

В. Н. Анфилогов, В. Н. Быков, А. Ю. Волков,
В. Е. Еремышев, Л. Я. Кабанова

ПРИРОДНЫЕ СТЕКЛА И РЕНТГЕНОАМОΡФНЫЕ ВЕЩЕСТВА

V. N. ANFILOGOV, V. N. BYKOV, A. YU. VOLKOV,
V. E. EREMYASHEV, L. YA. KABANOVA
NATURE GLASSES AND X-RAY AMORPHOUS
MATTERS

The classification of amorphous inorganic matters has been suggested. Inorganic matters has been divided into two classes: crystalline and amorphous.

The latter falls into two subclasses: glasses and crystalloids – X-ray amorphous cryptocrystalline matter. There are considered the main methods for production of amorphous inorganic matters and possibility for them to be realized in nature environments.

Стекла и рентгеноаморфные вещества широко распространены в земной коре. Они могут образовываться в магматических процессах при быстром охлаждении или дегазации расплава, при истирании пород в зонах тектонических нарушений, в процессе метаморфизма, в зонах резкого изменения интенсивных параметров, под действием ударных волн, возникающих при падении крупных метеоритов, при осаждении веществ из водных растворов при резком изменении их растворимости или при образовании нерастворимых соединений и т. д.

Несмотря на широкое распространение рентгеноаморфных веществ их систематическое изучение не ведется, и единая классификация таких веществ отсутствует. Настоящей работой мы начинаем серию публикаций, посвященных проблеме изучения рентгеноаморфных веществ, их классификации и результатов их исследований различными методами. Нам представляется целесообраз-

ным начать эту серию с основных определений, классификации рентгеноаморфных веществ и способов их образования.

1. Понятия и определения

«Аморфными» в смысле отсутствия дальнего порядка в расположении атомов или молекул называются вещества, в которых : 1) отсутствует зависимость свойств от направления; 2) при разломе образуется поверхность произвольной формы; 3) отсутствуют области когерентного рассеяния рентгеновских лучей, размеры которых на два порядка больше размеров первой координационной сферы вокруг произвольно выбранного атома.

Не трудно видеть, что в этом определении объединены два подкласса веществ: вещества с полностью рентгеноаморфной неупорядоченной структурой и вещества, в которых области периодического расположения атомов имеют размеры меньше разрешающей способности дифракционных методов. В первый подкласс входят природные стекла и водно-силикатные гели, во второй — огромная масса скрытокристаллических веществ различного генезиса. К ним относятся высокодисперсные осадки, продукты тектонического дробления и истирания, продукты термального и ударного метаморфизма и т. д.

Мы предлагаем следующую классификацию, позволяющую разделить природные образования по степени их структурной организации.

1. Полнокристаллические породы — породы, в которых все минералы представлены индивидуальными кристаллическими зёрнами или их сростками, хорошо различимыми оптическими или дифракционными методами.

2. Кристаллоиды — рентгеноаморфные породы, сложенные кристаллическими зёрнами минералов, размеры которых и наличие в них кристаллической структуры устанавливаются только специальными дифракционными методами и методами электронографии. Предложенное для аморфных веществ название минералоиды нам представляется неудачным, так как потенциально в состав этих веществ могут входить несколько минералов, причем элементы структуры этих минералов уже присутствуют в аморфном веществе в форме кристаллов.

3. Стекла — рентгеноаморфные породы, в которых отсутствует периодическое расположение атомов. Объек-

тами наших исследований являются стекла и кристаллоиды, и на их свойствах мы остановимся подробнее.

Аморфные вещества, по сравнению с полнокристаллическими, обладают более высокой внутренней энергией, но природа этой избыточной энергии у кристаллов и у стекол различна. Величина внутренней энергии связана с теплотой фазового перехода уравнением:

$$\Delta U_{\text{ф. п.}} = \Delta H_{\text{ф. п.}} - p \cdot \Delta V_{\text{ф. п.}} \quad (1)$$

где $\Delta H_{\text{ф. п.}}$ и $\Delta V_{\text{ф. п.}}$ — изменение энтальпии и объема при фазовом переходе, p — давление, при котором осуществляется фазовый переход.

На рис. 1 и 2 показаны изменения ΔH и ΔV при кристаллизации расплава и при переходе вещества из расплавленного в стеклообразное состояние, из которых ясно принципиальное отличие в энергетике стекла и кристалла. При переходе расплава в состояние кристаллоида ΔH и ΔV имеют такие же значения, как и при переходе расплава в кристалл, так как несмотря на очень малые размеры слагающих его кристаллов, основа кристаллической структуры в кристаллоидах существует. Избыточная внутренняя энергия реализуется в них в форме поверхностной энергии:

$$\Sigma \Delta U_{\text{изб.}} = S_{\text{к}} \Delta U_{\text{к}}^{\text{п}} \quad (2)$$

где $S_{\text{к}}$ — площадь поверхности раздела кристаллов, из которых состоит кристаллоид,

$\Delta U_{\text{к}}^{\text{п}}$ — поверхностное сгущение энергии.

Таким образом, изменение внутренней энергии при переходе вещества из расплавленного состояния в кристаллоид равно:

$$\Delta U_{\text{ф. п.}} = \Delta H_{\text{пл.}} + p \cdot \Delta V_{\text{п. л.}} + \Sigma S_{\text{к}} \cdot \Delta U_{\text{к}}^{\text{п}} \quad (3)$$

Сравнение величин $\Delta U_{\text{ф. п.}}$ при переходе в полнокристаллическое и кристаллоидное состояние показано на рис. 3. Очевидно, что и кристаллоидное, и стеклообразное состояния вещества, благодаря избыточной внутренней энергии являются метастабильными, и при благоприятных условиях вещество из этих состояний стремится перейти в устойчивое, полнокристаллическое состояние, но реализуется этот переход по разному. В случае кристаллоидов

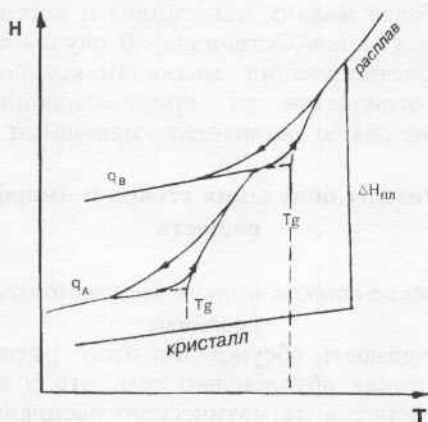


Рис. 1. Температурная зависимость энтальпии при прямом и обратном переходах расплав — стеклообразное состояние.

$q_b > q_a$ (q — скорость охлаждения и нагревания), T_g — температура стеклования

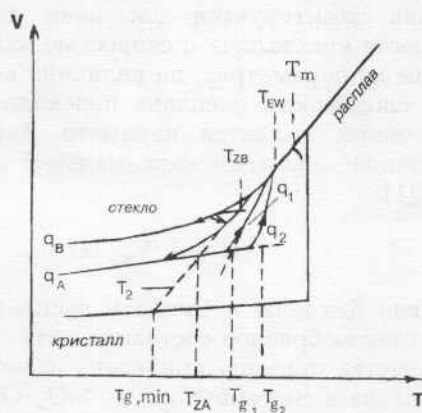


Рис. 2. Температурная зависимость изменения объема в области стеклования.

q_a и q_b — скорости охлаждения, q_1 и q_2 — скорости нагревания, причем $q_a < q_b$ и $q_1 < q_2$, T_{g1} и T_{g2} — температуры стеклования, T_{za} и T_{zb} — температуры замораживания, T_{ew} — дилатометрическая температура размягчения, T_m — температура, при которой происходит изменение формы образца под действием собственного веса

он осуществляется путем перекристаллизации с растворением наиболее мелких кристаллов и ростом за их счет более крупных (закон Оствальда). В случае стекол происходит их кристаллизация, механизм которой принципиально не отличается от кристаллизации жидкости, но происходит она со значительно меньшими скоростями.

2. Методы получения стекол и аморфных веществ

1. Получение стекол путем быстрого охлаждения расплава

Необходимость обсуждения этого рутинного метода получения стекла обусловлено тем, что в геологической литературе переход магматического расплава в стеклообразное состояние считается само собой разумеющимся, независимо от состава расплава и условий его охлаждения и изотропность породы под микроскопом рассматривается как признак достаточный для того, чтобы квалифицировать ее как стекло.

Процесс стеклообразования при быстром охлаждении расплава лимитируется действием двух факторов: скоростью роста кристаллов и скоростью охлаждения расплава. Одним из параметров, по величине которого можно определить способность расплава переходить в стеклообразное состояние, является параметр Дитцеля-Викерта равный величине, обратной максимальной скорости роста кристаллов [1].

$$G = 1/V_{кр} \quad (4)$$

Согласно Дитцелю и Викерту расплав способен переходить в стеклообразное состояние если $G > G_{пред}$. На рис. 4 в качестве примера приведена зависимость $\lg G$ от состава расплава в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$. Область стеклообразования в этой системе находится в интервале от 0 до 58.8 мол. % Na_2O [1], но наибольшей склонностью к стеклообразованию обладают составы от 15.0 до 40.0 мол. % Na_2O . На рис. 5 приведена типичная зависимость скорости роста кристаллов от температуры. Важно отметить что максимальное значение скорости роста наблюдается при температуре, которая может быть

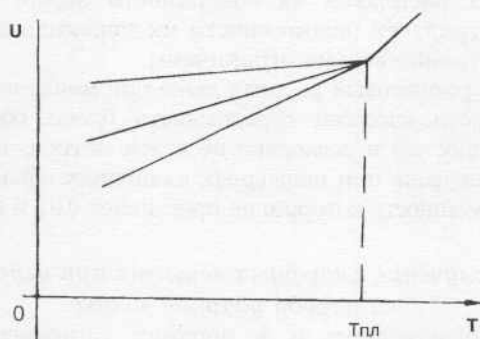


Рис. 3. Диаграмма зависимости ΔU_{ϕ_n} от температуры.

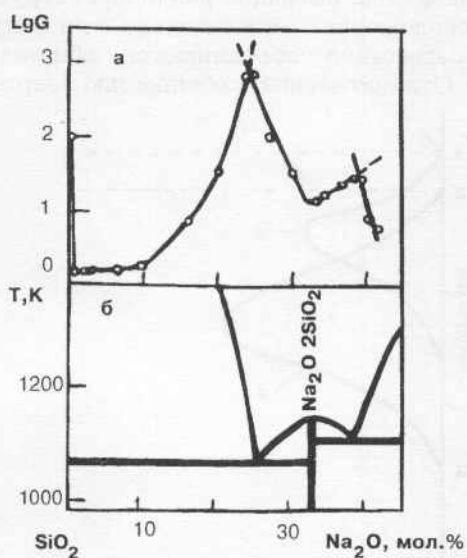


Рис. 4. Диаграмма зависимости $\lg G$ от состава в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$.

на $50 - 700^\circ$ ниже температуры солидуса и кристаллизация происходит в практически затвердевшем расплаве.

Скорость роста кристаллов в силикатных расплавах даже при высокой вязкости составляет $1.0 \cdot 10^{-7} -$

$1.0 \cdot 10^{-6}$ м/сек. Учитывая, что скорость охлаждения магматических расплавов на поверхности земли не превышает 10^{-1} град/сек, возможности их перехода в стеклообразное состояние весьма ограничены.

Если риолитовый расплав даже при медленном подъеме к поверхности способен образовывать блоки обсидиановых стекол мощностью в несколько десятков метров, то базальтовый расплав даже при подводных излияниях образует корочку стекла, мощность которого не превышает 0.01 м (рис. 6).

2. Получение аморфных веществ при действии на породу ударной волны

На поверхности и в верхних горизонтах земной коры встречаются своеобразные аморфные вещества, образованные под воздействием ударных волн, возникающих при ударе о поверхность Земли крупных метеоритов. Эти вещества, имеющие различную структуру, текстуру и расположенные относительно точки приложения ударного воздействия объединяются общим термином импактиты. Отличительной особенностью энергетического

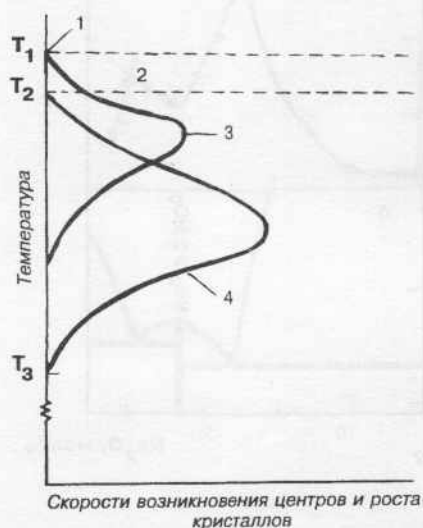


Рис. 5. Влияние температуры на скорости роста гомогенного возникновения центров кристаллизации и роста кристаллов:

1 — равновесная температура плавления; 2 — метастабильная зона переохлаждения; 3 — кривая скорости роста кристаллов; 4 — кривая скорости гомогенного возникновения центров кристаллизации

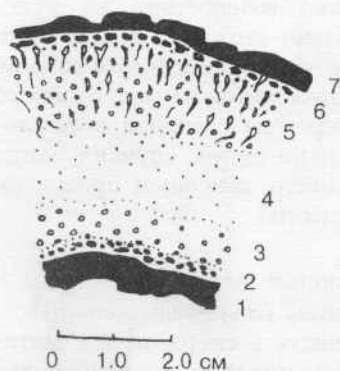


Рис. 6. Строение океанического базальтового потока:

1, 7 — черное вулканическое стекло базальтового состава, 2 — гиалобазальт с редкими вариолиями и аксиолитами, 3 — вариолитовый базальт, 4 — афировый базальт с вариолит-интерсертальной структурой, 5 — вариолитовый базальт с миндалинами и газовыми каналами, 6 — гиалобазальт со светлым и черным стеклом

воздействия ударной волны является высокая концентрация энергии в точке приложения удара и резкое ее уменьшение при удалении от этой точки. В результате этого в точке приложения удара температура достигает $n \times 10^3$ К, и происходит испарение породы, а на удалении от нее наблюдаются лишь механические деформации породы и кристаллических зерен. Давление при ударных воздействиях достигает 600 — 700 ГПа [3]. Схематическая Р-Т диаграмма состояния вещества при ударном воздействии приведена на рис. 7. В области высоких температур происходит полное переплавление породы и состав стекла полностью определяется составом породы. На периферии наблюдается лишь диаплектное преобразование ми-

нералов, при котором происходит аморфизация кристаллов с сохранением базовых элементов их первичной структуры. Например, в диаплектовом кварцевом «стекле» сохраняются фрагменты структуры исходной модификации кремнезема, в то время как в плавленном кварцевом стекле основным структурным элементом является «тридимитовые» шестичленные кольца из тетраэдров SiO_4 [6].

3. Тектонические псевдотахилиты

К аморфным породам, образованным под воздействием ударной волны, очень близки тектонические псевдотахилиты — кристаллоиды и стекла, образованные в процессе тектонических перемещений крупных блоков пород относительно друг друга. Роль плавления в образова-

нии этих пород не всегда ясна. По-видимому, основная масса псевдотахилитов представляет собой кристаллоиды, хотя в пределе процесс динамического воздействия на кристаллическую структуру пород может доходить и до стадии плавления. Следует иметь в виду, что процессы охлаждения вещества при образовании псевдотахилитов не могут идти со скоростями, достаточными для перехода расплава в стеклообразное состояние, и поэтому, даже в тех случаях, когда плавление действительно имело место, конечным продуктом будет скрытокристаллическое вещество.

4. Образование стекла путем термической обработки силикатных гелей (Золь-гель метод)

В последние годы потребность в сверхчистых материалах для волоконной оптики привела к разработке принципиально нового метода получения силикатных стекол путем термической обработки силикатных гелей

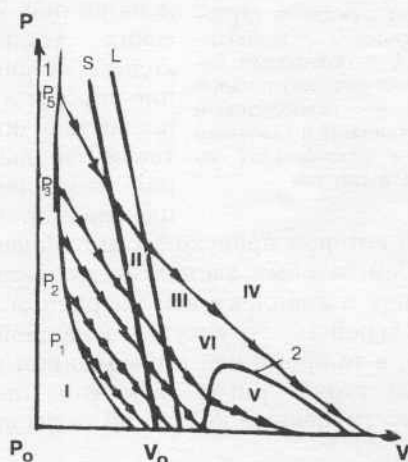


Рис. 7. Схематизированная диаграмма состояния вещества в цикле ударная нагрузка — разгрузка:

P — ударная нагрузка; V — удельный объем; I — твердофазная область; II — область частичного плавления; III — область полного плавления; IV — область полного испарения; V — область частичного испарения; VI — критическая точка (пар — жидкость); 1 — ударная адиабата, 2 — изонотропы, отвечающие разгрузке от ударных давлений P_1 — P_3 , S — линия солидуса, L — линия ликвидуса

при температурах близких к температуре стеклования (T_g). В качестве исходных материалов используются силикатные гели, полученные гидролизом растворов этанолов $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, NaOCH_3 и KOC_2H_5 . При термическом разложении смесей этих этанолов и их пресованием из образовавшегося геля получается стекло, свойства которого, практически, не отличаются от свойств аналогичных по составу стекол, полученных закалкой расплава. Температура, при которой гель превращается в стекло, равна всего 800 К [4].

Не исключено, что в определенных условиях этот метод может быть реализован в природе, например при резком нагреве миндалин или жеод, заполненных гелем при внедрении в породу магматического расплава. Учитывая, что температура стеклообразования в золь-гель методе составляет 800 — 900 К, нагрев может осуществляться и высокотемпературными газовыми потоками.

5. Образование кристаллоидов в процессах термального метаморфизма и твердофазных реакций

Аморфизация кристаллических пород может происходить в процессе прогрессивного или регрессивного метаморфизма, особенно в тех случаях, когда в реакциях принимает участие вода. Наиболее характерным примером аморфизации является образование палагонита при взаимодействии базальтов с водой. Быстрая гидратация минералов базальта с образованием серпентина и брусита по оливину, анальцима или канкринита по полевым шпатам приводит к образованию скрытокристаллической породы внешне очень похожей на стекло. При размерах кристаллов меньше 10^{-7} м при толщине шлифа 10^{-4} м происходит усреднение их анизотропии, и в поляризованном свете порода выглядит как изотропное гомогенное вещество.

Процессы гидратации широко проявляются при подводных излияниях базальтов. В этих условиях гидратированные скрытокристаллические породы образуют корки на внешней части базальтовых подушек. Внешне они выглядят как типичные зоны закалки базальтового расплава и очень часто описываются как стекла базальтового состава. Процессы гидратации с образованием своеобразных псевдотахилитов широко развиты в интрузиях трапш, где они проявляются как в зонах эндоконтактов,

так и во внутренних частях интрузий. Наибольший интерес представляют случаи, когда гидратации подвергаются еще не остывшие породы, причем процесс развивается по трещинам. В этих случаях образуются своеобразные безкорневые жилки псевдотахилитов внешне очень похожие на стекла, образованные путем переплавления породы [2]. После гидратации породы и прекращения поступления гидратирующего флюида в трещину за счет остаточного тепла интрузии, могут развиваться процессы дегидратации тахилитов. В этих случаях вместо водных парагенезисов будут образовываться скрытокристаллические безводные породы, которые могут не сохранить признаков первичной гидратации. К сожалению, в большинстве случаев исследователи делают заключение о стеклообразном состоянии псевдотахилитов и пород, образующихся при взаимодействии базальтов с водой только на основании оптической микроскопии, в то время как истинную природу кристаллоидов основного состава можно определить только с помощью дифракционных и электронномикроскопических исследований.

Выводы

1. Аморфные неорганические вещества в земной коре делятся на два подкласса: стекла и кристаллоиды — вещества внешне очень похожие на стекла, но в отличие от них состоящие из микрокристаллов, размеры которых не превышают 0.1 мм.

2. Возможности классического способа получения стекол путем быстрого охлаждения расплава в природных условиях ограничиваются большими массами расплава и низкими, не превышающими 0.1 град/сек скоростями его охлаждения.

Учитывая внешнее сходство стекол и кристаллоидов, отнесению породы к одному из этих двух подклассов должно предшествовать детальное изучение их структуры и условий образования.

3. Постмагматическая гидратация является одним из широко распространенных способов образования аморфных веществ, особенно в породах основного состава. Основная масса базальтовых тахилитов и псевдотахилитов образована в результате флюидной гидратации остывающих магматических пород.

Работа была выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 95-05-14980).

Литература

1. Дембовский С. А., Четкина Е. А. Стеклообразование. М. Наука. 1990, 278 с.
2. Золотухин В. В., Васильев Ю. Р. К проблеме происхождения тахилитов в траппах северо-запада Сибирской платформы // Проблемы петрологии и минералогии. М.: Наука. 1969. С. 269—291.
3. Фельдман Э. Петрология импактов. Изд-во МГУ. 1990, 299 с.
4. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические вещества. М. Мир. 1986, 550 с.
5. Юшкин Н. П. Конденсированное некристаллическое состояние вещества литосферы // Конденсированное некристаллическое состояние вещества Земной коры. С-П.: Наука. 1995. С. 4—14.
6. Taylor M., Brown G. E. Structure of mineral glasses. The feldspar glasses $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — KAlSi_3O_8 // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1979, v. 43, № 1, p. 61—77.