

Концентрационная зависимость коэффициентов молярной абсорбции двух форм растворения воды (ОН⁻ и Н₂О) в силикатных и магматических расплавах (стеклах) в ряду кислые–основные

Э. С. Персиков¹, S. Newman², П. Г. Бухтияров¹

¹Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

²Калифорнийский технологический институт, Пасадена, США

persikov@iem.ac.ru

Разработана структурно-химическая модель расчета и прогнозирования концентрационной зависимости коэффициента молярной абсорбции различных форм растворения воды: гидроксильная форма - ОН⁻ и молекулярная – Н₂О в силикатных и магматических расплавах (стеклах) в широком диапазоне составов обсидиан–базальт, с целью корректного количественного определения концентраций и диффузионных профилей различных форм воды в таких стеклах с помощью инфракрасной Фурье спектроскопии (пик 4500 см⁻¹ для гидроксила ОН⁻ и пик 5200 см⁻¹ для молекул Н₂О, соответственно).

Ключевые слова: ИК спектроскопия, молярная абсорбция, вода, силикатное стекло, концентрация, структура, модель

Ссылка: Персиков, Э.С., S. Newman, П. Г. Бухтияров (2012). Концентрационная зависимость коэффициентов молярной абсорбции двух форм растворения воды (ОН⁻ и Н₂О) в силикатных и магматических расплавах (стеклах) в ряду кислые–основные, *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG.

Инфракрасная спектроскопия в средней и ближней областях спектра является в настоящее время наиболее эффективным методом количественного определения концентрации воды, растворенной в силикатных и магматических стеклах (закаленных расплавов). А для количественного определения концентрации воды в силикатных стеклах вдоль диффузионных профилей этот метод является в сущности единственным. Содержание воды в стеклах и вдоль диффузионных профилей для различных типов воды (ОН⁻ группы и молекулы Н₂О) определяли с помощью количественной ИК Фурье микро-спектроскопии, используя уравнение Beer-Lambert:

$$C = 100 \cdot 18.015 \cdot A / \rho \cdot \delta \cdot \epsilon \quad (1),$$

где C – концентрация различных форм воды (ОН⁻ или Н₂О) в расплаве (стекле), масс. %, A – высота пика (относительные %), ρ – плотность стекла (г/л), δ – толщина пластинки (см), ϵ – коэффициент молярной абсорбции соответствующего типа воды (л/моль·см), 18.015 – молекулярный вес воды (г/моль).

ИК-спектры гидратационных и диффузионных образцов были получены с помощью инфракрасного Фурье спектрометра Nicolet Magna-IT 860, оснащённого микроскопом Nicolet Continuum IR (Caltech, USA). Общая концентрация воды в расплаве (стекле) определялась суммированием концентраций двух ее форм, определяемых по приведенному уравнению (1).

Коэффициент молярной абсорбции воды (ϵ), растворенной в силикатных и магматических расплавах при высоких и умеренных давлениях, проявляет весьма существенную зависимость от состава закаленного расплава (стекла). Его экспериментальное определение даже для одного состава силикатного стекла является достаточно сложной и трудоемкой работой. Результаты первых попыток получения прогнозной аналитической зависимости коэффициента молярной абсорбции различных форм растворения воды: гидроксильная форма – ОН⁻ и молекулярная – Н₂О, в силикатных и магматических расплавах (стеклах) от состава опубликованы в работах [Dixon et al. 1995, Ohlhorst et al., 2001, Mandeville et al., 2002]. В работах [Dixon et al. 1995, Mandeville et al., 2002] для характеристики состава расплава использовано соотношение суммы катионов сеткообразователей (Si⁺⁴ + Al⁺³) к общему количеству катионов расплава (стекла), а в работе [Ohlhorst et al., 2001] для этого использована концентрация SiO₂ в расплаве. Для повышения точности и достоверности измерений концентраций различных форм воды (ОН⁻ и Н₂О) в силикатных расплавах (стеклах) с помощью ИК-спектроскопии, нами была разработана структурно-химическая модель, которая позволяет рассчитывать и прогнозировать

ПЕРСИКОВ И ДР.: КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ

концентрационную зависимость коэффициентов молярной абсорбции различных форм воды (ϵ), растворённой в силикатных стеклах (расплавах), в диапазоне составов андезит-базальт [Persikov et al., 2010].

В настоящей работе эта модель усовершенствована с целью ее использования в более широком диапазоне магматических расплавов (стекло): кислые-основные (обсидиан – базальт). Установленные в соответствии с этой моделью, концентрационные зависимости коэффициентов молярной абсорбции двух форм растворения воды: гидроксильная форма – OH^- и молекулярная – H_2O в силикатных и магматических расплавах (стеклах) в ряду обсидиан-базальт представлены на Рис. 1.

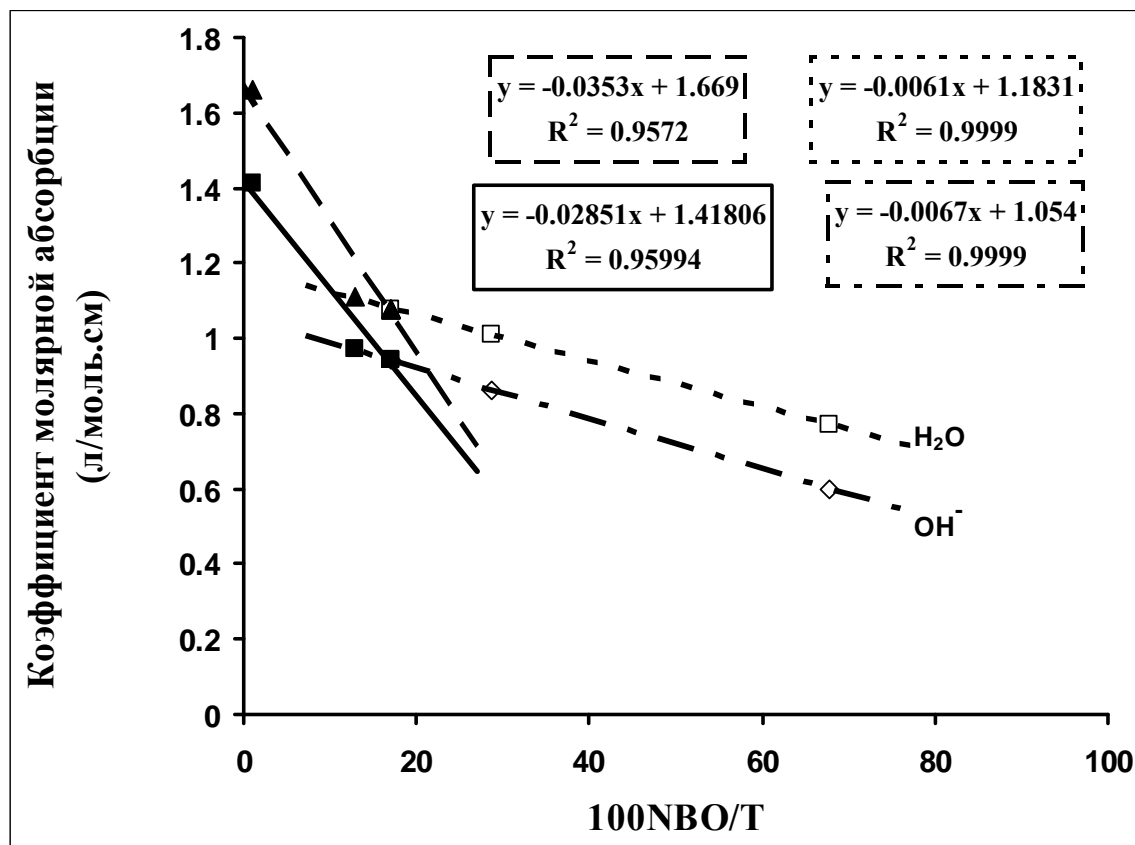


Рис. 1. Структурно-концентрационная зависимость коэффициентов молярной абсорбции (\square) различных форм воды в силикатных стеклах (расплавах) в диапазоне составов обсидиан–базальт (для гидроксильных групп OH^- и для молекул H_2O). Открытые значки – диапазон составов андезит – базальт [Persikov et al., 2010]; залитые значки – диапазон составов риолит – дацит [Ohlhorst et al., 2001].

Простые линейные уравнения (2–5) для расчётов коэффициентов молярной абсорбции двух форм воды в силикатных и магматических расплавах (стёклах), в широком диапазоне составов обсидиан-базальт, предложены на основе установленной линейной корреляции (рис. 1):

1) для гидроксильных групп (OH^-)

в диапазоне составов обсидиан (риолит)–дацит \square $4500 \text{ cm}^{-1} = 1.67 - 0.035 \cdot K$, (2)

в диапазоне составов андезит–базальт \square $4500 \text{ cm}^{-1} = 1.06 - 0.007 \cdot K$, (3)

2) для молекул воды (H_2O)

в диапазоне составов обсидиан (риолит)–дацит \square $5200 \text{ cm}^{-1} = 1.42 - 0.028 \cdot K$, (4)

в диапазоне составов андезит–базальт \square $5200 \text{ cm}^{-1} = 1.183 - 0.006 \cdot K$, (5),

где $K = 100 \cdot \text{NBO}/T$ – структурно-химический параметр.

Для характеристики химического состава в этой модели использован более эффективный структурно-химический параметр – степень деполимеризации или коэффициент относительной основности силикатного расплава ($100 \cdot \text{NBO}/T$), который легко рассчитывается из химического состава расплава, выраженного в масс. % окислов [Персиков, 1998]. Согласно структурой модели строения силикатных и магматических расплавов [Persikov, 1991; Персиков, 1998],

ПЕРСИКОВ И ДР.: КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ

перелом полученной линейной зависимости коэффициентов молярной абсорбции от состава стекла при значении структурно-химического параметра $100 \cdot NBO/T \approx 17$ (Рис. 1), обусловлен значительным изменением структуры расплавов. При этом значении параметра K завершается распад полностью полимеризованной структуры кислых расплавов.

Рассчитанные значения ошибок в определении коэффициентов молярной абсорбции воды, согласно установленной аппроксимации, составили: ± 0.10 л/моль·см для гидроксильных групп (пик 4500 см⁻¹) и ± 0.09 л/моль·см для молекул воды (пик 5200 см⁻¹), что примерно в 1.5 раза меньше ошибок, установленных в работах [Dixon et al. 1995, Ohlhorst et al., 2001, Mandeville et al., 2002].

Значения коэффициентов молярной абсорбции (коэффициенты экстинкции), полученные по уравнениям (2–5) для двух форм воды, растворённой в изученных нами расплавах (стёклах), приведены ниже:

1. обсидиан $\square_{4500 \text{ см}^{-1}} = 1.36 \pm 0.10$ $\square_{5200 \text{ см}^{-1}} = 1.6 \pm 0.09$
2. модельный дацит (Ab90Di8Wo2) $\square_{4500 \text{ см}^{-1}} = 1.11 \pm 0.10$ $\square_{5200 \text{ см}^{-1}} = 1.29 \pm 0.09$
3. модельный андезит (Ab77Di19.5Wo3.5) $\square_{4500 \text{ см}^{-1}} = 0.86 \pm 0.10$ $\square_{5200 \text{ см}^{-1}} = 1.01 \pm 0.09$
4. модельный базальт (Ab45Di37Wo18) $\square_{4500 \text{ см}^{-1}} = 0.6 \pm 0.10$ $\square_{5200 \text{ см}^{-1}} = 0.77 \pm 0.09$

В заключение следует подчеркнуть, что предлагаемая модель позволяет повысить точность определения различных форм растворения и диффузии воды (ОН⁻, H₂O) в силикатных и магматических стеклах (расплавах) в ряду кислые – основные с помощью ИК спектроскопии.

Авторы признательны Е.М. Stolper (Калифорнийский Технологический Институт, США) за ценные дискуссии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 12-05-00164 и ОНЗ РАН, программа № 9.

Литература

- Dixon, J. E., E. M. Stolper, J. R. Holloway (1995). An experimental study of water and carbon dioxide solubilities in mid-ocean ridge basaltic liquids, Part I: Calibration and solubility model, *J. Petrol.*, v. 36, p. 1607–1631.
- Mandeville, C. W., J. D. Webster, M. J. Rutherford, B. E. Taylor, A. Timban, K. Faure (2002). Determination of molar absorptivities for infrared absorption bands of H₂O in andesitic glasses, *Am. Mineral.*, v. 87, p. 813–821.
- Ohlhorst, S., H. Behrens, F. Holtz. (2001). Compositional dependence of molar absorptivities of near-infrared OH⁻ and H₂O bands in rhyolitic to basaltic glasses, *Chem. Geol.*, v. 174, p. 5–20.
- Persikov, E. S., S. Newman, P. G. Bukhtiyarov, A. N. Nekrasov, E. M. Stolper (2010). Experimental study of water diffusion in haplobasaltic and haploandesitic melts, *Chemical Geology*, v. 276, p. 241–256.
- Persikov, E. S. (1991). The viscosity of magmatic liquids: experiment, generalized patterns. A model for calculation and prediction. Applications, *In: Physical chemistry of magmas. Advances in Physical Geochemistry*. L. L. Perchuk & I. Kushiro, Eods., Springer-Verlag. New York, v, 9, p. 1–40.
- Персиков, Э. С. (1998). Вязкость модельных и магматических расплавов при Т, Р - параметрах земной коры и верхней мантии, *Геология и геофизика*, т. 39, № 12, с. 1798–1804.