на правах рукописи

Еремяшев Вячеслав Евгеньевич

ПОВЕДЕНИЕ ВОДЫ В МОДЕЛЬНЫХ И ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ ПО ДАННЫМ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Специальность 02 00 04 - «Физическая химия»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Челябинск

2008

Работа выполнена в Институте минералогии Уральского отделения РАН

Научный консультант член-корр РАН Анфилогов Всеволод Николаевич

Официальные оппоненты

доктор химических наук, профессор Поляков Евгений Валентинович, Институт химии твердого тела УрО РАН,

доктор химических наук, профессор Рябухин Александр Григорьевич, Южно-Уральский государственный университет,

доктор технических наук, профессор Воронцов Борис Сергеевич, Курганский государственный университет

Ведущая организация
Челябинский государственный университет

Защита состоится «18» июня 2008 г в 14 часов
на заседании специализированного совета Д 212 298 04 при
Южно-Уральском государственном университете по адресу
454080, Челябинск, пр им В И Ленина, 76, ауд 1001

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государственного университета

Автореферат разослан «17» мая 2008 г

Ученый секретарь
специализированного совета
доктор физ -мат наук Б Р Гельчинский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Исследование процесса взаимодействия алюмосиликатных стекол и расплавов с водой имеет научное значение для решения фундаментальной проблемы, связанной с моделированием строения вещества в стеклообразном состоянии Новые данные об особенностях анионной структуры водосодержащих стекол и расплавов способствуют расширению и уточнению представлений, сформулированных в рамках многочисленных моделей строения вещества в аморфном состоянии При этом наиболее перспективным является применение спектроскопических методов исследования, в первую очередь методов колебательной спектроскопии Это определяется как их высокой информативностью, так и высоким уровнем получаемых результатов.

Алюмосиликатные стекла и расплавы широко представлены в земной коре и являются сложными многокомпонентными системами, поведение и свойства которых в широком интервале температур и давлений во многом определяются взаимодействием с растворенными летучими компонентами Одним из основных летучих компонентов этих систем является вода, влияющая на такие важные характеристики стекол и расплавов, как вязкость, плотность и транспортные свойства Поэтому при решении многих геологических и геохимических задач большое значение имеют физико-химические исследования процесса взаимодействия алюмосиликатных стекол и расплавов с водой Широкий спектр составов природных стекол и разнообразие условий их образования определяют сложность и многоплановость этих исследований Один из подходов, который был реализован в данной работе, основан на выборе и детальном исследовании модельных систем, имеющих принципиальное значение, и их сопоставлении с основными типами природных стекол

Цель работы – установление закономерностей, описывающих особенности процесса взаимодействия воды с модельными и природными алюмосиликатными стеклами широкого диапазона составов

Задачи, решаемые в ходе исследования

1 Исследование методами колебательной спектроскопии состояния воды в модельных и природных алюмосиликатных стеклах, включающее изучение влияния общего содержания воды и состава стекла на распределение воды в стеклах между ее формами

2 Исследование методами колебательной спектроскопии влияния процесса взаимодействия с водой на структуру модельных и природных алюмосиликатных стекол

3. Установление механизма образования гидроксильных групп при взаимодействии воды с модельными и природными алюмосиликатными стеклами разного состава

4 Изучение влияния на поведение воды условий образования природных алюмосиликатных стекол разного состава

Научная новизна

1) впервые выполнено систематическое исследование методами колебательной спектроскопии состояния воды в модельных и природных водосодержащих алюмосиликатных стеклах широкого спектра составов,

2) впервые выявлены и обоснованы критерии, позволяющие на основании спектроскопических данных делать вывод о механизме образования гидроксильных групп в водосодержащих алюмосиликатных стеклах широкого спектра составов,

3) впервые получено обоснование положения о том, что модель, описывающая механизм образования гидроксильных групп в алюмосиликатных стеклах при взаимодействии с водой, включает три вида реакций, протекание которых определяется составом стекла и термодинамическими параметрами этого взаимодействия,

4) впервые доказано, что наблюдаемые температурные перераспределения воды между ее формами в водосодержащих стеклах при температурах ниже температуры стеклования обусловлены изменением равновесия только реакции протонно-катионного обмена,

5) разработан подход к количественной оценке влияния на состояние воды в природных алюмосиликатных стеклах особенностей их анионной структуры и процессов постмагматической эволюции

Практическая значимость работы

Исследование процесса взаимодействия воды с модельными алюмосиликатными стеклами и расплавами позволяет прогнозировать поведение при температурном воздействии и уточняет теоретическую основу для моделирования строения и физико-химических свойств водосодержащих алюмосиликатных стекол и расплавов при изучении геологических и технологических процессов, происходящих с их участием

Апробация работы и публикации

Результаты исследования и основные положения, рассматриваемые в этой работе, докладывались на Международных конференциях «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле» (Москва, 1997, 2002, 2005), IX Европейском конгрессе по геонаукам (Страсбург, 1997), Симпозиуме Европейского Союза наук о Земле (Вена, 2006), Международных конференциях «Кристаллохимия, рентгенография, спектроскопия минералов» (Казань, 1997, 2005), «Минералогия Урала» (Миасс, 1998, 2002), ежегодных Международных семинарах и совещаниях по экспериментальной минералогии (Москва, 2003, 2004, 2006, Черноголовка, 2001, Сыктывкар, 2005), Международной конференции «Стекла и твердые электролиты» (Санкт-Петербург, 1999), Международной конференции «Термодинамика и химическое строение расплавов и стекол» (Санкт-Петербург, 1999)

Исследования проводились в Институте минералогии УрО РАН с 1995 по 2007 гг в рамках госбюджетной темы «Физико-химические исследования силикатных расплавов, растворов и стекол как моделей минералообразующих систем» (№ гос регистрации 01 200 202518) по Программе фундаментальных

исследований Отделения наук о Земле РАН «Экспериментальные исследования физико-химических проблем геологических процессов», а также по проектам РФФИ №95-05-14980 «Колебательные спектры и структура магматических расплавов и стекол», 01-05-96426-р2001урал «Вода в силикатных стеклах и расплавах механизм протонно-катионного обмена», 04-05-96070-р2004урал_а «Спектроскопия и структура природных стекол разного генезиса», 07-05-96008-р_урал_а «Роль слоистых образований в структуре водосодержащих щелочноземельных алюмосиликатных стекол и расплавов»

По теме диссертации опубликовано 60 печатных работ, из них 8 работ из списка, рекомендованного ВАК, 3 монографии

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 7 глав и списка литературы из 237 названий Общий объем работы 237 страницы машинописного текста, включая 97 рисунков и 17 таблиц

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Института минералогии УрО РАН, Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН и Института экспериментальной минералогии РАН

Автор выражает благодарность доктору химических наук В Н Быкову, доктору физико-математических наук А Г Симакину, кандидату геолого-минералогических наук Т П Саловой, кандидату физико-математических наук А А Осипову и кандидату химических наук В Н Стрекаловскому за помощь в проведении экспериментов и полезное обсуждение результатов Автор признателен сотрудникам лаборатории экспериментальной минералогии Института минералогии УрО РАН за проведение совместных экспериментов В процессе выполнения работы многие вопросы, связанные с оценкой полученных результатов, обсуждались с профессором В И Чумановым, которому автор выражает искреннюю благодарность

Особую благодарность автор выражает член-корр РАН В Н Анфилогову

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Основные представления о структуре алюмосиликатных стекол и процессе их взаимодействия с водой (обзор литературы)

В главе представлен обзор этапов развития представлений о природе стеклообразного состояния вещества и основных моделей строения силикатных и алюмосиликатных стекол и расплавов *[Лебедев, 1921, Zachariasen, 1932, Warren, 1933, Hagg, 1935, Rundall, 1955, Займан, 1982, Ботвинкин, 1955 Тарасов, 1979, Мюллер, 1968, Фельц, 1986, Варшал, 1993]*, включающий обсуждение особенностей структурной роли основных компонентов алюмосиликатных стекол кремния и алюминия, а также железа и титана, относящихся к основным катионам-сеткообразователям структуры природных стекол и расплавов *[Pauling, 1929, Masson, 1970, Flory, 1973, Gaskell, 1991, Xue, 1993, George, 1996, Gee, Eckert, 1996, Farges, 1986, Kohn, 1998, Ratai, 1998,*

Maekawa, 1997, Angeli, 2000, Romano, 2000, Schmidt, 2000, Cormack, 2001, Henderson, 2002, Lee, 2003, 2005, Allwardt, 2005]

Результаты исследований поведения воды методами колебательной спектроскопии и спектроскопия ЯМР указывают на то, что общее содержание воды в силикатных и алюмосиликатных стеклах и расплавах является функцией их состава, температуры и давления *[Goranson, 1931, 1938, Tomlison, 1956, Хитаров, 1963, 1968, Кадик, 1963, 1971, Эпельбаум, 1980, Dixon, 1994, Holtz, 1995]* Вода во всех стеклах находится в двух формах – молекулярной и в виде гидроксильных групп Соотношение концентраций обеих форм является функцией общего содержания воды, состава стекла и температуры *[Фува, 1969, Moulson, 1961, Barthelomew, 1980, Mysen, 1980, Stolper, 1982, McMillan, Remmele, 1986, Farnan, 1987, McMillan, Holloway, 1987, Silver, Stolper, 1989, 1990, Kohn, 1989,1992, 1998, Goldsmith, Peterson, 1990, Pichavant, 1992, Kumerlen, 1992, Pandya, 1994, Novak, Behrens, 1995, Shen, Keppler, 1995]*, но ни одна из предложенных моделей поведения воды в алюмосиликатных стеклах не описывает всех особенностей этого процесса *[Burnham, Davis, 1975, Burnham, 1979, Mysen, 1980, Silver, Stolper, 1989, McMillan, 1983, 1993, Sykes, Kubiski, 1993, McMillan, 1994, Kohn, 1997, Xue, 1998, Zeng, 1999, 2000, Kohn, 2000, Schmidt, 2000, 2001, Oglesby, 2001, 2002, Padro, 2003]*. По сравнению с экспериментально гидратированными модельными стеклами, природные стекла являются малоизученными *[Stolper, 1982, Newman, 1986, Dixon, 1994]*, что является следствием их более сложного состава и генезиса

В результате анализа литературных данных установлено, что существует необходимость в детальном исследовании методами колебательной спектроскопии модельных водосодержащих алюмосиликатных стекол как высокополимеризованных с разным соотношением Si/Al, так и относительно деполимеризованных стекол с изменяющимся отношением НМК/Т и Si/Al Большой интерес представляет исследование распределения воды по формам в природных стеклах, влияние на это распределение температуры, общего содержания воды и состава стекла, а также применение полученных данных об особенностях распределения воды по формам для определения особенностей эволюционного изменения природного стекла и описания этого взаимодействия на основе единых представлений Все вышесказанное определило выбор цели и задач этого исследования

Глава 2. Методические особенности исследования поведения воды в алюмосиликатных стеклах методами колебательной спектроскопии

Глава включает описание всех основных методик подготовки и аттестации, использованных при синтезе модельных исходных безводных и водонасыщенных алюмосиликатных стекол, подборе и подготовке природных стекол, определении их химического состава, плотности и общего содержания воды Основными методами исследования поведения воды в модельных и природных алюмосиликатных стеклах являлись методы колебательной спектроскопии спектроскопия комбинационного рассеяния света (рамановская спектроскопия) и инфракрасная спектроскопия пропускания и отражения в средней и ближней области Комплексное применение этих методов обеспечило

возможность одновременного исследования как распределения воды между ее формами, так и влияния процесса взаимодействия с водой на структуру исследуемых стекол В главе приводится подробное описание методик регистрации, обработки и интерпретации полученных спектров Рассмотрены вопросы, связанные с влиянием неоднородности и раскристализованности природных стекол на результаты исследования состояния воды

Глава 3. Исследование взаимодействия воды со структурой высокополимеризованных и модельных алюмосиликатных стекол

Несмотря на значительное количество исследовательских работ, существует заметный дефицит данных спектроскопических исследований распределения воды по формам в щелочных алюмосиликатных стеклах широкого спектра составов Это ограничивает возможности всестороннего изучения поведения воды, включающего точное определение механизма образования гидроксильных групп Так, для изучения механизма взаимодействия воды с природными алюмосиликатными стеклами с высоким содержанием SiO_2, принципиальное значение имеет исследование структурного положения воды в модельных высокополимеризованных щелочных алюмосиликатных стеклах, в структуре которых отсутствуют немостиковые атомы кислорода (НМК/Т=0). Анализ данных о состоянии воды в стеклах системы SiO_2-$NaAlSi_3O_8$-H_2O, соответствующей этому критерию *[McMillan, 1986, Silver, 1989, Kohn, 1989, Ochs, 1997, Sykes, 1993, Zhang, 1995, Schmidt, 2000, 2001a]*, указывает на то, что особенно не изученным является вопрос взаимодействия воды с высокополимеризованными щелочными алюмосиликатными стеклами с высоким содержанием алюминия (Al/(Al+Si)>0 5), отдельные данные по которым представлены только в работах *[Silver, 1990, Kohn, 1998]* Особенностью структуры этих стекол является значительное присутствие атомов щелочных металлов, участвующих в компенсации заряда алюминия в тетраэдрах, что способно оказать значительное влияние на взаимодействие с водой

В связи с этим была поставлена задача исследовать взаимодействие воды со стеклами системы SiO_2-$NaAlSiO_4$-H_2O, включающее в себя как относительно хорошо изученный участок составов с низким содержанием алюминия SiO_2-$NaAlSi_3O_8$-H_2O, так и менее исследованный участок $NaAlSi_3O_8$-$NaAlSiO_4$-H_2O, для которого Al/(Al+Si)>0 5

Исследование общей растворимости воды в стеклах этой системы позволило установить, что общее содержание воды в стеклах, полученных при температуре 700°С (973 К) и давлении 2000 атм, возрастает при переходе от стекла состава SiO_2 (3 6 мас %) к стеклу состава $NaAlSi_3O_8$ (5 8 мас %), что согласуется с результатами ранее проведенных исследований *[Кадик, Лебедев, 1968, Кадик, Лебедев, Хитаров, 1971, Farnan, 1987, Silver, 1989]* При переходе к стеклу состава $NaAlSiO_4$ (нефелинового состава) наблюдается еще более значительное увеличение общего содержания воды, растворенной в стекле (рис 1) Особенно значительное увеличение общей растворимости воды происходит при увеличении мольной доли нефелиновой составляющей в составе стекла от 0,5 до 0,6

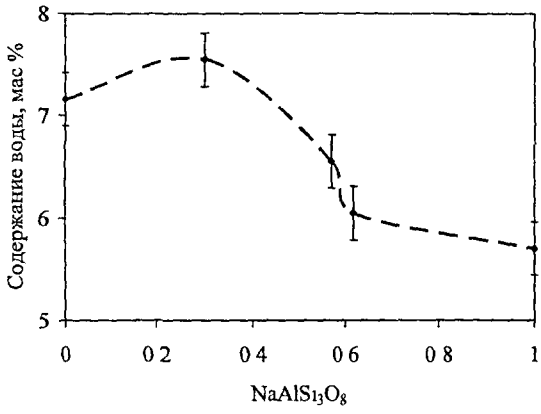


Рис 1. Зависимость общего содержания воды в стеклах системы $NaAlSi_3O_8$-$NaAlSiO_4$ от состава стекла (массовой доли $NaAlSi_3O_8$)

Исследование состояния воды методом ИК спектроскопии в ближней области показало, что во всех ИК спектрах наблюдаются две полосы поглощения с максимумами около 4500 и 5200 $см^{-1}$, положение максимумов которых соответствует частотам составных колебаний гидроксильных групп и воды в молекулярной форме (рис 2) Также присутствует дополнительная полоса с максимумом поглощения около 4000-4200 $см^{-1}$, для которой не существует однозначной интерпретации По интенсивности полос, соответствующих водным формам, был выполнен расчет доли воды, растворенной в молекулярной форме, и доли воды, пошедшей на образование гидроксильных групп

Полученные данные указывают на то, что наблюдаемое увеличение общего содержания воды сопровождается увеличением доли воды, растворенной в молекулярной форме Смещение максимума полосы, соответствующей в ИК спектрах воде в молекулярной форме, может быть связано с увеличением степени связывания молекул воды Наблюдаемое поведение этой полосы позволяет предположить, что процесс растворения воды в молекулярной форме связан с формированием двух ее видов структурно связанной формы и молекулярной воды в составе микрокластеров сложного строения Первая форма определяет положение центра полосы, а вторая – интенсивность его низкочастотного плеча

Рост содержания молекулярной воды при переходе от стекла альбитового состава ($NaAlSi_3O_8$) к стеклу нефелинового состава ($NaAlSiO_4$) в первую очередь связан с ростом содержания воды в составе микрокластеров, что обусловлено ростом доли "нефелиновой" составляющей структуры стекла, способствующей формированию этих кластеров Присутствующие в структуре стекла состава $NaAlSiO_4$ шестичленные кольцевые образования, способствуют формированию полостей, играющих значительную роль при растворении воды в молекулярной форме

Вывод о поведении воды в молекулярной форме подтверждается результатами исследования водосодержащих стекол разреза SiO_2-$NaAlSi_3O_8$ методами ЯМР спектроскопии *[Schmidt, 2000]*, в результате которого в ^1H спектрах был обнаружен рост интенсивности дублета, обусловленного протон-протонным взаимодействием молекул воды

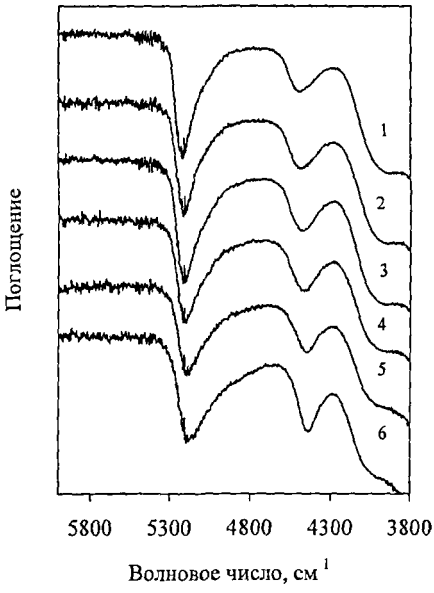


Рис 2 ИК спектры в ближней области водосодержащих стекол системы $NaAlSi_3O_8$-$NaAlSiO_4$
1- $NaAlSi_3O_8$(1),
2 - 0,8$NaAlSi_3O_8$+0,2$NaAlSiO_4$,
3 - 0,7$NaAlSi_3O_8$+0,3$NaAlSiO_4$,
4 - 0,5$NaAlSi_3O_8$+0 5$NaAlSiO_4$,
5 - 0,3$NaAlSi_3O_8$+0,7$NaAlSiO_4$
6 - $NaAlSiO_4$

Наблюдаемое при изменении состава стекла смещение положения максимума более симметричной полосы, соответствующей гидроксильным группам, свидетельствует о влиянии алюминия на процесс их взаимодействия со стеклом Установлено, что в исследованных стеклах наблюдается практически одинаковое содержание гидроксильных групп – около 2 мас %. Сопоставление спектров КР безводных и водосодержащих стекол исследованной системы (рис 3) позволило установить, что при взаимодействии с водой происходит значительное изменение спектров КР, особенно их высокочастотной части, содержащей полосы, отражающие колебания связей в составе структурных единиц с разным числом немостиковых атомов кислорода При этом наибольшие изменения в высокочастотной части спектра наблюдаются в спектре стекол с большой долей $NaAlSi_3O_8$ (альбитовой) составляющей в их составе, а наименьшие – в спектре стекла состава $NaAlSiO_4$ Так в спектре водосодержащего стекла $NaAlSi_3O_8$, по сравнению со спектром исходного безводного стекла этого же состава, отмечено присутствие дополнительной полосы с максимумом около 1000 $см^{-1}$, что свидетельствует о появлении в структуре стекла единиц Q^3 Их появление связано с увеличением степени деполимеризации структуры стекла и является доказательством того, что механизм образования гидроксильных групп в стеклах с высоким содержанием альбитовой компоненты связан не только с протонно-катионным обменом, но и с протеканием реакций с разрывом мостиковых связей Si-O-Si(Al) Отсутствие дополнительных полос в высокочастотной части спектра КР водосодержащего стекла состава $NaAlSiO_4$ обусловлено тем, что при увеличении содержания алюминия, которое сопровождается изменением структуры стекла, имеет место смена механизма образования гидроксильных групп Уменьшается доля гидроксильных групп, образование которых связано с разрывом мостиковых связей Si-O-Si(Al) и увеличивается доля гидроксильных групп, образование которых связано с механизмом протонно-катионного обмена с участием натрия, координирующего избыточный заряд атомов алюминия в тетраэдрах

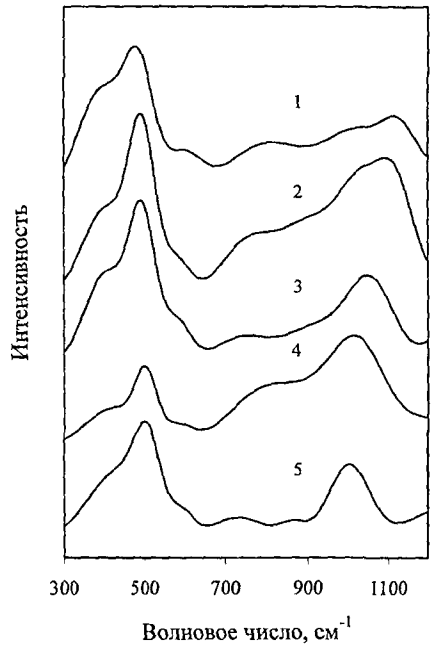
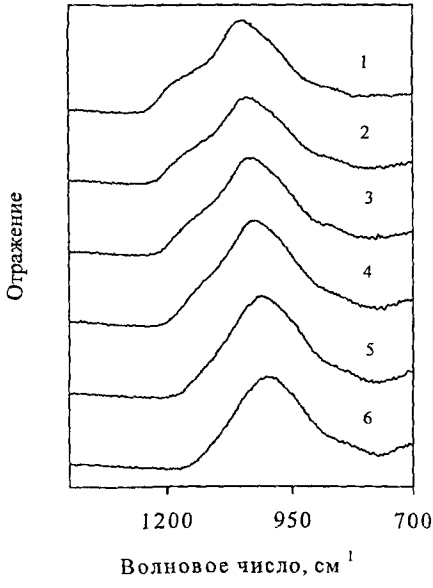


Рис 3 Спектры КР водосодержащих стекол системы $NaAlSi_3O_8$-$NaAlSiO_4$
1 - $NaAlSi_3O_8$,
2 - $0,8NaAlSi_3O_8+0,2NaAlSiO_4$,
3 - $0,5NaAlSi_3O_8+0\ 5NaAlSiO_4$,
4 - $0,3NaAlSi_3O_8+0,7\ NaAlSiO_4$,
5 - $NaAlSiO_4$

Таким образом, процесс взаимодействия воды со стеклами изученной системы с высоким содержанием альбитовой составляющей ($NaAlSi_3O_8$) связан с изменению структуры стекла, которое проявляется в изменении распределения Q^n структурных единиц В то же время, взаимодействие воды со стеклами изученной системы с низким содержанием альбитовой составляющей не приводит к изменению распределения структурных единиц и типов связей в структуре стекол, и наблюдаемые особенности следует рассматривать как следствие изменения механизма образования гидроксильных групп



Исследование методом ИК спектроскопии отражения с использованием ИК микроскопа позволило установить, что все наблюдаемые различия в ИК спектрах отражения стекол изученной системы обусловлены только изменением структуры стекол при изменении их химического состава (рис 4)

Рис 4 ИК спектры отражения водосодержащих стекол
1 – $NaAlSi_3O_8$(1),
2 – $0,8NaAlSi_3O_8+0,2NaAlSiO_4$,
3 – $0,7NaAlSi_3O_8+0,3NaAlSiO_4$,
4 – $0,5NaAlSi_3O_8+0\ 5NaAlSiO_4$,
5 – $0,3NaAlSi_3O_8+0,7NaAlSiO_4$,
6 – $NaAlSiO_4$

Тот факт, что не было выявлено заметных отличий спектров ИК отражения соответствующих безводных и водонасыщенных стекол позволяет утверждать то, что процесс взаимодействия воды со стеклами системы $NaAlSi_3O_8$-$NaAlSiO_4$ не связан со значительным изменением типов связей в их структуре

Глава 4. Взаимодействие воды с модельными щелочными алюмосиликатными стеклами с различной степенью деполимеризованности структуры

При исследовании поведения воды в природных стеклах с низким содержанием SiO_2 важное значение имеют данные о взаимодействии воды с щелочными алюмосиликатными модельными стеклами, для которых параметр НМК/Т изменяется в пределах от 0 до 1 Этому критерию соответствуют стекла систем $NaAlSi_3O_8$-Na_2SiO_3 и $NaAlSi_3O_8$-Na_2SiO_5, изучение которых позволяет отследить изменение поведения воды в структуре стекла при значительном изменении как мольной, так и массовой доли основных компонентов в составе стекла

В рамках исследования поведения воды в стеклах системы $NaAlSi_3O_8$-Na_2SiO_3 был выполнен синтез исходных безводных стекол выбранной системы с различной долей алюмосиликатного компонента ($NaAlSi_3O_8$), которые были использованы для получения серии водонасыщенных стекол Установлено, что общее содержание воды в стеклах, полученных при закалке водонасыщенных расплавов, пропорционально давлению, при котором проводилось насыщение водой Это соответствует ранее установленным закономерностям *[Goranson, 1938, Кадик, 1971]* При одинаковом давлении (300, 500 и 1000 атм) содержание воды в полученных стеклах зависит от содержания алюмосикатной составляющей в составе стекла В ИК спектрах всех водонасыщенных стекол данной системы также наблюдаются две полосы поглощения, соответствующие частотам составных колебаний воды в гидроксильной и молекулярной формах 4500 (ОН-группы) и 5200 $см^{-1}$ (H_2O), а также дополнительная полоса с максимумом поглощения около 4000–4200 $см^{-1}$

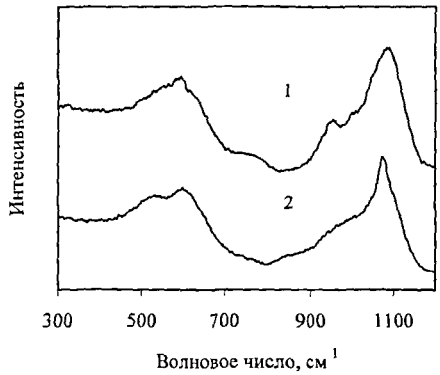
Результаты количественного определения содержания воды в разных формах в полученных водосодержащих стеклах позволили установить, что при уменьшении алюмосиликатной ($NaAlSi_3O_8$) составляющей и увеличении соответственно метасиликатовой (Na_2SiO_3) составляющей в составе стекол, гидратированных при одинаковых условиях (температура 700 °С (973 К) и давление 300, 500 и 1000 атм), наблюдается увеличение общего содержания воды без заметного изменения концентрации гидроксильных групп При этом содержание воды в молекулярной форме резко возрастает, что свидетельствует об изменении равновесия в системе стекло-вода Зависимость концентрации молекулярной воды и гидроксильных групп от общего содержания воды в целом аналогична соответствующим зависимостям для стекол состава $NaAlSi_3O_8$ *[Silver, 1989]* и стекол изученной ранее системы SiO_2-$NaAlSi_3O_8$-$NaAlSiO_4$ (рис 5)

Рис 5 Зависимость распределения воды по формам от общего содержания воды в стеклах системы $NaAlSi_3O_8$-Na_2SiO_3 (1 – молекулярная вода, 2 – гидроксильные группы)
□ – стекло состава $0,79NaAlSi_3O_8+0,21Na_2SiO_3$,
◊ – стекло состава $0,63NaAlSi_3O_8+0,37Na_2SiO_3$,
× – стекло состава $0,51NaAlSi_3O_8+0,49Na_2SiO_3$

Анализ спектров КР исходных безводных стекол (рис 6–8) показал, что увеличение НМК/Т приводит к значительным изменениям в низкочастотной части спектров, которое проявляется в изменении интенсивности и смещении максимумов полос, связанных с валентными и частично деформационными колебаниями связей Si-O-Si(Al) *[McMillan et al, 1992, McKeown et al, 1984]* Наблюдаемые изменения свидетельствуют об изменении в структуре стекол доли областей с каркасной алюмосиликатной структурой (полоса 495-520 $см^{-1}$) и относительно деполимеризованной (слоистой) силикатной структурой (полоса 570-600 $см^{-1}$) *[Быков и др, 1996]* Наблюдаемое увеличение интенсивности полосы, доминирующей в высокочастотной части спектра обусловлено увеличением концентрации структурных единиц Q^3. Т е при изменении состава стекла наблюдается изменение степени деполимеризации структуры, что хорошо согласуется с увеличением в исследованных стеклах среднего отношения числа немостиковых атомов кислорода, приходящихся на один тетраэдрический катион (НМК/Т) от 0,237 в стекле, в котором доля алюмосиликатной ($NaAlSi_3O_8$) составляющей составляет 81 мол %, до 0,725 в стекле с долей этого компонента 51 мол %

В спектрах КР водосодержащих стекол этой системы, по сравнению со спектрами безводных стекол, наблюдаются заметные изменения во всех частях спектра Так, в низкочастотной части спектра это изменение проявляется в смещении полос более высокочастотного компонента в область более высоких частот, а низкочастотного компонента – в область более низких частот В высокочастотной части спектра появляются две слабые полосы с максимумами около 860 и 990 $см^{-1}$, и происходит смещение максимума доминирующей полосы с максимумом около 1090 $см^{-1}$ в область более низких частот Присутствие полосы с максимумом около 860 $см^{-1}$ характерно для спектров КР всех водосодержащих стекол, но по некоторым данным она не связана с колебаниями связи в гидроксильных группах Si(Al)-OH Положение полосы с максимумом около 990 $см^{-1}$ совпадает с частотой колебаний немостиковых связей в гидратированных структурных единицах Q^3, появление которых при взаимодействии с водой не связано с увеличением степени деполимеризации структуры стекла

Рис 6 Спектры КР стекла состава $0{,}79NaAlSi_3O_8+0{,}21Na_2SiO_3$ исходного (1) и гидратированного при температуре 700 °С и давлении 1000 атм (2)



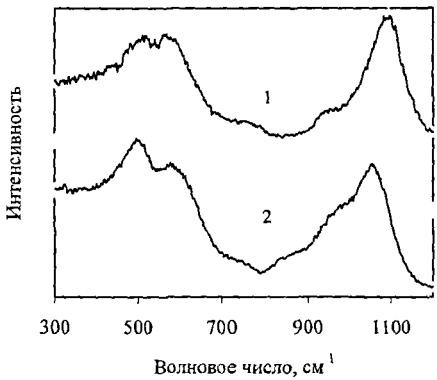
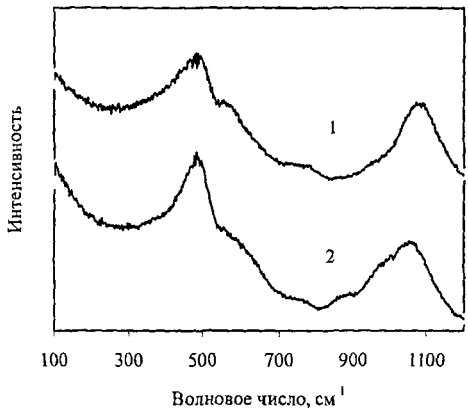


Рис 7 Спектры КР стекла $0{,}63NaAlSi_3O_8+0{,}37Na_2SiO_3$, исходного (1) и гидратированного при температуре 700 °С и давлении 1000 атм (2)

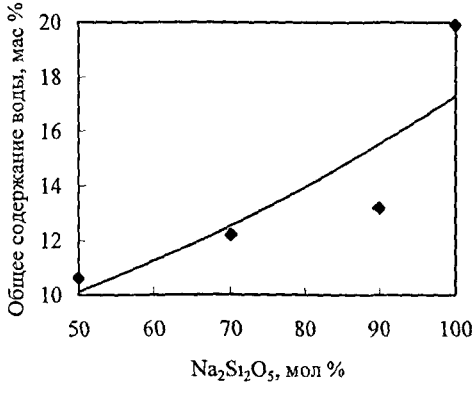
Рис 8 Спектры КР стекла $0{,}51NaAlSi_3O_8+0{,}49Na_2SiO_3$ исходного (1) и гидратированного при температуре 700 °С и давлении 1000 атм (2)



Смещение полосы с максимумом около 1090 $см^{-1}$ может быть обусловлено проявлением колебаний немостиковых связей в структурных единицах Q^3, которые представляют собой тетраэдры SiO_4 с одним немостиковым атомом кислорода, связанным с водородом (Si-OH группы) Их появление связано с замещением атомов натрия, координирующих немостиковые атомы кислорода, атомами водорода в результате протекания реакции протонно-катионного обмена

Таким образом, сравнительный анализ спектров КР безводных и водосодержащих стекол изученной системы позволяет утверждать, что при взаимодействии с водой не наблюдается деполимеризации структуры стекол Учитывая это и результаты исследования методом ИК спектроскопии в ближней области распределения воды по формам, представляется возможным обсуждение одновременного протекания нескольких реакций образования гидроксильных групп протонно-катионного обмена с участием атомов щелочных металлов, координирующих избыточный заряд атомов алюминия в тетраэдрах и протонно-катионным обмена с участием натрия, координирующего немостиковые атомы кислорода При уменьшении доли алюмосиликатного ($NaAlSi_3O_8$) компонента в составе стекла имеет уменьшение роли реакции образования гидроксильных групп, связанной с протонно-катионным обменом с участием атомов щелочных металлов, координирующих избыточный заряд атомов алюминия в тетраэдрах, и возрастание значения реакции, связанной с протонно-катионным обменом с участием натрия, координирующего немостиковые атомы кислорода

Исследование особенностей взаимодействия воды со стеклами системы $NaAlSi_3O_8$-$Na_2Si_2O_5$, представляет интерес, обусловленный тем, что в рамках этой системы происходит не только увеличение числа немостиковых атомов кислорода приходящихся на один катион-стеклообразователь (НМК/Т), но и увеличение соотношения Si/Al, вплоть до полного замещения алюминия кремнием Установлено, что общее содержание воды в полученных водосодержащих стеклах изменяется в более значительных пределах (рис 9)



Исследование методом ИК спектроскопии в ближней области показало, что ИК спектры стекол исследуемой системы $Na_2Si_2O_5$-$NaAlSi_3O_8$ являются типичными для водонасыщенных алюмосиликатных стекол

Рис 9 Зависимость общего содержания воды в стеклах системы $NaAlSi_3O_8$-$Na_2Si_2O_5$ от состава стекла

Как и в спектрах водонасыщенных стекол системы $NaAlSi_3O_8$-Na_2SiO_3, в области 4000–8000 $см^{-1}$ всех ИК спектров стекол данной системы наблюдаются полоса составных колебаний гидроксильных групп с максимумом около 4500 $см^{-1}$ и полоса составных колебаний воды в молекулярной форме с максимумом около 5200 $см^{-1}$, а также дополнительная полоса с максимумом поглощения около 4000–4200 $см^{-1}$ Наблюдаемое менее значительное изменение рассчитанных значений коэффициентов молярного поглощения по сравнению с системой $Na_2Si_2O_5$-$NaAlSi_3O_8$ объясняется более узким интервалом изменения содержания SiO_2 Результаты определения концентрации воды в молекулярной форме и воды, растворенной в виде гидроксильных групп, а также общее содержание воды, определенное по потерям при прокаливании также представлены на рис 10 Зависимость концентрации молекулярной воды и гидроксильных групп от общего содержания воды аналогична соответствующим зависимостям для стекол состава $NaAlSi_3O_8$ *[Silver, 1989]*, а также водонасыщенных стекол системы $NaAlSi_3O_8$-Na_2SiO_3 Но, в отличие от стекол системы $NaAlSi_3O_8$-Na_2SiO_3, в стеклах системы $NaAlSi_3O_8$-$Na_2Si_2O_5$ при уменьшении доли алюминия в составе стекла наблюдается более значительное увеличение общего содержания воды При этом значительный рост содержания воды в молекулярной форме сопровождается заметным уменьшением концентрации гидроксильных групп от 2 до 0,7 мас %

При исследовании структуры исходных безводных стекол методом ИК спектроскопии установлено, что особенностью ИК спектров является присутствие интенсивной полосы поглощения, обусловленной антисимметричными валентными колебаниями мостиков Si-O-Si(Al) *[Быков и др, 1996, Власов и др, 1970, Позубенков и Флоринская, 1964]* Со стороны высоких частот эта полоса осложнена плечом в области 1100-1150 $см^{-1}$, также связанным с колебаниями этого типа С уменьшением содержания алюминия в составе стекла максимум этой полосы смещается с 1040 до 1090 $см^{-1}$ с одновременным исчезновением плеча (рис 11) Вместе с тем появляется поглощение в области 960 $см^{-1}$, связанное с симметричными валентными колебаниями немостиковых связей $Si\text{-}O^-$ Наблюдаемая во всех спектрах полоса в области 400-500 $см^{-1}$ при переходе к стеклу состава $Na_2Si_2O_5$ уширяется и становится несимметричной за счет плеча со стороны высоких частот с максимумом 510 $см^{-1}$

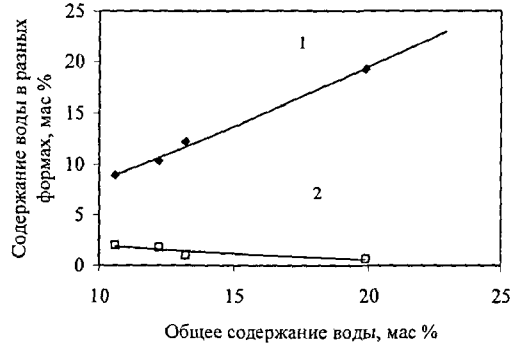


Рис 10 Зависимость распределения воды по формам от общего содержания воды в стеклах системы $NaAlSi_3O_8$-$Na_2Si_2O_5$
1 – молекулярная вода
2 – гидроксильные группы

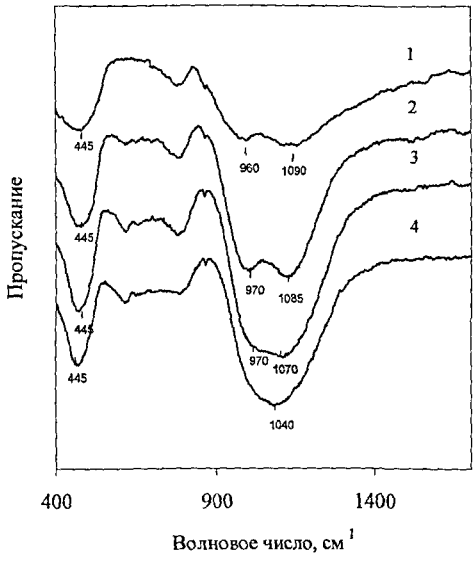


Рис 11 ИК спектры стекол системы $NaAlSi_3O_8$-$Na_2Si_2O_5$ в диапазоне 400-1700 $см^{-1}$
1 – стекло состава $Na_2Si_2O_5$,
2 – 0,9$Na_2Si_2O_5$+0,1$NaAlSi_3O_8$,
3 – 0,7$Na_2Si_2O_5$+0,3$NaAlSi_3O_8$,
4 – 0,5$Na_2Si_2O_5$+0,5$NaAlSi_3O_8$

По данным *[Позубенков и Флоринская, 1964, Taylor, 1990]* эта полоса связана с деформационными колебаниями сложных алюмосиликатных анионов Во всех спектрах в области 600–900 $см^{-1}$ наблюдается поглощение, которое обычно связывают с колебаниями тетраэдров AlO_4 и симметричными валентными колебаниями связи Si-O-Si *[Poe et al, 1990]* Анализ формы этой полосы в спектре стекла состава $Na_2Si_2O_5$ позволяет предположить, что симметричным валентным колебаниям связи Si-O-Si соответствует поглощение только в интервале частот 750–800 $см^{-1}$, тогда как плечо с максимумом 700 $см^{-1}$, присутствующее в спектрах алюмосиликатных стекол и отсутствующее в стекле состава $Na_2Si_2O_5$, обусловлено колебаниями тетраэдров AlO_4 Данная интерпретация согласуется с теоретическими расчетами частот колебаний, выполненными в работах *[Лазарев, 1968, Степанов и др, 1958]*

Сравнение полученных данных с результатами исследования стекол системы SiO_2-$Na_2Si_2O_5$ показало, что спектры стеклообразного SiO_2 и стекла состава $NaAlSi_3O_8$ подобны, что отражает сходство их структуры (трехмерная сетка из тетраэдров TO_4, где T=Si, Al) В стекле состава $Na_2Si_2O_5$ полоса, обусловленная антисимметричными валентными колебаниями мостиков Si-O-Si(Al) имеет максимум около 1090 $см^{-1}$, и в ИК спектрах стекол систем SiO_2-$Na_2Si_2O_5$ и $NaAlSi_3O_8$-$Na_2Si_2O_5$ ее поведение различно в силикатной системе при уменьшении доли оксида натрия ее максимум смещается до 1100 $см^{-1}$, а в алюмосиликатной системе – до 1050 $см^{-1}$ Разница в поведении максимума этой полосы связана с тем, что в алюмосиликатной системе увеличение степени полимеризации при уменьшении содержания Na_2O сопровождается замещением атомов кремния атомами алюминия

Сравнение положения полос в ИК спектрах исследованных стекол и ранее изученных стекол разреза $NaAlSi_3O_8$-Na_2O *[Быков и др, 1996]* позволило установить сходный характер изменения положения полос

При увеличении содержания Na_2O происходит уменьшение частоты колебаний немостиковых связей Si-O-Si(Al) Но для стекол системы $NaAlSi_3O_8$-$Na_2Si_2O_5$ можно выделить некоторые особенности частота колебаний антисимметричных валентных колебаний связей Si-O-Si(Al) выше, и при уменьшении доли высокополимеризованного алюмосиликатного компонента в составе стекла смещение полос меньше Это связано с тем, что процесс деполимеризации в изученной системе менее выражен, чем в системе $NaAlSi_3O_8$-Na_2O Таким образом, изменения в инфракрасных спектрах стекол системы $NaAlSi_3O_8$-$Na_2Si_2O_5$ связаны с двумя факторами изменением степени полимеризации структуры стекла (уменьшение доли мостиков Si-O-Si(Al) и увеличение доли немостиковых связей $Si\text{-}O^-$) и замещением атомов алюминия атомами кремния В ИК спектрах стекол систем SiO_2-$Na_2Si_2O_5$ и $NaAlSi_3O_8$-$Na_2Si_2O_5$ при переходе от стекол со слоистой структурой ($Na_2Si_2O_5$) к стеклам с каркасной структурой поведение максимума полосы антисимметричных валентных колебаний мостиков Si-O-Si(Al) различное

Спектры КР исходных безводных стекол системы $NaAlSi_3O_8$-$Na_2Si_2O_5$ характеризуются присутствием двух групп интенсивных полос в низкочастотной (400–700 $см^{-1}$) и высокочастотной (800–1300 $см^{-1}$) областях спектра Интерпретация этих спектров позволила установить, что в структуре изученных стекол при изменении состава от $NaAlSi_3O_8$ к $Na_2Si_2O_5$ наблюдается изменение концентрации структурных единиц с мостиковыми связями (Q^2 и Q^3), т е действительно имеет место деполимеризация структуры Этот процесс обусловлен уменьшением доли алюмосиликатной высокополимеризованной составляющей структуры стекла, что приводит к уменьшению интенсивности соответствующих полос в низкочастотной части спектров Этот результат соответствует данным, приведенным в работе *[McMillan, 1992, McKeown, 1984, Быков, 1996]*

Большой интерес представляет изучение изменений спектров КР изученных стекол при увеличении температуры и переходе стекло-расплав *[Быков, 1997]*. Это связано с тем, что в работе *[Novak, Shen, 1995]* было показано, что увеличение температуры водосодержащего стекла и переход стекло-расплав оказывают значительное влияние на распределение воды между ее формами В результате проведенного исследования методом высокотемпературной спектроскопии КР было установлено, что при увеличении температуры в стеклах этой системы, а также стеклах аналогичной калиевой системы, протекают две реакции диспропорционирования (1), равновесие которых при возрастании температуры смещается вправо

$$2Q^3 \Leftrightarrow Q^2 + Q^4 \quad (1)$$

$$2Q^4(1Al) \Leftrightarrow Q^4(2Al) + Q^4(0Al), \quad (2)$$

где Q^n – структурные единицы, тетраэдры с разным числом немостиковых атомов кислорода, окруженные другими атомами кремния или алюминия в тетраэдрической координации

Следует отметить, что характер изменения спектров позволяет утверждать, что реакция (1) в основном определяет изменения структуры стекол с низким содержанием алюминия и с относительно высоким значением отношения НМК/Т, а вторая реакция – стекол с высоким содержанием алюминия и, соответственно, с низким значением отношения НМК/Т

В спектрах КР водосодержащих стекол, по сравнению со спектрами исходных безводных стекол, наблюдаются значительные изменения В низкочастотной области (400–700 $см^{-1}$) наблюдается сложное поведение полосы с максимумом около 490 $см^{-1}$, связанной с колебаниями алюмосиликатных группировок в стекле (рис 12) Как было показано при обсуждении спектров КР предыдущих систем, эта полоса, наблюдающаяся в низкочастотной области спектров КР всех стекол, связана с симметричными валентными колебаниями мостиковых связей Т-О-Т (Т=Al, Si) в составе четырех и шестичленных колец из тетраэдров SiO_4 и AlO_4 *[Matson, 1986]* Полоса с максимумом около 590 $см^{-1}$ в спектрах всех стекол также связана с колебаниями мостиковых связей, но только связей Si-O-Si в составе деполимеризованных силикатных анионов

В высокочастотной области спектров КР всех водонасыщенных стекол наблюдаются значительные изменения Основная доминирующая полоса принимает ассимметричную форму, и ее максимум смещается до 1070 $см^{-1}$ Эти изменения в высокочастотной области спектров КР водосодержащих стекол связаны с появлением диффузного широкого плеча в области 800-1000 $см^{-1}$, на котором можно выделить полосы с максимумами 885 и 990 $см^{-1}$

Полосы в области 900–1200 $см^{-1}$ обусловлены симметричными валентными колебаниями связей Si-O в составе Q^n-структурных единиц Можно предположить, что рассеяние в области 880–1000 $см^{-1}$, наблюдаемое и в чисто силикатном водосодержащем стекле состава $Na_2Si_2O_5$, связано с колебаниями гидратированных Q^2 и Q^3 единиц, тетраэдрах SiO_4 с двумя и тремя немостиковыми атомами кислорода, связанными с атомами водорода и окруженные другими атомами кремния или алюминия в тетраэдрической координации

При переходе от алюмосиликатных стекол к силикатным, который сопровождается уменьшением в составе стекол содержания алюминия, явно наблюдается уменьшение интенсивности полосы в области 990 $см^{-1}$, связанной с колебаниями алюмосиликатных тетраэдров, в которых атомы водорода компенсируют избыточный отрицательный заряд этих тетраэдров По результатам исследования методом инфракрасной спектроскопии в ближней области этот переход соответствует уменьшению содержания воды в гидроксильной форме от 2,0 до 0,7 мас %

Это уменьшение интенсивности полосы с максимумом около 990 $см^{-1}$, как и в спектрах стекол предыдущих систем, свидетельствует об уменьшении доли гидратированных структурных единиц Q^3, появление которых обусловлено протонно-катионным обменом и не связано с изменением степени деполимеризации структуры стекла

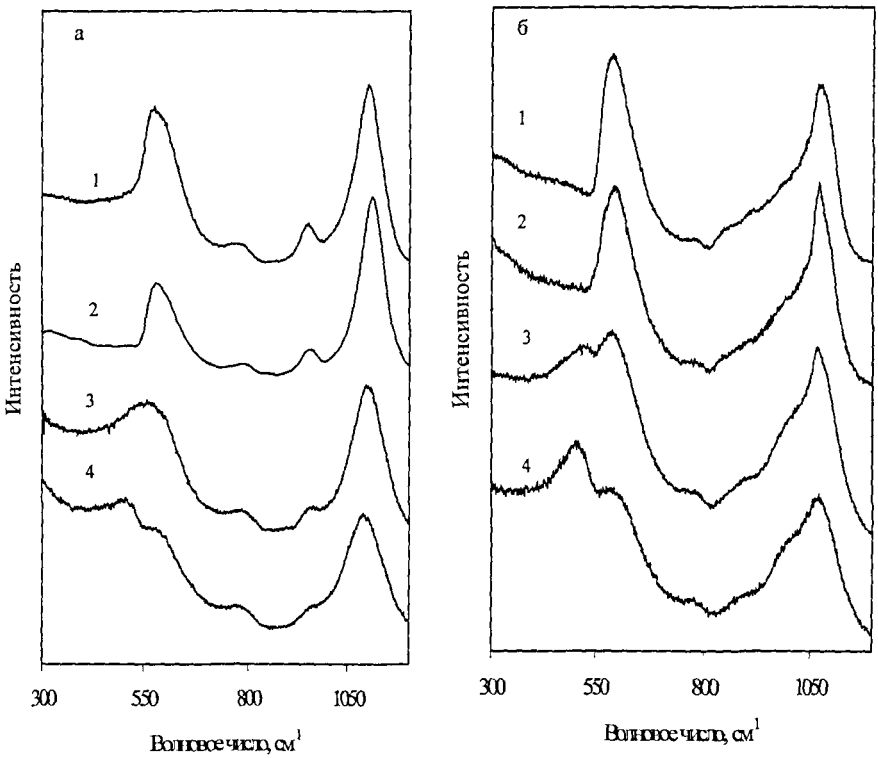


Рис 12 Спектры КР исходных безводных (а) и водонасыщенных (б) стекол системы $NaAlSi_3O_8$-$Na_2Si_2O_5$
1 – стекло состава $0{,}5NaAlSi_3O_8+0{,}5Na_2Si_2O_5$,
2 – стекло состава $0{,}3NaAlSi_3O_8+0{,}7Na_2Si_2O_5$,
3 – стекло состава $0{,}1NaAlSi_3O_8+0{,}9Na_2Si_2O_5$,
4 – стекло состава $Na_2Si_2O_5$

При уменьшении доли алюмосиликатной составляющей в стекле уменьшается роль реакции образования гидроксильных групп, связанной с замещением ионов натрия, компенсирующих избыточный заряд алюмосиликатных тетраэдров, на протон. При этом протонно-катионный обмен с участием ионов натрия, координирующих немостиковые атомы кислорода, начинает выступать как основной механизм образования гидроксильных групп

Таким образом, исследование взаимодействия воды со стеклами системы $NaAlSi_3O_8$-$Na_2Si_2O_5$ позволило установить, что при уменьшении алюмосиликатной составляющей в составе стекол происходит значительное увеличение общей растворимости воды При этом наблюдается увеличение содержания воды в молекулярной форме и уменьшение концентрации

гидроксильных групп Взаимодействие воды со стеклами, также как и в стеклах системы $Na_2Si_2O_5$-$NaAlSi_3O_8$, не сопровождается изменением степени деполимеризации структуры стекла, но связано с изменением Q^n распределения, что указывает на то, что при образовании гидроксильных групп имеет место протонно-катионный обмен, связанный с замещением ионов натрия, компенсирующих избыточный заряд алюмосиликатных тетраэдров, на протон Изменение типа Q^3 единиц (Q^3(O-Na)→Q^3(OH)) связано с протеканием второго вида протонно-катионного обмена – с участием натрия, координирующего немостиковые атомы кислорода При уменьшении доли алюмосиликатной составляющей в составе стекла роль этой реакции при образовании гидроксильных групп возрастает В стекле состава $Na_2Si_2O_5$ эта реакция является доминирующей и, возможно, единственной

Глава 5. Поведение воды в природных стеклах с высоким содержанием SiO_2

Природные алюмосиликатные стекла вулканического происхождения с высоким (65–75 мас.%) содержанием SiO_2 (кислые вулканические стекла риолит-дацитового состава) по содержанию воды подразделяются на два больших класса обсидианы и перлиты Традиционно принято считать, что к обсидианам относятся вулканические стекла, содержащие менее 1 мас %, а к перлитам – стекла, в которых находится более 1 мас % воды *[Наседкин, 1981, Генезис перлита, 1992]* Известно, что в стеклах с низким содержанием вода находится преимущественно в форме гидроксильных групп, тогда как в стеклах с большим содержанием воды большая ее часть присутствует в молекулярной форме *[Эпельбаум, 1991, Keller, Pichett, 1954]*

Впервые на важный генетический смысл этих двух форм воды в вулканических стеклах было указано К Россом и Р Смитом *[Ross, Smith, 1955]* Воде в форме гидроксильных групп приписывается магматическое происхождение, тогда как молекулярную воду, как правило, связывают с вторичными процессами, главным образом, экзогенной гидратацией Однако более поздними экспериментальными исследованиями *[Stolper, 1982(a), 1982(б)]* было показано, что в стеклах, закаленных от магматических температур и давлений, вода может существовать также и в молекулярной форме

В любом случае, состояние воды в природных стеклах неразрывно связано с условиями образования и может быть использовано при изучении генезиса, структуры и свойств природных стекол, но для этого необходима детальная информация об особенностях поведения воды в этих стеклах В связи с этим, была поставлена задача изучение влияния условий образования природных стекол на поведение воды Для исследования была отобрана представительная коллекция образцов природного стекла близкого состава, представляющих различные месторождения Приморья и Закавказья с содержанием воды от 0 3 до 8 4 мас %

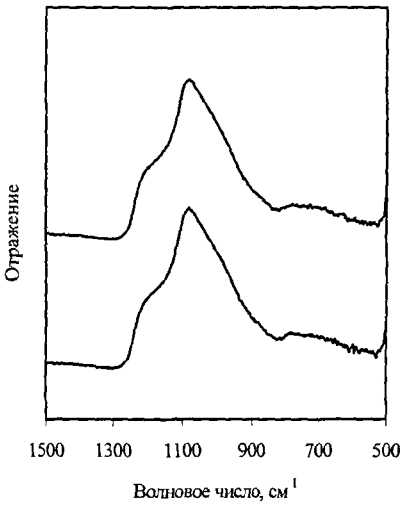


Рис 13 ИК спектры отражения выбранных зон в изученных природных стеклах с низким содержанием воды

При исследовании структуры образцов природных стекол методом локальной ИК спектроскопии отражения установлено, что в исследованных природных стеклах с низким содержанием воды в основном присутствуют области, ИК спектры которых характерны для ранее исследованных модельных высокополимеризованных алюмосиликатных стекол близкого состава (рис 13)

В низкочастотной части всех этих спектров наблюдается интенсивная полоса сложной формы, связанная с деформационными колебаниями сложных алюмосиликатных анионов, колебаниями тетраэдров AlO_4 и симметричными валентными колебаниями связей Si-O-Si(Al) *[Власов, 1970]* В высокочастотной части спектров доминирует полоса сложной формы, обусловленная валентными антисимметричными колебаниями мостиковых связей Si-O-Si в анионных группировках различного строения

В некоторых образцах были обнаружены области, для которых в ИК спектрах наблюдаются особенности, обусловленные влиянием кристаллической фазы, присутствие которой было обнаружено при оптическом и рентгеновском исследовании Оценка доли кристаллической фазы в образцах показало, что она не превышает 1–5 % и значительная часть образцов сложена алюмосиликатным стеклом

В природных стеклах с высоким содержанием воды (перлитах) выявлены значительное присутствие областей, ИК спектры которых, как и в стеклах с низким содержанием воды (обсидианах), аналогичны спектрам модельных высокополимеризованных алюмосиликатных стекол близкого состава (рис 14, спектры 1 и 5) Но доля этих областей в общем объеме образцов с высоким содержанием воды значительно меньше, чем в образцах с низким содержанием воды В то же время в этих образцах обнаружено значительное присутствие областей, ИК спектр которых соответствует веществу в кристаллическом состоянии - кварцу, полевому шпату, плагиоклазу и цеолитам Очень часто для полученный ИК спектр имеет очень сложную форму, и его можно рассматривать как спектр стекла со значительным содержанием микрокристаллов различных минералов

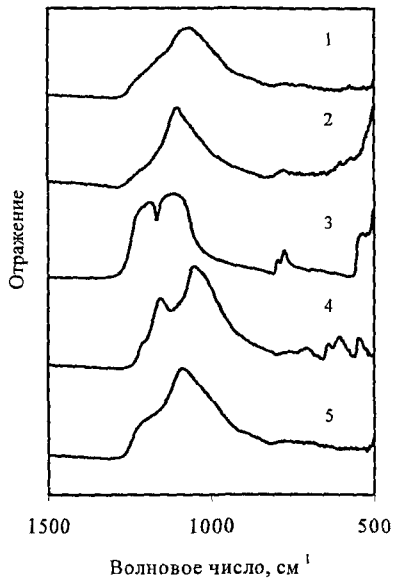


Рис 14 ИК спектры отражения выбранных областей в изученных природных стеклах с высоким содержанием воды

Основным результатом исследования методом ИК спектроскопии отражения природных стекол с высоким содержанием SiO_2 следует считать вывод о том, что анионная структура этих природных алюмосиликатных стекол высокополимеризованна Это соответствует расчету для исследованных стекол числа немостиковых атомов кислорода, приходящихся на один тетраэдр (НМК/Т) – одной из основных характеристик степени деполимеризации их структуры Значение этого параметра для всех изученных стекол с высоким содержанием SiO_2 лежит в пределах от 0 до 0,13

Исследование методом локальной спектроскопии КР позволило подтвердить то, что области с высокополимеризованным алюмосиликатным стеклом составляют значительную часть всех образцов (рис 15) В низкочастотной части полученных спектров КР наблюдается интенсивная ассимметричная полоса с максимумом около 450–480 $см^{-1}$ с плечом около 600 $см^{-1}$, связанная с делокализованными валентными и частично деформационными колебаниями связей Si-O-Si(Al, Fe) В диапазоне 700–850 $см^{-1}$ спектров КР всех изученных стекол присутствует полоса с максимумом около 800 $см^{-1}$, связанная с симметричными валентными колебаниями мостиков Si-O-Si, которые имеют делокализованный характер В высокочастотной части спектров присутствует полоса с максимумами около 1150 $см^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям связи Si-O-Si в тетраэдрах У этой полосы наблюдается низкочастотное плечо с максимумом около 1050 $см^{-1}$, связанное с присутствием в составе стекол алюминия в тетраэдрической координации Особенностью спектров стекол с высоким содержанием воды (см см рис 15, спектр 2) является появление широкого плеча с максимумом около 950–990 $см^{-1}$, соответствующего валентным колебаниям немостиковых связей как в составе структурных единиц Q^2, так и структурных единиц Q^3, связанных с гидроксильными группами

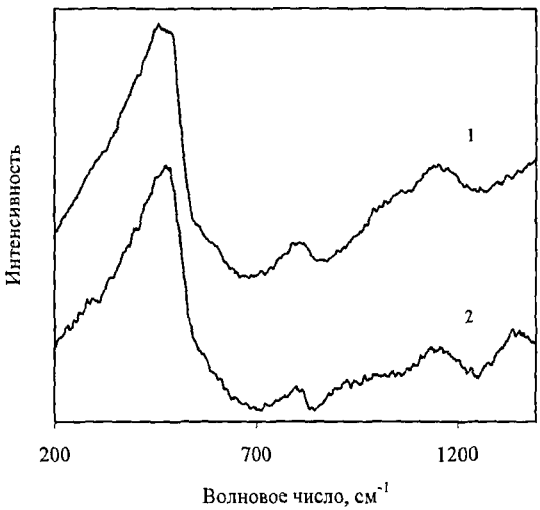


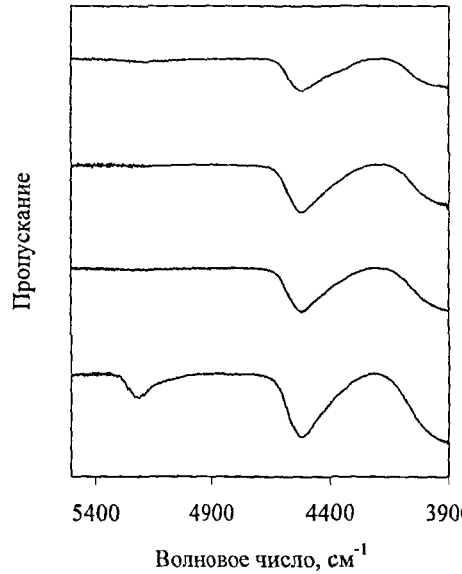
Рис 15. Типичные спектры КР выбранных зон в исследованных природных стеклах с высоким содержанием SiO_2

Появление этого плеча в спектрах КР стекол с большим содержанием воды свидетельствует об одновременном протекании нескольких реакций образования гидроксильных групп Таким образом, процесс взаимодействия природных алюмосиликатных стекол с водой с образованием гидроксильных групп включает не только протекание реакции с разрывом мостиковых связей Si-O-Si(Al), но протонно-катионный обмен

На рис 16 и 17 представлены инфракрасные спектры пропускания исследованных природных стекол в области 4000–6000 $см^{-1}$, зарегистрированные по методике, описанной в работе *[Быков, Наседкин, Анфилогов, Еремяшев, 1999]* В ИК спектрах природных стекол, как и в спектрах модельных водосодержащих стекол наблюдаются две полосы поглощения с максимумами в области 5200 и 4500 $см^{-1}$, связанные с комбинацией валентных и деформационных колебаний молекулярной воды и комбинацией валентных колебаний Si(Al)-OH групп *[Stolper, 1982(a), 1982(б)]* В работе *[Быков, Наседкин, Анфилогов, Еремяшев, 1999]* было показано, что эти две полосы могут быть использованы для количественного определения концентрации различных форм воды в силикатных стеклах В этой части работы концентрации гидроксильных групп и молекулярной воды определялись по отношению интенсивности полос A^{4500}/A^{5200} Это было связано с тем, что применительно к неоднородным природным стеклам такой относительный метод дает меньшую погрешность, чем абсолютные измерения концентрации гидроксильных групп и молекулярной воды Тем более что определить общее содержание воды не составляет большого труда

В рамках описанного подхода необходимо знать значения коэффициентов молярного поглощения ε^{4500} и ε^{5200} В работе *[Newman et al, 1986]* определены коэффициенты молярного поглощения для экспериментально гидратированных стекол риолитового состава Значения ε^{4500} и ε^{5200} для гидроксильных групп и молекулярной воды равны 1,73 и 1,61 литр $см^{-1}$ $моль^{-1}$, соответственно

Рис 16 ИК спектры в ближней области природных стекол с низким содержанием воды (на рисунке сверху вниз – обсидианы О-77, О-907, Пр-1 и О-399)



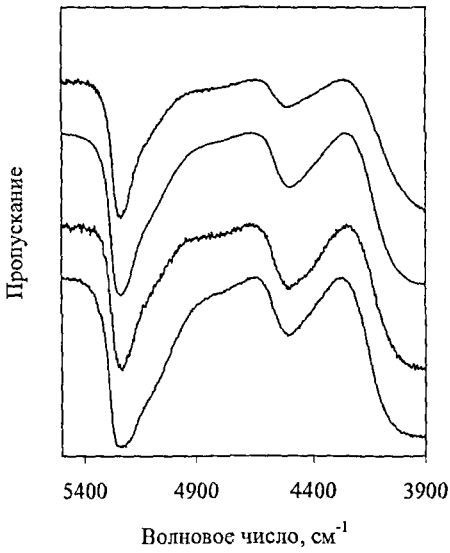


Рис 17 ИК спектры в ближней области природных стекол с высоким содержанием воды (на рисунке сверху вниз перлиты ТШК-1, Э-64, О-907 и Нж-1)

Было предположено, что для природных стекол с высоким содержанием SiO_2 как с низким, так и с высоким содержанием воды, отношение коэффициентов молярного поглощения $\varepsilon^{5200}/\varepsilon^{4500}$ имеет такое же значение, как и для экспериментально гидратированных стекол близкого состава – 1,075 *[Stolper, 1982, Dixon, 1986]* Эти значения близки к значениям, приведенным в работе *[Ohlhorst, 2001]*

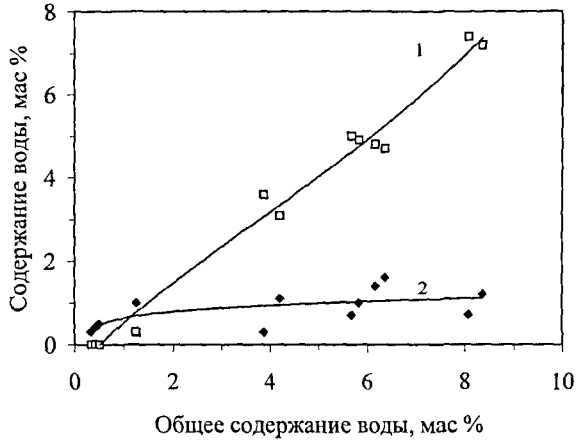


Рис 18 Зависимость концентрации воды, находящейся в молекулярной (1) и гидроксильной форме (2), от общего содержания воды в изученных стеклах с высоким содержанием SiO_2

На рис 18 представлена полученная зависимость концентрации воды, находящейся в молекулярной и гидроксильной форме, от общего ее содержания В целом распределение воды между ее формами подобно распределению, наблюдаемому в модельных стеклах

Большой интерес вызывает вопрос об агрегатном состоянии молекулярной воды Все образцы, содержащие ее, характеризуются трещиноватостью и большим количеством включений, и это позволяет предположить, что молекулярная вода не растворена в стекле, а может иметь абсорбционный характер, или связана с включениями Для того, чтобы установить, находится ли вода в молекулярной форме в составе газожидкостных включений в стекле, заполняет трещины или растворена в структуре, с использованием температурующего устройства были зарегистрированы ИК спектры типичного перлита ДК-1 при температурах жидкого азота (77К) и 20°С (293 К) Отсутствие полос поглощения льда и вообще каких-либо изменений в инфракрасных спектрах стекла, полученных при температуре жидкого азота, свидетельствует о том, что молекулярная вода распределена в структуре стекла, а не присутствует в виде флюидных включений как отдельная фаза

В работе *[Stolper, 1982(a), 1982(6), Newman et al, 1986, Silver et al, 1990]* проведены детальные исследования распределения различных форм воды в природных стеклах, закаленных из расплавов, гидратация которых была осуществлена при температурах 800-1000 °С (1073-1273 К) и давлениях от 300 до 3000 атм Однако процесс взаимодействия воды со стеклом может продолжаться и при более низких температурах Были сопоставлены данные о распределении воды по формам, полученные при быстрой (200 К/с) и медленной (2 К/с) закалке водосодержащих стекол из расплава *[Stolper, 1982(6)]* и при гидратации природного стекла (обсидиана) около температуры стеклования *[Еремяшев, 1998]* Установлено, что водосодержащие стекла,

полученные при быстрой закалке, характеризуются одинаковой зависимостью содержания гидроксильных групп и молекулярной воды от общего содержания воды Стекла, полученные при медленной закалке, характеризуются большим содержанием молекулярной воды Это позволяет сделать вывод о том, что длительное взаимодействие стекла с водой при температурах ниже температуры стеклования оказывает значительное влияние на распределение воды по формам Поэтому полученная зависимость соотношения концентраций форм воды от общего ее содержания характеризует содержание гидроксильных групп и молекулярной воды, зафиксированное при их образовании, то есть она характеризует первичные стекла, полученные при остывании магматических расплавов По содержанию разных форм воды изученные стекла с низким содержанием воды соответствуют зависимости, характерной для стекол, закаленных из расплавов с большой скоростью

Во всех природных высококремнеземистых стеклах с высоким содержанием воды содержание гидроксильных групп ниже, а молекулярной воды, соответственно, выше, чем для стекол закаленных из расплавов с большой скоростью Это связано с тем, что часть воды вошла в эти стекла в процессе низкотемпературной постмагматической гидратации стекол При этом гидратация осуществлялась, как простое насыщение водой без перехода молекулярной воды в гидроксильную форму

Для подтверждения этого предположения методом ИК спектроскопии было изучено поведение воды в процессе дегидратации-гидратации природных стекол при отжиге *[Еремяшев, 1998]* Анализ ИК спектра в ближней области высоководного образца, отожженного на воздухе при температуре 200 °С, показал, что содержание молекулярной воды значительно уменьшилось, тогда как концентрация гидроксильных групп не изменилась Последующая гидратация этого образца при давлении 1000 бар и температуре 200 °С привела к восстановлению исходного содержания молекулярной воды без увеличения содержания гидроксильных групп

На основе всего вышесказанного был сделан вывод, что в процессе низкотемпературной постмагматической гидратации вода входит в стекло только в молекулярной форме Следовательно, количество гидроксильных групп в природных стеклах было зафиксировано при закалке водосодержащего расплава Тогда, в соответствии с экспериментальной зависимостью содержания гидроксильных групп от общего содержания воды для стекол, закаленных из расплавов, по содержанию гидроксильных групп в перлитах можно определить общее количество первичной воды (гидроксильной + молекулярной), которое находилось в них в момент их образования

В процессе дальнейшей эволюции стекол их гидратация при низких температурах приводила лишь к увеличению содержания воды в молекулярной форме, которое определяется как разница между общим содержанием воды и общим количеством первичной воды Количество этой избыточной (вторичной) воды характеризует степень вторичной гидратации стекол Вторичная вода входит в стекло по мельчайшим каналам и трещинам (подвижная вода), и она легко приобретается и теряется стеклом в процессах гидратации и дегидратации

Дополнительная информация о поведении воды была получена с использованием методики, включающей сравнение ИК спектров исходных образцов и отожженных при разных температурах Наблюдаемое изменение спектров образцов после отжига позволило установить температурные интервалы выделения молекулярной воды и гидроксильной формы Сложное поведение полосы в ИК спектрах, обусловленной колебаниями воды в молекулярной форме, послужило основой для установления присутствия как минимум двух типов молекулярной воды, которые характеризуются разными температурами дегидратации, что можно отразить в терминах «низкотемпературная» и «высокотемпературная» вода Такой подход согласуется с работой *[Бондарь, Михайлова, 1981]*

Наблюдаемое при отжиге поведение воды заметно отличается от поведения воды в искусственно гидратированных стеклах риолитового состава, для которых характерно более высокотемпературное выделение основной части воды и отсутствие значительных потерь веса при низкой температуре Это связано с тем, что в стеклах, искусственно гидратированных при высокой температуре и давлении, всю воду следует считать первичной и отождествлять только с сильносвязанной «высокотемпературной» разновидностью молекулярной воды и гидроксильными группировками

Для понимания процессов постмагматической эволюции вулканических стекол методом ИК спектроскопии было изучено поведение воды в природных вулканических стеклах в интервале температур от 20 (293 К) до 200 °С (473 К) *[Bykov, Eremjashev, Anfilogov, 1997]* Полученные данные показывают, что при нагреве образца происходит изменение общего содержания воды за счет уменьшения содержания молекулярной воды, и при возрастании температуры до 200 °С (473 К) наблюдается увеличение концентрации гидроксильных групп Наблюдаемые изменения связаны с взаимодействием воды в молекулярной форме со структурой стекла и образованием дополнительных гидроксильных групп Реакция является обратимой – при охлаждении образца до комнатной температуры содержание гидроксильных групп возвращается к той их концентрации, которая существовала в исходном стекле

Очевидно, что данный процесс при таких относительно низких температурах не может быть связан с деполимеризацией сетки стекла, как предполагалось в работе *[Novak, Behrens, 1995, Shen, Keppler, 1995]* При низких температурах более вероятным является процесс образования гидроксильных групп путем протонно-катионного обмена Следует отметить, что отсутствие температурных изменений в спектрах стекол, не содержащих воду в молекулярной форме, свидетельствует о том, что в изученном интервале температур значение коэффициента молярного поглощения гидроксильных групп не изменяется Это является доказательством того, что изменение спектров образцов при изменении температуры связано только с изменением содержания воды в разных формах

Глава 6. Поведение воды в природных стеклах с низким содержанием SiO_2

Поведение воды в природных алюмосиликатных стеклах магматического происхождения с низким содержанием SiO_2 (базальтовый состав) является малоизученным *[Хитаров и др, 1958, Кадик и др, 1971, Dixon et al, 1994]* В первую очередь, малоизученным является вопрос о том, как вода, растворенная в этих стеклах, распределена между молекулярной и гидроксильной формой Также не установлено влияние взаимодействия воды со стеклами на их структуру и свойства Все это определяет необходимость изучения поведения H_2O в алюмосиликатных стеклах с низким содержанием SiO_2 (базальтового состава)

Для исследования были отобраны образцы стекол, драгированные из разных мест Срединно-Атлантического хребта (САХ) и Восточно-Тихоокеанского поднятия (ВТП) Все выбранные стекла характеризуются близким химическим составом и содержанием SiO_2 в пределах 49-52 мас %

При исследовании методами ИК спектроскопии в ближней области поведения H_2O в отобранных стеклах установлено, что все ИК спектры исследованных стекол имеют схожий вид и характеризуются присутствием полос молекулярной воды с максимумами около 3500 $см^{-1}$ и 5500 $см^{-1}$ (рис 19) Отсутствие характерных для этой формы воды полос в области 5200 и 7200 $см^{-1}$ обусловлено низким содержанием воды и низкой прозрачностью образцов, что не позволяет изготовлять пластины большой толщины

По линейной интенсивности полосы 3550 $см^{-1}$, связанной с валентными колебаниями воды, определено общее содержание воды в стеклах При этом использовался коэффициент молярного поглощения $\varepsilon = 63$ литр×$моль^{-1}$×$см^{-1}$, определенный для стекол этого состава в работе *[Dixon, 1994]* Установлено, что общее содержание воды во всех стеклах не превышает 0,3 мас %, и вода находится только в молекулярной форме

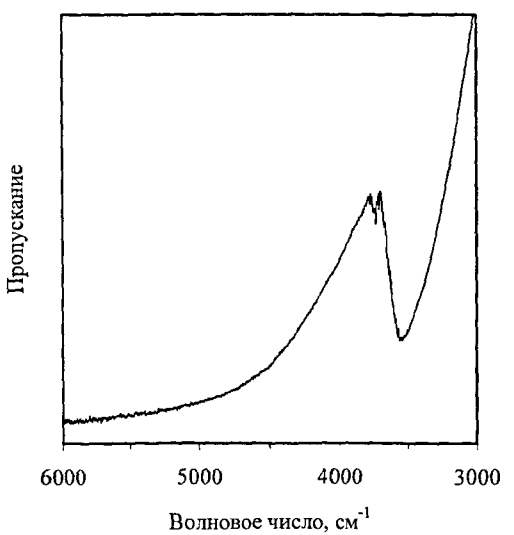
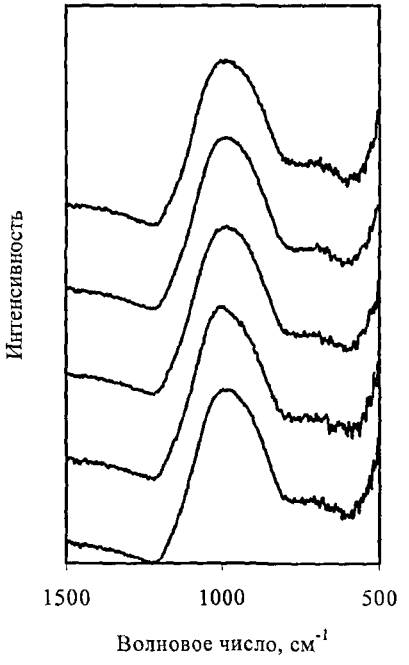


Рис 19 ИК спектр природного стекла с низким содержанием SiO_2

Для выявления источника воды в стеклах было выполнено изучение особенностей процесса взаимодействия стекол с низким содержанием SiO_2 с водой при повышенной температуре и давлении Для этого были выполнены опыты по гидратации образцов этих стекол при температуре 600 °С (873 К) и давлении 1000 атм в течение 72 часов и последующей быстрой закалкой

Исследование методом ИК спектроскопии позволило установить отсутствие изменений интенсивности полосы с максимумом около 3550 $см^{-1}$ На этом основании был сделан вывод о том, что при данных условиях вода обладает низкой растворимостью в стекле этих составов, и растворение происходит только в молекулярной форме Это указывает на то, что вода, присутствующая в молекулярной форме в исследованных стеклах, не является магматической Исходный расплав претерпел процесс дегидратации и при излиянии на поверхность являлся безводным Остаточные содержания воды при этом не должно было превышать 0,1 мас %

При подводном излиянии исходно безводных магм давление не превышает 200-300 атм, и остывание корки стекла происходит мгновенно Поэтому процесс взаимодействия морской воды с образовавшимся стеклом не приводит к значительному возрастанию содержания воды, и вся растворенная вода находится в молекулярной форме



Как показало дальнейшее спектроскопическое исследование с использованием ИК микроскопа, ИК спектры отражения выбранных для локального исследования нераскристаллизованных микрозон образцов подобны и характеризуются присутствием полос, типичных для алюмосиликатных стекол данного состава *[Власов, 1970]*

На рис 20 приведены спектры КР нераскристаллизованных зон в исследованных природных стеклах с низким содержанием SiO_2

Рис 20 ИК спектры отражения исследованных природных стекол с низким содержанием SiO_2 (образец 218-3)

Все спектры КР имеют сходный вид В низкочастотной части спектра наблюдаются две полосы сложной формы с максимумом около 400–410 $см^{-1}$ и около 530–540 $см^{-1}$, связанные с делокализованными валентными и частично деформационными колебаниями связей Si-O-Si(Al, Fe) В высокочастотной части спектра доминирует полоса с максимумом около 980 $см^{-1}$, соответствующая колебаниям связи Si-O-Si(Al) в составе высокополимеризованных алюмосиликатных структурных единиц *[Быков, 1995]* В области 700-800 $см^{-1}$ спектров всех изученных стекол присутствует слабовыраженная полоса с максимумом около 750–800 $см^{-1}$, связанная с деформационными колебаниями межтетраэдрических связей в микрообластях с каркасной структурой

Подобие всех полученных спектров КР для нераскристаллизованных зон, как и ИК спектров отражения, указывает на сходство анионной структуры, которое определяется близким химическим составом и условиями образования Этим выводам соответствует расчет для исследованных стекол числа немостиковых атомов кислорода, приходящихся на один тетраэдр (НМК/Т), значение которого для всех изученных стекол лежит в пределах 0,72–0,83

Изменений анионной структуры, связанных с взаимодействием с морской водой при подводном излиянии не обнаружено Это согласуется с выводом о поведении воды в этих стеклах

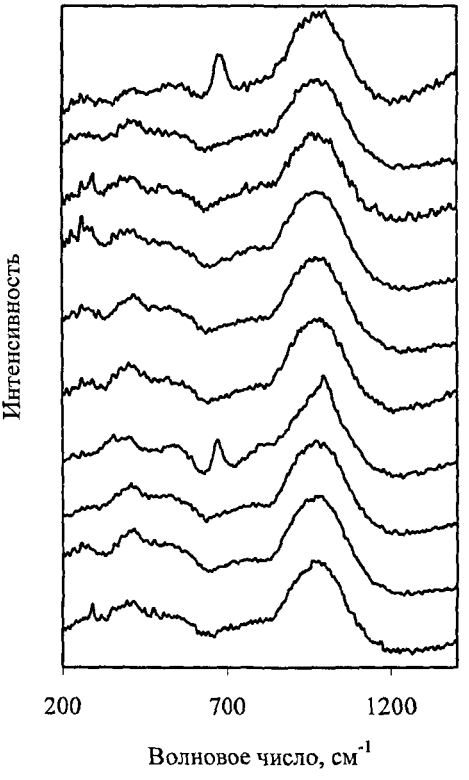


Рис 21 Спектры КР исследованных природных стекол с низким содержанием SiO_2, зарегистрированные с помощью микроскопа

Глава 7. Особенности равновесия в системах алюмосиликатное стекло – вода

Основным аспектом любой модели взаимодействия воды с силикатными и алюмосиликатными стеклами и расплавами является описание механизма образования гидроксильных групп Выбор реакции образования гидроксильных групп ограничен тремя видами реакций *[Анфилогов, Быков, Еремяшев, 2000]*

- реакция с разрывом мостиковых связей Si(Al)-O-Si(Al) (рис 22),
- протонно-катионной обмен с участием атомов щелочных металлов, координирующих немостиковые атомы кислорода (рис 23),
- протонно-катионной обмен с участием атомов щелочных металлов, координирующих избыточный заряд атомов алюминия в тетраэдрах (рис 24)

Рассмотрение вопроса о механизме образования гидроксильных групп может основываться на разных подходах При этом интерпретация данных, полученных в результате исследования различными физико-химическими методами, основана на выборе критериев, по которым предполагается устанавливать протекание того или иного механизма

В предыдущих главах было показано, что о протекании того и иного механизма образования гидроксильных групп можно судить по изменению анионной структуры стекол при их взаимодействии с водой, наблюдаемому по изменению интенсивности полос в ИК спектрах и спектрах КР Поэтому представляется перспективным применение анализа механизма образования гидроксильных групп, основанного на расчете констант реакций в системах стекло–вода по данным о распределении воды между ее формами, полученным методами ИК спектроскопии в ближней области

Как было показано в работе *[Анфилогов, Бобылев, 1990]* при рассмотрении взаимодействия воды со структурой стекол и расплавов корректно применение модели атермических ассоциированных растворов Главным положением этой модели является вывод о том, что если сильные взаимодействия между компонентами учтены термохимическими константами реакций, протекающих в расплаве, то образовавшаяся после этих взаимодействий смесь, ведет себя как идеальный или атермический раствор *[Пригожин, Дефей, 1986]* Это позволяет при расчете констант равновесия в системе алюмосиликатное стекло-вода пользоваться простыми уравнениями, справедливыми для идеальных растворов При этом не требуется введение дополнительных ограничений на поведение компонентов, что вынуждены делать авторы многочисленных термодинамических моделей водно-силикатных стекол и расплавов

В основе этого подхода для анализа взаимодействия расплава или стекла с водой лежит перебор всех возможных реакций, расчет их констант равновесия и анализ изменения значения этих констант при изменении состава стекла или расплава и общего содержания воды

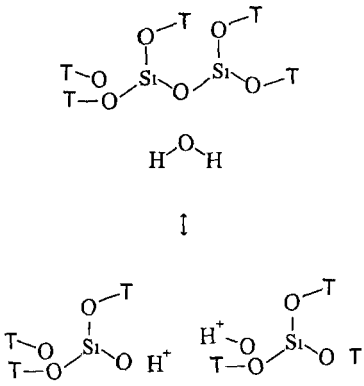


Рис 22 Механизм образования гидроксильных групп с разрывом мостиковых связей Si(Al)-O-Si(Al) T – атомы Si или Al в тетраэдрической координации

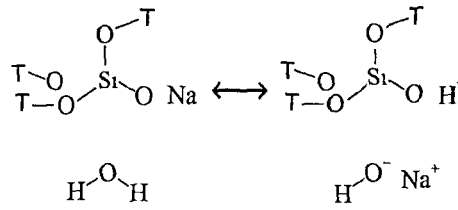


Рис. 23 Протонно-катионной обмен с участием атомов щелочных металлов (Na), координирующих немостиковые атомы кислорода T – атомы Si или Al в тетраэдрической координации

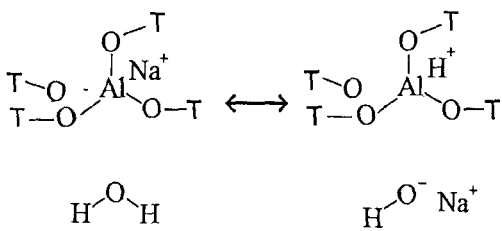


Рис 24 Протонно-катионной обмен с участием атомов щелочных металлов (Na), координирующих избыточный заряд алюминия в тетраэдрах T – атомы Si или Al в тетраэдрической координации

Если при взаимодействии расплава и стекла с водой при изобаро-изотермических условиях механизм образования гидроксильных групп связан с разрывом мостиковых связей Si(Al)-O-Si(Al) (см рис 22), то константа равновесия этой реакции может быть представлена в следующем виде

$$K_1 = \frac{(n_{Si-OH})^2}{(n_{Si-O-Si} - 0{,}5n_{Si-OH})(n_{H_2O} - 0{,}5n_{Si-OH})} \quad (3)$$

Для реакции, которая описывает обмен между протоном и катионами металла (Na, K), координирующими немостиковые атомы кислорода в силикатных и алюмосиликатных расплавах и стеклах с высоким содержанием оксидов щелочных или щелочноземельных металлов (см рис 23), константа равновесия выражается следующим образом

$$K_2 = \frac{n_{Si-OH}\, n_{NaOH}}{(n_{Na-O-Si} - n_{Si-OH})(n_{H_2O} - n_{Si-OH})} \quad (4)$$

Число молей Si-OH равно числу молей NaOH Следовательно,

$$K_2 = \frac{(n_{Si-OH})^2}{(n_{Na-O-Si} - n_{Si-OH})(n_{H_2O} - n_{Si-OH})} \quad (5)$$

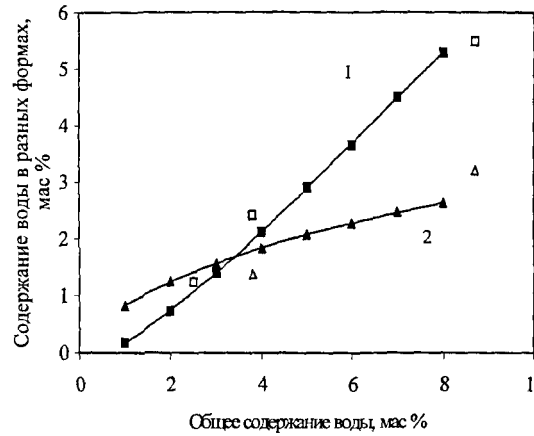
Для реакции, которая описывает обмен между протоном и катионом металла, компенсирующего избыточный отрицательный заряд тетраэдра AlO_4^- в алюмосиликатных системах (см рис 24) может быть получено аналогичное выражение для константы равновесия

$$K_3 = \frac{(n_{Al-OH})^2}{(n_{Al} - n_{Al-OH})(n_{H_2O} - n_{Al-OH})} \quad (6)$$

Используя данный подход, проанализируем поведение воды в основных видах модельных водосодержащих стекол Простой химический состав стекол системы SiO_2-H_2O однозначно указывает на единственно возможный механизм образования гидроксильных групп при взаимодействии с водой – механизм с разрывом мостиковых связей На рис 25 приведено соотношение OH/H_2O для системы SiO_2-H_2O, рассчитанное по уравнению (3) Подбор значений константы позволил установить, что наибольшее согласие между рассчитанным и экспериментально определенным соотношением содержания воды в разных формах *[McMillan, 1986]* наблюдается при использовании константы K=0 04

По данным о растворимости кварца в воде при комнатной температуре (298 К) были получены следующие значения термохимических констант реакции разрыва мостиковых связей Si-O-Si $\Delta H^{298}_{(1)}$=25,1 кДж/моль, ΔG^{298} = 22,8 кДж/моль Это соответствует тому, что при этой температуре константа равновесия реакции должна иметь более низкое значение $K^{298}_{(1)}$=0,0001 В тоже время для температуры 1273 К значение ΔG^{1273} = 7,8 кДж/моль, определенное для системы расплав-вода, позволяет получить $K^{1273}_{(1)}$ = 0,47 Значительное изменение значения константы равновесия указывает на то, что рост температуры и переход стекло-расплав оказывает существенное влияние на поведение воды в этой системе

Рис 25 Содержание H_2O (1) и ОН групп (2) для системы SiO_2-H_2O, рассчитанное по уравнению (3) с использованием константы K=0,04 (сплошные маркеры) и установленное при исследовании методами ИК спектроскопии (см глава 3) и спектроскопии ЯМР *[McMillan, 1986]*



Линейная экстраполяция этих данных в область средних температур 300–900 °С (573-1173 К) показала, что порядок значений константы, подобранный по данным спектроскопического исследования, соответствует равновесию вблизи температуры 500-600 °С (773–873 К) Таким образом, произведенная оценка значений константы равновесия позволяет получить подтверждение тому, что наблюдаемое в стеклах системы SiO_2-H_2O распределение воды по формам, обусловленное протеканием реакции с разрывом мостиковых связей и отражает равновесие, «замороженное» вблизи температуры, заметно более низкой, чем температура стеклования

При исследовании методом ИК спектроскопии поведения воды в модельных стеклах, результаты которого приведены в главе 4, были получены данные о распределении воды в водосодержащем стекле состава $Na_2Si_2O_5$, гидратированном при температуре 700 °С (973 К) и давлении 1000 атм Состав стекла и данные о поведении воды позволяют предполагать возможность протекания протонно-катионного обмена с участием катионов металла (Na), координирующих немостиковые атомы кислорода в структуре стекла Расчет константы равновесия K по уравнению (5), позволил получить величину порядка 0 001

В работе *[Bartholomew et al, 1980]* методом ИК спектроскопии также было изучено распределение воды по формам в щелочном силикатном стекле состава 0,108*Na_2O-0,03*K_2O-0,078*ZnO-0,013Al_2O_3-0,769*SiO_2 Гидратация этого стекла проводилась при температуре 300°С (573 К), и это является дополнительным доводом для предположения о том, что при растворении воды при таких низких температурах протекал протонно-катионный обмен (см рис 24) Оценка константы равновесия по данным, приведенным в этой работе, дает значение $K_{(2)}$ равное 0,06 Отличие значений константы рассчитанных для исследованного стекла состава $Na_2Si_2O_5$ и по данным, приведенным в работе *[Bartholomew et al, 1980]*, может быть связано со значительным влиянием дополнительных компонентов в составе стекла на процесс взаимодействия с водой

В гл 3 данного исследования методом ИК спектроскопии было получено распределение гидроксильных групп и молекулярной воды в стеклах состава $NaAlSi_3O_8$, согласующееся с результатами, приведенными в работе *[Silver et al, 1989]* Расчеты, выполненные этими авторами, были основаны на предположении, что растворение воды идет путем разрыва мостиковых связей, и значение константы равновесия K=0,17 было получено в рамках модели идеальных растворов Плохое соответствие экспериментальных и расчетных значений привело авторов к необходимости использовать более сложные модели для описания растворения воды в расплавах состава $NaAlSi_3O_8$ (в частности модель регулярных растворов)

Отличие расчетной и экспериментальной зависимости в области высокого содержания воды, наблюдаемое при рассмотрении взаимодействия с водой может иметь и другое объяснение Поскольку температура стеклования расплава уменьшается при увеличении содержания воды, то экспериментально определенные концентрации гидроксильных групп и молекулярной воды при высоком содержании воды соответствуют более низким температурам стеклования Это подтверждается результатами исследования распределения воды по разным формам в природных стеклах с высоким (до 80 мас %) содержанием SiO_2 (риолитовых стеклах) в зависимости от скорости закалки расплава Значение константы, рассчитанное по уравнению (5), значительно ниже значения величины 0 35, определенного для этой системы при температуре 1000 °С (1273 К) по данным для ΔG *[Kirschen, Pichavant, 2001]* Это может быть связано с тем, что распределение воды между гидроксильной и молекулярной формами, соответствуют равновесию, зафиксированному при некоторой температуре вблизи температуры стеклования

Как обсуждалось выше, в работах *[Kohn, 1989, 1990]* было показано, что в алюмосиликатных водосодержащих стеклах растворение воды может происходить путем протонно-катионного обмена Использование этой модели растворения воды для стекла состава $NaAlSi_3O_8$ тоже позволяет получить некоторое согласование расчетных и экспериментальных данных в рамках теории идеальных растворов При этом значение константы равновесия реакции протонно-катионного обмена К равно 0 08 В рамках этой модели также невозможно подобрать значение константы, при которой одинаково хорошо описывается распределение воды по формам в стеклах, как с низким, так и с высоким общим содержанием воды В этом случае отличие расчетной и экспериментальной зависимости в области высокого содержания воды, наблюдаемое при рассмотрении взаимодействия с водой в рамках и той и другой моделей может быть обусловлено тем, что в стекле состава $NaAlSi_3O_8$ реализуются два механизма образования гидроксильных групп Этот вывод хорошо согласуется с результатами исследования методом колебательной спектроскопии (см гл 3 и 4)

Подтверждением протекания реакции протонно-катионного обмена являются результаты высокотемпературных исследований методом ИК спектроскопии поведения воды в водосодержащих натриевом и калий-натриевом алюмосиликатных стеклах *[Novak Behrens, 1995, Shen, Keppler, 1995]*

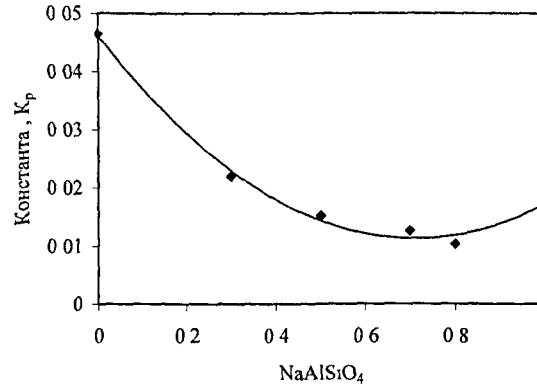


Рис 26 Изменение значения константы равновесия реакции, рассчитанной в соответствии с уравнением (5)

Результаты, полученные при исследовании методом ИК спектроскопии поведения воды в стеклах системы $NaAlSi_3O_8$-$NaAlSiO_4$-H_2O, также были использованы для оценки константы равновесия реакции Установленное при увеличении доли нефелинового компонента в составе стекла значительное уменьшение константы равновесия, рассчитанное по уравнениям 5 и 6 (рис 26), указывает на то, что механизм образования гидроксильных групп с участием протонно-катионного обмена доминирует в высокополимеризованных стеклах с высоким содержанием алюминия Он представлен двумя его разновидностями, роль которых изменяется при изменении состава стекла

Также представляется перспективным подход к установлению механизма образования гидроксильных групп, основанный на анализе изменения значения коэффициентов молярного поглощения полос воды в ИК спектрах водосодержащих стекол Обзор литературных данных показал, что, несмотря на многочисленные исследования, отсутствует модель, объясняющая причины изменения коэффициентов молярного поглощения в ближней ИК области, соответствующей составным колебаниям гидроксильных групп С высокой долей вероятности установлено, что основная причина изменения значения этого коэффициента связана с различием в механизме образования гидроксильных групп при взаимодействии воды со стеклом и расплавом В основе данного подхода лежит утверждение о том, что доля воды, прореагировавшей с алюмосиликатным стеклом по разным механизмам, в мольных и массовых отношениях по-разному соотносится с концентрацией образовавшихся Si(Al)-OH групп Если образование гидроксильных групп связано с разрывом мостиковых связей, то для прореагировавшей воды можно записать следующее уравнение баланса масс

$$Si\text{-}O\text{-}Si_{прореаг} + H_2O_{прореаг} = 2Si\text{-}OH_{образ} \qquad (6)$$

Доля гидроксильных групп, образовавшихся согласно этому уравнению, в мольном выражении в два раза больше доли воды, прореагировавшей в этой реакции Количество гидроксильных групп, образовавшихся по любому из

механизмов протонно-катионного обмена, в мольном выражении равно количеству прореагировавшей воды Этот вывод следует из соответствующего уравнения, определяющего баланс масс

$$Na\text{-}O\text{-}Si(Al)_{прореаг} + H_2O_{прореаг} = Na\text{-}OH_{образ} + Si(Al)\text{-}OH_{образ} \qquad (7)$$

Так как интенсивность указанной полосы пропорциональна только концентрации гидроксильных групп, то коэффициенты молярного поглощения для этой полосы в спектрах стекол, в которых реализуются различные механизмы образования гидроксильных групп, должны отличаться В стеклах состава SiO_2-H_2O реализуется только механизм образования гидроксильных групп, связанный с деполимеризацией Из одной молекулы воды образуются две Si-OH группы, поэтому коэффициент молярного поглощения для полосы 4500 $см^{-1}$ для них должен быть наибольший Этому соответствует экспериментально определенное значение 2,89 литр/(см×моль) *[McMillan et al, 1986]* В водосодержащих щелочных силикатных и алюмосиликатных стеклах из одной молекулы воды образуется одна Si(Al)-OH группа и одна группа Na-OH, поэтому коэффициент молярного поглощения для полосы 4500 $см^{-1}$ для них должен быть значительно меньше Анализ литературных данных дает диапазон 0,6–1,8 литр/(см×моль) *[Dixon et al, 1990]*

Знание коэффициента молярного поглощения полосы, соответствующей в ИК спектрах гидроксильным группам, и причин его изменения могут быть использованы для решения обратной задачи – определения гидроксильных групп, образовавшихся по каждому механизму в случае, если в стекле реализуются два механизма их образования Так для модельных высокополимеризованных стекол, близких по составу к $NaAlSi_3O_8$, и природных стекол риолитового состава значение коэффициента молярного поглощения указывает на то, что часть гидроксильных групп образуется протонно-катионным обменом, а часть – с разрывом мостиковых связей Si-O-Si Анализ значения этого коэффициента для модельных стекол с относительно деполимеризованной структурой и экспериментально гидратированных стекол базальтового состава позволяет однозначно утверждать, что значительная часть гидроксильных групп, обнаруженных в этих стеклах, образуются путем протонно-катионного обмена Эти выводы хорошо согласуются с результатами спектроскопических исследований, приведенных в предыдущих главах

Разработанный подход к определению механизма образования гидроксильных групп может использоваться только для полуколичественных оценок Это связано с тем, что изменение значений коэффициентов молярного поглощения для полос воды в ИК спектрах стекол кроме указанной причины связано с изменением длин и углов связей в структуре стекла при изменении его состава

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Состояние воды, наблюдаемое в алюмосиликатных стеклах широкого спектра составов, указывает на то, что процесс растворения в них воды связан с формированием двух ее видов молекулярной формы и гидроксильных групп Соотношение OH/H_2O в алюмосиликатных стеклах, полученных при изобарической закалке водосодержащих расплавов, является функцией общего содержания воды и в значительной степени зависит от состава стекла

Выбор механизма образования гидроксильных групп ограничен тремя видами реакций реакцией с разрывом мостиковых связей Si(Al)-O-Si(Al), протонно-катионным обменом с участием атомов щелочных металлов, координирующих немостиковые атомы кислорода и протонно-катионным обменом с участием атомов щелочных металлов, координирующих избыточный заряд атомов алюминия в тетраэдрах

В стеклах состава SiO_2 наблюдается проявление единственной возможной реакции образования гидроксильных групп – с разрывом мостиковых связей Si(Al)-O-Si(Al), протекание которой оказывает значительнос влияние на физико-химические свойства стекла При переходе от стекла состава SiO_2 к щелочным силикатным стеклам наблюдается изменение механизма образования гидроксильных групп, связанное с увеличением роли протонно-катионного обмена с участием атомов щелочных металлов, координирующих немостиковые атомы кислорода При взаимодействии воды со стеклами, структура которых характеризуется высоким содержанием алюмосиликатной составляющей, процесс образования гидроксильных групп связан с изменением типа Q^n структурных единиц без изменения степени деполимеризации структуры стекол Это является следствием доминирования протонно-катионного обмена обоих видов

Наблюдаемое в алюмосиликатных стеклах с ростом температуры протекание двух реакций диспропорционирования приводит к росту доли высокополимеризованной алюмосиликатной подструктуры, который способствует перераспределению воды между ее формами Это подтверждается результатами высокотемпературных спектроскопических исследований состояния воды в стеклах и расплавах

Анализ поведения воды, основанный на расчете констант реакций в системах стекло–вода по данным о распределении воды между ее формами и установлении причин изменения значения коэффициента молярного поглощения для полосы составных колебаний гидроксильных групп в ИК спектрах в ближней области, позволил получить подтверждение основных результатов спектроскопического исследования водосодержащих стекол

Процесс взаимодействия воды с природными алюмосиликатными стеклами с высоким содержанием алюмосиликатной составляющей связан с одновременным протеканием нескольких реакций образования гидроксильных групп и включает несколько стадий, протекающих как при высоких температурах, так и при температурах, значительно более низких, чем температура стеклования

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В журналах из списка ВАК

1 Bykov, V N Temperature dependence of water behavior in volcanic glasses investigation by near-infrared spectroscopy / V N Bykov, V E Eremjashev, V N Anfilogov // Physic and chemistry of glasses – V 38 – 1998 – № 6 – P 344–345

2 Вода в вулканических стеклах исследование методом инфракрасной спектроскопии / В Н Быков, В В Наседкин, В Н Анфилогов, В Е Еремяшев // Геохимия – 1999 – № 3 – С 263–268

3 Анфилогов, В Н Вода в силикатных расплавах / В Н Анфилогов, В Н. Быков, В Е Еремяшев // Геохимия – 2000 – № 1 – С 1–10

4 Еремяшев, В Е Структура алюмосиликатных стекол и расплавов разреза $NaAlSi_3O_8$-$Na_2Si_2O_5$ по данным спектроскопии комбинационного рассеяния / В Е Еремяшев, А А Осипов, А Ю Волков, В Н Быков // Расплавы – 2004 – № 3 – С 92–96

5 Еремяшев, В Е Структура алюмосиликатных стекол и расплавов разреза $KAlSi_3O_8$-$K_2Si_2O_5$ по данным спектроскопии комбинационного рассеяния / В Е Еремяшев, А А Осипов, В Н Быков // Расплавы – 2005 – № 4 – С 93–95

6 Еремяшев, В Е Поведение воды в стеклах системы Na_2SiO_3-$NaAlSi_3O_8$ по данных исследованием методом ИК спектроскопии в ближней области / В Е Еремяшев, В Н Быков // Вестник ЮУрГУ Серия «Физика, химия, математика» – 2007 – Вып 9, №19(91) – С 91–94

7 Еремяшев, В Е Структурная роль воды в закаленных расплавах (стеклах) системы $Na_2Si_2O_5$-$NaAlSi_3O_8$ / В Е Еремяшев, А А Осипов, В Н Быков // Расплавы – 2008 – № 4

8 Еремяшев, В Е Плотность водосодержащих стекол системы SiO_2-$NaAlSiO_4$ / В Е Еремяшев, Т П Салова // Вестник ЮУрГУ Серия «Физика, химия, математика» – 2008 – Вып 10

Монографии

1 Быков, В Н Физико-химические исследования силикатных расплавов и стекол как моделей минералообразующих систем (Экспериментальные исследования оксидных систем с двумя катионами-стеклообразователями) / В Н Быков, В Е Еремяшев, А А Осипов ВИНИТИ, № 906-В2007 – М , 2007 – 55 с

2 Еремяшев, В Е Особенности строения, структуры и процессов образования природных стекол / В Е Еремяшев, С М Лебедева, В А Муфтахов, В Н Быков ВИНИТИ, № 925-В2007 – М , 2007 – 103 с

3 Лебедева, С М Природные стекла спектроскопия и структура / С М Лебедева, Л Я Кабанова, В Е Еремяшев, В Н Рыбаков, В Н Быков – М , 2007 – 116 с

В других изданиях

1 Природные стекла и рентгеноаморфные вещества / В Н Анфилогов, В Н Быков, В Е Еремяшев и др // Уральский минералогический сборник – Миасс, 1996 – № 6 – С 122–133

2 Вода в чанчаритовых стеклах ИК-спектроскопическое исследование / В Н Быков, В Г Кориневский, В Е Еремяшев, В Н Анфилогов // Уральский минералогический сборник – Миасс, 1996 – № 6 – С 134–142

3. Еремяшев, В Е Поведение воды в гидратированном обсидиане и перлите по данным ИК спектроскопии и термических исследований / В Е Еремяшев, А Ю Волков, В Н Быков и др // Уральский минералогический сборник – Миасс, 1998 – № 8 – С 185–194

4 Кабанова, Л Я Поведение воды в стекле из перлитового трахириолита из кизильской свиты Магнитогорской зоны Южного Урала / Л Я Кабанова, В Е Еремяшев, С А Садыков // Уральский минералогический сборник – Миасс, 2000 – № 10 – С 213–224

5 Еремяшев, В Е Инфракрасные спектры некоторых водосодержащих минералов ближняя область / В Е Еремяшев, В Н Быков, В Н Анфилогов // Уральский минералогический сборник – Миасс, 2001 – № 11 – С 259–269

6 Еремяшев, В Е Изоморфизм ионов железа в фульгуритах из Аркаима / В Е Еремяшев, В В. Зайков, А Б Миронов // Совершенствование наукоемких технологий и конструкций сборник научных трудов ЮУрГУ – Челябинск. Изд ЮУрГУ, 2001 – С 80–84

7 Гидроксильные группы в закаленных расплавах состава $Na_2Si_1O_3$-$NaAlSi_3O_8$–H_2O / В Е Еремяшев, А Ю Волков, В Н Быков, В Н Анфилогов // Материалы XIV российского совещания по экспериментальной минералогии – Черноголовка, 2001 – С 32–39.

8 Вода в вулканических стеклах исследование методом инфракрасной спектроскопии в ближней области / В Н Быков, В В Наседкин, В Е Еремяшев, В Н Анфилогов // Материалы XIV российского совещания по экспериментальной минералогии – Черноголовка, 2001 С 56–61

9 Еремяшев, В Е Структура алюмосиликатных стекол разреза $NaAlSi_3O_8$-$Na_2Si_2O_5$ по данным инфракрасной спектроскопии / В Е Еремяшев, В Н Быков, А Ю Волков // Уральский минералогический сборник – Миасс, 2003 – № 12 – С 229–234

10 Еремяшев, В Е Структура водосодержащих стекол разреза $NaAlSi_3O_8$-$Na_2Si_2O_5$ по данным спектроскопии КР / В Е Еремяшев, А А Осипов, В Н Быков, А Ю Волков // Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН» – 2003 – № 1(21)

11 Еремяшев, В Е Структура стекол и расплавов разреза $KAlSi_3O_8$-$K_2Si_2O_5$ по данным спектроскопии КР / В Е Еремяшев, А А Осипов, В Н Быков // Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН» – 2004 – № 1(21)

12 Спектроскопия и структура природных стекол базальтового состава / В Е Еремяшев, С М Лебедева, В Н Рыбаков, Л Я Кабанова // Материалы XV российского совещания по экспериментальной минералогии – Сыктывкар, 2005 – С 47-49

13 Еремяшев, В Е Импульсная катодолюминесценция природных стекол / В Е Еремяшев, В Н Быков // Материалы XV российского совещания по экспериментальной минералогии – Сыктывкар, 2005 – С 49–51

14 Особенности структуры природных стекол базальтового состава по данным колебательной и мессбауэровской спектроскопии / В Е Еремяшев, С М Лебедева, В Н Рыбаков и др // Уральский минералогический сборник – Миасс ИМин УрО РАН, 2005 – № 13 – С 274–281

15 Eremyashev, V E Features anionic structure impact glasses from a crater Zhamanshin result of research by a method of local RAMAN spectroscopy / V E Eremyashev, V N Rybakov // Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН» – 2006 – № 1(21)

16 Eremyashev, V E Water in the glasses of albite-nepheline binary at P_{H2O}=2 kbar / V E. Eremyashev, A G Simakin, T P Salova // Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН» – 2006 – № 1(21)

17 Лебедева, С М Локальная ИК Фурье спектроскопия природных стекол базальтового состава / С М Лебедева, В Н Быков, В Е Еремяшев // Материалы международной научной конференции «Спектроскопия и кристаллохимия минералов-2007» – Екатеринбург, 2007 – С 47–49

18 Еремяшев, В Е Исследование валентного состояния ионов железа в природных стеклах методом импульсной катодолюминесценции / В Е Еремяшев, С М Лебедева // Материалы международной научной конференции «Спектроскопия и кристаллохимия минералов-2007» – Екатеринбург, 2007 – С 49–51

Еремяшев Вячеслав Евгеньевич

ПОВЕДЕНИЕ ВОДЫ В МОДЕЛЬНЫХ И ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ ПО ДАННЫМ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Специальность 02 00 04 - «Физическая химия»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Южно-Уральский государственный университет, филиал в г Златоусте
Формат 60x84 1/16 Усл Печ л 2,6 Уч изд 1,6 Тираж 100 экз
Златоуст Челябинской области, ул Тургенева, 16