

УДК 549.514.51

## ИНФРАКРАСНАЯ ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИЯ ВОДЫ И Н-ДЕФЕКТОВ В ГРАНУЛИРОВАННОМ КВАРЦЕ КУЗНЕЧИХИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (Ю. УРАЛ)

© 2010 г. М. В. Штенберг, М. А. Игуменцева, В. Н. Быков

Институт минералогии УрО РАН  
456317, г. Миасс Челябинской обл.  
E-mail: shtenberg@mineralogy.ru

Поступила в редакцию 13 05. 2010 г.

Методом количественной ИК Фурье спектроскопии изучено структурное состояние и содержание воды в разных формах в кварце различных жил Кузнецехинского месторождения. Показано, что вода в основном содержится в молекулярной форме в трещинах, каналах, межзерновом пространстве и газово-жидких включениях. Установлена прямая корреляция содержания молекулярной воды и гидроксильных групп в тонкодисперсных минеральных водородсодержащих включениях в кварце, а также определено поведение этих группировок при высокотемпературном отжиге до температуры 1400°C.

Ключевые слова: кварц, Н-дефекты, вода, инфракрасная спектроскопия.

### ВВЕДЕНИЕ

Гранулированный кварц является важнейшим сырьем для получения кварцевого стекла высокой чистоты для микроэлектроники и волоконно-оптической техники. Качество кварцевых концентратов определяется не только химической чистотой, которая зависит, прежде всего, от количества структурных примесей, но и содержанием в кварце летучих компонентов и, в первую очередь, воды, которая находится в этом номинально безводном минерале в следовых количествах в виде различных водородсодержащих группировок [1].

Кузнецехинское месторождение гранулированного кварца, расположенное в районе г. Кыштым, является одним из наиболее перспективных объектов на особо чистый кварц. В работе методом инфракрасной Фурье-спектроскопии был изучен гранулированный кварц Кузнецехинского месторождения (жилы № 191, 413 и 414). Образцы представлены серым тонко-, мелкозернистым прозрачным кварцем “егустинского” типа, который слагает основную массу кварца этого месторождения [2].

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

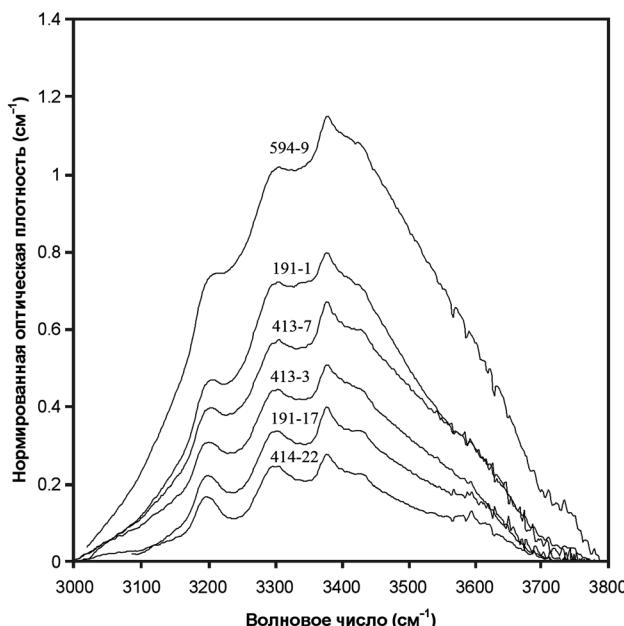
Образцы представляли собой плоскопараллельные пластинки толщиной 0,5–1 мм, шлифовка и полировка которых производилась на обезвоженном керосине. Регистрация инфракрасных спектров осуществлялась на ИК Фурье-спектрометре Nexus-870 Thermo Nicolet. Спектры пропускания были пересчитаны в спектры поглощения с коррекцией базовой линии и нормировкой на толщину образца.

Ступенчатый отжиг образцов был произведен в печи ПКЛ-1.2 до температуры 1400°C с шагом 100°C (время выдержки 2 часа). Регистрация и первичная обработка спектров производилась с помощью программного пакета OMNIC Thermo Nicolet, а моделирование спектров суперпозицией гауссовских линий выполнялось в программе Peakfit.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Инфракрасные спектры поглощения кварца Кузнецехинского месторождения представляют собой широкую диффузную полосу с максимумом 3400 см<sup>-1</sup>, на которую накладываются узкие линии обертонов и Н-дефектов (рис. 1). Широкая полоса приписывается молекулярной воде, находящейся в основном в трещинах и газово-жидких включениях. Узкие полосы обусловлены колебаниями структурно связанной воды, к которой в первую очередь относятся гидроксильные группы, находящиеся в различном структурном окружении [6–8]. Спектры по форме подобны друг другу и отличаются лишь по интенсивности, которая пропорциональна концентрации соответствующих группировок [3, 7, 9].

Для детального анализа спектров было выполнено моделирование “водной” области (3000–3800 см<sup>-1</sup>) на суперпозицию 7 гауссовских линий (рис. 2). Основные полосы 3220 и 3410 см<sup>-1</sup> принадлежат, соответственно, к симметричным и антисимметричным валентным колебаниям связи O–H в молекулах воды [3, 8]. Небольшие линии с максимумами 3198 и 3296 см<sup>-1</sup> относятся к обертонам и составным частотам основных колебаний связи Si–O в решетке кварца. Узкая полоса с максимумом 3379 см<sup>-1</sup> связана с колебаниями группировок

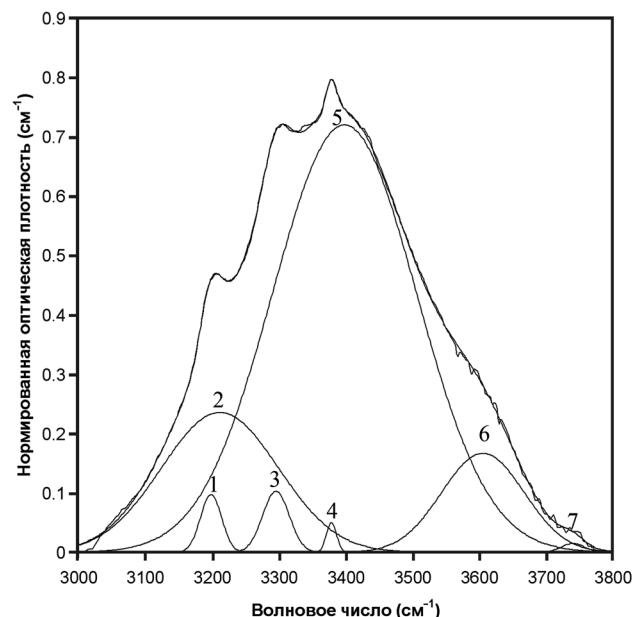


**Рис. 1.** Нормированные ИК спектры поглощения гранулированного кварца Кузнецихинского месторождения.

Цифрами показаны номера образцов.

Al–OH, образованных при замещении Si на Al в сетке тетраэдров  $\text{SiO}_4$  [7, 8]. Полосы 3600 и 3750  $\text{cm}^{-1}$ , как правило, приписывают колебаниям OH-групп в тонкодисперсных водородсодержащих минеральных включениях в кварце [3, 5]. Эти полосы наблюдаются в спектрах слюд [4, 11], которые являются наиболее распространенными минеральными примесями в кварце Кузнецихинского месторождения. Необходимо отметить, что в работе [8] указано, что полосы 3600 и 3750  $\text{cm}^{-1}$  могут быть связаны, соответственно, с симметричными и антисимметричными колебаниями OH-групп в силанольных группировках или в изолированных молекулах воды.

В работе были получены инфракрасные спектры более 100 образцов кварца. По результатам моделирования этих спектров были рассчитаны средние значения параметров линий и соответствующие стандартные отклонения (табл. 1). Из таблицы видно, что положение и ширина линий колебаний обертонов связи Si–O с максимумами 3198 и 3296  $\text{cm}^{-1}$  остаются практически неизменными. Полоса 3379  $\text{cm}^{-1}$ , принадлежащая колебаниям группировок Al–OH, также имеет приблизительно постоянную частоту и ширину. Параметры линий, относящиеся к валентным колебаниям



**Рис. 2.** Моделирование инфракрасного спектра поглощения кварца суперпозицией гауссовых линий (обр. 191-1).

Номера линий соответствуют табл. 1.

воды и OH группам в составе тонкодисперсных минеральных включений, имеют достаточно большие отклонения. Это обусловлено изменением степени водородного связывания молекул воды в первом случае, а также присутствием различных минеральных водородсодержащих включений и вариацией их химического состава – во втором.

В соответствие с законом Бугера-Ламберта-Бера была рассчитана концентрация различных H-дефектов. Нами использовалось упрощенное соотношение [5, 8]:

$$C_H = A \cdot \Delta \quad (1)$$

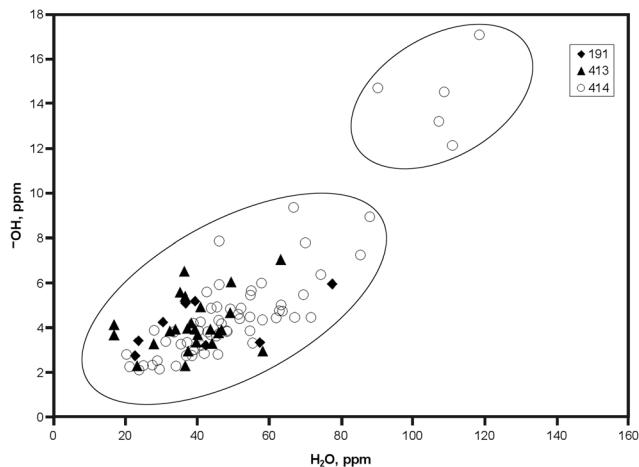
где  $C_H$  – число атомов водорода на  $10^6$  атомов кремния,  $A$  – калибровочный коэффициент (для воды – 1.05; для OH групп – 0.812),  $\Delta$  – нормированная интегральная интенсивность линии. Атомные концентрации водорода были пересчитаны в массовые концентрации соответствующих группировок.

Выполненные расчеты показали, что вода в кварце Кузнецихинского месторождения в основном содержится в молекулярной форме в трещинах, каналах, межзерновом пространстве и газово-жидких включениях. Наблюдается прямая корреляция между содержанием OH в тонкодисперсных

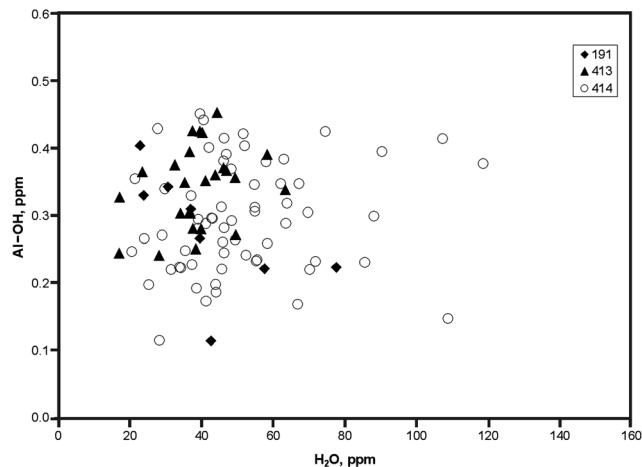
**Таблица 1.** Параметры гауссовых линий при моделировании ИК спектров кварца

№ линии	1	2	3	4	5	6	7
$v, \text{ см}^{-1}$	$3198 \pm 1$	$3220 \pm 14$	$3296 \pm 1$	$3379 \pm 1$	$3410 \pm 7$	$3600 \pm 12$	$3750 \pm 16$
$W, \text{ см}^{-1}$	$38 \pm 2$	$220 \pm 25$	$46 \pm 2$	$22 \pm 2$	$230 \pm 25$	$130 \pm 20$	$40 \pm 18$

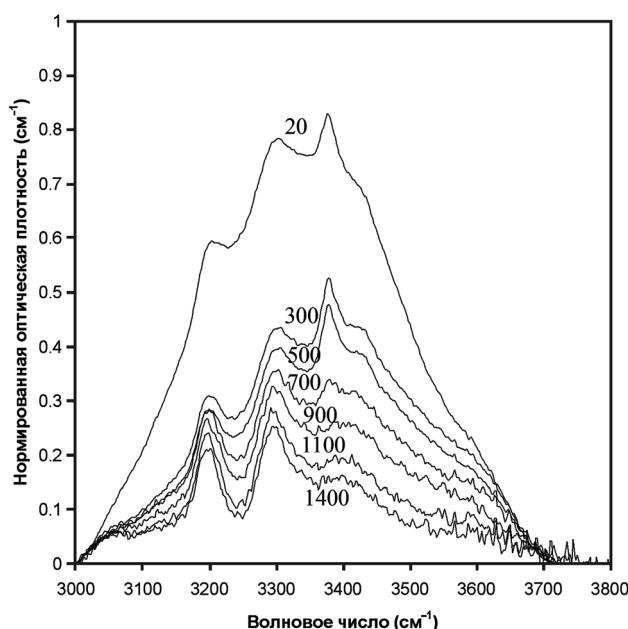
Примечание.  $v$  – положение максимума,  $W$  – ширина на половине высоты



**Рис. 3.** Зависимость концентрации гидроксильных группировок в тонкодисперсных минеральных включениях от содержания молекулярной воды. Цифрами показаны номера жил.



**Рис. 4.** Соотношение концентрации группировок Al–OH и содержания молекулярной воды. Цифрами показаны номера жил.



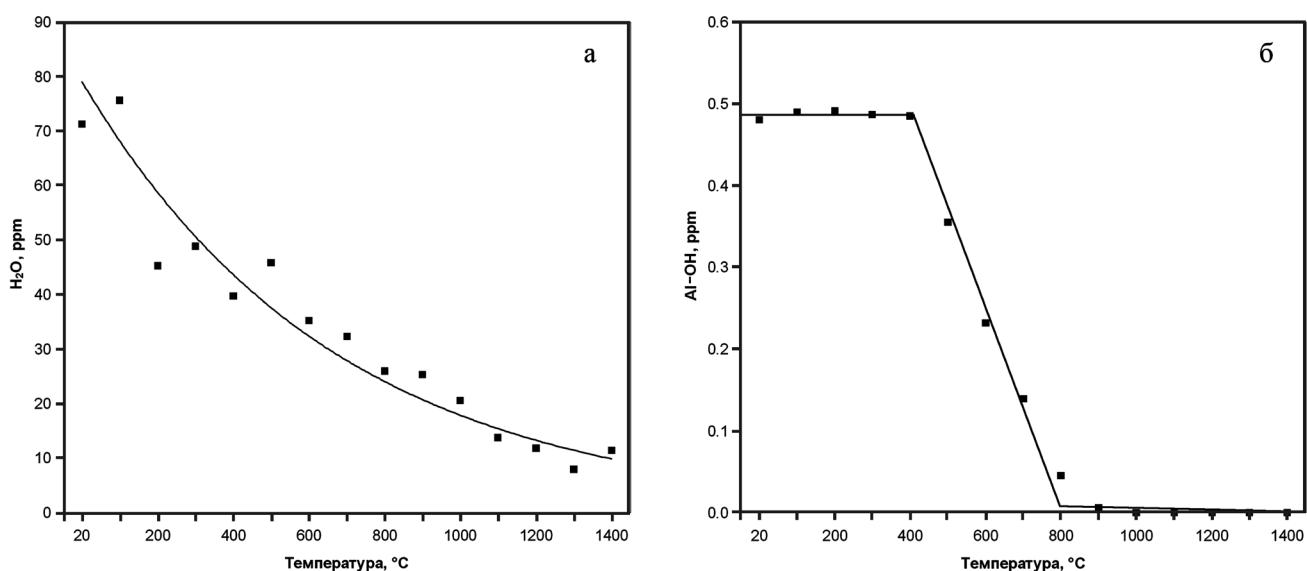
**Рис. 5.** Нормированные ИК спектры поглощения гранулированного кварца (образец № 594-1) после отжига. Цифрами показана температура отжига.

минеральных водосодержащих включениях и концентрацией молекулярной воды (рис. 3). На графике выделяются две области: содержание молекулярной воды в первой из них лежит в интервале 20–100 ppm, во второй – превышает 100 ppm. Количество OH-групп в минеральных включениях в этих областях составляет в среднем 5 и 15 ppm, соответственно. Необходимо отметить, что кварц наиболее качественных эталонных и уже отработанных жил № 191 и 413 лежит в первой области, которая харак-

теризуется меньшими содержаниями воды и водосодержащих минеральных включений, в то время как значительное количество образцов кварца жилы № 414 расположено и во второй области.

На рис. 4 представлена зависимость концентрации группировок Al–OH от содержания молекулярной воды в изученных образцах кварца. Из рисунка видно, что концентрация группировок Al–OH не зависит от концентрации молекулярной воды, и она не превышает 0.5 ppm для всех жил Кузнецкого месторождения.

На рис. 5 представлены инфракрасные спектры кварца типичного образца № 594-1 жилы 414 после последовательного отжига до температур 1400°C. Видно, что с увеличением температуры отжига широкая полоса 3400  $\text{cm}^{-1}$  убывает по интенсивности, и это связано с постепенным удалением молекулярной воды. Кроме того, после отжига при температуре 900°C исчезает полоса 3379  $\text{cm}^{-1}$ , что указывает на разрушение группировок Al–OH. Моделирование спектров и расчет концентрации показывает, что содержание молекулярной воды (рис. 6а) убывает по экспоненциальному закону. Необходимо отметить, что даже после отжига при температуре 1400°C в кварце остается некоторое количество молекулярной воды, которая, очевидно, находится в субмикроскопических газово-жидких включениях [6, 10]. Гидроксильные группы в составе Al–OH устойчивы до температуры 400–500°C, затем происходит их разрушение вплоть до температуры 900°C, выше которой эти группировки отсутствуют (рис. 6б). Закономерностей в изменении концентрации OH групп в составе минеральных включений установить не удалось из-за большой погрешности оценки интегральных интенсивностей этой сложной полосы после высокотемпературного отжига.



**Рис. 6.** Изменение концентрации молекулярной воды (а) и концентрации группировок  $\text{Al}-\text{OH}$  (б) в гранулированном кварце в зависимости от температуры отжига.

Таким образом, на статистически значимом количестве образцов гранулированного кварца Кузнецкого месторождения в рамках одной структурной модели выполнено разложение “водной области” ИК спектров на суперпозицию гауссовых линий. Выполнена интерпретация спектральных линий, установлены средние значения их параметров и проведена оценка количества различных водородсодержащих группировок. Вода в кварце в основном содержится в молекулярной форме в трещинах, каналах, межзерновом пространстве и газово-жидких, в том числе и субмикроскопических включениях. Содержание  $\text{Al}-\text{OH}$  групп неизначительно и не превышает 0.5 ppm. Установлена прямая корреляция содержания молекулярной воды и гидроксильных групп в кварце различных жил Кузнецкого месторождения, а также определено поведение этих группировок при высокотемпературном отжиге до температуры 1400°C.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 14, ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России”, гранта РНП 2.1.1/5741 и гранта молодых ученых и аспирантов УрО РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Емлин Э.Ф., Синкевич Г.А., Якин В.И. Жильный кварц Урала в науке и технике. Свердловск: Сред.-Урал. кн. изд-во, 1988. 272 с.
2. Огородников В.Н., Сазонов В.Н., Поленов Ю.А. Минерагения шовных зон Урала. Часть 3. Уфалейский гнейсово-амфиболитовый комплекс (Южный Урал) / Отв. ред. В.А. Коротеев. Екатеринбург: ИГиГ УрО РАН, УГГУ, 2007. 187 с.
3. Aines R.D., Rossman G.R. Water in minerals? A peak in the infrared // J. Geophys. Res. 1984. V. 89, № B6. P. 4059–4071.
4. Aines R.D., Rossman G.R. The high temperature behavior of trace hydrous components in silicate minerals // Amer. Mineral. 1985. V. 70. P. 1169–1179.
5. Grant K., Gleeson S.A., Roberts S. The high-temperature behavior of defect hydrogen species in quartz: Implications for hydrogen isotope studies // Amer. Mineral. 2003. V. 88. P. 262–270.
6. 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 // Chem. Geol. 2002. V. 189. P. 1–18.
7. Kats A. Hydrogen in Alpha-quartz // Philips Research Reports. 1962. V. 17. P. 201–279.
8. Kronenberg A.K. Hydrogen speciation and chemical weakening of quartz // Reviews in Mineralogy. 1994. V. 29. P. 123–176.
9. Libowitzky E., Rossman G.R. An IR absorption calibration for water in minerals // Amer. Mineral. 1997. V. 82. P. 1111–1115.
10. Miyoshi N., Yamaguchi Y., Makino K. Successive zoning of Al and H in hydrothermal vein quartz // Amer. Mineral. 2005. V. 90. P. 310–315.
11. Zalkind O.A., Gershenkop A.S. IR spectral determination of mica in multicomponent systems // J. Analytical Chemistry. 2006. V. 61. № 7. P. 644–646.

Рецензент С.Л. Вотяков

## Infrared Fourier spectroscopy of water and H-defects in granulated quartz of Kuznechiha deposit (the South Urals)

M. V. Shtenberg, M. A. Igumentseva, V. N. Bykov

*Institute of Mineralogy, Urals Branch of RAS*

The structural position and contents of water in different forms in quartz of various veins Kuznechiha deposit were investigated by FTIR spectroscopy. It is shown, that water basically contains in the molecular form in cracks, channels, intergranular space and gas-liquid inclusions. Direct correlation of the contents of molecular water and hydroxyl groups in water-bearing fine particles into quartz is established, and also the behavior of these groupings at high-temperature annealing up to temperature 1400°C were determined.

Key words: *quartz, H-defects, water, infrared spectroscopy*.