

В. Е. Еремяшев, А. Ю. Волков, В. Н. Быков, В. Н. Анфилов, В. В. Наседкин

ПОВЕДЕНИЕ ВОДЫ В ГИДРАТИРОВАННОМ ОБСИДИАНЕ И ПЕРЛИТЕ ПО ДАННЫМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ И ТЕРМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

V. E. Eremiashev, A. Yu. Volkov, V. N. Bykov, V. N. Anfilogov, V. V. Nasedkin

WATER IN EXPERIMENTALLY HYDRATED OBSIDIAN AND PERLITE: NIR STUDY

Structural forms of water have been studied in experimentally hydrated obsidians by near infrared spectroscopy. Molecular water and hydroxyl group contents were determined and dependence water these forms contents as function of total water content were established. Behaviour of water in perlite the annealing at temperatures of 100—500 °C is investigated by NIR-spectroscopy, obtained data are compared with the results of thermal research. The temperature intervals of dehydration for different species of water are established.

Введение

Известно, что вода в природных стеклах может находиться в двух формах: гидроксильной и молекулярной [8, 10]. Соотношение этих форм определяется общим содержанием воды и генезисом стекол.

В обсидиане, где общее содержание воды мало (< 1%), она находится, преимущественно, в гидроксильной форме. В перли-тах общее содержание воды составляет 1—6 мас. % (достигая иногда 12 %). Основная часть воды находится в молекулярной форме [4, 7]. В зависимости от генезиса перлиты делятся на первичные, образовавшиеся при высокотемпературной гидратации обсидиана, и вторичные, насыщение водой которых происходило при относительно низких температурах. Соотношение форм воды в стеклах, полученных путем закалки водосодержащих расплавов, определено в работах [8, 10]. Очевидно, что это соотношение должно характеризовать также и первичные перлиты. Вторичные перлиты отличаются от первичных тем, что соотношение между различными формами воды смещено в сторону большего содержания молекулярной воды.

1. Гидратация стекла

Нами было изучено структурное положение воды в экспериментально гидратированном обсидиане ПР-1 Параванского месторождения. Химический состав исходного обсидиана следующий: 75.0 % SiO₂, 13.57 % Al₂O₃, 0.98 % Fe₂O₃, 0.14 % TiO₂, 0.22 % MgO, 0.81 % CaO, 3.96 % Na₂O, 4.67 % K₂O, 0.34 % H₂O. Гидратация тонких пластинок обсидианов проводилась в автоклавах в платиновых ампулах при температурах 700—800 °C и давлениях 300—1000 бар. Затем образцы были отшлифованы и отполированы с двух сторон. Инфракрасные спектры в области 4000—6000 см⁻¹ были зарегистрированы на спектрометре Specord-61 со скоростью 125 см⁻¹/мин. Использовалась щелевая программа 2, время настройки до полного отклонения 4.5 сек и диапазон измерения коэффициента полного пропускания 0—100 %.

На рис. 1 представлены инфракрасные спектры пропускания исследованных стекол. В спектрах наблюдаются полосы поглощения в области 5200 и 4500 см⁻¹. Полоса поглощения в области 5200 см⁻¹ обусловлена комбинацией валентного и деформационного колебания молекулярной воды, а полоса в области 4500 см⁻¹ — комбинацией валентных колебаний Si(Al)-ОН групп [9—11].

В [9, 10] показано, что для количественного определения концентрации различных форм воды в силикатных стеклах можно использовать полосы поглощения в области 5200 и 4500 см⁻¹, обусловленные колебаниями молекулярной воды и гидроксильных групп, соответственно. Для этой цели было предложено следующее соотношение, основанное на законе Ламберта-Бэра и связывающее содержание воды в форме H₂O и ОН-групп и интенсивности соответствующих полос поглощения:

$$c = \frac{18 \cdot A}{d \cdot p \cdot \varepsilon} \quad (1)$$

где c — концентрация H_2O или OH -групп (вес. %)
 18 — молекулярный вес воды (г/моль)
 A — пиковая интенсивность поглощения
 d — толщина образца (см)
 p — плотность стекла (г/литр)
 ε — молярное поглощение (литр/моль·см)

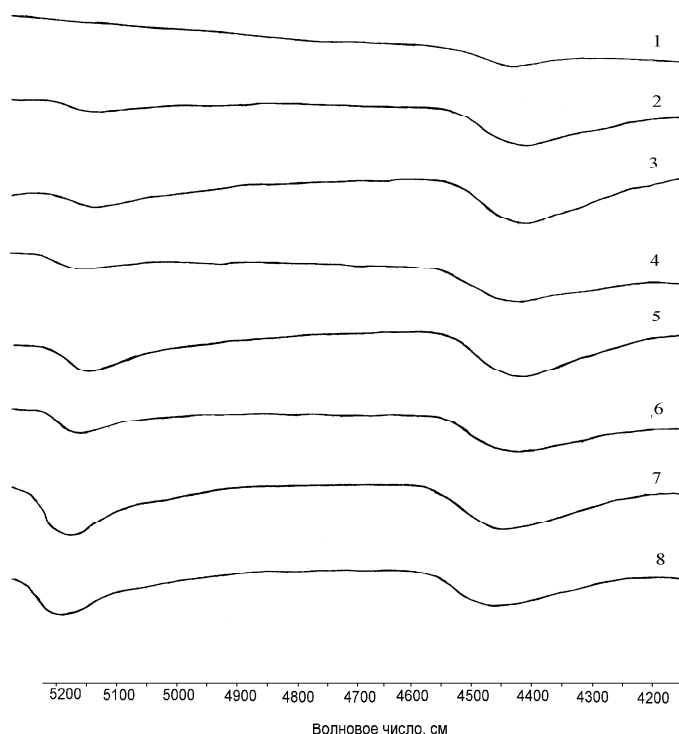


Рис. 1. Инфракрасные спектры исходного (1) и гидратированных обсидианов (2—8)

Коэффициенты молярного поглощения ε для линий 4500 см^{-1} и 5200 см^{-1} для стекол риолитового состава были определены в [10—11]. Они равны $1.73 \text{ литр/моль}\cdot\text{см}$ (ε^{4500}) и $1.61 \text{ литр/моль}\cdot\text{см}$ (ε^{5200}) соответственно.

В табл. 1 представлено общее содержание воды, а также концентрации ее различных форм (гидроксильные группы и молекулярная вода), вычисленные по инфракрасным спектрам с использованием этих значений молярного поглощения.

Таблица 1

Гидратированные обсидианы: экспериментальные данные

№	Время t , ч	Температура T , °C	Давление P , бар	Содержание молекулярной воды, вес. %	Содержание OH групп, вес. %	Общее содержание воды, вес. %
1	-	-	-	0	0.3	0.3
2	72	800 (первый опыт)	300	0.3	1.1	1.4
3	72	800 (второй опыт)	300	0.5	1.2	1.7
4	24	700 (первый опыт)	1000	0.7	1.4	2.1
5	24	700 (второй опыт)	1000	1.0	1.4	2.4
6	24	800	1000	1.4	1.9	3.3
7	48	700 (первый опыт)	1000	2.7	1.8	4.5
8	48	700 (второй опыт)	1000	2.7	2.1	4.8

Примечание: образец № 1 — исходный негидратированный обсидиан.

На рис. 2 представлены концентрации воды, находящейся в молекулярной и гидроксильной формах в зависимости от общего содержания воды в изученных стеклах. Из рисунка видно, что в исходном негидратированном обсидиане вся вода, содержание которой составляет 0.3 вес. \% ,

находится в форме гидроксильных групп. В гидратированных обсидианах при повышении общего содержания воды концентрация гидроксильных групп возрастает и достигает предельных значений порядка 2 вес. %, тогда как концентрация молекулярной воды увеличивается значительно быстрее, и в стеклах с общим содержанием воды около 4 вес. % содержание воды в молекулярной форме и в форме гидроксильных групп становится приблизительно одинаковым. Полученные результаты согласуются с распределением воды в экспериментально гидратированных стеклах, изученных в [11].

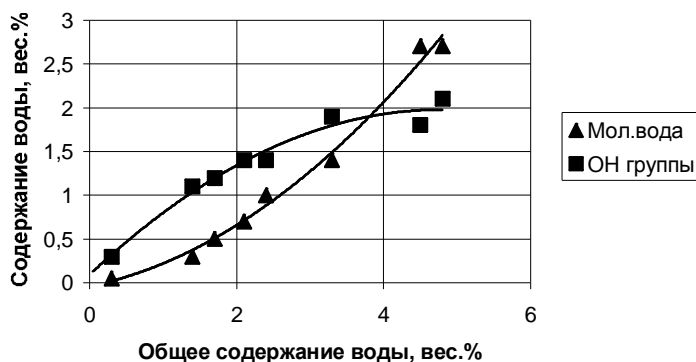


Рис. 2. Концентрация воды в молекулярной и гидроксильной формах в зависимости от общего содержания воды в гидратированных обсидианах

2. Дегидратация стекла

Одним из наиболее распространенных методов исследования состояния воды в перлитах является метод ДТА. С его помощью установлено, что в перлитах можно выделить несколько типов связей воды со структурой стекла [3]. Однако, значения температур пиков, наблюдаемых при дегидратации стекла у разных авторов сильно различаются [2—6]. Это можно объяснить тремя причинами:

1. Исследуются перлиты из разных регионов и образовавшиеся в различных условиях;
2. Применяются разные методики получения термограмм;
3. По-разному интерпретируются полученные результаты.

Важную информацию о состоянии и поведении воды в природных стеклах дает инфракрасная спектроскопия. Преимущество этого метода заключается в том, что он позволяет четко разделить воду в образце на молекулярную и гидроксильную. Сравнение ИК спектров исходных образцов и отожженных при разных температурах и сопоставление с данными термического анализа позволяет изучить поведение разных форм воды при дегидратации.

Нами был исследован перлит ПА-1 Нежданкинского месторождения (71.05 % SiO_2 ; 11.07 % Al_2O_3 ; 0.05 % TiO_2 ; 4.00 % Na_2O ; 1.60 % K_2O ; 1.09 % CaO ; 0.15 % MgO ; 0.03 % MnO ; 0.67 % Fe_2O_3 ; 9.9 % H_2O). Перлит ПА-1 представляет собой плотное стекло, которое имеет светло-зеленую окраску. В тонких сколах стекло прозрачное, содержит включения микролитов пироксена и плагиоклаза.

Термический анализ перлита выполнен на дериватографе Q-1500 (Венгрия). Для анализа использовали порошок стекла, растертого в вибрмельнице до размера зерен 0.2 мм. При термическом анализе регистрировались кривые изменения температуры (Т), веса (TG), дифференциального изменения веса (ДТГ) и ДТА. Чувствительность ДТГ—250 мВ, ДТА—250 мВ. Скорость нагрева 5 °С/мин. Предельные температуры нагрева 500 и 1000 °С.

Для получения ИК спектров перлита изготавливались плоскопараллельные пластины толщиной 0.15—0.25 мм. Пластины шлифовали в обезвоженном керосине на корундовых порошках и полировали на алмазных пастах. Пластины перлита подвергли ступенчатому отжигу при температурах 100, 150, 200, 300, 400, 450 и 500 °С. Образец выдерживался в течение четырех часов при каждой температуре. После каждого этапа отжига регистрировали инфракрасные спектры образца в диапазоне 4000—6000 см^{-1} . Методика снятия спектров, соотнесения полос и расчета концентрации форм воды подробно описана выше.

На кривой ДТГ перлита ПА-1 наблюдаются два интенсивных пика с минимумами при температурах 50—60 °С и 155—165 °С и слабый пик около 330—350 °С (рис. 3). На кривой ДТА наблюдается несимметричный эндотермический пик с минимумом при температуре около 100 °С (рис. 3). Потери веса соответствуют содержанию воды 9.9 % (рис. 4).

В инфракрасных спектрах исследованного исходного перлита в диапазоне 4000—6000 см⁻¹ наблюдаются две интенсивных полосы 4500 и 5200 см⁻¹ (рис. 5, спектр 1). Поглощение в области 5200 см⁻¹ обусловлено интенсивной линией с минимумом на 5200 см⁻¹ и широким плечом со стороны низких частот. Образование плеча полосы 5200 см⁻¹ происходит за счет водородного связывания молекул воды и смещения частоты их колебаний в сторону низких частот.

После прокаливании перлита при температурах 100, 200 и 300 °С в инфракрасном спектре наблюдается постепенное уменьшение интенсивности и изменение формы полосы 5200 см⁻¹ (рис. 5, спектр 2, 3, 4). Изменение формы полосы связано с тем, что уменьшается интенсивность центра полосы и не меняется интенсивность плеча. Интенсивность полосы 4500 см⁻¹ при нагревании до 300°С остается без изменения. После отжига при температуре 400°С в спектре перлита мы зарегистрировали уменьшение до нуля интенсивности всей полосы 5200 см⁻¹ (рис. 5, спектр 5). Интенсивность полосы 4500 см⁻¹ уменьшилась незначительно. После отжига при температуре 500°С

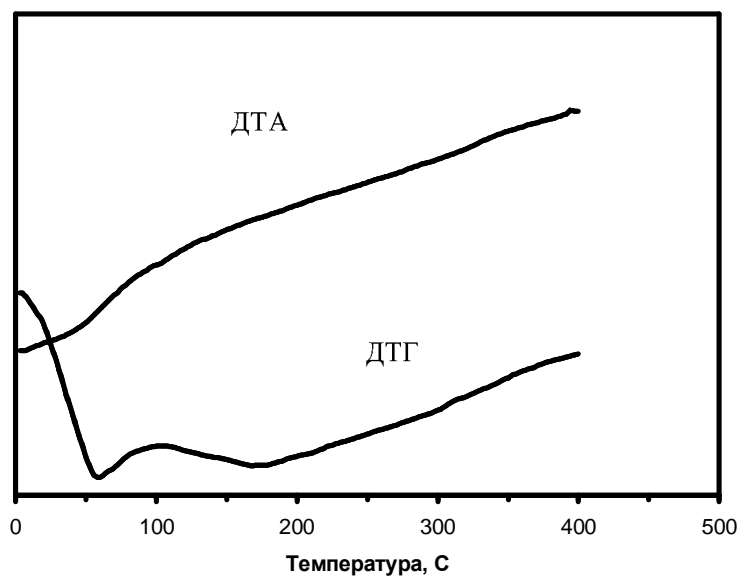


Рис. 3. ДТА и ДТГ перлита ПА-1

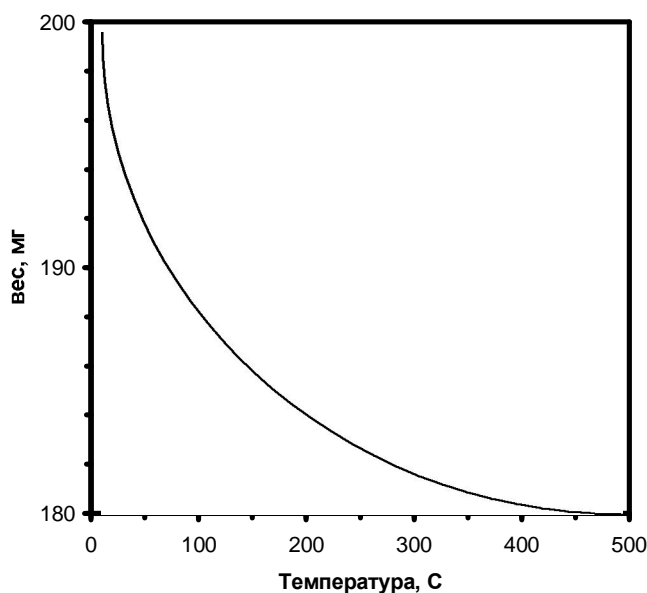


Рис. 4. Кривая потери веса перлита ПА-1

полоса 4500 см⁻¹ полностью исчезла (рис. 5, спектр 6).

При анализе кривых ДТГ порошка перлита мы выделили два диапазона выделения молекулярной воды. Эти диапазоны с минимумами на кривой ДТГ: 50—60 °С и 155—165 °С можно связать с выделением «низкотемпературной» и «высокотемпературной» молекулярной воды. Минимум на кривой при температуре 350 °С мы относим к выделению воды в форме гидроксильных групп.

Наблюдаемые в ИК спектрах две интенсивных полосы 4500 и 5200 см⁻¹ (рис. 3) обусловлены комбинацией валентных колебаний Si (Al)-ОН групп и комбинацией валентных и деформационных колебаний молекулярной воды [8, 10]. Это указывает на то, что вода в перлите находится в двух формах: гидроксильной и молекулярной. Применение методики количественного анализа воды по ИК спектрам позволило нам определить, что в данном образце отношение концентрации воды в молекулярной форме к концентрации гидроксильных групп равно 6. Учитывая это отношение концентраций и общее содержание воды мы определили, что 8.5 % воды в перлите находится в молекулярной форме и 1.5 % — в гидроксильной форме. Высокое содержание молекулярной воды указывает на то, что данный перлит является вторичным.

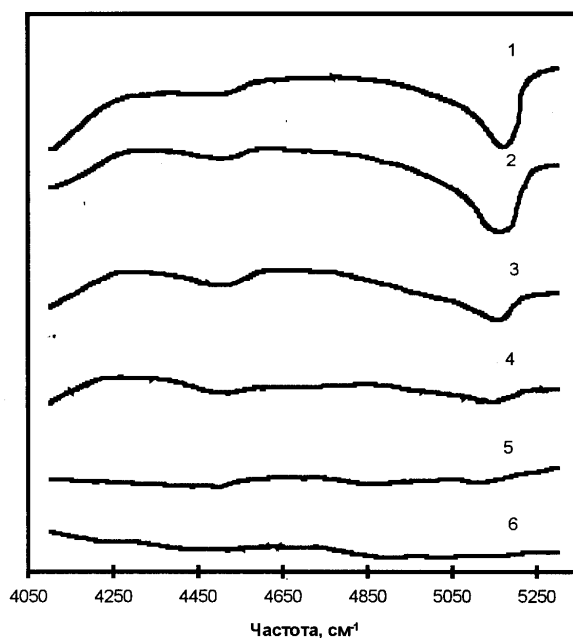


Рис. 5. ИК спектры перлита:

1 — исходный, 2 — после отжига при 100 °С, 3 — при 200 °С, 4 — при 300 °С, 5 — при 400 °С, 6 — при 500 °С

Наблюдаемые изменения спектров перлита после отжига обусловлены уменьшением содержания разных форм воды при дегидратации. Дегидратация перлита при температурах 100—300 °С происходит путем выделения, главным образом, молекулярной воды, а при 300—500 °С — гидроксильной формы воды. Ряд авторов [2—6] отмечают то, что гидроксильной форме воды соответствуют более высокие температуры выделения — 700—900 °С. Однако, тот факт, что полоса 4500 см⁻¹ исчезает после прокаливания при 500 °С, свидетельствует, что в данном перлите гидроксильные группы удаляются при гораздо более низких температурах.

Полоса 5200 см⁻¹, обусловленная колебаниями воды в молекулярной форме имеет сложную структуру, что позволяет предположить присутствие в перлите как минимум двух типов молекулярной воды. Первый тип молекулярной воды связан с самой полосой 5200 см⁻¹, а другой тип — с ее низкочастотным плечом. Изменение формы полосы при отжиге перлита при температурах 100—300 °С показывает, что эти два типа характеризуются разными температурами дегидратации: при температуре 200 °С интенсивность полосы 5200 см⁻¹ уменьшилась почти в два раза («низкотемпературная» вода), тогда как интенсивность ее низкочастотного плеча практически не изменилась («высокотемпературная» вода).

Выводы

1. В гидратированных обсидианах при повышении общего содержания воды концентрация гидроксильных групп возрастает и достигает предельных значений порядка 2 вес. %, тогда как концентрация молекулярной воды увеличивается значительно быстрее, и в стеклах с общим содержанием воды около 4 вес. % содержание воды в молекулярной форме и в форме гидроксильных групп становится приблизительно одинаковым.

2. Исследованный перлит содержит воду в двух формах (молекулярной и гидроксильной) и является вторичным.

3. Дегидратация перлита при температурах 100—300 °С проходит с выделением молекулярной воды, а при 300—500 °С — с выделением гидроксильной формы воды.

4. Молекулярная вода в перлите присутствует в двух видах, которые характеризуются различными минимумами на кривой ДТГ и обуславливают сложную форму полосы 5200 см⁻¹ в ИК спектрах. Первый вид — «низкотемпературная», слабо связанная со структурой молекулярная вода, которая характеризуется пиком 50—60 °С на кривой ДТГ и полосой 5200 см⁻¹ в ИК спектрах. Второй вид — «высокотемпературная», сильно связанная со структурой молекулярная вода, которой соответствует пик 155—165 °С на кривой ДТГ и плечо полосы 5200 см⁻¹.

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

Литература

1. Быков В. Н., Наседкин В. В., Анфилогов В. Н., Еремяшев В. Е. Вода в вулканических стеклах: исследование методом инфракрасной спектроскопии // *Геохимия*, в печати.
2. Израелян В. Р. Исследование структуры обсидианов и перлитов некоторых месторождений Армянской ССР // *Перлиты*. М., Наука, 1981, с. 187—194.
3. Матиас В. В., Наседкин В. В., Петрова Н. В., Борисова Н. И., Михайлова Н. С. О характере воды и гидроксидов в кислых водосодержащих стеклах Восточной Сибири // *Продукты вулканизма как полезное ископаемое*. Изд-во «Наука», 1975, с. 96—104.
4. Наседкин В. В. Основные закономерности формирования месторождений водосодержащих стекол и пути их промышленного использования // *Перлиты*. М., Наука, 1981, с. 17—42.
5. Петров В. П. О характере термических изменений вулканического стекла // *Перлиты*. М., Наука, 1981, с. 166—176.
6. Сергеев Н. И. Особенности технологии получения вспученного перлита из сырья различных месторождений // *Перлиты*. М., Наука, 1981, с. 225—241.
7. Эпельбаум М. Б., Салова Т. П., Завельский В. О., Янев Й. Вода в вулканических стеклах. Препринт. Черногловка, 1991, 55 с.
8. Newman S., Stolper E., Epstein S. Measurement of water in rhyolitic glass: Calibration of an infrared spectroscopic technique // *American mineralogy*. 1986, v. 71, № 11—12, p. 1527—1541.
9. Shen A., Keppler H. Infrared spectroscopy of hydrous silicate melts to 1000°C and 10 kbar: Direct observation of H₂O specification in diamond-anvil cell. *American Mineralogist*. 1995, v. 80, p. 1335—1338.
10. Stolper E. Water in Silicate Glasses: An Infrared Spectroscopic Study // *Contributions Mineralogy and Petrology*. 1982, v. 81, № 1, p. 1—17.
11. Silver L. A., Ihinger P. D., Stolper E. The influence of bulk composition on the speciation of water in silicate glasses // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1990, v. 104, p. 142—162.