

В. Н. Быков, В. Г. Кориневский, В. Е. Еремышев,  
В. Н. Анфилогов

**ВОДА В ЧАНЧАРИТОВЫХ СТЕКЛАХ:  
ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ**

V. N. BYKOV, V. G. KORINEVSKY, V. E. EREMYASHEV,  
V. N. ANFILOGOV  
WATER IN CHANCHARITE GLASSES:  
IR-SPECTROSCOPY INVESTIGATION

Basaltic aquiferous glasses formed on the surface of effused chancharite pillow lavas have been studied by IR-spectroscopy methods. Quantitative characteristics of water contents both as molecular and as hydroxyl conditions have been obtained. It is given evidences that molar-absorbing coefficients, previously determined by us for rhyolite glasses ( $\epsilon_{4500}=1.85$ ,  $\epsilon_{5200}=1.00$ ), can be applied to basaltic glass. Authors had concluded that anomal-high content of water in the chancharite glass are caused by postmagmatic hydration of the glass at the low temperature.

В южной части Урала в пределах Сакмарской зоны в 15 км западнее пос. Ленинское Актюбинской обл. Казахстана В. Г. Кориневским обнаружены выходы своеобразных биотит-пироксеновых существенно калиевых основных магматических пород, получивших название чанчариты [3]. Часть их слагает подушечные лавовые потоки. Они изливались на дне морского бассейна, о чем свидетельствует нахождение среди лав чанчаритов прослоев яшм с остатками конодонтов и радиолярий, линз известняков с кораллами и строматопороидеями. По этой фауне возраст толщи чанчаритов определяется средним девоном (около 380 млн лет) [4].

В бассейне реки Чанчар подушки чанчаритов имеют в поперечнике от 0.5 до 6 м [5]. Поверхность подушечных лав покрыта коркой черного изотропного вулканического

стекла мощностью 5—15 см, под которой располагается кайма плохо раскристаллизованных пород с отчетливыми сферолитоподобными образованиями. Внутренние части подушек сложены равномерно-кристаллическим массивным чанcharитом, в котором чешуйки биотита занимают 5—10 % объема породы, тонкие призмы авгита (салита) — 7—25 %, роговой обманки — 0—3 %, магнетита — 0.5—1 %. Эти части подушечных лав (кристаллический массивный чанcharит, сферолитовый чанcharит и чанcharитовое стекло) имеют сходный химический состав (табл. 1). Однако, обращает на себя внимание значительно более низкое содержание калия в корковой стеклообразной части чанcharитов. Еще одной характерной особенностью чанcharитов являются необычно большие для магматических пород содержания воды. Даже в полнокристаллических разновидностях чанcharитов оно находится в пределах 2.5—3.8 %, а в чанcharитовом стекле содержание воды достигает 12 %.

В настоящей работе сделана попытка изучения этого водосодержащего стекла из корковой части чанcharитов методом ИК-спектроскопии. Следует отметить, что эта работа является первым примером применения этого метода для количественной оценки содержания разных форм воды в вулканических стеклах Урала. Для исследования был взят образец смоляно-черного чанcharитового стекла В-598 с трещинками перлитовой отдельности (рис. 1) из корковой части крупного подушечного потока чанcharитов на правом берегу р. Чанchar. В шлифах стекло прозрачное, светло-бурого цвета, в основной своей массе изотропное с показателем преломления 1.550—1.556, местами хлоритизированное [3]. Участками в нем появляются скопления мелких кристаллов клинопироксена перистого сложения (рис. 2).

Инфракрасные спектры стекол были зарегистрированы на спектрометрах Specord 75IR в области 400—1400 см<sup>-1</sup> и Specord 61NIR в области 4000—8000 см<sup>-1</sup>. Образцы стекол были приготовлены по стандартным методикам: в виде спиртовой суспензии для средней области ИК спектра и в виде отшлифованных и отполированных с двух сторон пластинок — для ближней ИК области. Для изготовления пластинок выбирались участки стекла, свободные от кристаллических фаз. Шлифовка образцов проводилась сначала на обезвоженном керосине с по-

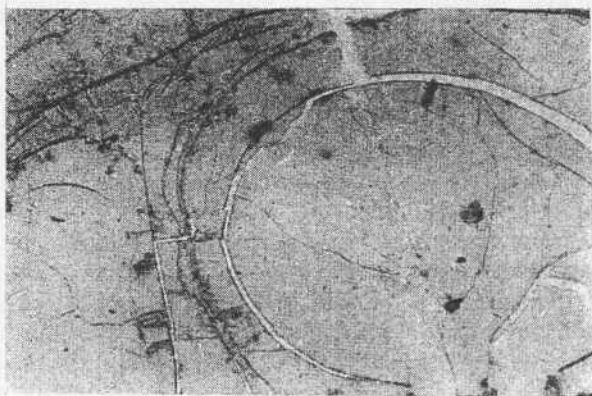


Рис. 1. Прозрачное вулканическое стекло чанчаритов. (Видны концентрические трещины перлитовой отдельности. Шлиф, без анализатора)

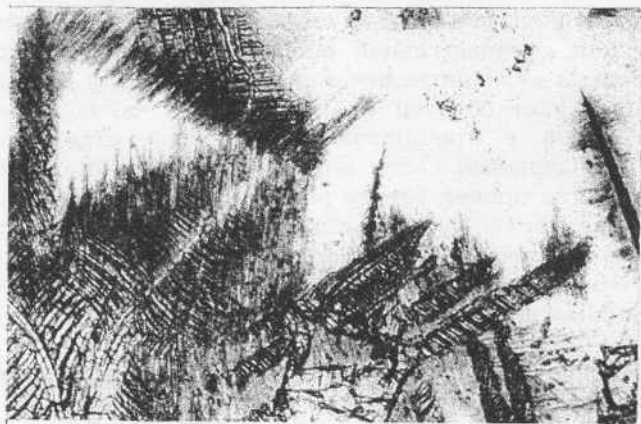


Рис. 2. Скелетные перистые кристаллиты клинопироксена в чанчаритовом стекле (шлиф, без анализатора)

мощью корундовых порошков, затем — на алмазных пастах. Термогравиметрические измерения были проведены на дериватографе Q-1000. Определение воды манометрическим методом проводилось на созданной нами вакуумной установке, описанной в [8].

На рис. 3 представлен инфракрасный спектр пропускания исследованного стекла в области  $400 - 1400 \text{ см}^{-1}$ . В спектре доминирует широкая полоса с максимумом в области  $1025 \text{ см}^{-1}$  на высокочастотном крыле которой наблюдается плохо разрешенная линия в области  $1150 \text{ см}^{-1}$ . Согласно [6], поглощение в этой области спектра обусловлено антисимметричными валентными колебаниями связей  $\text{S-O-Si(Al)}$ . Слабое поглощение в области  $750 \text{ см}^{-1}$  обусловлено симметричными валентными колебаниями связей  $\text{Si-O-Si}$ , а полоса в области  $450 \text{ см}^{-1}$  — деформационными колебаниями тетраэдров  $\text{SiO}_4$ . Хорошо выраженная полоса с максимумом  $870 \text{ см}^{-1}$ , очевидно, связана с присутствием тетраэдрического алюминия и обусловлена колебаниями связей  $\text{Al-O}$ . Отсутствие полосы в области  $900 - 950 \text{ см}^{-1}$ , где в силикатных стеклах наблюдаются колебания немостиковых связей  $\text{Si-O}$ , свидетельствует о том, что структура исследованного стекла представляет собой высокополимеризованную алюмосиликатную сетку. Это согласуется с химическим составом стекла: среднее отношение числа немостиковых атомов кислорода, приходящихся на один тетраэдрический катион ( $\text{HMK/T}$ , где  $\text{T=Si, Al}$ ), рассчитанное по данным табл. 1, составляет 0.2.

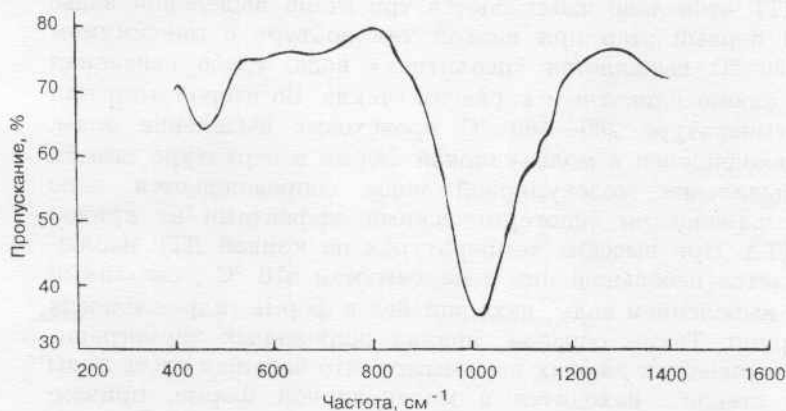


Рис. 3. Инфракрасный спектр чанчаритового стекла

Таблица 1

Средний химический состав (мас. %) чанcharитов  
из различных зон подушечных лав

Компонент	П о р о д а		
	чанcharитовое стекло	сферолитовый чанcharит	массивный чанcharит
SiO <sub>2</sub>	50.30	50.90	51.97
TiO <sub>2</sub>	0.87	0.82	0.79
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.11	16.35	16.23
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.49	3.68	3.91
FeO	3.82	3.64	3.54
MnO	0.13	0.10	0.09
MgO	3.30	4.42	4.71
CaO	6.45	5.14	4.13
Na <sub>2</sub> O	2.88	3.92	2.73
K <sub>2</sub> O	1.45	4.31	6.82
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.52	0.46	0.41
H <sub>2</sub> O+	9.54	4.95	3.78
F	0.04	0.08	0.06
Cl	0.04	-	0.02
Число проб	6	14	17

Для изучения состояния воды в чанcharитовом стекле был проведен термогравиметрический анализ. Полученные кривые ДТА и ДТГ приведены на рис. 4. На кривой ДТГ отчетливо наблюдаются три этапа выделения воды. В первый этап при низкой температуре с максимумом 130 °С выделяется «цеолитная» вода, слабо связанная с алюмосиликатным каркасом стекла. Во второй этап при температуре 280—360 °С происходит выделение воды, находящейся в молекулярной форме в структуре стекла. Выделение молекулярной воды сопровождается явно выраженными эндотермическими эффектами на кривой ДТА. При высоких температурах на кривой ДТГ наблюдается небольшой пик с максимумом 570 °С, связанный с выделением воды, находящейся в форме гидроксильных групп. Таким образом, анализ полученных термогравиметрических данных показывает, что большая часть воды в стекле находится в молекулярной форме, причем, существует вода сильно и слабо связанная с каркасом стекла. Вместе с тем, некоторое количество воды находится в форме гидроксильных групп.

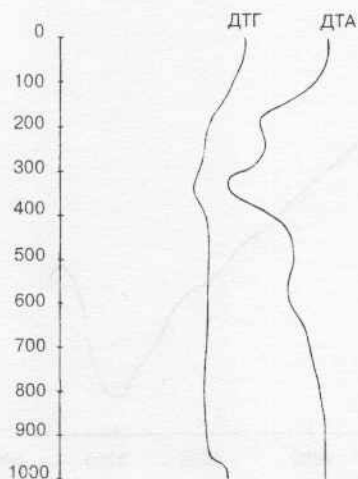


Рис. 4. Дериватограмма чанчаритового стекла.

Для более детального изучения состояния воды в стекле нами была использована ИК - спектроскопия в ближней области спектра. В инфракрасном спектре чанчаритового стекла наблюдаются полосы поглощения с максимумами в области 5200 и 4500  $\text{см}^{-1}$  (рис. 5). Поглощение при 5200  $\text{см}^{-1}$  обусловлено комбинацией валентного и деформационного колебания ОН-групп молекулярной воды, а поглощение при 4500  $\text{см}^{-1}$  приписано комбинации валентных колебаний Si(Al)-ОН

групп [9, 12]. Из спектра видно, что в исследованном стекле вода в основном присутствует в молекулярной форме, что согласуется с результатами термогравиметрического анализа.

В работах [9, 10] показано, что полосы поглощения в области 5200 и 4500  $\text{см}^{-1}$  могут быть использованы для количественного определения концентрации различных форм воды в стеклах. Для этой цели было предложено следующее соотношение, основанное на законе Ламберта-Бэра и связывающее содержание воды в форме  $\text{H}_2\text{O}$  и ОН-групп и интенсивности соответствующих полос поглощения:

$$C = \frac{18 \cdot A}{d \cdot \rho \cdot \epsilon}$$

- где C — концентрация  $\text{H}_2\text{O}$  или ОН-групп (мас. %)  
 18 — молекулярный вес воды (г/моль)  
 A — пиковая интенсивность поглощения  
 d — толщина образца (см)  
 ρ — плотность стекла (г/литр)  
 ε — молярное поглощение (литр/моль·см)

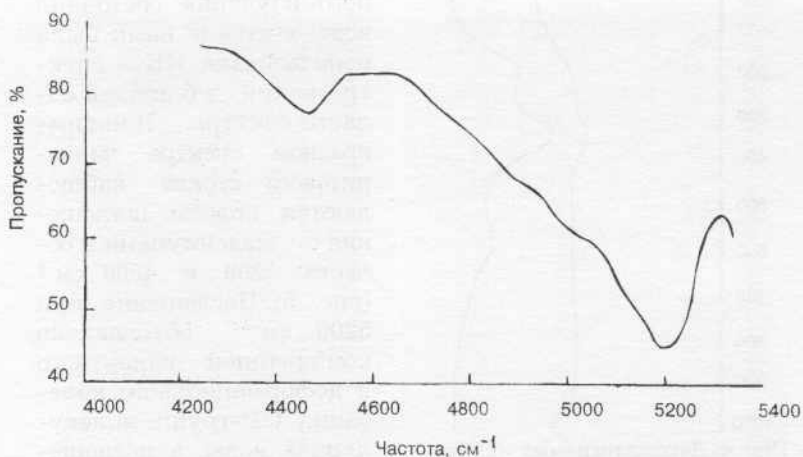


Рис. 5. Инфракрасный спектр чанчаритового стекла в ближней области

В данной работе были использованы значения молярного поглощения  $\epsilon^{5200} = 1.00$  и  $\epsilon^{4500} = 1.85$ . Эти значения были определены нами ранее по десяти образцам природных риолитовых стекол: обсидианов и перлитов [2] по методике, изложенной в работе [10].

По соотношению (1) были вычислены следующие содержания воды в форме молекулярной воды и гидроксильных групп:  $C_{H_2O} = 9.8$  вес. %,  $C_{OH} = 1.3$  вес. %. Общая концентрация воды, определенная методом инфракрасной спектроскопии как сумма  $C_{H_2O}$  и  $C_{OH}$ , составляет 11.1 %. Хорошее соответствие с общим содержанием воды, определенным гравиметрическим ( $C_{H_2O} = 11.1$  вес. %) и манометрическим ( $C_{H_2O} = 11.0$  вес. %) методами свидетельствуют о том, что значения молярного поглощения, полученные нами для природных стекол риолитового состава, применимы для изученного стекла базальтового состава.

Известно [9, 12], что вода в силикатных стеклах при малых общих содержаниях воды (< 1 вес. %) растворяется в основном в форме гидроксильных групп. В стеклах с высоким содержанием воды большая часть воды находится в молекулярной форме. Однако, концентрация гидроксильных групп в стеклах, закаленных из водосодержащего расплава, достаточно высока и достигает значений



порядка 2,5 % [9, 10, 12]. В исследованном чанчаритовом стекле при общем высоком содержании воды (11,1 %), содержание гидроксильных групп значительно ниже, чем в стеклах, закаленных из расплава, и составляет 1,3 %.

В работе [11] на основании изучения экспериментально гидратированных стекол показано, что повышенные содержания молекулярной воды и, соответственно, более низкие концентрации гидроксильных групп характерны для стекол гидратированных при низких температурах. В [1] методом локального рентгеноспектрального анализа было показано, что для гидротермально измененных стекол по сравнению с неизменными наблюдается уменьшение содержания натрия и особенно калия и некоторый привнос кальция. В чанчаритовом стекле эти закономерности также прослеживаются: резкое уменьшение содержания калия, некоторое уменьшение содержания натрия и увеличение — кальция по сравнению с массивным и сфереролитовым чанчаритом, расположенным под коркой стекла (табл 1).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что чанчаритовые стекла — это гидротермально измененные стекла, и высокое содержание воды в них обусловлено постмагматической низкотемпературной гидратацией стеклообразной корки подушечных лав, которая непосредственно контактировала с морской водой.

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

## Литература

1. Борисовский С. Е. Изучение микрохимической неоднородности кислых водосодержащих стекол методом локального рентгеноспектрального анализа //Перлиты, М., Наука, 1981, С. 140—152.
2. Быков В. Н., Наседкин В. В., Анфилогов В. Н., Еремьев В. Н. Вода в вулканических стеклах: Исследование методом инфракрасной спектроскопии //Геохимия, в печати.



3. *Золотарев Б. П., Ильинская М. Н., Кориневский В. Г.* Состав и геохимические особенности калиевой щелочной разновидности трахиандезито-базальтов//Изв. АН СССР, сер. геол., 1975, № 1, С. 136—149.
4. *Кориневский В. Г.* Новые данные по стратиграфии вулканического девона на юге западного склона Мугоджар//Вулканизм Южного Урала, Свердловск, УНЦ АН СССР, 1974, С. 111—119.
5. *Кориневский В. Г.* Эффузивы Урала, Свердловск, Изд-во УрГУ, 1987, 144 с.
6. *Лазарев А. Н.* Колебательные спектры силикатов. Л., 1968, 347 с.
8. *Наумов Г. Б., Салазкин А. Н., Миронова О. Ф., Савельева Н. И.* Методы изучения флюидных ореолов при поисках гидротермальных руд. М., ГЕОХИ, 1983, 75 с.
9. *McMillan P. F.* Water solubility and speciation model//Rev.Mineral., 1994. V. 30, P. 131—156.
10. *Newman S., Stolper E. M., Epstein S.* Measurement of water in rhyolitic glasses: Calibration of an infrared spectroscopic technique//Am. Mineral., 1986. V. 71. P. 1527—1541.
11. *Olbert B. H., Doremus R. H.* Infrared study of soda-lime glass during hydration and dehydration//J. Am. Ceram. Soc., 1983. V. 66. P. 163—166.
12. *Stolper E. M.* Water in silicate glasses: An infrared spectroscopic study//Contrib. Mineral. Petrol. 1982. V. 81. P. 1—17.