

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИЯ ВОДЫ И Н-ДЕФЕКТОВ В КВАРЦЕ

М. В. Штенберг¹, Л. А. Шабунин², В. Н. Быков¹

¹ – *Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, shtenberg@mineralogy.ru*

² – *Южно-Уральский Государственный Университет, г. Миасс*

Кварц широко используется в высокотехнологических отраслях промышленности за счет наличия уникальных физических свойств. На качество получаемых материалов большое влияние оказывает не только химический состав исходного кварца, но и структурное положение Н-дефектов и воды [Емлин и др., 1988; Мельников, 1988]. Инфракрасная Фурье спектроскопия является одним из наиболее эффективным методом для изучения водородсодержащих группировок. В работах [Kats, 1962; Aines et al., 1984; Kronenberg, 1994] показано, что ИК спектр кварца в области основных колебаний воды (3000–3800 см⁻¹) представляет собой широкую полосу, на которую накладываются узкие полосы, так называемых Н-дефектов. Спектры зарегистрированные при низких температурах обладают большей разрешимостью по сравнению со спектрами при комнатной температуре.

Объектом исследования в данной работе выступал гранулированный кварц Аргазинского месторождения и первично-кристаллизованный кварц месторождений Светлореченское и Гора Хрустальная. Из образцов кварца были подготовлены пластинки толщиной ~ 1 мм. Инфракрасные спектры были получены на Фурье-спектрометре Nexus-870 Thermo Nicolet. Низкотемпературные (до –150 °С) ИК спектры кварца регистрировались с использованием температурной ячейки Spexac, которая устанавливалась в кюветное отделение спектрометра и охлаждалась жидким азотом. Регулирование и стабилизация температуры проводилась с помощью программатора Spexac 4000 с точностью ± 1 °С. Двухчасовой отжиг пластинок был произведен до температуры 1200 °С с шагом 100 °С в печи ПКЛ 1.2-12. Для всех зарегистрированных спектров была выполнена процедура коррекции базовой линии, и полученные спектры пропускания были пересчитаны в спектры поглощения (оптическую плотность) с последующей 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 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 (ν₁) валентным колебаниям связи O-H в молекулах воды. Полоса 3420 см⁻¹ относится к антисимметричным (ν₃) 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. Линия 3432 см⁻¹ появляется вследствие резонанса Ферми с полосой 3378 см⁻¹ и связана с колебаниями соответствующих Al-OH группировок. Узкая полоса 3305 см⁻¹ которая также как и линия 3378 см⁻¹ относится к колебаниям группировок Al-OH, но атом водорода располагается между двумя неэквивалентными атомами кислорода около тетраэдра AlO₄. Полосы 3600 и 3740 см⁻¹ приписаны, соответственно, к симметричным и антисимметричным колебаниям OH-групп в силанольных группировках Si-OH или в изолированных молекулах воды. Полосу 3595 см⁻¹

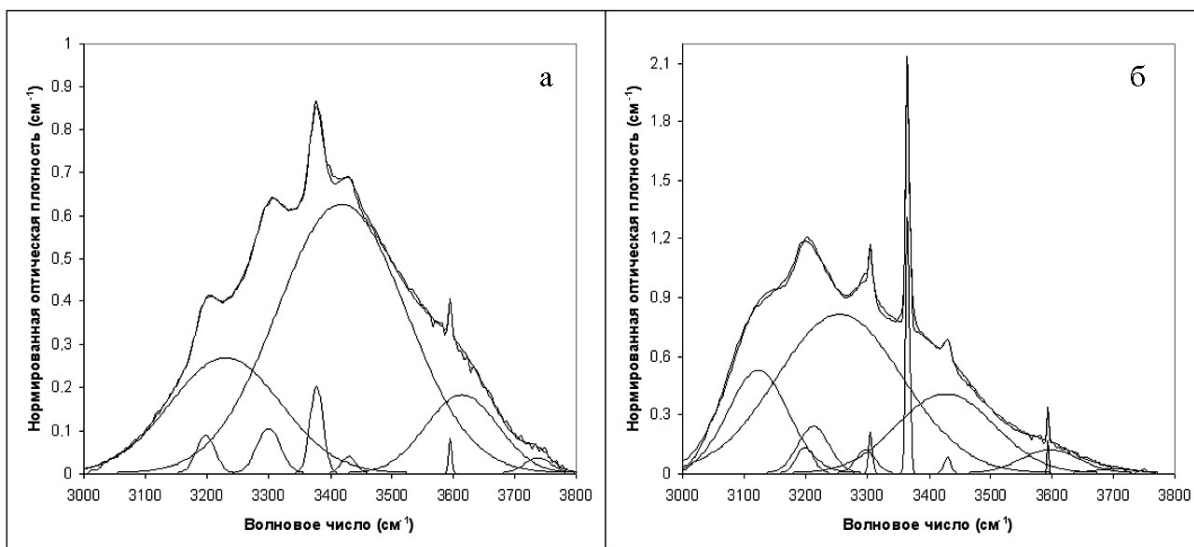


Рис. 1. Моделирование инфракрасного спектра поглощения кварца суперпозицией гауссовских линий, а – при комнатной температуре, б – при $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

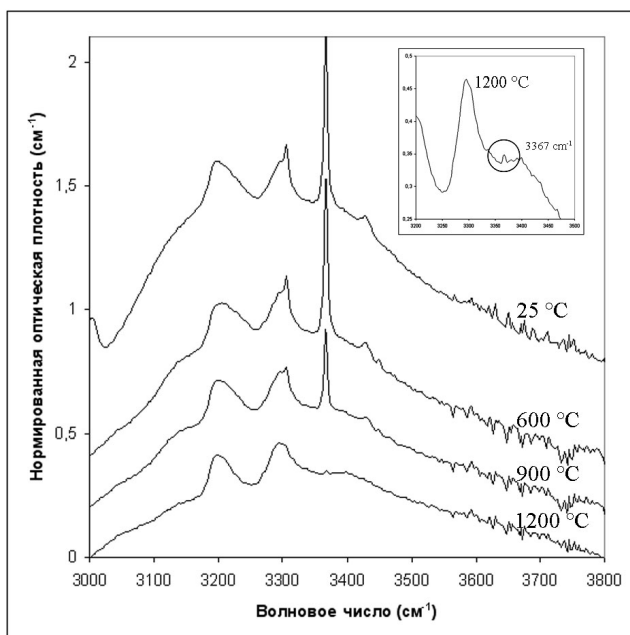


Рис. 2. Нормированные ИК спектры кварца после отжига зарегистрированные при $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$, цифрами указана температура отжига.

относят к колебаниям группировок Si–ОН, которые находятся в локальных дефектах, благодаря чему эта линия имеет небольшую ширину.

На рисунке 2 представлены низкотемпературные спектры оттоженных пластинок кварца. Видно, что даже после отжига $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ при охлаждении проявляется полоса 3367 cm^{-1} , хотя при комнатной температуре она не видна. Это указывает на то, что группировки Al–ОН в небольших количествах, но все же присутствуют в кварце.

Работа выполнена при поддержке грантом РНП 2.1.1/5741, а также грантом молодых ученых и аспирантов УрО РАН.

Литература

- Емлин Э. Ф., Синкевич Г. А., Якишин В. И. Жильный кварц Урала в науке и технике. Свердловск: Сред.-Урал. кн. изд-во, 1988. 272 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.
- 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. 1994. V. 29. P. 123–176.