

ВЛИЯНИЕ АЛЮМИНИЯ НА МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С СИЛИКАТНЫМ РАСПЛАВОМ (ПМР-СПЕКТРОСКОПИЯ)

В.О.Завельский, Т.П.Салова*

Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка Московской обл.

*Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка Московской обл.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 98-05-64148 и 00-05-64151)

Вестник ОГГГН РАН № 5 (15) 2000 т.1

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/5-2000/magm10

Методом протонного магнитного резонанса (ПМР) проведены предварительные эксперименты по исследованию состояния растворенной воды в алюмосиликатном стекле.

В ПМР-спектрах всех исследованных алюмосиликатных стеклах с различным содержанием алюминия, воды, а также отличающихся технологией приготовления образцов следует отметить две характерные особенности, которые в чисто кварцевых стеклах отсутствуют:

1 - наличие весьма узкого (≈ 1 кГц) сигнала, обладающего, как выясняется при более детальном исследовании, тонкой структурой;

2 - появление в спектре дополнительной сверхширокой компоненты, особенно отчетливо проявляющейся при низких ($T \leq 150$ К) температурах.

Таким образом, экспериментально установлено, что добавление в кварцевое стекло даже очень небольшого количества алюминия приводит к появлению двух дополнительных сигналов в их ПМР-спектрах.

Следует отметить, что в одном из исследованных нами образцов водосодержащего кварцевого стекла узкий сигнал наблюдался и был в спектре преобладающим, однако тонкой структуры не имел [1]. Образец этот был получен при экспозиции $t=1$ час, т.е. на ранней стадии внедрения флюида в расплав.

Строгие количественные расчеты интегральной интенсивности узкого сигнала относительно других компонент спектра пока, к сожалению, невозможны, однако качественные закономерности проявляются в спектрах очень отчетливо.

Узкий сигнал весьма чувствителен к методике приготовления образца: его интенсивность велика, когда образец готовился при $T = 1200$ °С и давлении 2 кБар, и уменьшается в несколько раз при $T = 1300$ °С и $P = 4$ кБар. Наблюдается также рост интенсивности узкой компоненты при увеличении содержания воды в алюмосиликатном стекле. Ее температурное поведение отличает резкий гистерезис: сигнал существует вплоть до $T \approx 240$ К (интенсивность с понижением температуры падает), а при нагревании скачкообразно возникает при $T \approx 275$ К. В отличие от кварцевого стекла, где узкий сигнал представляет собой синглет, в алюмосиликате эта линия ПМР-спектра имеет сложную структуру и при разделении контуров программой GRAMS наилучшим образом описывается суперпозицией трех гауссовских кривых.

Имеющийся экспериментальный материал позволяет предположить, что узкий сигнал в ПМР-спектрах исследуемых алюмосиликатных стекол формируется водными макрокластерами, состоящим из нескольких сотен молекул H_2O , причем плавное убывание его интенсивности с понижением температуры можно объяснить, по-видимому, распределением макрокластеров по размеру в объеме образца: чем меньше размер макрокластера, тем ниже температура замерзания воды в нем.

Следует отметить также наличие хим.сдвигов как между узкой компонентой и ординарным сигналом, так и между составляющими самой узкой линии. Причина этого, возможно, состоит в том, что внедрение алюминия меняет структуру аморфной матрицы на поверхности раздела фаз вода - стекло таким образом, что молекулы H_2O макрокластера взаимодействуют со всеми тремя типами атомов, входящих в состав стекла: кремнием, алюминием и кислородом. Не исключено, что по этой же причине сигнал макрокластера в целом сдвинут в слабое поле относительно гидроксильных линий.

В чисто кварцевом стекле температурное поведение узкого сигнала несколько иное, чем в алюмосиликате: он существует без изменения вплоть до $T \approx 240$ К при охлаждении образца и скачкообразно возникает при нагревании при $T \approx 275$ К, т.е. в этом случае, по-видимому, нет распределения макрокластеров по размерам. Это различие дает основание предполагать различные механизмы растворения воды в кварцевых и алюмосиликатных стеклах.

Сверхширокий сигнал наиболее отчетливо проявляется при низких температурах ($T \leq 150$ К). Интенсивность его растет с понижением температуры. К сожалению, выделение его в чистом виде пока невозможно, однако есть основания предполагать, что это пейковский дублет - сигнал, формируемый изолированными молекулами воды.

Таким образом, предварительные эксперименты позволяют предположить, что даже небольшая добавка алюминия в кварцевое стекло приводит к резкому изменению взаимодействия расплава с флюидом, и появлению в аморфной матрице новых дополнительных состояний воды.

Наблюдается заметное различие ПМР-спектров водосодержащих алюмосиликатов и силикатов натрия: 1) во всех полученных нами алюмосиликатных спектрах присутствует макрокластерная линия. В натрийсиликатных спектрах

ее нет; 2) в спектрах силикатов натрия отчетливо (особенно при $T < 200\text{K}$) проявляется пейковский дублет, тогда как в алюмосиликатах даже при низких температурах этот сигнал размыт настолько, что не может быть однозначно отнесен к изолированным молекулам воды.

Можно полагать, что влияние натрия и алюминия на взаимодействие расплава с флюи-

дом существенно различается. В этом, по-видимому, проявляются различия Na и Al как центров координации.

1. В.О.Завельский, Т.П.Салова, Л.Н.Завельская (1999) Водные макрокластеры в кварцевом стекле (ПМР-спектроскопия и электронография) // Геохимия, № 10, с.1131-1133.