

УДК 550.42+550.89+551.21+552.3+552.112+553.212+546.212+549.691

ОРИЕНТАЦИЯ МОЛЕКУЛ H_2O В БЕСЩЕЛОЧНЫХ (Mg, Fe^{2+})- КОРДИЕРИТАХ**Т.А.Бульбак, Э.В.Сокол, И.Г.Данилова *, С.В.Шведенкова**

Институт минералогии и петрографии СО РАН, Новосибирск

*Институт катализа СО РАН им. Г.К. Борескова, Новосибирск

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант РФФИ 98-05-65257) и фонда генерального директора ОИГГиМ СО РАН.

Вестник ОГТГГН РАН № 2(12) 2000, т. 2URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/2-2000/empg_99/mineral_1.htm#begin

© 2000 ОИФЗ РАН, ОГТГГН РАН

Аналитическим методом, надежно фиксирующим положение и ориентировку молекул H_2O в алюмосиликатном каркасе, является ИК- спектроскопия. В структуре кордиерита, как правило, выделяют два типа воды [1-3]. К первому (H_2O -I) относят молекулы с ориентировкой $\overline{H-H}$ вектора параллельно, а ко второму (H_2O -II) перпендикулярно оси C кристаллов. Традиционно утверждается [4, 5], что вода второго типа появляется только в присутствии щелочных ионов в центре шестичленного кольца (0; 0; 0). В ИК- спектрах синтетических бесщелочных кордиеритов [6], снятых по стандартной методике на пропускание в таблетках KBr, также обнаружены только молекулы H_2O -I. Цель работы заключалась в экспериментальном определении принципиальной возможности присутствия H_2O -II в бесщелочных (Mg, Fe)- кордиеритах. Исследование опиралось на сопоставление ИК- спектров диффузного отражения (ИКСДО) тонкозернистых порошков природного и синтезированных нами бесщелочных кордиеритов. Чисто Mg- кордиериты получены спеканием на воздухе высушенного геля состава $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ при $T=1400^\circ\text{C}$, в течение часа. Синтез мономинеральных железосодержащих кордиеритов с железистостью (F) от 0,1 до 0,7 с шагом $F=0,1$ осуществлен без затравок гидротермально из гелей соответствующего состава. Железистость кордиеритов определялась как $F=[\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Mg})] \times 100\%$ и на рисунках 1 и 2 отвечает исходным гелям. Опыты по насыщению минералов водой проведены на установке УВД-1000 в поле их устойчивости при $T=600-730^\circ\text{C}$, $P=190-250$ МПа и длительностях 48-180 ч. Схема снаряжения опытов отвечает классической двухампульной методике (заваренная Pt- ампула с навеской кордиеритового геля и водой, внутри Au- ампулы с водно-буферной смесью). Железистоститовый буфер экспериментально определен оптимальным для устойчивости Fe^{2+} - содержащих составов в наших опытах. Все ампулы заваривались электросваркой при охлаждении жидким азотом. Их герметичность контролировалась по постоянству веса до и после опыта. Для удобства отделения ампул друг от друга после опытов между ними при снаряжении ампул вставлялись слюдяные прокладки. ИК- спектры ДО порошков природного Z- кордиерита (Южно- Чуйский комплекс, Горный Алтай, эпидот- амфиболитовая фация, содержание Na=0,07 ф.е.) и синтезированных нами кордиеритов были сняты на ИК- Фурье спектрометре IFS-113v фирмы "Bruker" с приставкой диффузного отражения без кюветы при вакуумировании камеры спектрометра до 10^{-1} тор в интервале $1000-4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} . Порошки без растирания и прессования наносили в виде толстого слоя на алюминиевое зеркало. Спектры диффузного отражения (ДО) представлены в единицах функции Кубелка- Мунка $F(R)=(1-R)^2/2R$, где R - коэффициент отражения. Применение функции $F(R)$ позволяет проводить количественный анализ спектров аналогично применению закона Бугера-Ламберта-Бера для традиционной методики пропускания. Известно, что рассеивание инфракрасного излучения для одного образца в близлежащей спектральной области изменяется незначительно, поэтому для сопоставления интенсивностей одинаковых по положению полос поглощения различных образцов для полуколичественного анализа ИК- спектров ДО можно выбрать внутренний стандарт. Поскольку образцы содержат близкие количества SiO_2 (48 - 49 мас. %), в качестве репера были выбраны интенсивности полос поглощения (п.п.) обертонов колебаний Si-O-Si каркаса кордиерита ($\nu \sim 1880\text{ см}^{-1}$). Спектры отражения нормировали по выбранной полосе поглощения.

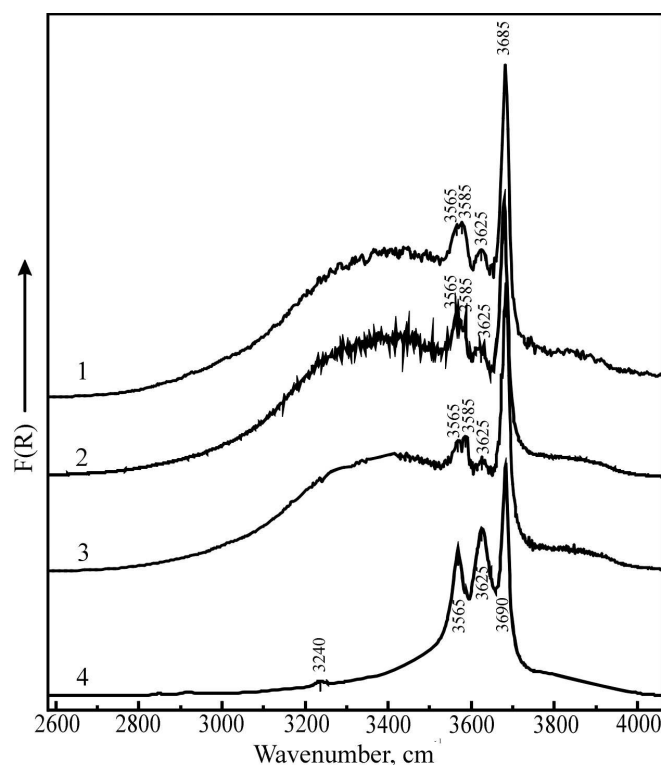


Рис. 1. ИК- спектры диффузного отражения порошков кордиеритов в области валентных ОН- колебаний. Синтетические бесщелочные образцы с железистостью (%): 1) 10; 2) 20; 3) 50. 4) Природный Z- кордиерит с содержанием Na=0,07 ф.е. из эпидот-амфиболовой фации (Южно- Чуйский комплекс, Горный Алтай), железистость 30,4 %.

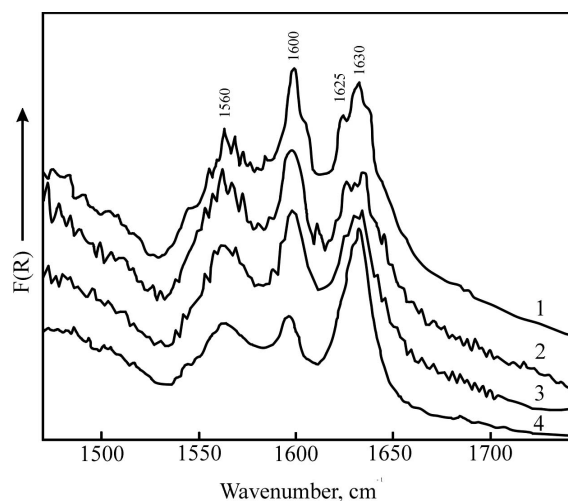


Рис. 2. ИК- спектр диффузного отражения порошков кордиеритов в области деформационных ОН- колебаний. 1, 2, 3- синтетические бесщелочные образцы с железистостью (%) 10, 20, 50, соответственно. 4- природный натрийсодержащий Z- кордиерит с железистостью 30,4 %.

Предметом детального изучения и сопоставления явились спектральные зоны валентных ($2800-4000\text{ см}^{-1}$) и деформационных ($1500-1700\text{ см}^{-1}$) ОН- колебаний (рис. 1, 2). Прежде всего следует отметить, что в спектрах бесщелочных синтетических (Mg, Fe^{2+})- кордиеритов помимо доминирующего колебания ν_3 $\text{H}_2\text{O-I}$ с частотой 3685 см^{-1} присутствуют ν_3 - и ν_1 - полосы поглощения молекул $\text{H}_2\text{O-II}$, ранее в безнатровых образцах не отмечавшиеся [6, 8]. Полоса ν_3 имеет традиционную конфигурацию и позицию (3625 см^{-1}), тогда как п.п. ν_1 отличается от таковой, присущей природным натрийсодержащим образцам

[1, 2, 5, 8], наличием двух максимумов (3565 и 3585 cm^{-1}). Соотношения интенсивностей (J) п.п. $\nu_1^{H_2O-II} / \nu_3^{H_2O-II}$ в синтетических и низконатровых природных пробах совпадают $J_{\nu_1^{H_2O-II}} > J_{\nu_3^{H_2O-II}}$.

Вместе с тем они отличаются от соотношения $J_{\nu_1^{H_2O-II}} < J_{\nu_3^{H_2O-II}}$, зафиксированного в высоко- и умереннонатровых кордиеритах [1, 2, 5]. Эти факты могут быть проинтерпретированы следующим образом - в каналах бесщелочных синтетических образцов помимо доминирующей формы $\text{H}_2\text{O-I}$, присутствует подчиненное количество молекул $\text{H}_2\text{O-II}$, вектор $\overrightarrow{H-H}$, которых перпендикулярен оси C кристалла, а ориентировка относительно прочих осей несколько различается.

Применение метода ИКСДО позволяет четко зафиксировать в области деформационных колебаний четыре полосы поглощения. Однозначная интерпретация п.п. около 1560 cm^{-1} затруднена. Полоса сложной конфигурации с максимумами 1630 и 1627-1625 cm^{-1} , по аналогии с природными образцами [5], достаточно уверенно может быть идентифицирована как сумма колебаний ν_2 воды I- и II-типов.

Однозначного и обоснованного отнесения полосы 1600 cm^{-1} в литературе на сегодняшний день нет. Опыт работы с природными образцами с переменным количеством Na и различным соотношением $\text{H}_2\text{O-I} : \text{H}_2\text{O-II}$ [5, 8] позволяет предполагать, что ее появление в спектре обусловлено водой I-типа, поскольку интенсивность данной п.п. меняется сопряженно с ν_2 $\text{H}_2\text{O-I}$, но остается практически постоянной и неизменно низкой в спектрах высоконатровых кордиеритов, где доминирует $\text{H}_2\text{O-II}$. Необычное для природных образцов соотношение интенсивностей полос ($J_{1600} > J_{1630}$), зафиксированных в синтетических кордиеритах, вероятнее всего, обусловлено именно преобладанием воды I - типа.

Широкая п.п. в интервале 3200-3500 cm^{-1} , по-видимому, отвечает прочно-связанной сорбированной воде, находящейся в виде ассоциатов молекул. На масс- спектрах обсуждаемых образцов максимум выделения этой формы воды приходится на 900 $^{\circ}\text{C}$ (при скорости подъема температуры 10 $^{\circ}$ /мин).

Присутствие колебаний обоих типов воды было ранее зафиксировано и в чисто магнезиальных синтетических кордиеритах [7, 8]. Первый тип воды представлен хорошо разрешенными п.п. 3689 и 1600 cm^{-1} , второй проявлен на спектрах с меньшей интенсивностью (3626, 3588 и 1620 cm^{-1}).

Проведенные исследования позволяют сделать следующие наиболее важные выводы.

1. Предлагаемая методика ИКСДО высокочувствительна, корректна и, следовательно, применима для идентификации и определения структурного положения флюидных компонентов, локализованных внутри силикатного каркаса. Принципиальным является тот момент, что исследования могут выполняться на микрозернистых порошках. Последнее обстоятельство открывает широкие перспективы экспериментального изучения кинетики газонасыщения (или дегазации) минералов с "пористой" структурой, поскольку в этом случае резко сокращается время экспозиции экспериментов.

2. В бесщелочных синтетических (Mg, Fe^{2+})- кордиеритах зафиксирован факт расположения части молекул H_2O в положении, идентичном $\text{H}_2\text{O-II}$, которое традиционно считалось обусловленным ориентирующим влиянием ионов Na^+ .

Вероятно, аналогичную Na^+ роль, могут играть и иные положительно заряженные частицы, расположенные либо непосредственно в каналах структуры (льюисовские кислотные центры и др.), либо в сопредельных с ними позициях каркаса.

Литература

1. Aines R.D., Rossman G.R. The high temperature behavior of water and carbon dioxide in cordierite and beryl. American Mineralogist. 1984. V.69. p. 319-327.
2. Goldman D.S., Rossman G.R., Dollase W.A. Channel constituents in cordierite. American Mineralogist. 1977. V.62. p.1144-1157.
3. Winkler B., Milman V., Payne M.C. Orientation, location, and total energy of hydration of channel H_2O in cordierite investigated by ab-initio total energy calculations. Amer. Miner. 1994. v.79. p.200-204.
4. Winkler B., Goddens G., Hennion B. Movement of channel H_2O in cordierite observed with quasi-elastic neutron scattering. Amer. Miner. 1994. v.79. p.801-808.
5. Столповская В.Н., Сокол Э.В., Лепезин Г.Г. ИК-спектроскопия воды в природных кордиеритах. Геология и геофизика, 1998, т. 39, №1, с.65-73.
6. Boberski C., Schreyer W. Synthesis and water contents of Fe^{2+} - bearing cordierites. Eur. J. Mineral. 1990. № 2. p.565-584.
7. Shvedenkov G.Yu., Lepezin G.G., Bul'bak T.A., Osorgin N.Yu. Saturation of Cordierite with Components of a C-O-H Fluid. Geochemistry International, 1995, 32(9), p.73-85.
8. Лепезин Г.Г., Бульбак Т.А., Сокол Э.В., Шведенков Г.Ю. Флюидные компоненты в кордиерите и их значение для метаморфической петрологии. ("Геология и геофизика", 1999 г., №1, с. 97-112)