

**Спектроскопический анализ содержания гидроксильных групп и молекулярной воды в N–O–H железосодержащих силикатных стеклах методом ИК спектроскопии**

А. А. Кадик<sup>1</sup>, Е. Б. Крюкова<sup>1</sup>, В. Г. Плотниченко<sup>2</sup>, Н. Н. Кононкова<sup>1</sup>, Т. И. Цехоня<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геохимии и аналитической химии РАН им. В. И. Вернадского, Москва

<sup>2</sup>Научный центр волоконной оптики РАН, Москва

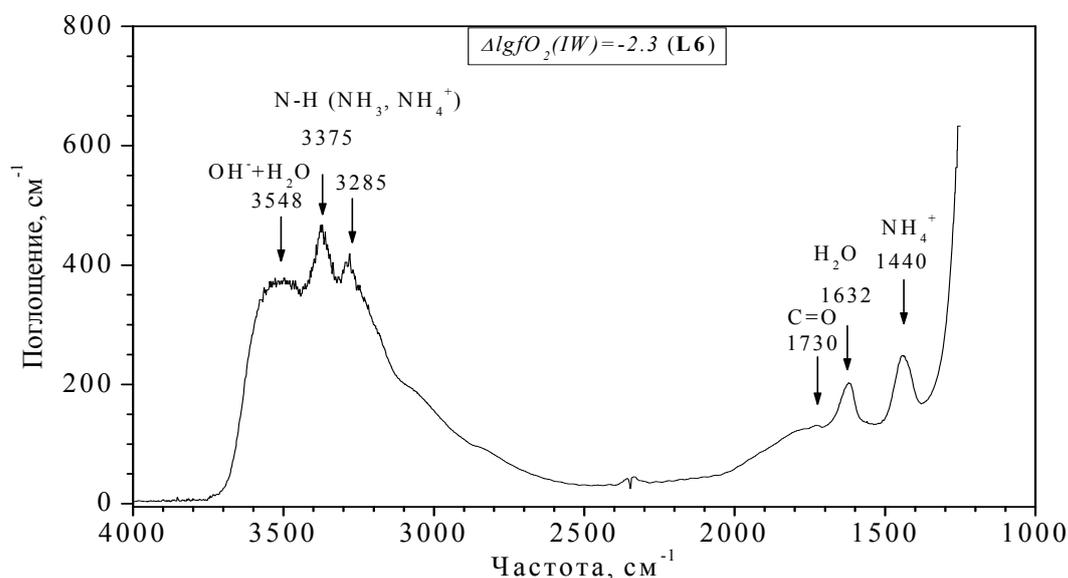
[kadik@geokhi.ru](mailto:kadik@geokhi.ru); [elena@fo.gpii.ru](mailto:elena@fo.gpii.ru)

Методом ИК спектроскопии оценены содержания гидроксильных групп и молекулярной воды, растворенных в железосодержащих силикатных стеклах, полученных в ходе эксперимента.

**Ключевые слова:** эксперимент, силикатный расплав, растворение, ИК спектроскопия, гидроксильные группы, молекулярная вода

**Ссылка:** Кадик, А. А., Е. Б. Крюкова, В. Г. Плотниченко, Н. Н. Кононкова, Т. И. Цехоня (2012), Спектроскопический анализ содержания гидроксильных групп и молекулярной воды в N–O–H железосодержащих силикатных стеклах методом ИК спектроскопии, *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ\_ASEMPG.

Продолжены исследования форм растворения летучих соединений Н, N и О в стеклах – продуктах плавления ранней мантии Земли. Проведена серия экспериментов L5–L8 в системе «силикатный расплав + расплавленная металлическая фаза Fe + Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (1, 3, 5 и 7 вес. %)+ H<sub>2</sub>» при высоких давлениях и температуре (4 ГПа, 1550–1600°C) и низкой летучести кислорода ΔlgfO<sub>2</sub>=(–2÷4) ниже буферного равновесия железо–вюстит ΔlgfO<sub>2</sub>(IW). Полученные в результате силикатные расплавы затем закалялись в N–O–H-железосодержащие стекла состава FeO–Na<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Рис. 1.** ИК спектр поглощения N–O–H содержащего силикатного стекла в области 4000–1000 см<sup>-1</sup>: ΔlgfO<sub>2</sub>(IW) = –2.4 (опыт L6, d = 96 ± 3 μ), где d – толщина плоскопараллельной пластинки.

Для оценки концентрации гидроксильных групп OH<sup>-</sup> и молекулярной H<sub>2</sub>O, растворенных в закаленном расплаве, как функции fO<sub>2</sub> использован метод инфракрасной (ИК) Фурье-спектроскопии. 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%. Исследуемые образцы изготавливались в виде тонких

## КАДИК И ДР.: СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ

плоскопараллельных пластинок толщиной  $80 \div 140$  мкм с площадью поперечного сечения от 1 до  $200 \text{ мм}^2$ , оптически отполированные с двух сторон. Типичный ИК спектр поглощения N–O–H-содержащих силикатных стекол, рассчитанный из спектра пропускания, приведен на рис. 1 для образца L6 в области частот  $4000\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ .

Положение и форма широкой асимметричной полосы поглощения на  $3548 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1) соответствует валентным колебаниям гидроксильных групп  $\text{OH}^-$  и молекул  $\text{H}_2\text{O}$  [Newman et al., 2005; Kadik et al., 2004]. Острый пик на  $1632 \text{ см}^{-1}$  является результатом деформационного (изгибного) колебания молекул  $\text{H}_2\text{O}$  [Dianov et al., 2005]. В обоих пиках отмечается уменьшение их интенсивности с понижением  $f\text{O}_2$  в области значений  $\Delta \log f\text{O}_2(\text{IW})$  от -2 до -4, а значит содержание окисленных форм водорода  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в стеклах уменьшается.

Далее из полученных ИК спектров поглощения был рассчитан коэффициент поглощения  $\alpha$  исследуемых стекол (см. табл.) в полосах  $3548 \text{ см}^{-1}$  и  $1632 \text{ см}^{-1}$ , соответствующих колебаниям гидроксильных групп  $\text{OH}^-$  и молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . В той же таблице приведены данные измерений методом микрозонда состава стекол, приведенного к 100% с  $\text{H}_2\text{O}$ , а также данные наших расчетов плотности, летучести и структурно-химического параметра NBO/T (количество немостиковых атомов кислорода, приходящихся на один тетраэдр). Для расчета значений коэффициента экстинкции  $\epsilon$  мы воспользовались его эмпирической зависимостью от параметра NBO/T, полученной в [Mercier et al., 2010]. После чего значения концентрации  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}_2\text{O}$  (см. табл.) рассчитывались по закону Бугера-Ламберта-Бера [Stolper et al., 1982]:  $C = \alpha \times 18.02 / \rho \times \epsilon$ . Полученные таким образом результаты сведены в таблицу.

**Таблица.** Параметры для расчета концентрации гидроксильных групп и молекулярной воды в образцах альбитов L5-L8

Опыт (Run)	NBO/T	Летучесть $\Delta \log f\text{O}_2(\text{IW})$	Плотность $\rho, \text{ г/см}^3$	$\text{SiO}_2, \text{ %}^{***}$	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{ %}^{***}$	$\text{Na}_2\text{O}, \text{ %}^{***}$	$\text{FeO}, \text{ %}^{***}$	$\text{H}_2\text{O}, \text{ %}^{***}$	П р и м е с и							
									$\text{OH}^-$				$\text{H}_2\text{O}$			
									$\alpha, \text{ см}^{-1}$	$\omega, \text{ см}^{-1}$	$\epsilon^*$	$C^{\text{OH}}, \text{ вес. \%}$	$\alpha, \text{ см}^{-1}$	$\omega, \text{ см}^{-1}$	$\epsilon^{**}$	$C^{\text{H}_2\text{O}}, \text{ вес. \%}$
L5 d=114 μ	0.384	-2.1	2.4892	63.43	15.87	8.64	9.40	2.66	650	3548	62.4	7.54	186	1632	(49 ± 2) л/моль·см	2.74
L6 96μ	0.359	-2.3	2.4725	64.38	15.70	8.78	8.61	2.53	475	3548	62.6	5.53	74	1632		1.10
L7 111μ	0.316	-2.9	2.3516	68.78	15.56	8.13	4.02	3.51	378	3548	63.3	4.58	104	1632		1.63
L8 94μ	0.303	-3.3	2.3143	69.97	15.47	8.45	2.43	3.67	185	3548	63.5	2.27	46	1632		0.73

$\rho, \text{ г/см}^3$  – плотность

$\alpha, \text{ см}^{-1}$  – коэффициент поглощения (данные ИК спектроскопии)

d, μ – толщина образца

$\omega, \text{ см}^{-1}$  – волновое число (частота)

NBO/T – показатель структурного состояния расплавов Сосье-Каррона

$\epsilon, \text{ л/моль·см}$  – молярный коэффициент экстинкции

$\epsilon^*$  – расчет по [Mercier et al., 2010] через наши расчетные данные NBO/T

$C^{\text{OH}}, \text{ вес. \%}$  – концентрация  $\text{OH}^-$  в весовых процентах

$C^{\text{H}_2\text{O}}, \text{ вес. \%}$  – концентрация  $\text{H}_2\text{O}$  в весовых процентах

$\epsilon^{**}$  – данные [Dixon et al., 1995]

$\Delta \log f\text{O}_2(\text{IW})$  – летучесть кислорода в образцах в условиях буферного равновесия железистит

\*\*\* – данные микрозонда

**Литература**

Dianov, E. M., V. V. Koltashev, S. N. Klyamkin, A. R. Malosiev, O. I. Medvedkov, V. G. Plotnichenko, A. A. Rybaltovskii, A. O. Rybaltovskii, V. O. Sokolov, S. A. Vasiliev (2005). Hydrogen diffusion and *ortho-para* conversion in absorption and Raman spectra of germanosilicate optical fibers hydrogen-loaded at 150–170MPa, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, 49–51, 3677–3684.

Dixon, J. E., E. M. Stolper and J. R. Holloway (1995). An experimental study of water and carbon dioxide solubilities in mid-ocean ridge basaltic liquids, Part I: Calibration and solubility models, *Journal of Petrology*, v. 36, N 6, pp. 1607–1631.

Kadik, A. A., F. Pineau, Yu. A. Litvin, N. Jendrzewski, I. Martinez, M. Javoy (2004). Formation of carbon and hydrogen species in magmas at low oxygen fugacity during fluid-absent melting of carbon-bearing mantle, *Journal of Petrology*, 45, 7, 1297–1310.

Mercier, M., et al (2010). Spectroscopic analysis (FTIR, Raman) of water in mafic and intermediate glasses and glass inclusions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 74, pp. 5641–5656.

Newman, S, E. M. Stolper, S. Epstein (1986). Measurement of water in rhyolitic glasses: Calibration of an infrared spectroscopic technique, *American Mineralogist*, 71, 1527–1541.

Stolper, E. (1982). Water in silicate glasses: An infrared spectroscopic study, *Contributions to Mineral Petrology*, v.81, pp. 1–17.