ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО КВАРЦА ЮЖНОГО УРАЛА МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ ПРИ НИЗКИХ И ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

М. В. Штенберг, В. Н. Быков

Институт минералогии УрО РАН, г. Muacc, shtenberg@mineralogy.ru

Гранулированный кварц в результате метаморфических процессов очищается от минеральных и других примесей, что делает его важнейшим сырьем для производства высококачественного кварцевого стекла [Емлин и др., 1988; Мельников, 1988]. Требования к качеству кварцевого стекла со стороны высокотехнологических отраслей промышленности постоянно возрастают. В настоящее время требуется не только химически чистое кварцевое стекло, но и стекло не содержащее таких дефектов, как газонаполненные пузыри, которые резко ухудшают свойства систем и устройств для волоконной оптики и микроэлектроники.

Известно [Леко и др., 1985], что существование пузырей в кварцевом стекле во многом определяется присутствием в исходном кварце летучих компонентов и, прежде всего воды, которая находится в этом номинально безводном минерале в следовых количествах в виде различных водородсодержащих группировок.

Инфракрасная спектроскопия является наиболее эффективным и информативным методом для изучения состояния и структурного положения водородсодержащих группировок в кварце. В работах [Kats, 1962; Aines et al., 1984; Kronenberg, 1994] показано, что ИК спектр кварца в области фундаментальных валентных колебаний воды (3000– 3800 см⁻¹) представляет собой широкую диффузную полосу, на которую накладываются узкие полосы, так называемых Н-дефектов.

Объектом исследования в данной работе выступал гранулированный кварц ряда месторождений Южного Урала (Кыштымское, Кузнечихинское, Аргазинское, Вязовское). Из образцов кварца были подготовлены пластинки толщиной ~ 1 мм. Отжиг пластинок был произведен до температуры 1400 °C с шагом 100 °C, время выдержки 2 часа. Инфракрасные спектры были получены на Фурье-спектрометре Nexus-870 Thermo Nicolet. Низкотемпературные (до –150 °C) ИК спектры кварца регистрировались с использованием температурной ячейки Specac. Для всех зарегистрированных спектров была выполнена процедура коррекции базовой линии, и полученные спектры пропускания были пересчитаны в спектры поглощения (оптическую плотность) с нормировкой на толщину образца. Обработка спектров была выполнена с помощью программного пакета OMNIC Thermo Nicolet.

Для разложения ИК спектра в области 3000–3800 см⁻¹ на суперпозицию отдельных линий была использована программа Peakfit. ИК спектр всех образцов кварца был представлен в виде 7 линий гауссовской формы (рис. 1). Интерпретация полос в «водной» области (3000–3800 см⁻¹) детально рассмотрена в работах [Kats, 1962; Aines et al., 1984; Kronenberg, 1994; Ito et al., 2002]. Линии с максимумами в области 3200 см⁻¹ и 3300 см⁻¹ относятся к обертонам и составным частотам колебания связи Si-O в решетке кварца. Полоса 3320 см⁻¹ приписана симметричным (v₁) валентным колебаниям связи O-H в молекулах воды. Полоса 3420 см⁻¹ относится к антисимметричным (v₃) валентным колебаниям связи O-H в молекулах воды. Узкая полоса с максимумом 3378 см⁻¹ связана с колебаниями группировок Al-OH в тетраэдрах SiO₄, в которых центральный атом кремния замещен атомом алюминия. Полосы 3600 см⁻¹ и 3740 см⁻¹ приписаны колебаниям OH группировок в составе тонкодисперсных минеральных включений.



Рис. 1. Моделирование инфракрасного спектра поглощения кварца суперпозицией гауссовских линий.



Рис 3. Нормированные ИК спектры кварца при охлаждении. Пунктирной линией показан ИК спектр льда [Aines et al., 1984]. Цифрами указано положение линий и температура.



Рис. 2. Нормированные ИК спектры кварца после отжига. Цифрами указана температура отжига, °С.

Характер изменения спектров кварца (рис. 2) в области 3000–3800 см⁻¹ после отжига свидетельствует о том, что с увеличением температуры происходит постепенное уменьшение интенсивности широкой полосы 3400 см⁻¹. На фоне этого уменьшения с ростом температуры отчетливо начинают проявляться полосы 3200 и 3300 см⁻¹. Кроме того, видно, что полоса 3378 см⁻¹ практически исчезает при температуре 900-1100 °C, что указывает на то, что группировки Al-OH разрушаются именно при этой температуре.

На рисунке 3 приведены спектры кварца при низких температурах. Видно, что при понижении температуры отчетливо начинают проявляться ряд полос (3305 и 3432 см⁻¹) относимых к точечным дефектам Al³⁺: Al-OH и другие [Kats, 1962; Aines et al., 1984; Kronenberg, 1994]. Полоса 3378 см⁻¹ при

охлаждении кварца смещается в сторону низких частот и при –150 °C ее положение 3365 см⁻¹. Широкая полоса 3400 см⁻¹ при охлаждении смещается к 3220 см⁻¹, что связано с замерзанием молекулярной воды и образованием кристаллической фазы – льда.

Литература

Емлин Э. Ф., Синкевич Г. А., Якшин В. И. Жильный кварц Урала в науке и технике. Свердловск: Сред.-Урал. кн. изд-во, 1988. 272 с.

Леко В. К., Мазурин О. В. Свойства кварцевого стекла. Л.: Наука, 1985. 166 с.

Мельников Е. П. Геология, генезис и промышленные типы месторождений кварца. М.: Недра, 1988. 216 с.

Aines R. D., Rossman G. R. Water in minerals? A peak in the infrared // Journal of Geophysical Research, 1984. V. 89. № B6. P. 4059–4071.

Grant K., Gleeson S. A., Roberts S. The high-temperature behavior of defect hydrogen species in quartz: Implications for hydrogen isotope studies // American Mineralogist, 2003. V. 88. P. 262–270.

Ito Y., Nakashima S. Water distribution in low-grade siliceous metamorphic rocks by micro-FTIR and its relation to grain size: a case from the Kanto Mountain region, Japan // Chemical Geology, 2002. V. 189. P. 1–18.

Kats A. Hydrogen in Alpha-quartz // Philips Research Reports, 1962. V. 17. P. 201–279.

Kronenberg A. K. Hydrogen speciation and chemical weakening of quartz // Reviews in Mineralogy, American Mineralogical Society, 1994. V. 29. P. 123–176.