

СТРУКТУРА ВОДОСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ РАЗРЕЗА $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ПО ДАННЫМ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Еремяшев В.Е., Осипов А.А., Волков А.Ю., Быков В.Н.

Институт минералогии УрО РАН
 456317, г. Миасс Челябинской области
sler@ilmeny.ac.ru

Ключевые слова: стекло, вода, спектроскопия

Для изучения механизма растворения воды в природных стеклах принципиальное значение имеет исследование структурного положения воды в модельных алюмосиликатных стеклах, так как их простой состав, возможность его варьировать в широких пределах позволяет связать растворение H_2O с изменением состава и структуры стекла и выявить особенности механизма образования гидроксильных групп.

Была исследована структура безводных и водонасыщенных стекол системы $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ($x\cdot\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + (100-x)\cdot\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, где $x=50, 70, 90$ и 100 мол. %), и поведение воды при взаимодействии со структурой этих стекол. Выбор методов ИК спектроскопии в ближней области и спектроскопии КР был определен возможностью изучения распределения воды между ее формами и получения информации об изменении структуры стекла при взаимодействии с водой. Насыщение стекол водой проводилось в тонкостенных золотых ампулах в автоклаве с внешней поддержкой давления при температуре 700 ± 10 °С и давлении 1000 ± 50 бар с последующей закалкой в изобарических условиях со средней скоростью $4\text{-}5$ °С/сек.

В ИК-спектрах в ближней области ($4000\text{-}8000$ см⁻¹) для всех стекол установлено присутствие двух полос: составных колебаний гидроксильных групп - 4500 см⁻¹ и составных колебаний воды в молекулярной форме - 5200 см⁻¹, а также дополнительной полосы с максимумом поглощения около $4000\text{-}4200$ см⁻¹. Концентрация воды в гидроксильной форме во всех полученных стеклах была определена с использованием методики, основанной на определении интенсивности полосы - 4500 см⁻¹ [1, 2]. При этом численное значение коэффициента молярного поглощения определялись по формуле:

$$\xi = a + b \cdot x^2 \quad (1),$$

где a и b – коэффициенты, зависящие от состава, x – весовое содержание SiO_2 (%) [2].

Результаты определения концентрации гидроксильных групп, общего содержания воды, определенного по потерям при прокаливании и содержания воды в молекулярной форме, определенного как разница общего содержания воды и концентрации гидроксильных групп представлены в табл.1.

Таблица 1

Содержание воды в разных формах

Образец	Общее содержание воды, вес. %	Молекулярная вода, вес. %	ОН группы, вес. %
50Ds50Ab	10,6	8,6	2,0
70Ds30Ab	12,2	10,3	1,9
90Ds10Ab	13,2	12,2	1,0
100Ds0Ab	19,9	19,2	0,7

В целом, зависимость концентрации молекулярной воды и гидроксильных групп от общего содержания воды аналогична соответствующим зависимостям для стекол альбитового, риолитового и базальтового состава [3-13], а также в водонасыщенных стеклах ранее изученной нами системы $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-Na}_2\text{SiO}_3$ [14]. Но, в отличие от стекол последней системы, в изучаемой сис-

теме при уменьшении доли Al_2O_3 в составе стекла наблюдается более значительное увеличение общего содержания воды.

Положение полос в спектре КР безводных стекол свидетельствует о том, что при изменении состава стекла от $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ к $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ уменьшается степень полимеризации структуры стекла (уменьшение доли мостиков Si-O-Si(Al) и увеличивается доли немостиковых связей Si-O^-). Этот процесс сопровождается изменением Q^n распределения и среднего межтетраэдрического угла Si-O-Si(Al) в анионах.

На основании сопоставления спектров КР безводных и водонасыщенных стекол сделан вывод о сложном характере взаимодействия воды со структурой стекла, в котором задействованы несколько механизмов. В результате процесса взаимодействия с водой по механизму протонно-катионного обмена, с замещением ионов натрия, связанного с немостиковыми атомами кислорода, водородом, характеризующемся большим ионным радиусом, чем натрий, высвобождающийся натрий участвует в реакции разрыва мостиковых связей Si-O-Si , что приводит к росту деполимеризованности структуры стекла.

Результатом протекания протонно-катионного обмена является образование в структуре стекла гидратированных анионных групп с разной степенью полимеризации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (по проекту № 01-05-96426)

Литература

1. Behrens H., Romano C., Nowak M., Holtz F., Dingwell D. B. Near-infrared spectroscopic determination of water species of the system MAlSi_3O_8 ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$): an interlaboratory study // *Chemical Geology*, 1996. № 128. P. 41-63.
2. Ohlhorst S., Behrens H., Holtz F. Compositional dependence of molar absorptivities of near-infrared OH- and H_2O bands in rhyolitic to basaltic glasses // *Chemical Geology*, 2001. № 174. P. 5-20.
3. Кадик А.А., Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И. Вода в магматических расплавах. М.:И.1971.
4. Silver L.A., Stolper E.M. Water in albitic glasses // *J. Petrol.* 1989. № 30. P. 667-710.
5. Stolper E.M. The specification of water in silicate melts // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1982. V. 46. № 12. P. 2609-2620.
6. Stolper E.W. Water in Silicate Glasses: An Infrared Spectroscopic Study // *Contributions Mineralogy and Petrology*. 1982. V 81. № 1. P. 1-17.
7. Kohn S.C., Dupree R., Mortura M.G. The interaction between water and aluminosilicate magmas // *Chemical Geology*. 1992. V. 96. № 3. P. 399-409.
8. Bartholomew R.F., Butler B.L., Hoover H.L., Wu C.K. Infrared spectra of a water - containing glass // *J.Am.Ceram.Soc.*, 1980. V.63. № 9-10. P. 481-485.
9. Newman S., Stolper E., Epstein S. (1986) Measurement of water in rhyolitic glass : Calibration of an infrared spectroscopic technique // *American mineralogist*. 1986. V.71. № 11-12. P.1527-1541
10. Silver L.A., Ihinger P.D., Stolper E. The influence of bulk composition on specification of water in silicate glasses // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1990. V.104. № 2. P. 142-162.
11. Zotov N., Keppler H. The influence of water on structure of hydrous sodium tetrasilicate glasses // *American Mineralogist*. 1998. V.83. P. 823-834.
12. Dixon J.E., Stolper M.E. and Holloway J.R. An experimental study of water and carbon dioxide solubilities in mid-ocean ridge basaltic liquids // *J. Petrol.* 1994. V.35. P.1-87.
13. Holtz F., Behrens H., Dingwell D., Johannes. H_2O solubility in haplogranitic melts: Compositional, pressure and temperature dependence // *American Mineralogist*. 1995. V. 80. P.94-108.
14. Еремяшев В.Е., Волков А.Ю., Быков В.Н., Анфилов В.Н. Гидроксильные группы в закаленных расплавах состава $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-H}_2\text{O}$ // Материалы XIV российского совещания по экспериментальной минералогии. Черноголовка, 2001.

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2003 года (ЕСЭМПГ-2003)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/magm-27.pdf

Опубликовано 15 июля 2003 г.

© Отделение наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2003

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна