

**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 + Si₃N₄ (1, 3, 5 и 7 вес. %) + N₂, 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 (NaAlSi₃O₈ 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⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹ 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⁻¹. Возбуждающее излучение от Spectra Physics Ar⁺-лазера с длиной волны 514.5 нм фокусировалось на поверхности образца в пятно диаметром 2 мкм. Точность определения положения полос не хуже 1 см⁻¹.

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 мм², 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. % Si₃N₄, соответственно) приведены на рис. 1 в области частот 4000-1000 см⁻¹. 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⁻¹ для $\Delta \lg fO_2(IW) = -2.2, -2.4$ и -3.1 , соответственно (Рис. 1), является результатом валентных колебаний гидроксильных групп OH⁻ и молекул H₂O [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⁻¹ соответствует, как известно, деформационному (изгибному) колебанию молекул H₂O [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⁻¹, для $\Delta \lg fO_2(IW) = -2.2, -2.4$ и -3.1 на 2830 см⁻¹, для $\Delta \lg fO_2(IW) = -2.4$ и -3.1 на 3048 см⁻¹, для $\Delta \lg fO_2(IW) = -2.4, -3.1$ и -3.9 на 3285 и 3375 см⁻¹, 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 NH₄, например, тобелит [NH₄]Al₂[AlSi₃O₁₀] (OH)₂, обнаруживает полосы поглощения в области 1400-3300 см⁻¹. Они принадлежат нормальным модам колебаний свободного аммонийного иона NH₄⁺ симметрии T_d, где ν_2 - симметричные изгибные колебания, ν_3 - антисимметричные валентные колебания, ν_4 - антисимметричные изгибные колебания [6-8]. В наших экспериментах им соответствуют пики на 3375 (ν_3), 3285 ($2\nu_2$), 3048 ($\nu_2 + \nu_4$), 2830 ($2\nu_4$) и 1440 (ν_4) см⁻¹. Предполагается, что в N-N содержащих стеклах – продуктах наших экспериментов полосы поглощения ИК спектров связаны с колебательными движениями как молекулы NH₄⁺, так и NH₃.

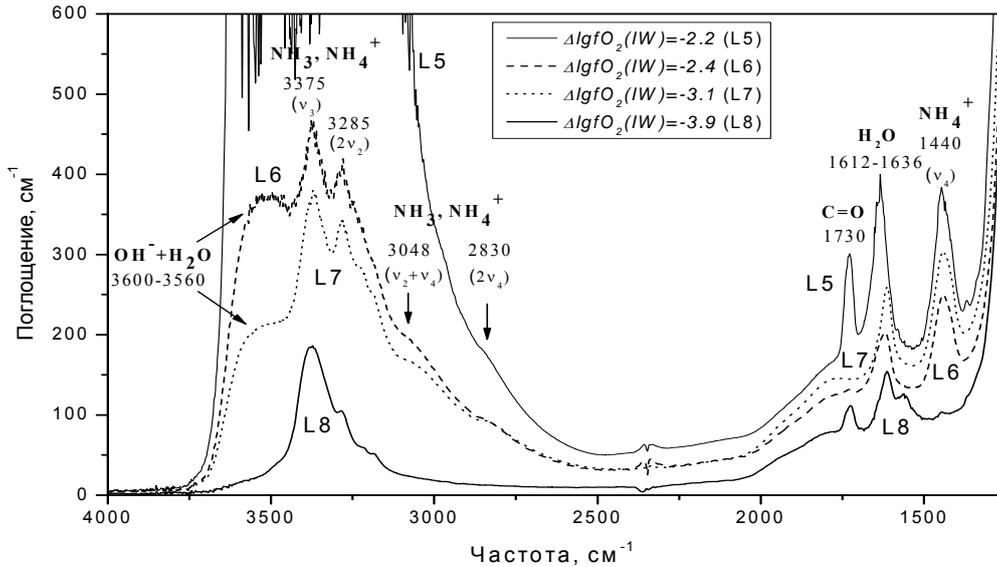


Рис.1. ИК спектры N–H содержащих стекол в области 4000 – 1000 cm^{-1} : $\Delta \lg f\text{O}_2(\text{IW}) = -2.2$ (опыт L5, $h = 114 \pm 3 \mu\text{m}$); $\Delta \lg f\text{O}_2(\text{IW}) = -2.4$ (опыт L6, $h = 96 \pm 3 \mu\text{m}$); $\Delta \lg f\text{O}_2(\text{IW}) = -3.1$ (опыт L7, $h = 111 \pm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

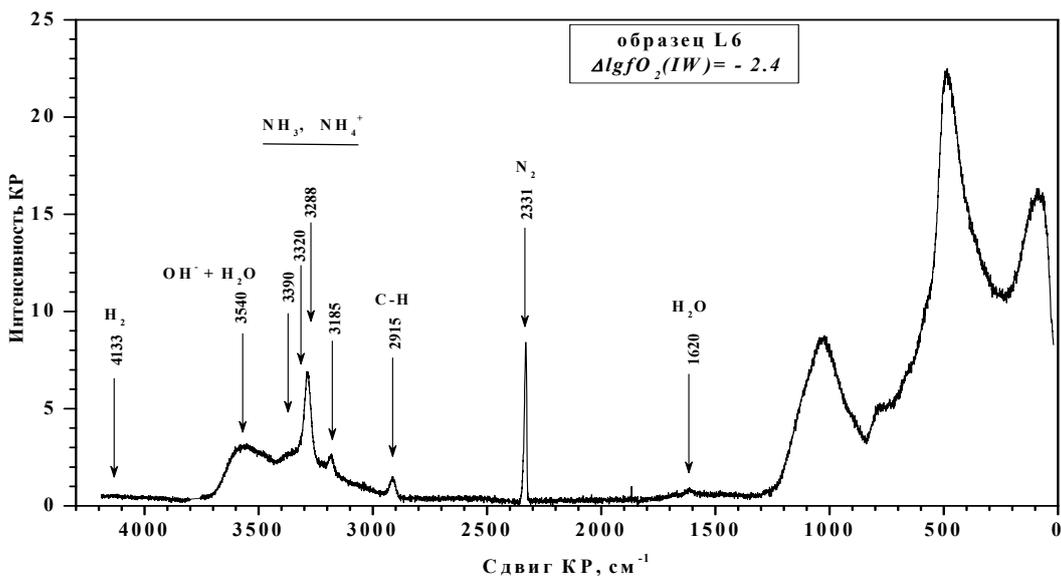


Рис.2. КР спектры N–H содержащих стекол в области $4500-1500 \text{ cm}^{-1}$: $\Delta \lg f\text{O}_2(\text{IW}) = -2.4$ (опыт L6)

O–H связи. Положение и форма широкой асимметричной полосы на 3540 см^{-1} подобна той, которая была найдена для водосодержащих алюмосиликатных стекол [10,11]. Она соответствует колебаниям O–H связей в молекуле H_2O или в 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 H_2O , растворенных в стекле [3].

H–H связи. Слабая полоса на 4133 см^{-1} (рис. 2) принадлежит молекулярному водороду 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 см^{-1} , как предполагается, принадлежат молекуле NH_3 в стекле и, возможно, аммониевому катиону NH_4^+ . Согласно [12, 13] КР спектры молекулы NH_3 характеризуются острым пиком на 3334 см^{-1} . С понижением $f\text{O}_2$ пропадает широкий пик OH на 3540 см^{-1} , растет интенсивность пика 3288 см^{-1} , и появляются новые пики на 3320 см^{-1} и 3390 см^{-1} .

N–N связи. Острый и узкий пик на 2331 см^{-1} принадлежит главному колебанию молекулы азота N_2 в стекле. Аналогичный острый пик 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 см^{-1} , который лежит в области колебания C–H связей. Как и в работе [2] предполагается, что он принадлежит молекуле 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 Si_3N_4 в расплавах состава $\text{CaO–Na}_2\text{O–SiO}_2$. Следует однако отметить, что в стеклах не обнаружены полосы частот, характерные для Si_3N_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 (NH_3 , NH_4^+) и молекулы N_2 . Помимо соединений с N–H связью, растворенный водород существует в расплаве также в виде гидроксила OH^- , молекулярного водорода H_2 и воды H_2O . 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 (NH_3 , NH_4^+) и уменьшением содержания окисленных форм водорода OH^- , H_2O . При весьма низких значениях $f\text{O}_2$ основной формой растворения азота становятся, по-видимому, группы 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. 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 NH_4 -phlogopite (NH_4) (Mg_3) [$\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$] (OH)₂ and ND_4 -phlogopite (ND_4) (Mg_3) [$\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$] (OD)₂ 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 Aurine // Chemical Geology. (57). 1986. P. 333-358.
11. Luth R.W., Mysen B.O., Virgo D. Raman Spectroscopic Study of the Solubility Behavior of 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 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 α , β and amorphous Si_3N_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

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