

Ф. В. ЧУХРОВ, Л. П. ЕРМИЛОВА, Е. С. РУДНИЦКАЯ

К ВОПРОСУ О ХАРАКТЕРЕ ВОДЫ АПОФИЛЛИТА

Апофиллит — $KFCa_4Si_8O_{20} \cdot 8H_2O$ принадлежит к числу минералов, образующихся в горных породах и рудных месторождениях из относительно низкотемпературных гидротермальных растворов. Высокое содержание калия в апофиллите дало основание использовать его для определения возраста позднегидротермальной минерализации. Так как ионы калия в кристаллической решетке апофиллита окружены водой, то от прочности ее связи в минерале должна зависеть и прочность связи в нем калия и аргона.

Наиболее подробное исследование о воде апофиллита было выполнено Госснером и Краусом (Gossner, Kraus, 1928). Эти авторы обнаружили, что после прогрева при $150^\circ C$ раздробленного (но не истертого в порошок) апофиллита потеря веса составляла не более 0,1—0,2%. Прогревание спайной пластинки в течение 10—20 час. (до установления постоянного веса) показало, что при $200^\circ C$ апофиллит теряет всего 0,58% H_2O (общее содержание H_2O в минерале 16,1%). При нагревании до $245^\circ C$ потеря воды составила лишь около 3%; после погружения в воду эта потеря медленно восстанавливалась. До температуры $245^\circ C$ апофиллит не обнаруживал признаков замутнения и оставался прозрачным. При $245^\circ C$ происходило замутнение минерала. При $248^\circ C$ он потерял 9,24% воды; произошло разрушение решетки без последующего восстановления при поглощении воды полученным продуктом. Приведенные данные указывают на то, что вода апофиллита не выделяется до $200^\circ C$ и не является цеолитной, а это в свою очередь косвенно указывает на прочность связи аргона и калия в структуре минерала.

Авторами настоящей статьи для уточнения представлений о воде апофиллита и ее выделении было проведено изучение минерала с применением инфракрасной спектроскопии и методов нагревания.

Инфракрасные спектры апофиллитов характеризуются следующими полосами (рис. 1).

1. В области призмы $NaCl$: а) узкая интенсивная полоса 1690 , к которой примыкает полоса 1550 см^{-1} (деформационные колебания OH); б) основная полоса с главным максимумом ~ 1018 и четким дублетом $1127—1102\text{ см}^{-1}$ на ее высокочастотном плече; в) узкая полоса с двумя максимумами: $788—770\text{ см}^{-1}$.

2. В области призмы KBr : а) полоса 598 см^{-1} со ступенькой 625 см^{-1} ; б) широкая интенсивная полоса с тремя максимумами: $530—502—477\text{ см}^{-1}$.

3. В области призмы LiF : а) узкая интенсивная полоса 3557 см^{-1} ; б) слабые полосы 3420 , 3300 и 3180 см^{-1} , в) интенсивная полоса около 3020 см^{-1} .

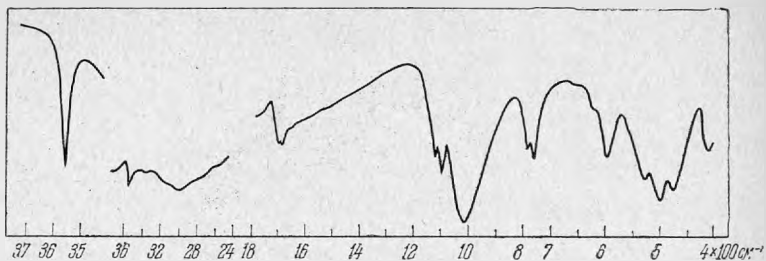


Рис. 1. Типичный ИК-спектр апофиллита

Спектры всех изученных авторами апофиллитов из девяти разных месторождений одинаковы по положению и строению полос поглощения (имеются лишь незначительные различия в форме полосы 3020 см^{-1}) и четкости проявления отдельных максимумов.

По положению и форме главного максимума (1018 см^{-1}) основной полосы ИК-спектр апофиллита отвечает спектрам силикатов группы слюд, но отличается от них наличием дублета $1127\text{—}1102\text{ см}^{-1}$ и интенсивной полосы $788\text{—}770\text{ см}^{-1}$, соответствующей по положению колебаниям кольцевых элементов (Плюсина, 1961) — четырехчленных колец из кремнекислородных тетраэдров, образующих в структуре апофиллита бесконечные слои. Интенсивная полоса 598 см^{-1} , по-видимому, также обязана колебаниям связей в кольцах. Максимумы 530 и 477 см^{-1} по положению близки к тем, которые в этой области наблюдаются у слюд типа мусковита. Наличие третьего максимума ($\sim 502\text{ см}^{-1}$), очевидно, объясняется различием сочленения кремнекислородных тетраэдров в слоях апофиллита и слюды.

Полоса 1690 см^{-1} , соответствующая деформационным колебаниям групп ОН воды, имеет сложный характер. Ее основной интенсивный максимум, лежащий у 1690 см^{-1} , переходит со стороны низких частот в пологое плечо с едва заметным перегибом примерно около 1640 см^{-1} и плавно сменяется максимумом в области 1550 см^{-1} . В полосе 1690 см^{-1} , по-видимому, сочетаются два максимума (1690 и 1640), которые разделяются при частичном удалении воды в процессе нагревания.

В области валентных колебаний групп ОН наблюдаются две интенсивные полосы: узкая (3565 см^{-1}) и более широкая (3020 см^{-1}); между ними находятся менее четкие слабые полосы, переходящие одна в другую. Положение двух интенсивных валентных полос близко к тому, которое характерно для кристаллогидратов солей неорганических кислот (Юхневич, 1963). Характер изменения этих полос при нагревании апофиллитов — пропорциональное уменьшению интенсивности деформационной полосы 1690 и валентных полос 3565 и 3020 см^{-1} — позволяет с уверенностью говорить о том, что вода входит в апофиллит в виде молекул H_2O .

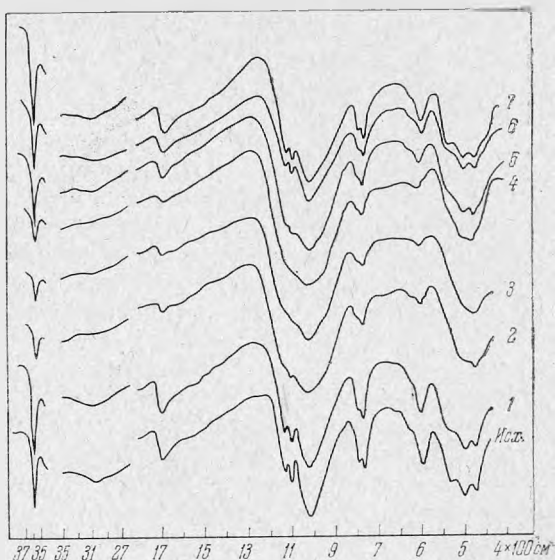
Прогревание апофиллита из Ахалциха в виде порошкового препарата, нанесенного на пластинку из NaCl , с промежуточной съемкой ИК-спектров дало следующие результаты (см. рис. 2).

После прогревания в течение 3 час. при 250°C ИК-спектр апофиллита практически не изменился. Интенсивность полос 3565 , 3020 и 1690 см^{-1} заметно не уменьшилась. Незначительно уменьшилась четкость максимумов $1127\text{—}1102$, $788\text{—}770$ и $530\text{—}502\text{—}477\text{ см}^{-1}$.

Прогревание в течение 4,5 час. при той же температуре привело к сильному уменьшению интенсивности полосы 1690 и полос 3020 и 3565 см^{-1} . Проявился более четкий максимум: 1640 см^{-1} . На месте четкого дублета $1127\text{—}1102\text{ см}^{-1}$ на основной полосе остались две ступеньки; главный максимум — 1018 см^{-1} — расширился. Уменьшились интенсивность и четкость максимумов $788\text{—}770\text{ см}^{-1}$. Менее интенсивными стали полосы 598 см^{-1} , но ступенька у 625 см^{-1} еще сохранилась. Сильно изменилась

Рис. 2. Изменение ИК-спектра апофиллита из Ахалциха при кратковременном нагревании

1 — 3 часа; 2 — 4,5 часа; 3 — 5,5 часов; 4 — 7 час. и последующем насыщении водой (5 — 3,5 суток, 6 — 6 суток, 7 — 11 суток)



полоса $530-502-477\text{ см}^{-1}$. Максимум 530 см^{-1} исчез. Максимумы 502 и 477 см^{-1} утратили четкость.

Прогревание в течение 5,5 час. вызвало уменьшение интенсивности всех рассмотренных выше полос и уменьшение четкости отдельных максимумов. Максимум 788 см^{-1} превратился в чуть заметную ступеньку. Стал мало заметным максимум 502 см^{-1} . Интенсивность полос в области деформационных и валентных колебаний уменьшилась. Полоса 3020 см^{-1} стала едва заметной.

Прогревание в течение 7 час. привело к полному исчезновению полосы 3020 и очень сильному уменьшению полосы 3565 см^{-1} . Полоса 1690 см^{-1} сохранилась, а полоса 1640 см^{-1} практически исчезла; исчезли максимумы $1127-1102$ и 788 см^{-1} . Главный максимум 1080 см^{-1} сильно расширился.

После насыщения водой (3,5 суток) прогретого в течение 7 час. препарата в спектре начали восстанавливаться отдельные максимумы и увеличилась их интенсивность. По истечении 6 суток максимумы полос стали еще более четкими, а через 11 суток насыщения водой четкость полос и отдельные максимумы спектра апофиллита практически имели первоначальную интенсивность.

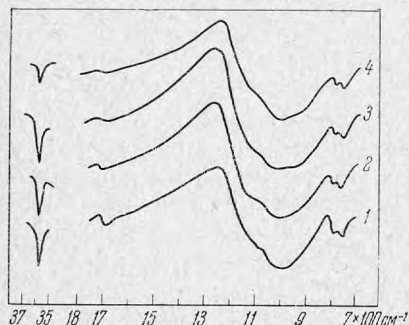


Рис. 3. Изменение ИК-спектра апофиллита из Тетюхе при длительном нагревании в кристаллах
1 — 20 час.; 2 — 46 час.; 3 — 68 час.;
4 — 96 час

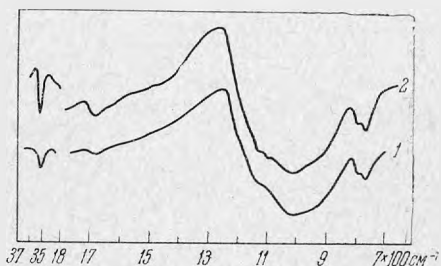
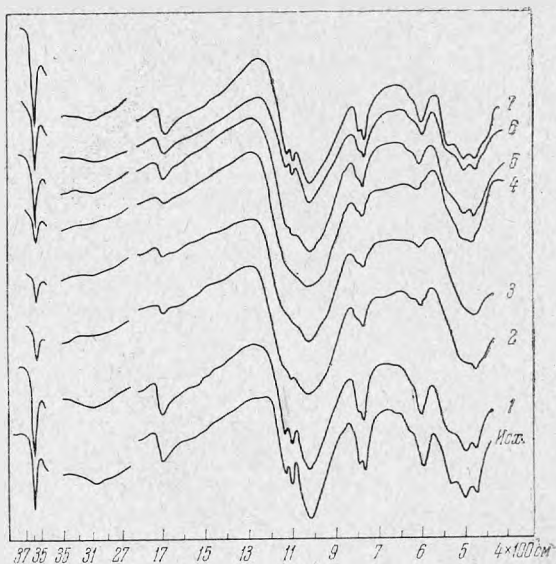


Рис. 4. ИК-спектры апофиллита из Тетюхе
1 — после прогревания горюшка в течение 96 час.; 2 — после выдерживания прогретого образца в воде в течение 72 час.

Рис. 2. Изменение ИК-спектра апофиллита из Ахалциха при кратковременном нагревании
 1 — 3 часа; 2 — 4,5 часа; 3 — 5,5 часов; 4 — 7 час. и последующем насыщении водой (5 — 3,5 суток, 6 — 6 суток, 7 — 11 суток)



полоса $530-502-477\text{ см}^{-1}$. Максимум 530 см^{-1} исчез. Максимумы 502 и 477 см^{-1} утратили четкость.

Прогревание в течение 5,5 час. вызвало уменьшение интенсивности всех рассмотренных выше полос и уменьшение четкости отдельных максимумов. Максимум 788 см^{-1} превратился в чуть заметную ступеньку. Стал мало заметным максимум 502 см^{-1} . Интенсивность полос в области деформационных и валентных колебаний уменьшилась. Полоса 3020 см^{-1} стала едва заметной.

Прогревание в течение 7 час. привело к полному исчезновению полосы 3020 и очень сильному уменьшению полосы 3565 см^{-1} . Полоса 1690 см^{-1} сохранилась, а полоса 1640 см^{-1} практически исчезла; исчезли максимумы $1127-1102$ и 788 см^{-1} . Главный максимум 1080 см^{-1} сильно расширился.

После насыщения водой (3,5 суток) прогретого в течение 7 час. препарата в спектре начали восстанавливаться отдельные максимумы и увеличилась их интенсивность. По истечении 6 суток максимумы полос стали еще более четкими, а через 11 суток насыщения водой четкость полос и отдельные максимумы спектра апофиллита практически имели первоначальную интенсивность.

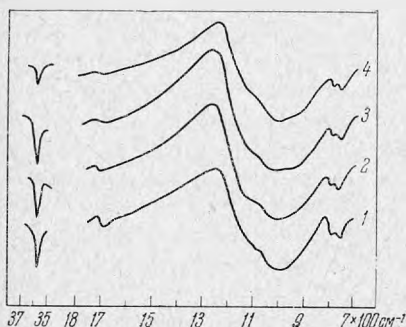


Рис. 3. Изменение ИК-спектра апофиллита из Тетюхе при длительном нагревании в кристаллах
 1 — 20 час.; 2 — 46 час.; 3 — 68 час.; 4 — 96 час

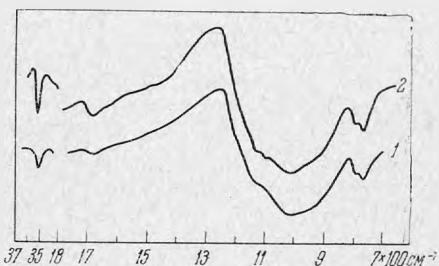


Рис. 4. ИК-спектры апофиллита из Тетюхе
 1 — после прогревания порошка в течение 96 час.; 2 — после выдерживания прогретого образца в воде в течение 72 час.

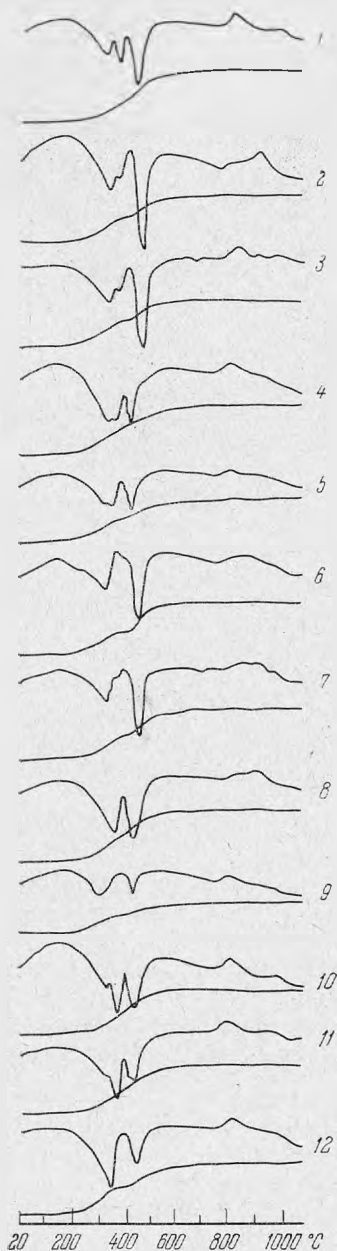


Рис. 5. Кривые нагревания апофиллитов

1 — Перса, обр. 1; 2 — Акмая, обр. 1; 3 — Акмая, обр. 2; 4 — Уравели; 5 — Ковсу; 6 — г. Тура; 7 — Батыстау; 8 — Кансай; 9 — р. Нидым; 10 — Перса, обр. 2; 11 — Перса, обр. 3; 12 — Старая Крепость

Более длительное непрерывное нагревание (96 час. при 250—260° С) апофиллита из Тетюхе, взятого в виде кристаллов (рис. 3) и порошка (рис. 4), приводит к результатам, практически не отличающимся от охарактеризованных выше. Насыщение порошков апофиллитов водой и в этом случае приводит к постепенному восстановлению четкости полос и максимумов.

Почти пропорциональное уменьшение интенсивности полос 1690—1640 и 3565—3020 $см^{-1}$ при прогревании и восстановлении интенсивности этих полос в процессе насыщения образца водой, так же как и других полос в спектре, указывает на то, что они принадлежат не гидроксилам, а молекулярной воде, которая входит в структуру апофиллита как кристаллизационная, а не цеолитная. Таким образом, подтверждается предположение Госснера и Крауса о том, что апофиллит является кристаллогидратом.

Форму и положение валентных полос поглощения воды апофиллита можно объяснить, если принять во внимание, что молекулы воды в его структуре представляют собой диполи. Один из водородов сильно оттянут кислородом кремнекислородного тетраэдра и образует сильную водородную связь, которой, по-видимому, отвечает полоса 3020 $см^{-1}$; связанная с этим водородом гидроксильная группа оказывается практически невозмущенной, так как ее ближайшими соседями являются ионы кальция и калия. Таким гидроксилам должна соответствовать полоса 3565 $см^{-1}$, которую дают очень слабо возмущенные группы ОН.

Молекулы воды являются как бы распорками, удерживающими элементы структуры. При удалении молекул воды жесткость каркаса в структуре апофиллита нарушается; она становится неупорядоченной, что и проявляется в размывании полос в области призм NaCl и KBr, а при длительном нагревании даже в исчезновении некоторых из них. Наличие двух деформационных и нескольких валентных полос поглощения для воды указывает на то, что в минерале она находится в двух разных положениях. Это согласуется с приведенными ниже данными термического анализа (два эндотермических максимума). По-видимому, вода двух разных положений начинает удаляться из апофиллита одновременно, но вода из одного положения удаляется полностью при более низкой температуре.

Важнейшим результатом изучения апофиллита методом инфракрасной спектроскопии является подтверждение представления

о кристаллизационном характере воды минерала. Ее содержание может уменьшиться только при достижении определенной температуры и ниже ее является постоянным.

Кривые нагревания и потери веса апофиллитов. Как видно из рис. 5, термограммы различных апофиллитов обнаруживают весьма значительное сходство по характеру и положению основных прогибов и подъемов на кривых нагревания. В деталях строения кривых нагревания есть незначительные различия. Например, у некоторых апофиллитов в области 300—400° С имеется всего один резко выраженный прогиб с максимумом при 335—350° (Старая Крепость, Бога, Батыстау, Кансай, р. Тура, р. Нидым), а у большинства апофиллитов в этом интервале имеются два прогиба с максимумами при 300—340° и при 350—380° С. Характерно, что у части апофиллитов оба эти прогиба выражены практически одинаково (Уравели, Старая Крепость и др.); но вместе в тем у некоторых апофиллитов более резко выражен первый прогиб (Перса — обр. 1, Акмая — обр. 1 и 2) или второй (Перса — обр. 2 и 3, Коксу). Весьма сходным у всех апофиллитов является прогиб резко выраженного эндотермического эффекта с максимумом при 410—480° С. На кривых нагревания некоторых апофиллитов имеется слабо выраженная остановка или прогиб с максимумом при 695—800° С (Акмая, Батыстау, Кансай, Перса, Бога). На всех кривых нагревания фиксируется экзотермический эффект с максимумом при 800—910° С; на большинстве кривых имеется также второй экзотермический пик или подъем с максимумом 920—980° С.

Термогравиметрические кривые показывают, что до температуры 200° С практически никаких изменений веса апофиллита не происходит, что свидетельствует о полном или почти полном сохранении содержащейся в нем воды; это согласуется с данными Г. В. Гвахария (1951) и других авторов по дегидратации минерала. В интервале температур от 200 до 400—460° С апофиллит теряет около половины содержащейся в нем воды. Эта потеря в основном отвечает термическим эффектам в интервале 300—400° С. Приблизительно столько же воды выделяется при температуре от 400—460° до 550—600° С, в основном в связи с эндотермическим эффектом в интервале 410—480°, когда происходит полное разрушение минерала. Выделение воды в два интервала температур в приблизительно равных количествах можно считать характерным для апофиллитов (Vorma, 1961). По Э. Принсу (Prince, 1971) одному из термических эффектов отвечает выделение из минерала HF.

Проведенное исследование подтвердило предположение, что вода апофиллита является кристаллизационной, а не цеолитной. Ее выделение из минерала начинается при температуре несколько выше 200° С; ниже этой температуры минерал устойчив.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Гвахария Г. В. Цеолиты Грузии. Тбилиси, Изд-во АН Груз. ССР, 1951.
- Космина И. И. О результатах исследования инфракрасных спектров поглощения ряда кольцевых силикатов.— Ж. структ. химии, 1961, 2, № 3.
- Ланевич Г. В. Успехи в применении ИК-спектроскопии для характеристики ОН-связей.— Усп. хим., 1963, 32, вып. 11.
- Wessner B., Kraus O. Über die chemische Zusammensetzung von Apophyllit.— Z. Krist., 1928, 68.
- Prince E. The hydrogen positions in apophyllite.— Amer. Min., 1971, 56, № 1-2.
- Vorma A. A new apophyllite occurrence in the Viipuri Rapakivi Area.— Bull. Com. géol. Finlande, 1961, № 196.