frost D. J., Withers A. C., Hirschmann M. M. Aluminum coordination and the densification of high-pressure aluminosilicate glasses // Am. Min. 2005. Vol. 90. P. 1218–1222.
36. Riebling E. F. Structure of molten sodium aluminosilicate liquids containing at least 50 mol% SiO_2 at 1500 °C // J. Chem. Phys. 1966. Vol. 44. P. 2857–2865.
37. McMillan P., Piriou B., Navrotsky A. A Raman spectroscopic study of glasses along the joins silica–calcium aluminate, silica–sodium aluminate, and silica–potassium aluminate // Geochim. Cosmochim. Acta. 1982. Vol. 46. P. 2021–2037.
38. White W. B., Minser D. G. Raman spectra and structure of natural glasses // J. Non-Cryst. Sol. 1984. Vol. 67. P. 45–59.
39. Navrotsky A., Perandean G., McMillan P., Conturie J. P. A thermochemical study of glasses and crystals along the joins silica–calcium aluminate and silica–sodium aluminate // Geochim. Cosmochim. Acta. 1982. V. 46. P. 2039–2047.
40. Hervig R. L., Navrotsky A. Thermochemical study of glasses in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – KAlSi_3O_8 – Si_4O_8 and the Join $\text{Na}_{1.8}\text{Al}_{1.6}\text{Si}_{2.4}\text{O}_8$ – $\text{K}_{1.6}\text{Al}_{1.6}\text{Si}_{2.4}\text{O}_8$ // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. Vol. 48. P. 513–522.
41. Taylor M., Brown G. E. Structure of mineral glasses—I. The feldspar glasses $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, KAlSi_3O_8 , $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ // Geochim. Cosmochim. Acta. 1979. Vol. 43. P. 61–75.
42. Stebbins J. F., Xu Z. NMR evidence for excess non-bridging oxygens in an aluminosilicate glass // Nature. 1997. Vol. 390. P. 60–62.
43. Yin C. D., Okuno M., Morikawa H., Marumo F. Structure analysis of MgSiO_3 glass // J. Non-Cryst. Sol. 1983. V. 55. P. 131–141.
44. Куряева П. Г., Киркинский В. А. Показатель преломления и сжимаемость стекла диопсидового состава при давлениях до 5.0 ГПа // Геохимия. 2000. В. 9. С. 963–969.

Поступила в редакцию 14.06.2018 г.

**MEASUREMENT OF THE REFRACTIVE INDEX OF ISOTROPIC
SUBSTANCES AS A METHOD FOR DETERMINING
THE COMPRESSIBILITY OF GLASSES (MELTS) AND THE DEGREE
OF DEPOLYMERIZATION OF THEIR STRUCTURE**

© R. G. Kuryaeva

*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian branch of RAS
3 Akademik Koptyug Avenue, 630090 Novosibirsk, Russian Federation.*

Phone: +7 (383) 333 29 71.

Email: rufina@igm.nsc.ru

The article summarizes many years of work to study the effect of pressure on optical properties and density of silicate glasses in the system $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO}) - \text{CaO}(\text{Na}_2\text{O})$. The cycle of works is based on experimental data on the compressibility of silicate glasses in the pressure range up to 6.0 GPa. This process involves measuring the refractive index n of glasses with an error of ± 0.002 and calculating the relative change in the density $(d-d_0)/d$, with an average error of ± 0.0035 . The refractive indices were measured using a polarization-interference microscope and a high-pressure apparatus with diamond anvils. The changes in the relative density characterizing the compressibility of glasses were estimated from the measured refractive indices within the framework of the theory of photoelasticity. The author shows that the method of measuring the refractive index of isotropic substances developed in the laboratory and the method of calculating the relative change in the density under pressure allow comparing the density properties of glasses of different compositions and finding the regularities of their changes depending on the degree of depolymerization of their structure. This study is an important step towards obtaining data on the density properties of melts, including magmatic, without time-consuming experiments.

Keywords: glasses, optical properties, elastic properties, high pressure.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Appen A. A. *Khimiya stekla* [Chemistry of glass]. Leningrad: Khimiya, 1974.
2. Rouson G. *Neorganicheskie stekloobrazuyushchie sistemy*. Moscow: Mir, 1970.
3. Hochella M. F., Brown G. E. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1984. Vol. 48. Pp. 2631–2640.
4. Toplis M. J., Dingwell D. B., Lenci T. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1997. Vol. 61. Pp. 2605–2612.
5. Kushiro I. *Carnegie Institution of Washington Year Book 1980–1981*. 1981. Pp. 339–341.
6. Webb S., Courtial P. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1996. Vol. 60. Pp. 75–86.
7. Kress V. C., Williams Q., Carmichael I. S. I. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1988. Vol. 52. Pp. 283–292.
8. Kuryaeva R. G., Kirkinskii V. A. *Geokhimiya*. 2001. Vol. 3. Pp. 349–352.
9. Kuryaeva R. G. *J. Non-Cryst. Solids*. 2009. Vol. 355. Pp. 159–163.
10. Kuryaeva R. G. *Fiz. Khim. Stekla*. 2008. Vol. 34, No. 1. Pp. 48–53.
11. Kuryaeva R. G. *Fizika i khimiya stekla*. 2004. Vol. 30. Pp. 212–224.
12. Kuryaeva R. G., Surkov N. V. *Geokhimiya*. 2010. Vol. 48, No. 8. Pp. 887–893.
13. Kuryaeva R. G., Dmitrieva N. V. *Phys. Chem. Glasses*. 2014. Vol. 55. Pp. 253–260.
14. Kuryaeva R. G. *Fizika i khimiya stekla*. 2011. Vol. 37. Pp. 329–339.
15. Kuryaeva R. G., Kirkinskii V. A. *Pribery i tekhnika eksperimenta*. 1994. Vol. 6. Pp. 166–172.
16. Kuryaeva R. G., Kirkinskii V. A. *Fizika i khimiya stekla*. 1995. Vol. 4. Pp. 373–382.
17. Kuryaeva R. G., Kirkinskii V. A. *Phys. Chem. Minerals*. 1997. Vol. 25. Pp. 48–54.
18. Piermarini G. J., Block S., Barnett J. D., Forman R. A. *J. Appl. Phys.* 1975. Vol. 46, No. 6. Pp. 2774–2780.
19. King H. I., Prewitt C. T. *Rev. Sci. Instr.* 1980. Vol. 51. Pp. 1037–1039.
20. Mueller H. *Physics*. 1935. Vol. 6. Pp. 179–184.
21. Kuryaeva R. G. *Fizika i khimiya stekla*. 2004. Vol. 30, No. 6. Pp. 712–723.
22. Kuryaeva R. G., Surkov N. V. *Geokhimiya*. 2012. Vol. 12. Pp. 1140–1146.
23. Kuryaeva R. G. *Sol. State Sci.* 2015. Vol. 42. Pp. 52–61.
24. Bridgman P. W. *Proc. Am. Acad. Arts. Sci.* 1948. Vol. 76. Pp. 55–70.
25. Sasakura T., Suito K., Fujisawa H. in: Novikov N. V., Chistyakov Y. M. (Eds.) *High Pressure Science and Technology*, Naukova Dumka. Kiev. 1989. Vol. 2. Pp. 60–72.
26. Schroeder J., Bilodeau T. G., Zhao X.-S. *High Pressure Res.* 1990. Vol. 4. Pp. 531–533.
27. Tsiok O. B., Brazhkin V. V., Lyapin A. G., Khvostantsev L. G. *Phys. Rev. Letters*. 1998. Vol. 80. Pp. 999–1002.

28. Kuryaeva R. G. Fizika i khimiya stekla. 2006. Vol. 32. No. 5. Pp. 690–697.
29. Kuryaeva R. G., Surkov N. V. Geokhimiya. 2008. Vol. 1. Pp. 100–103.
30. Kuryaeva R. G. Fizika i khimiya stekla. 2009. Vol. 35. No. 4. Pp. 489–496.
31. Kuryaeva R. G. Sol. State Sci. 2013. Vol. 24. Pp. 133–139.
32. Kuryaeva R. G., Surkov N. V. J. Mater. Sci. 2013. Vol. 48. Pp. 4416–4426.
33. Mysen B. O. Structure and properties of silicate melts. Elsevier. Amsterdam. 1968.
34. Neuville D. R., Cormier L., Massiot D. Chem. Geol. 2006. Vol. 229. Pp. 173–185.
35. Allwardt J. R., Stebbins J. F., Schmidt B. C., Frost D. J., Withers A. C., Hirschmann M. M. Am. Min. 2005. Vol. 90. Pp. 1218–1222.
36. Riebling E. F. J. Chem. Phys. 1966. Vol. 44. Pp. 2857–2865.
37. McMillan P., Piriou B., Navrotsky A. Geochim. Cosmochim. Acta. 1982. Vol. 46. Pp. 2021–2037.
38. White W. B., Minser D. G. J. Non-Cryst. Sol. 1984. Vol. 67. Pp. 45–59.
39. Navrotsky A., Perandean G., McMillan P., Conturies J. P. Geochim. Cosmochim. Acta. 1982. Vol. 46. Pp. 2039–2047.
40. Hervig R. L., Navrotsky A. Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. Vol. 48. Pp. 513–522.
41. Taylor M., Brown G. E. Geochim. Cosmochim. Acta. 1979. Vol. 43. Pp. 61–75.
42. Stebbins J. F., Xu Z. Nature. 1997. Vol. 390. Pp. 60–62.
43. Yin C. D., Okuno M., Morikawa H., Marumo F. J. Non-Cryst. Sol. 1983. Vol. 55. Pp. 131–141.
44. Kuryaeva R. G., Kirkinskii V. A. Geokhimiya. 2000. Vol. 9. Pp. 963–969.

Received 14.06.2018.