

В. Е. Еремяшев, В. Н. Быков, В. Н. Анфилов

**ОСОБЕННОСТИ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ
В БЛИЖНЕЙ ОБЛАСТИ КАРКАСНЫХ И СЛОИСТЫХ
ВОДОСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ**

V. E. Eremiashev, V. N. Bykov, V. N. Anfilogov

**THE FEATURES OF NIR SPECTRA OF FRAMEWORK
AND LAYER HYDROUS MINERALS**

Behavior of water have been investigated in layer silicates, zeolites and opals by NIR spectroscopy. The questions of a NIR spectroscopic technique of minerals were discussed. The features of a position and form of bands in infrared spectra were described. Efficiency of a NIR spectroscopy were shown to study water species in these minerals.

Введение

В последние годы для определения положения воды в минералах и силикатных стеклах успешно используются спектры в ближней ИК области ($4000\text{—}8000\text{ см}^{-1}$) [9—11, 13, 16—18, 21]. Полосы в этой области, где наблюдаются колебания обертонов и составных частот деформационных и валентных колебаний связей О-Н, могут быть соотнесены с гидроксильными группами и водой в молекулярной форме. Однако, при исследовании структуры полос воды в силикатных стеклах [14, 19, 22] возникает ряд проблем, связанных с тем, что позиции различных форм воды в них изучены недостаточно. Дополнительную информацию о структуре полос воды в ближней ИК области можно получить, изучив инфракрасные спектры минералов, в которых формы вхождения воды и ее структурная позиция хорошо известны.

В связи с этим мы провели исследование ИК спектров минералов в области $4000\text{—}8000\text{ см}^{-1}$, в которых положение воды надежно установлено структурными методами [1, 3, 8, 10, 11, 23]. Целью исследования является изучение инфракрасных спектров воды в минералах в ближней области, возможности их ин-

терпретации и использование полученных данных для анализа структурного положения воды в стеклах и расплавах.

Эксперимент

Регистрация спектров в ближней ИК области связана с требованиями к образцам. Интенсивность основных линий поглощения в ИК спектрах пропорциональна количеству поглощающих группировок и частиц. Интенсивность полос поглощения для обертонов и составных колебаний как правило на два порядка меньше интенсивности основной полосы. Поэтому для регистрации спектров в области обертонов и составных частот воды в минералах необходимо увеличить на два порядка количество осцилляторов. Это достигается применением прозрачных пластинок толщиной не менее 0.1 мм, вырезанных из монокристаллов. Поскольку инфракрасные спектры водосодержащих минералов в ближней области имеют большое количество полос, то в качестве образцов для исследования выбраны минералы с преобладанием одной формы воды.

Исследованы следующие минералы, содержащие воду только в гидроксильной форме: пирофиллит, тальк, минералы группы слюд (мусковит, биотит, литиево-фтористый биотит, циннвальдит, флогопит). Минералы группы цеолитов (гейландит, хабазит, стильбит, стеллерит, анальцит, натролит) содержат воду в молекулярной форме, и они использованы для изучения спектров молекулярной воды. Опал, содержащий воду в обеих формах, был использован для изучения структурного положения воды в скрытокристаллических и аморфных минералах. Аттестация образцов выполнена методами рентгеноструктурного, микронзондового и термического анализов (табл.). Авторы выражают благодарность Е. В. Белогуб, В. Г. Кориневскому, Е. В. Кориневскому, С. Н. Никандрову, В. В. Масленникову, В. А. Попову, А. М. Юминову за предоставление образцов.

При исследовании были использованы пластинки минералов толщиной от 0.1 до 1 мм, которые были отшлифованы на корундовых порошках, и отполированы на алмазных пастах. Запись спектров проводили в области $4000\text{—}8000\text{ см}^{-1}$ на спектрометре Sresord-61 со скоростью 125 см/мин для получения обзорных спектров и 31.25 см/мин для получения спектров отдельных полос. Использовались щелевая программа 2, время настройки до полного отклонения 4.5 сек и диапазон измерения коэффициента чистого пропускания 0—100 %.

Таблица 1

Характеристика исследованных образцов

	Название минералов	Мас. %															Рентгеновский анализ
		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	Rb ₂ O	F	H ₂ O 100°	H ₂ O 1000°	Сум-ма	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	Пирофиллит*	65.7	0.0	28.6	0.1	0.0	0.2	0.0	0.2	0.2	н/о	н/о	н/о	0.1	5.3	100.4	пирофилит+ каолин
2	Тальк благородный**	64.4	0.0	0.1	3.9	0.1	26.1	0.1	0.2	0.1	н/о	н/о	н/о	0.1	4.7	99.7	тальк
3	Тальк 1**	64.4	0.0	0.1	3.9	0.1	26.1	0.1	0.2	0.1	н/о	н/о	н/о	0.1	4.7	99.7	тальк+хлорит +кварц
4	Тальк 2**	62.4	0.0	0.2	0.2	0.0	31.5	0.0	0.2	0.1	н/о	н/о	н/о	0.1	4.5	99.0	тальк+хлорит
5	Литиево-фтористый биотит 395-61*	44.5	0.1	18.8	10.4	3.8	0.3	0.1	0.2	9.2	2.9	1.9	7.4	0.0	1.7	100.3	Политип 1М
6	Циннвальдит 395-5*	45.6	0.2	18.8	9.3	3.7	0.2	0.1	0.3	9.9	2.6	7.1	н/о	н/о	2.6	100.4	Политип 1М
7	Литиево-железистый мусковит 410а*	45.7	0.0	18.9	7.1	5.1	0.0	0.0	0.2	9.1	3.9	1.6	8.04	0.7	0.7	100.9	Политип 1М со следами политипа 2М ₁
8	Биотит 70/12*	42.6	0.2	20.2	8.9	5.5	0.4	0.1	0.4	10.3	2.5	1.2	3.7	н/о	4.2	99.9	Политип 1М
9	Циннвальдит Б-85*	42.8	0.1	20.5	9.0	5.2	0.8	0.1	0.4	10.1	2.5	1.3	2.2	н/о	4.9	100.1	Политип 1М

Окончание таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
10	Тетраферро-флогопит K ₂ -27*	41.2	0.5	10.3	7.4	0.2	24.6	0.1	0.8	10.5	н/о	н/о	0.8	н/о	4.2	100.4	Политип 1М
11	Мусковит 19-9*	45.7	0.1	33.6	2.0	0.1	0.9	0.1	0.8	10.1	н/о	н/о	2.0	н/о	5.7	99.1	Политип 1М
12	Хабазит**	59.5	0.0	16.9	0.0	0.0	0.0	8.3	1.0	0.1	н/о	н/о	н/о	н/о	13.2	99.9	Хабазит
13	Гейландит**	66.8	0.1	10.9	0.1	0.1	0.2	4.2	1.7	0.8	н/о	н/о	н/о	1.1	13.6	99.6	Гейландит
14	Анальцит**	55.8	0.1	22.8	0.2	0.0	0.0	0.0	14.1	0.1	н/о	н/о	н/о	0.1	7.4	100.6	Анальцит
15	Натролит**	46.8	0.0	27.7	0.0	0.0	0.0	0.0	16.9	0.1	н/о	н/о	н/о	0.1	8.3	99.9	Натролит
16	Стеллерит**	52.1	0.0	16.9	0.1	0.0	0.2	7.7	0.4	2.9	н/о	н/о	н/о	2.9	16.2	100.4	Стильбит-стеллерит
17	Стильбит**	57.8	0.6	14.8	0.4	0.0	0.0	8.1	0.1	0.2	н/о	н/о	н/о	3.8	14.6	100.4	Стильбит-стеллерит
18	Опал-1**	97.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	н/о	н/о	н/о	0.2	2.3	100.0	СТ-опал
19	Опал-2**	98.6	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	н/о	н/о	н/о	0.1	0.8	99.8	СТ-опал
20	Опал-3**	98.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	н/о	н/о	н/о	0.2	1.6	100.6	аморфный
21	Опал-4**	93.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	н/о	н/о	н/о	1.0	4.7	99.3	СТ-опал
22	Опал-5**	90.5	0.0	1.3	0.0	0.0	0.1	0.3	0.1	0.1	н/о	н/о	н/о	2.2	5.7	100.3	СТ-опал
23	Опал-6**	93.6	0.0	0.1	0.3	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	н/о	н/о	н/о	2.4	3.5	100.6	СТ-опал
24	Опал-7**	93.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	н/о	н/о	н/о	2.9	4.4	100.9	СТ-опал
25	Опал-8**	94.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1	н/о	н/о	н/о	2.0	3.7	99.6	СТ-опал

Примечания: * — состав определен традиционными методами химического анализа; ** — состав определен методом рентгеновского микрозондового анализа. н/о — не определялось. Местонахождение: 1 — Куль-Юрт-Гау, 2 — Шабровское м-е, 3—4 — Онотское м-е, 5—9 — Ильменские горы, 10 — Вишневые горы, 11 — Байкский массив, 12 — Баженовское м-е, 13 — Присакмаро-Вознесенская зона, р. Дергаиш, 14 — Якутия, р. Нижняя Тура, 15 — Вишневые горы, 16 — м-е Кличка, Забайкалье, 17 — Сакмарская зона, р. Торангул, 18, 19, 21—25 — Кемпирсайское м-е, 20 — Радужное м-е.

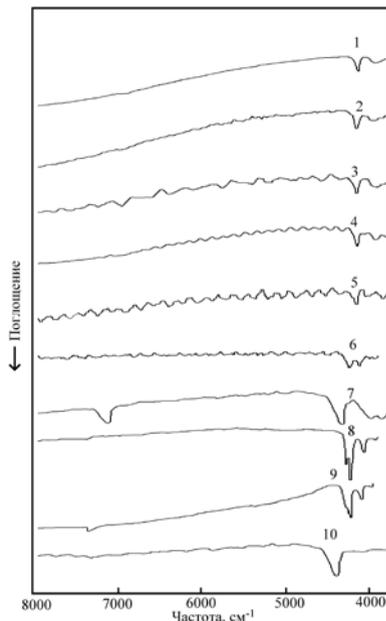
Описание спектров

На рисунках 1—3 приведены инфракрасные спектры исследованных минералов в области $4000—8000\text{ см}^{-1}$. При анализе спектров мы исходили из того, что как правило всю воду в минералах можно разделить на три формы: вода в виде гидроксильных групп, структурно связанная молекулярная вода и «подвижная» молекулярная вода. Удаление воды первых двух типов связано с разрушением минерала, а удаление «подвижной» воды носит обратимый характер и не связано с изменением структуры минерала. К третьей форме воды относятся цеолитная, адсорбционная, поверхностная вода, вода в каналах и трещинах [4].

Нами учитывались полуэмпирические закономерности для ИК спектров твердых тел и растворов с водородной связью: молекулы H_2O в структуре имеют узкие полосы поглощения в области валентных $3500—3700\text{ см}^{-1}$ и деформационных колебаний $1550—1700\text{ см}^{-1}$, полимеры из молекул и неориентированные молекулы H_2O имеют широкую полосу поглощения в области деформационных колебаний, сдвинутую в сторону больших частот по сравнению со свободными молекулами. Возникновение водородной связи с молекулой воды отражается в смещении частоты валентного колебания в сторону низких частот и расширении полосы, а также в смещении частоты деформационного колебания в сторону больших частот и в температурной зависимости полос спектра.

Рис. 1. Инфракрасные спектры пиррофиллита, талька, слюд в ближней области.

1 — литиево-фтористый биотит Б-395-61, 2 — циннвальдит Б-395-5, 3 — литиево-железистый мусковит 410а, 4 — биотит 70/12, 5 — циннвальдит Б-85, 6 — феррофлогопит Кс-27, 7 — мусковит 19-9, 8 — благородный тальк, 9 — тальк 1, тальк 2, 10 — пиррофиллит



Область 4000—8000 см^{-1} является областью обертонов и составных частот, и появление обертонов не всегда является признаком ангармоничности колебаний молекулы воды. Интенсивность полос обертонов и составных частот не пропорциональна интенсивности основной полосы и возрастает в ряду: валентные—валентные, валентные—деформационные, деформационные—деформационные [2]. В связи с этим при описании ИК спектров указывалось только положение полос и их форма.

В спектре пиррофиллита (рис. 1, спектр 10) зарегистрирована интенсивная узкая полоса с минимумом 4610 см^{-1} . В пиррофиллите гидроксильные группы связаны с алюминием в октаэдрах, поэтому можно предположить, что частота 4610 см^{-1} является составной частотой валентных колебаний группы Al-O-H [5].

Спектры благородного талька, талька 1 и 2 идентичны (рис. 1, спектры 8, 9). В спектре талька присутствуют четыре интенсивные полосы 4050, 4175, 4315 и 4360 см^{-1} . Интенсивную полосу 4315 см^{-1} и более слабую полосу 4360 см^{-1} следует отнести к составным колебаниям воды, связанных с валентными колебаниями межслойных OH групп (3590 и 3630 см^{-1}) и каркаса. Природа полос 4050 и 4175 см^{-1} не выяснена. Слабая полоса 7160 см^{-1} является обертоном полосы основных колебаний 3590 см^{-1} .

Минералы группы слюд в спектрах имеют полосы в диапазоне 4000—4500 см^{-1} . Так, в спектре биотита (рис. 1, спектр 4) присутствуют слабые широкие полосы 4040 и 4230 см^{-1} и узкая полоса 4430 см^{-1} . Аналогичные линии наблюдаются в спектрах литево-фтористого биотита и циннвальдита (рис. 1, спектры 1, 2, 5). В спектре мусковита (рис. 1, спектр 3, 7) эти полосы сдвинуты в высокочастотную сторону (4080, 4220 и 4526 см^{-1}). В спектре флогопита (рис. 1, спектр 6) присутствуют только две полосы сложной формы — 4200 и 4310 см^{-1} . Эти составные полосы связаны с колебаниями гидроксила и слоев каркаса. Полосу около 7000 см^{-1} следует считать обертоном основной полосы 3500—3700 см^{-1} .

Таким образом, в области обертонов и составных частот колебаний воды перечисленных выше минералов количество, форма и интенсивность полос различны, что отражает различия в структурном положении гидроксильных групп.

Исследованные цеолиты по ИК спектрам можно разделить на три вида. Цеолиты первого вида (гейландит и хабазит, рис. 2, спектры 1, 2) в спектре имеют две асимметричные широкие полосы с максимумом около 6960 и 5180 см^{-1} . Обе полосы имеют крыло со стороны низких частот. Второй вид цеолитов (натролит,

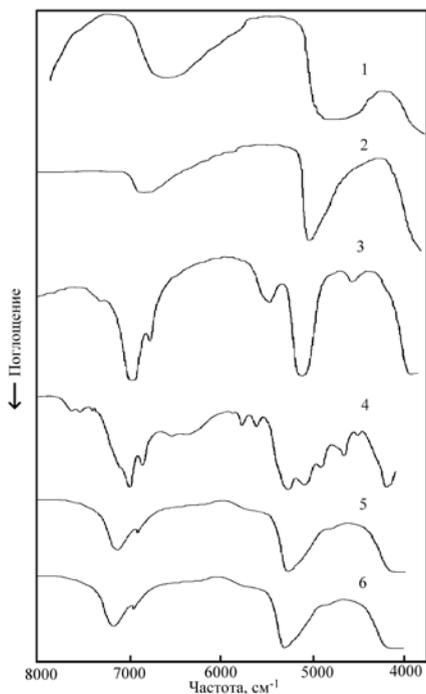


Рис. 2. Инфракрасные спектры цеолитов и анальцима в ближней области.

1 — хабазит, 2 — гейландит, 3 — анальцим, 4 — натролит, 5 — стильбит, 6 — стеллерит

анальцим, рис. 2, спектры 3, 4, имеет в спектре две группы узких полос различной интенсивности в областях $4300\text{—}5300\text{ см}^{-1}$ и $6300\text{—}7500\text{ см}^{-1}$. В спектрах цеолитов третьего вида (стильбит, стеллерит, рис. 2, спектры 5, 6) наблюдаются полосы поглощения, которые представляют собой суперпозицию ши-

роких асимметричных полос около 6960 и 5180 см^{-1} и узких полос около $6780\text{—}6790\text{ см}^{-1}$ и $4740\text{—}4750\text{ см}^{-1}$.

Полоса 6960 см^{-1} в спектрах цеолитов первого вида является первым обертоном полосы валентных колебаний воды (3480 см^{-1}), существующей в ИК спектрах этих минералов [4, 6, 7]. Сходная по форме полоса 5180 см^{-1} может интерпретироваться как составная полоса, обусловленная валентными (3480 см^{-1}) и деформационными (1680 см^{-1}) колебаниями молекул воды. Форма полос позволяет сделать вывод о том, что полосы 5180 см^{-1} и 6960 см^{-1} являются составной полосой и первым обертоном воды, адсорбированной минералом или находящейся в каналах и трещинах.

Группы из трех узких полос около 7000 см^{-1} : 6800 , 7000 и 7250 см^{-1} в спектре анальцима и 6570 , 6900 и 7200 см^{-1} в спектре натролита (второй вид цеолитов), согласно [7], являются набором типа $\nu\text{-w}$, ν и $\nu\text{+w}$, где ν соответствует обертому колебаний воды 6900 см^{-1} . Значения w соответствуют удвоенной частоте колебаний кристаллической решетки ($200\text{—}300\text{ см}^{-1}$). Наблюдаемые

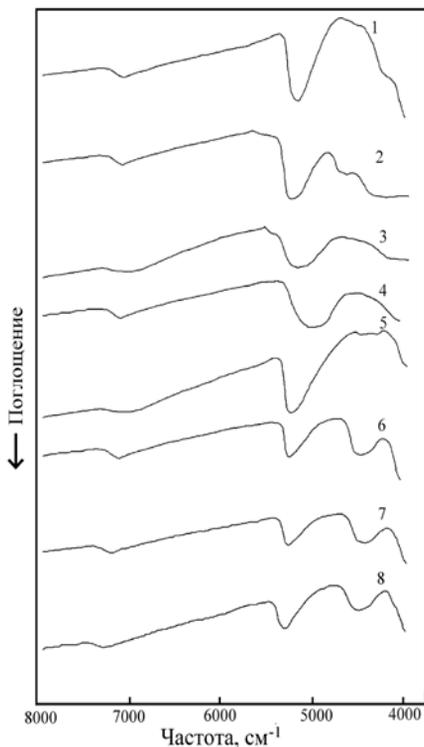


Рис. 3. Инфракрасные спектры опалов

Номера на рисунке соответствуют номерам опалов в таблице 1

группы узких полос 4680 , 5220 и 5540 см^{-1} в анальците, 4640 , 5210 и 5540 см^{-1} в натролите также являются набором типа ν - w , ν и $\nu+w$, но с $\nu = 5210 \text{ см}^{-1}$, соответствующей частоте составных колебаний молекул воды. Такие группы из трех узких полос должны соответствовать молекулам воды, занимающим строго определенное положение в структуре минерала, что позволяет отнести

их к структурно связанной форме воды.

Полосы 6960 см^{-1} и 5180 см^{-1} в ИК спектрах цеолитов третьего вида аналогичны полосам в спектрах цеолитов первого вида и являются первым обертоном полосы валентных колебаний воды (3480 см^{-1}) и полосой с составной частотой валентных (3480 см^{-1}) и деформационных (1680 см^{-1}) колебаний молекул воды, абсорбированной минералом или находящейся в каналах и трещинах. Узкие плечи полос около 6780 — 6790 см^{-1} и 4740 — 4750 см^{-1} в спектрах цеолитов третьего вида связаны с тем, что данные минералы содержат кроме адсорбированной воды часть воды в структурно связанном виде.

Таким образом, ИК спектры минералов в ближней области, содержащих структурно связанную и несвязанную молекулярную воду различаются формой полос и могут использоваться для определения степени связывания молекулярной воды.

ИК спектры образцов опалов сходны между собой по положению и форме полос (рис. 3). Все спектры можно разделить

на три группы. Первая группа — ИК спектры, в которых кроме полосы $7000\text{—}7050\text{ см}^{-1}$ наблюдается интенсивная широкая полоса около 5200 см^{-1} (рис. 3, спектры 1, 3, 4). В спектрах второй группы дополнительно присутствует широкая полоса около 4450 см^{-1} (рис. 3, спектры 6—8). Отличие спектров третьей группы от спектров второй группы в том, что на месте широкой полосы $4440\text{—}4460\text{ см}^{-1}$ наблюдается суперпозиция двух полос в области $4340\text{—}4380\text{ см}^{-1}$ и $4440\text{—}4460\text{ см}^{-1}$ (рис. 3, спектры 2, 5). Мы предполагаем, что широкая полоса в области $4440\text{—}4460\text{ см}^{-1}$ связана с колебаниями воды в гидроксильной форме (составная частота). Существование в ИК спектрах опалов третьей группы двух полос в этой области мы связываем с существованием двух видов ОН-групп [10].

Асимметричная полоса 5220 см^{-1} , наблюдаемая во всех спектрах опалов, обусловлена колебаниями молекулярной воды (составная частота валентных и деформационных колебаний). Асимметрия этой полосы может быть объяснена водородным связыванием молекул воды.

В спектрах всех опалов существует также слабая полоса в области $7000\text{—}7050\text{ см}^{-1}$, которую следует рассматривать как обертоны основных валентных колебаний воды в обеих формах [10, 11]. Большая ширина этой полосы связана с тем, что молекулы воды в опале не занимают строго определенного положения в структуре и энергии образующихся связей меняются в широком интервале значений.

Таким образом, представляется возможным изучение способа и степени связывания воды в минералах аморфного, скрытокристаллического и мелкозернистого строения.

Выводы

1. Минералы, содержащие воду в форме гидроксильных групп (пиррофиллит, тальк, мусковит, биотит, флогопит, циннвальдит, опал) характеризуются полосами в области $4000\text{—}4700\text{ см}^{-1}$ и $6800\text{—}7300\text{ см}^{-1}$. В ИК спектрах минералов, содержащих воду в молекулярном виде присутствуют полосы в интервале $5000\text{—}5400\text{ см}^{-1}$ и $6800\text{—}7300\text{ см}^{-1}$.

2. Структурно связанной воде в ИК спектрах минералов соответствуют узкие полосы поглощения. Широкие симметричные полосы поглощения соответствует структурно несвязанной воде. Асимметрию линии поглощения следует приписать колебаниям воды, связанной в кластеры (водородное связывание).

3. Инфракрасные спектры в ближней области отражают особенности взаимодействия воды со структурой минерала и дают основу для изучения воды в стеклах и минералах с неустановленным структурным положением воды.

Литература

1. *Белицкий И. А., Горяинов С. В.* КР- и ИК- спектроскопия природных натролитов // Природные цеолиты. Труды 4-ого Болгарско-советского симпозиума. Бургас, 1985. София, 1986. С. 60—65.

2. *Грибов Л. А.* Теория интенсивностей в инфракрасных спектрах многоатомных молекул. М: Издательство Академии наук СССР, 1963. 156 с.

3. *Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж.* Породообразующие минералы, т. 4. М: Мир, 1966. 483 с.

4. *Рожкова Е. В., Еришова К. С., Солнцева Л. С., Сидоренко Г. А., Лихонина Е. В.* К вопросу о классификации молекулярной воды в минералах. Вып. 20. Новая серия. М: Недра, 1971. 128 с.

5. *Фонарев В. Н., Звягин Б. Б., Рудницкая Е. С., Сидоренко О. В.* Синтетический пирофиллит триклинной политипной модификации 1Тк // Фазовые равновесия и процессы минералообразования. Очерки физико-химической петрологии. Вып. 3. М: Наука, 1972. С. 95—103.

6. *Франк-Каменецкая О. В., Гордиенко В. В., Каминская Т. Н., Зорина М. Л., Костицына А. В.* Вода в структуре минералов анальцим-поллуцитового ряда $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \times \text{H}_2\text{O}-\text{CsAlSiO}_6$ // Записки Всероссийского минералогического общества. 1997. № 2. С.62—71.

7. *Юхневич Г. В., Карякин А. В., Хитаров Н. И., Сендеров Э. Э.* Сравнительная характеристика некоторых цеолитов методом инфракрасной спектроскопии и форма связи воды в натролите // Геохимия. 1961. № 10. С. 849—854.

8. *Adams S. J., Hawkes G. E., Curzon E. H.* A solid state ^{29}Si nuclear magnetic resonance study of opal and hydrous silicas // American Mineralogist, 1991. V. 76. № 11—12. P. 1220—1234.

9. *Beran A.* OH Groups in Nominally Anhydrous Framework Structures: An Infrared Spectroscopic Investigation of Danburite and Labradorite // Physics and Chemistry of Minerals. 1987. V. 14. № 5. P. 441—445.

10. *Graetsch H. and Topalovic-Dierdorf I.* MAS NMR Spectra of Hyalite from Gran Canaria // Chemie der Erde. Geochemistry. 1996. V. 56. P. 387—391.

11. *Graetsch H., Gies H., Topalovic I.* NMR, XRD and IR study on microcrystalline opals // Physics and Chemistry Minerals. 1994. V. 21. P. 166—175.

12. *Frondel C.* Structural hydroxyl in chalcedony (Type B quartz) // American Mineralogist. 1982. V. 67. P. 1248—1257.

13. *Hawthorne F. C., Kimata M., Cerny P., Ball N.* The crystal chemistry of the milarite-group minerals // American Mineralogist. 1991. V. 76. P. 1836—1856.

14. *Keppler H., Shen A.* Infrared spectroscopy of hydrous silicate melts to 1000 °C and 10 kbar: Direct observation of H₂O specification in diamond-anvilcell // *American Mineralogist*, 1995. V. 80. P. 1335—1338.
15. *Labotka T. C., Rossman G. R.* The Infrared Pleochroism of Lawsonite: The Orientation of the Water and Hydroxide Groups // *American Mineralogist*. 1974. V. 59. P. 799—806.
16. *Labowitzky E. and Rossman G.R.* FTIR spectroscopy of lawsonite between 82 and 325 K // *American Mineralogist*. 1996. V. 81. P. 1080—1091.
17. *Labowitzky E. and Rossman G. R.* Principles of quantitative absorbance measurements in anisotropic crystals // *Phys. Chem. Minerals*. 1996. V. 23. P. 319—327.
18. *Miller G. H., Rossman G. R., Harlow G. E.* The Natural Occurrence of Hydroxide in Olivine // *Physics and Chemistry of Minerals*. 1987. V. 14. № 5. P. 461—472.
19. *Newman S., Stolper E., Epstein S.* (1986) Measurement of water in rhyolitic glass: Calibration of an infrared spectroscopic technique // *American mineralogy*. 1986. V. 71. № 11—12. P. 1527—1541
20. *Olbert B. H., Doremus R. H.* Infrared Study of Soda-Lime Glass During Hydration and Dehydration // *Journal of the American Ceramic Society*. 1983. V. 66. № 3. P. 163—166.
21. *Skogby H., Rossman G. R.* OH- in pyroxene: An experimental study of incorporation mechanisms and stability // *American Mineralogist*. 1989. V. 74. P. 1059—1069.
22. *Stolper E.* Water in Silicate Glasses: An Infrared Spectroscopic Study // *Contributions Mineralogy and Petrology*. 1982. V. 81. № 1. P. 1—17.
23. *Yesinowski J. P., Eckert H., Rossman G. R.* Characterization of Hydrous Species in Minerals by High-Speed 1H MAS-NMR // *Journal American Chem. Society*. 1988. V. 110. P. 1367—1375.