

ЗАВИСИМОСТЬ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ В КАНАЛАХ СТРУКТУРЫ ОТ СОСТАВА FE-MG ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ КОРДИЕРИТА

Бульбак Т.А., Шведенков Г.Ю.*

Институт минералогии и петрографии СО РАН
 taras@uiggm.nsc.ru, факс: (3832)33-27-92, тел.: (3832)33-24-12

*Новосибирский государственный университет
 shved@nsu.ru, факс: (3832) 30-22-42 тел.: (3832) 39-78-10

Ключевые слова: гидротермальный синтез, Fe-Mg кордиерит, содержание воды, ИК-спектроскопия

Экспериментально изучена зависимость содержания воды в синтетических (Mg, Fe²⁺)- кордиеритах от состава твердых растворов при $P_{H_2O}=200-250$ МПа в интервале $T=600-700$ °С в условиях железо-вюститового кислородного буфера. Эксперименты длительностью 10 суток позволили получить мономинеральные порошки кордиерита. По данным масс-спектрометрии зависимость содержания воды от железистости $F=Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg)$ имеет максимумы в области составов с $F=0,2-0,3$ (рис. 1). Наблюдаемый характер зависимости содержания воды в кордиеритах от их железистости, по-видимому, можно объяснить эффектом “разбавления”. Распределение парамагнитных ионов Fe²⁺ в каркасе синтетических (Mg, Fe²⁺)- кордиеритов анизотропно для образцов с $0 < F \leq 0,2$ и, как следствие, содержание воды в них растет с увеличением железистости. При увеличении степени замещения магния в октаэдрических позициях каркаса вклад ионов Fe²⁺ в парамагнитные эффекты уменьшается, вследствие их более упорядоченного распределения по решетке.

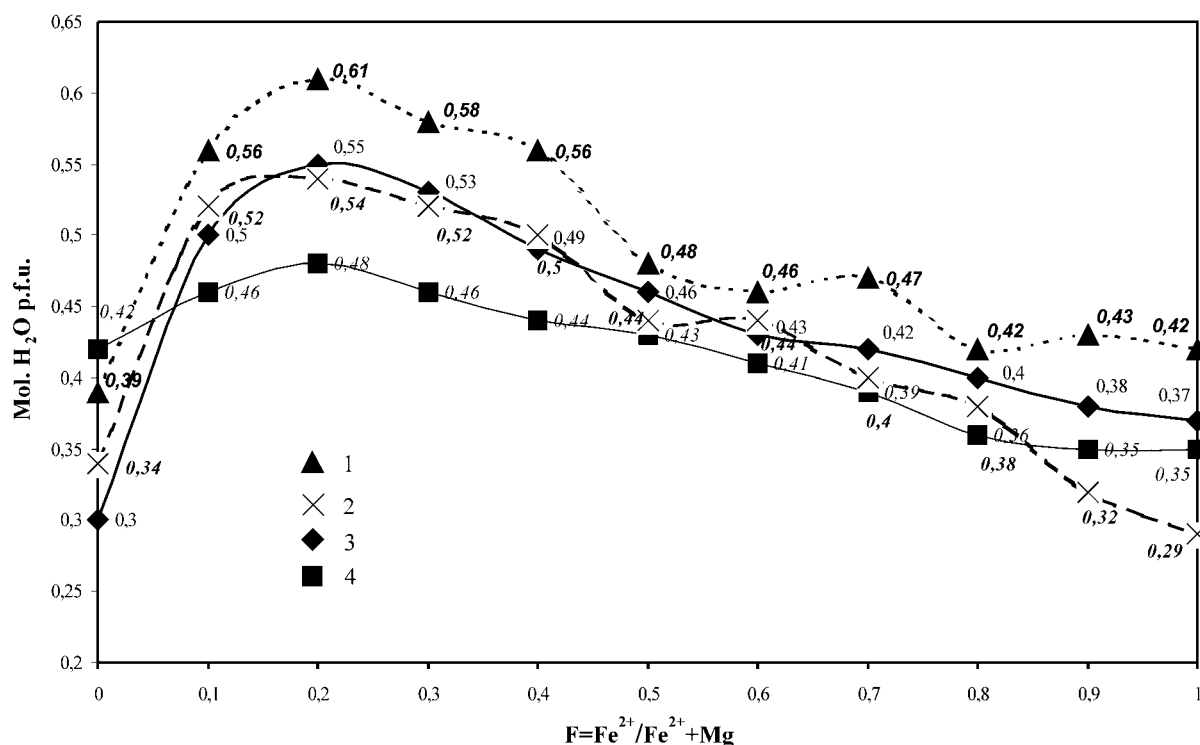


Рис. 1. Зависимость содержания воды в синтетических кордиеритах от их железистости по результатам масс-спектрометрических анализов: 1- опыты серии М (600 °С, 200 МПа); 2- опыты серии N (650 °С, 250 МПа); 3- опыты серии К (700 °С, 200 МПа); 4 - опыты серии L (650 °С, 200 МПа).

На основе экспериментально обоснованной методики применения ИК- спектроскопии диффузного отражения для идентификации и определения структурного положения молекул H₂O внутри каналов (Mg, Fe²⁺)- кордиеритов [1] зафиксирован факт ориентации части молекул H₂O (H₂O-II) в положении, когда вектор $\vec{H} - \vec{H}$ перпендикулярен оси С кристалла (рис. 2, 3). Ранее

традиционно считалось, что появление H_2O-II обусловлено ориентирующим влиянием щелочных ионов.

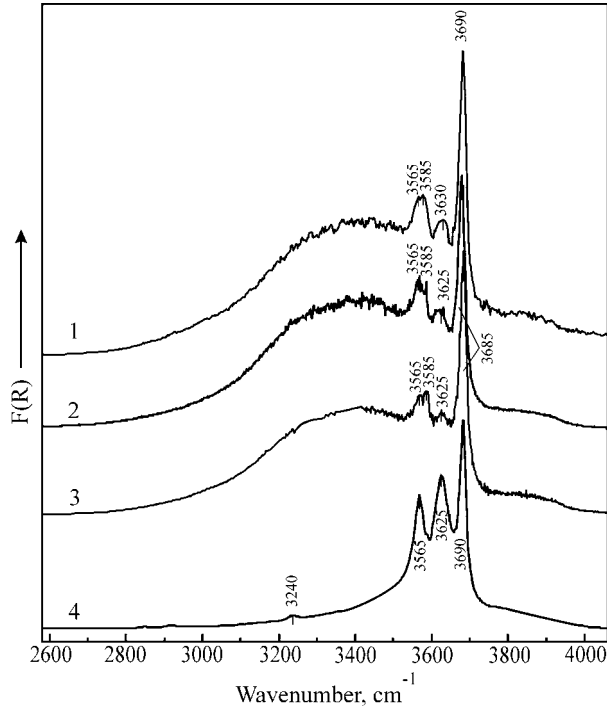
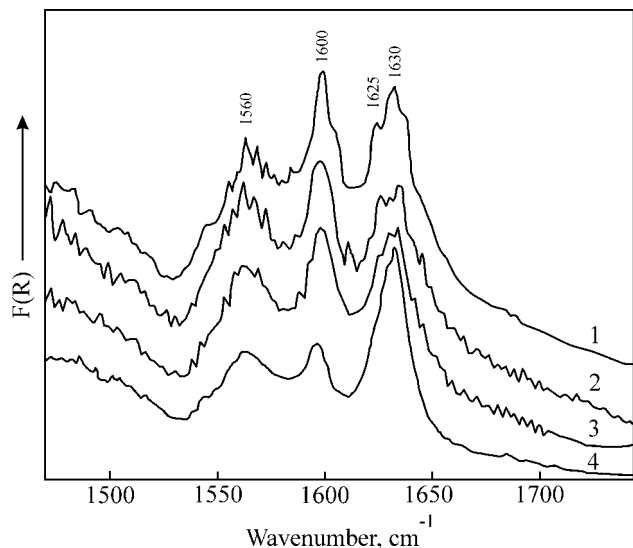


Рис. 3. ИК- спектр диффузного отражения порошков кордиеритов в области деформационных ОН- колебаний. 1, 2, 3- синтетические бесщелочные образцы с железистостью 0.00, 0.50, 1.00, соответственно. 4- природный натрийсодержащий Z- кордиерит с железистостью 0.30.

Результаты экспериментальных исследований впервые синтезированных широкого ряда железистых кордиеритов определенно указывают на то, что концентрация воды в кордиеритах определяется не только парциальным давлением воды и температурой образования, но и тем, какова их железистость.

Рис. 2. ИК- спектры диффузного отражения порошков кордиеритов в области валентных ОН-колебаний. Синтетические бесщелочные образцы с железистостью: 1) 0.00; 2) 0.50; 3) 1.00. 4) Природный Z- кордиерит с содержанием $Na=0,07$ p.f.u. и железистостью 0.30 из эпидотамфиболитовой фации (Южно- Чуйский комплекс, Горный Алтай).

По-видимому, ориентирующее влияние на диполь воды H_2O-II в (Mg, Fe^{2+}) - кордиеритах оказывают активные протонные (Н-бренстедовские) центры каркаса, связанные с мостиковыми кислородами решетки $Al-O(H)-Si$ [2-6]. Вероятно, аналогичную Na^+ роль, могут играть и иные положительно заряженные центры, расположенные либо непосредственно в каналах структуры, либо в сопредельных с ними позициях каркаса.



Исследования выполнены при финансовой поддержке по грантам CRDF REC-008 (NO-008-XI), Y1-CG-08-06 для независимых государств бывшего Советского Союза и Минобразования России в рамках Программы "Фундаментальные исследования и высшее образование", РФФИ 03-05-65076, Минобразования РФ (ЕЗН ЗН-116-00, ЕЗН ЗН-018-00), а также по грантам Президента РФ для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ РФ НШ-225.2003.5 и СО РАН для молодых ученых (2003-88).

Литература

1. Bulbak T.A., Shvedenkov G.Y., Lpezin G.G. On saturation of magnesian cordierite with alkanes at high temperatures and pressures // Physics and Chemistry of Minerals, 2002, V. 29, Iss. 2. PP. 140-154.
2. Hunger M., Freude D., Fenzke D., Pfeifer H. 1H - solid-state NMR studies of the geometry of Bronsted acid sites in zeolites H-ZSM-5 // Chem. Phys. Lett., 1992, V. 191. PP. 391-395.
3. Luz Z., Vega A.J. Interaction of H-rho zeolite with water and methanol studied by multinuclear NMR spectroscopy // J. Phys. Chem., 1987, V. 91. PP. 374-382.

4. *Batamack P., Doremieux-Morin C., Vincent R., Fraissard J.* Broad-Line ^1H NMR - a new application for studying the Bronsted acid strength of solids // *J. Phys. Chem.*, 1993, V.97. PP. 9779-9783.
 5. *Parker L.M., Bibby D.M., Burns G.R.* An infrared study of H_2O and D_2O on HZSM-5 and DZSM-5 // *Zeolites*, 1993, V. 13. PP. 107-112.
 6. *Marchese L., Chen J.S., Wright P.A., Thomas J.M.* Formation of H_3O^+ at the Bronsted site in SAPO-34 catalysts // *J. Phys. Chem.*, 1993, V. 97. PP. 8109-8112.
-

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(22) 2004

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2004)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/informbul-1/mineral-18.pdf

Опубликовано 1 июля 2004 г.

© *Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2004*

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