

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИК И КР СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ФОРМ  
РАСТВОРЕНИЯ ЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ N, N и O  
В СТЕКЛАХ – ПРОДУКТАХ ПЛАВЛЕНИЯ РАННЕЙ МАНТИИ ЗЕМЛИ**

**Колташев В.В. (ИЦВО РАН), Крюкова Е.Б. (ГЕОХИ РАН),**

**Плотниченко В.Г. (ИЦВО РАН), Кадик А.А. (ГЕОХИ РАН)**

*kadik@geokhi.ru; тел.: 8(499) 137 72 00*

Ключевые слова: *спектроскопия, N, O, N, расплав, летучесть кислорода*

Проведена серия экспериментов в системе железосодержащий силикатный расплав + расплавленная металлическая фаза Fe + Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (1, 3, 5 и 7 вес. %) + N<sub>2</sub>, проведенных при высоких давлениях и температуре (4 ГПа, 1550-1600°C) и низкой летучести кислорода  $\Delta \lg fO_2 = - (2 \div 4)$  ниже буферного равновесия железо-вюстит  $\Delta \lg fO_2(IW)$ . Охарактеризована природа и оценена относительная концентрация соединений N и N, растворенных в модельном силикатном расплаве (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 80 вес. % + FeO 20 вес. %).

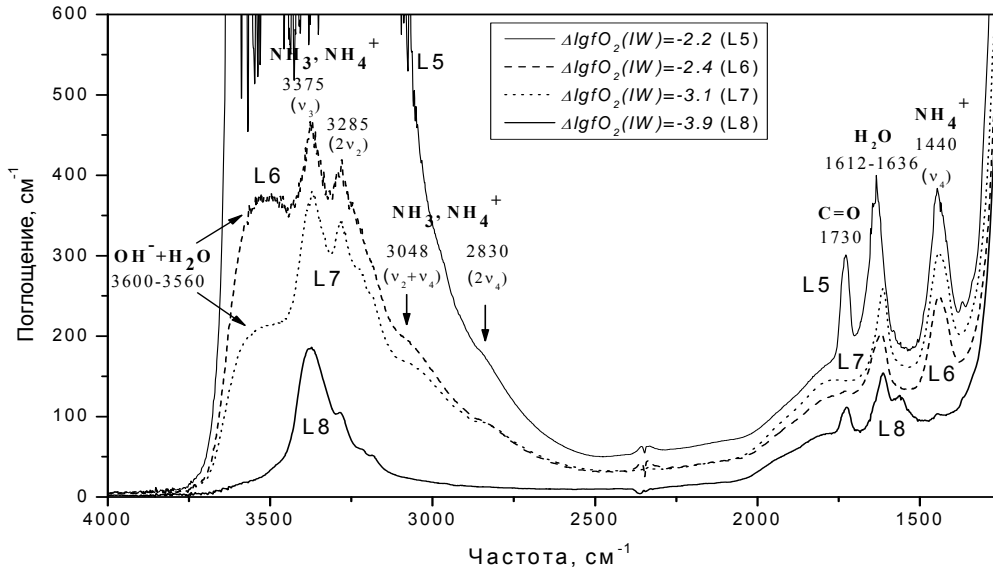
Для выяснения механизмов совместного растворения N и N как функции  $fO_2$  использованы ИК и КР спектроскопии стекол - продуктов закалки восстановленных расплавов. ИК измерения проводились на вакуумном Фурье-спектрометре «Bruker IFS-113v» с оптическим микроскопом «IR Microscope A590», фокусирующим проходящее через исследуемые образцы излучение в пятно диаметром от 50 до 400 мкм. Спектры ИК пропускания регистрировались в области частот от 350 до 5000 см<sup>-1</sup> с разрешением 2 см<sup>-1</sup> и уровнем шума не хуже 0.1%. Измерения спектров КР проводились в конфигурации рассеяния под углом 180° на тройном спектрографе T-64000 (Jobin Yvon) с охлаждаемой жидким азотом CCD матрицей в диапазоне частот 0-4200 см<sup>-1</sup>. Возбуждающее излучение от Spectra Physics Ar<sup>+</sup>-лазера с длиной волны 514.5 нм фокусировалось на поверхности образца в пятно диаметром 2 мкм. Точность определения положения полос не хуже 1 см<sup>-1</sup>.

***ИК спектроскопия стекол***

Для измерения ИК спектров пропускания продуктов закалки были приготовлены тонкие плоскопараллельные пластинки толщиной 80-140 мкм с площадью поперечного сечения от 1 до 200 мм<sup>2</sup>, оптически отполированные с двух сторон. Рассчитанные из них ИК спектры поглощения N-N-содержащих стекол для образцов L5, L6, L7, L8 (1, 3, 5 и 7 вес. % Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, соответственно) приведены на рис. 1 в области частот 4000-1000 см<sup>-1</sup>. Примечательной особенностью спектров является наличие нескольких полос, которые свидетельствуют о присутствии в них связей типа N-N и O-N.

*O-N связи.* Широкая полоса поглощения на 3560, 3572 и 3580 см<sup>-1</sup> для  $\Delta \lg fO_2(IW) = -2.2, -2.4$  и  $-3.1$ , соответственно (Рис. 1), является результатом валентных колебаний гидроксильных групп OH<sup>-</sup> и молекул H<sub>2</sub>O [1,2]. По мере понижения  $fO_2$  в экспериментах интенсивность полосы поглощения уменьшается, и при  $\Delta \lg fO_2 = -3.9$  она в спектрах не обнаруживается. Острый пик на 1612-1636 см<sup>-1</sup> соответствует, как известно, деформационному (изгибному) колебанию молекул H<sub>2</sub>O [3].

*N-N связи.* Полосы ИК поглощения стекол для  $\Delta \lg fO_2(IW) = -2.2, -2.4, -3.1$  и  $-3.9$  на 1440 см<sup>-1</sup>, для  $\Delta \lg fO_2(IW) = -2.2, -2.4$  и  $-3.1$  на 2830 см<sup>-1</sup>, для  $\Delta \lg fO_2(IW) = -2.4$  и  $-3.1$  на 3048 см<sup>-1</sup>, для  $\Delta \lg fO_2(IW) = -2.4, -3.1$  и  $-3.9$  на 3285 и 3375 см<sup>-1</sup>, рис. 1, лежат в области значений волновых чисел, которые характерны для спектров соединений, содержащих N-N связи [4, 5]. ИК спектроскопия силикатных соединений, которые имеют в своей структуре группу NH<sub>4</sub>, например, тобелит [NH<sub>4</sub>]Al<sub>2</sub>[AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>] (OH)<sub>2</sub>, обнаруживает полосы поглощения в области 1400-3300 см<sup>-1</sup>. Они принадлежат нормальным модам колебаний свободного аммонийного иона NH<sub>4</sub><sup>+</sup> симметрии T<sub>d</sub>, где  $\nu_2$  - симметричные изгибные колебания,  $\nu_3$  - антисимметричные валентные колебания,  $\nu_4$  - антисимметричные изгибные колебания [6-8]. В наших экспериментах им соответствуют пики на 3375 ( $\nu_3$ ), 3285 ( $2\nu_2$ ), 3048 ( $\nu_2 + \nu_4$ ), 2830 ( $2\nu_4$ ) и 1440 ( $\nu_4$ ) см<sup>-1</sup>. Предполагается, что в N-N содержащих стеклах – продуктах наших экспериментов полосы поглощения ИК спектров связаны с колебательными движениями как молекулы NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, так и NH<sub>3</sub>.

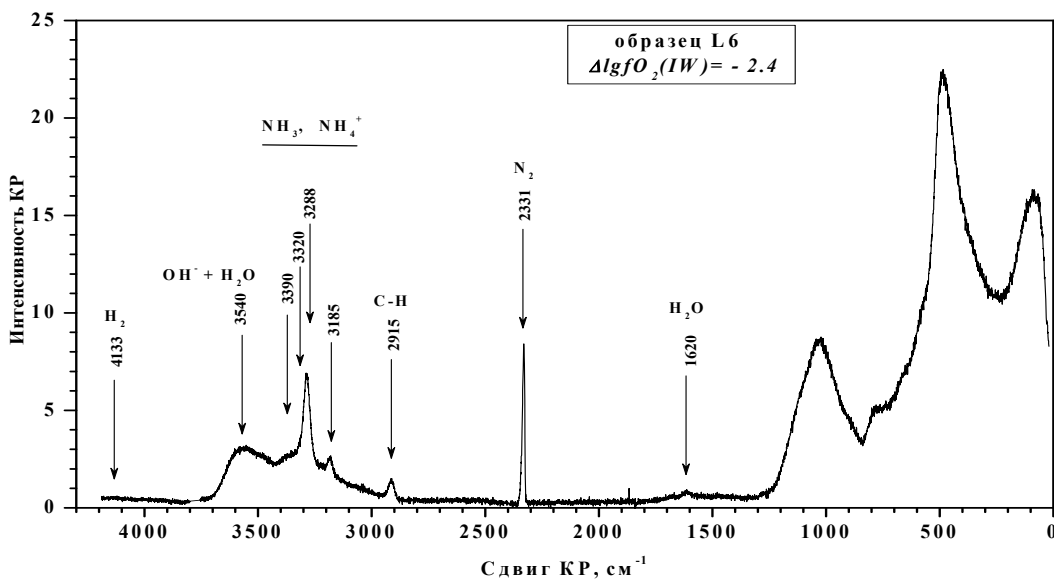


**Рис.1.** ИК спектры N–H содержащих стекол в области 4000 – 1000  $\text{cm}^{-1}$ :  $\Delta \lg f\text{O}_2(\text{IW}) = -2.2$  (опыт L5,  $h = 114 \pm 3 \mu\text{m}$ );  $\Delta \lg f\text{O}_2(\text{IW}) = -2.4$  (опыт L6,  $h = 96 \pm 3 \mu\text{m}$ );  $\Delta \lg f\text{O}_2(\text{IW}) = -3.1$  (опыт L7,  $h = 111 \pm 2 \mu\text{m}$ );  $\Delta \lg f\text{O}_2(\text{IW}) = -3.9$  (опыт 8L,  $h = 94 \pm 2 \mu\text{m}$ ), где  $h$  – толщина плоскопараллельных пластинок

*C-O связи.* ИК спектры исследуемых стекол обнаруживают острый пик на  $1730 \text{ cm}^{-1}$  для  $\Delta \lg f\text{O}_2(\text{IW}) = -2.2$  и  $-3.9$  рис. 1). Он расположен в области колебаний C-O связи. Согласно [9] предполагается, что этот пик принадлежит колебаниям двойной связи C=O в стекле. Углерод не является исходным компонентом смеси для опытов. Поэтому мы считаем, что C-O является продуктом диффузии некоторого количества углерода от графитового нагревателя через стенки платиновой ампулы во время экспериментов.

#### **КР спектроскопия стекол**

КР спектры стекол в области  $1500-4000 \text{ cm}^{-1}$  обнаруживают ряд пиков, которые могут быть приписаны колебаниям связей N-H, N-N, N-Si, C-H, H-H и O-H в стекле. На рис. 2 приведен спектр КР образца L6 ( $\Delta \lg f\text{O}_2(\text{IW}) = -2.4$ ) в качестве примера.



**Рис.2.** КР спектры N–H содержащих стекол в области  $4500-1500 \text{ cm}^{-1}$ :  $\Delta \lg f\text{O}_2(\text{IW}) = -2.4$  (опыт L6)

*O–H связи.* Положение и форма широкой асимметричной полосы на  $3540\text{ см}^{-1}$  подобна той, которая была найдена для водосодержащих алюмосиликатных стекол [10,11]. Она соответствует колебаниям O–H связей в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  или в  $\text{OH}^-$  группах в структуре силикатных расплавов. Отмечается уменьшение интенсивности этой полосы с понижением  $f\text{O}_2$ . Слабый пик на  $\sim 1620\text{ см}^{-1}$ , также наблюдаемый в образцах, соответствует деформационному колебанию молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , растворенных в стекле [3].

*H–H связи.* Слабая полоса на  $4133\text{ см}^{-1}$  (рис. 2) принадлежит молекулярному водороду  $\text{H}_2$ , растворенному в стекле [11].

*N–H связи.* Острый двойной пик на  $3288; 3320\text{ см}^{-1}$  для всех значений  $f\text{O}_2$  во время экспериментов и пики на  $3185$  и  $3390\text{ см}^{-1}$ , как предполагается, принадлежат молекуле  $\text{NH}_3$  в стекле и, возможно, аммониевому катиону  $\text{NH}_4^+$ . Согласно [12, 13] КР спектры молекулы  $\text{NH}_3$  характеризуются острым пиком на  $3334\text{ см}^{-1}$ . С понижением  $f\text{O}_2$  пропадает широкий пик OH на  $3540\text{ см}^{-1}$ , растет интенсивность пика  $3288\text{ см}^{-1}$ , и появляются новые пики на  $3320\text{ см}^{-1}$  и  $3390\text{ см}^{-1}$ .

*N–N связи.* Острый и узкий пик на  $2331\text{ см}^{-1}$  принадлежит главному колебанию молекулы азота  $\text{N}_2$  в стекле. Аналогичный острый пик  $\text{N}_2$  в стекле наблюдался в работе [14] после изучения растворимости азота в расплаве при 3 ГПа и  $1300\text{--}1700^\circ\text{C}$ .

*C–H связи.* КР спектроскопия стекол обнаруживает небольшой острый пик на  $2915\text{ см}^{-1}$ , который лежит в области колебания C–H связей. Как и в работе [2] предполагается, что он принадлежит молекуле  $\text{CH}_4$ , растворенной в стекле.

*N–Si связи.* Полоса КР на  $1030\text{--}1120\text{ см}^{-1}$  интенсивно сдвигается в сторону более низких частот по мере увеличения концентрации азота и уменьшения концентрации FeO в стеклах. Предполагается, что понижение частоты пика в области  $1030\text{--}1120\text{ см}^{-1}$  может отражать вхождение азота в структуру расплавов с формированием связи типа N–Si, как это было установлено [15] при исследованиях растворимости  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в расплавах состава  $\text{CaO–Na}_2\text{O–SiO}_2$ . Следует однако отметить, что в стеклах не обнаружены полосы частот, характерные для  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [16, 17], что свидетельствует об отсутствии подобной молекулы в расплаве в условиях наших опытов.

Таким образом, результаты ИК и КР исследований по взаимодействию H и N с восстановленным силикатным расплавом, равновесным с металлической фазой железа, указывают на двойной механизм растворения азота – в виде комплексов со связью типа N–H ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) и молекулы  $\text{N}_2$ . Помимо соединений с N–H связью, растворенный водород существует в расплаве также в виде гидроксила  $\text{OH}^-$ , молекулярного водорода  $\text{H}_2$  и воды  $\text{H}_2\text{O}$ . С уменьшением  $f\text{O}_2$  концентрация H и N в стеклах увеличивается, в то время как их мольные отношения H/N уменьшаются. Это свидетельствует об исключительной роли водорода в данном процессе и существенном изменении механизма растворения H и N: понижение  $f\text{O}_2$  в области значений  $\Delta\lg f\text{O}_2(\text{IW})$  от  $-2$  до  $-4$  характеризуется увеличением содержания соединений азота со связью N–H ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) и уменьшением содержания окисленных форм водорода  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . При весьма низких значениях  $f\text{O}_2$  основной формой растворения азота становятся, по-видимому, группы  $\text{NH}_3$ .

*РФФИ 08-05-640377, Программы П-15, ОНЗ-8*

## Литература

1. Newman S, Stolper E.M. Epstein. S. Measurement of water in rhyolitic glasses: Calibration of an infrared spectroscopic technique // American Mineralogist. 71. 1986. P. 1527-1541.
2. Kadik A.A., Pineau F., Litvin Yu.A., Jendrzewski N., Martinez I., Javoy, M. // Formation of carbon and hydrogen species in magmas at low oxygen fugacity during fluid-absent melting of carbon-bearing mantle // Journal of Petrology. No 7. (45). 2004. P. 1297-1310.
3. Dianov E.M., Koltashev V.V., Klyamkin S.N., Malosiev A.R., Medvedkov O.I., Plotnichenko V.G., Rybaltovskii A.A., Rybaltovskii A.O., Sokolov V.O., Vasiliev S.A. Hydrogen diffusion and ortho-para conversion in absorption and Raman spectra of germanosilicate optical fibers hydrogen-loaded at  $150\text{--}170\text{MPa}$  // Journal of Non-Crystalline Solids. No 49-51. (351). 2005. P. 3677-3684.
4. Keller W.E., Halford R.S. Motions of Molecules in condensed systems. IV. The Infra-Red Spectra for Ammonium Nitrate and Thallous Nitrate // Journal of Chemical Physics. No 1(17). 1949. P. 26-30.
5. Busigny V., Cartigny P., Philippot P., Javoy M. Quantitative analysis of ammonium in biotite using infrared spectroscopy // American Mineralogist. 89. 2004. P. 1625-1630.

6. France P.W., Carter S.F., Williams J.R.  $\text{NH}_4^+$  absorption in fluoride glass infrared fibers // Journal of the American Ceramic Society. No 11(67). 1984. P. 243-C244.
7. Harlov D.E., Andrut M., Melzer S. Characterisation of  $\text{NH}_4$ -phlogopite ( $\text{NH}_4$ ) ( $\text{Mg}_3$ ) [ $\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$ ] ( $\text{OH}$ )<sub>2</sub> and  $\text{ND}_4$ -phlogopite ( $\text{ND}_4$ ) ( $\text{Mg}_3$ ) [ $\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$ ] ( $\text{OD}$ )<sub>2</sub> using IR spectroscopy and Rietveld refinement of XRD spectra // Physics and Chemistry of Minerals. No 2(28). 2001. P. 77-78.
8. Watenphul A., Wunder B., Heinrich W. High-pressure ammonium-bearing silicates: Implications for nitrogen and hydrogen storage in the Earth's mantle // American Mineralogist. (94). 2009. P. 283-292.
9. Cataliotti R., Jones R.N. Further evidence of Fermi resonance in the C-O stretching band of cyclopentanone // Spectrochim. Acta. (27a). 1971. P. 2011-2013.
10. Mysen B.O., Virgo D. Volatiles in Silicate Melts at High Pressure and Temperature: 2. Water in Melts along the Join  $\text{NaAlO}_2\text{-SiO}_2$  and a Comparison of Solubility Mechanisms of Water and Auriferous // Chemical Geology. (57). 1986. P. 333-358.
11. Luth R.W., Mysen B.O., Virgo D. Raman Spectroscopic Study of the Solubility Behavior of  $\text{H}_2$  in the System  $\text{Na}_2\text{O-A}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2$  // American Mineralogist. (72). 1987. P. 481-486.
12. Andersen T., Burke E.A.J., Austrheim H. Nitrogen-bearing, aqueous fluid inclusions in some eclogites from the Western Gneiss Region of the Norwegian Caledonides // Contributions to Mineralogy and Petrology. (103). 1989. P. 153-165.
13. Touray J.C., Beny-Bassez C., Dubessy J., Guilhaumou N. Microcharacterization of fluid inclusions in minerals by Raman microprobe // Scanning Electron Microscopy. 1985. P. 103-118.
14. Roskosz M., Mysen B.O., Cody G.D. Dual speciation of nitrogen in silicate melts at high pressure and temperature: An experimental study // Geochimica et Cosmochimica Acta. (70). 2006. P. 2902-2918.
15. Schrimpf C., Frischat G.H. Property-composition relations of  $\text{N}_2$ -containing  $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$  glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. (56). 1983. P. 153-160.
16. Wada N., Solin S.A., Wong J., Prochazka S. Raman and IR spectroscopic studies on  $\alpha$ ,  $\beta$  and amorphous  $\text{Si}_3\text{N}_4$  // Journal of Non-Crystalline Solids. (43). 1981. P. 7-15.
17. Muraki N., Katagiri G., Sergo V., Pezzotti G., Nishida T. Mapping of residual stresses around an indentation in  $\text{-Si}_3\text{N}_4$  using Raman spectroscopy // Journal of materials science. (32). 1977. P. 5419-5423.

---

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(27) 2009

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2009 года (ЕСЭМПГ-2009)

URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2009/informbul-1\\_2009/magm-17.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/magm-17.pdf)

Опубликовано 1 сентября 2009 г.

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2009

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна