

КР-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ВНУТРИПОРОВЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ В КОРДИЕРИТЕ

И. А. Мадюков, Т. А. Бульбак, А. Ю. Лихачева

*Институт Геологии и Минералогии СО РАН, г. Новосибирск,
madyukov@uiggm.nsc.ru*

Кордиерит, кольцевой алюмосиликат $(\text{Mg,Fe})_2[\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}]$, устойчивый в широком РТ-диапазоне, может содержать в каналах своей структуры различные молекулярные компоненты, такие как CO_2 , H_2O , CH_4 и другие. Данная особенность представляет интерес для изучения его в качестве индикатора флюидного режима минералообразования [Aines & Rossman, 1984; Bulbak, 2002]. Однако, практически не изучено влияние внутрипоровых флюидных компонентов на физико-химические свойства кордиерита в различных РТ условиях. Например, сжимаемость кордиерита при повышении давления или возможность взаимодействия внутрипоровых компонентов с каркасом минерала.

В данном сообщении представлены результаты изучения внутрипоровых флюидных компонентов в кордиерите в различных температурных условиях методом КР-спектроскопии.

Эксперименты проводились в сотрудничестве с лабораторией доктора П. С. Р. Прасада в Национальном Геофизическом Институте (Хайдерабад, Индия) при помощи спектрометра Jobin Yvon T-64000 и низко- и высокотемпературных приставок Linkam. Таким образом температурный интервал измерений составил от около -200 °С до 800 °С.

Было изучено поведение флюидных компонентов в каналах образца природного кордиерита из гранулитовых фаций Алданского щита с составом $\text{Na}_{0.02}(\text{Mg}_{1.47}, \text{Fe}_{0.58})[\text{Al}_{3.98}\text{Si}_{4.99}\text{O}_{18}] \cdot (0.22\text{H}_2\text{O}, 0.28\text{CO}_2)$ (образец 340, предоставлен Г. Г. Лепезиным). В области низких температур также был изучен образец природного кордиерита амфиболитовой фации Южно-Чуйского комплекса с составом $(\text{K}_{0.01}, \text{Na}_{0.07})(\text{Mg}_{1.57}, \text{Fe}_{0.42}, \text{Mn}_{0.06})[\text{Al}_{3.96}\text{Si}_{4.98}\text{O}_{18}] \cdot (0.45\text{H}_2\text{O})$ (образец Z, предоставлен Г. Г. Лепезиным).

Внутриканальные флюидные компоненты образца 340 при комнатной температуре на спектрах КР образуют сильные узкие полосы в области валентных колебаний CO_2 (1382 cm^{-1} и 1270 cm^{-1}) и H_2O (3598 cm^{-1}). Для образца Z обнаружена лишь полоса колебаний H_2O на 3598 cm^{-1} . Следует отметить, что полосы валентных колебаний CO_2 образца 340 имеют смещение на несколько cm^{-1} в меньшую сторону по сравнению со свободной углекислотой. Для H_2O смещение полосы ν_1 составляет около 60 cm^{-1} в меньшую сторону, полоса ν_3 при этом не регистрируется в обоих образцах, что соответствует H_2O класса I по [Kolesov & Geiger, 2000]. Смещение полос колебаний CO_2 и H_2O соответствует расчётному при образовании ван-дер-ваальсового взаимодействия с кристаллическим каркасом минерала [Колесов, 2006].

Образцы 340 и Z подвергались охлаждению до -196 °С. КР-спектры снимались при температурах -196 , -170 , -120 , -70 °С. Полосы колебаний CO_2 и H_2O при этом показывают небольшие изменения в своём положении. Полоса колебаний CO_2 1382 cm^{-1} при охлаждении до -196 °С постепенно перемещается до 1381 cm^{-1} . Полоса H_2O 3598 cm^{-1} наоборот при охлаждении смещается в высокочастотную область до 3599 cm^{-1} .

Образец 340 подвергался ступенчатому нагреву в интервале температур 25 – 800 °С, с шагом 100 °С и выдержкой 15 минут при каждой температуре (рис. 1). Полоса деформационных колебаний молекулы CO_2 по мере повышения температуры смещается в область более высоких частот до 1385 cm^{-1} при 300 °С. При $T > 400$ °С полоса деформационных колебаний молекулы CO_2 заметно уширяется, что говорит об изменении парамет-

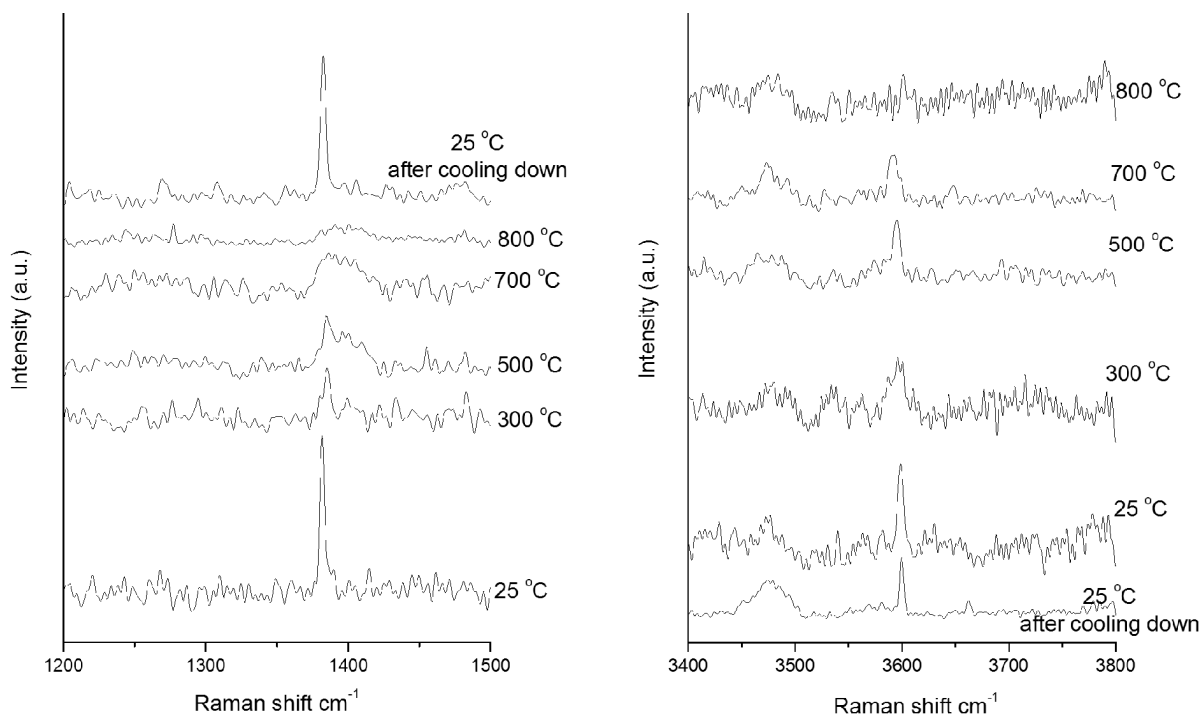


Рис. 1. Спектры КР образца 340 в области колебаний CO_2 и H_2O при нагреве до 800 °С.

ров локальных связей CO_2 . При охлаждении до комнатной температуры спектр в области колебаний CO_2 восстанавливает первоначальный вид, что говорит об отсутствии заметной декарбонатизации образца.

В области колебаний H_2O по мере прогрева происходит падение интенсивности полосы на 3598 cm^{-1} и её смещение в низкочастотную область до 3592 cm^{-1} при 700 °С. При этом также заметное уширение и рост относительной интенсивности полосы между 3450 и 3500 cm^{-1} , соответствующей H_2O , несвязанной структурой минерала, что сохраняется и после охлаждения образца до комнатной температуры. Таким образом, наблюдается частичная дегидратация образца, когда часть молекул H_2O переходит в несвязанное состояние, сохраняясь при этом в полостях минерала.

Полученные результаты подтверждают выводы предыдущих исследователей [Aines & Rossman, 1984] о большей скорости дегидратации по сравнению с декарбонатизацией. При помощи спектроскопии КР изучено поведение молекул CO_2 и H_2O в структурных полостях кордиерита в широком интервале температур. Можно сделать вывод о существенно отличающихся параметрах взаимодействия молекул CO_2 и H_2O с кристаллической структурой кордиерита, что выражается в разнонаправленном перемещении полос их деформационных колебаний в зависимости от температуры.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 08-05-91304-ИНД_a.

Литература

- Aines R. D. & Rossman G. R. (1984) Amer. Mineral. (69) 319–327.
 Bulbak T. A., Shvedenkov G. Y., Lepezin G. G. (2002) Phys. Chem. Mineral. (29) 140–154.
 Kolesov B. A. & Geiger C. A. (2000) Amer. Mineral. (85) 1265–1274.
 Колесов Б. А. (2006) Журнал структурной химии (47) № 1. 27–40.