УДК 535.343.2 + 66.085.1

# МЕТОД ИК-СПЕКТРОСКОПИИ КАК МЕТОД ОЦЕНКИ СОРТНОСТИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

**[1]Шишелова Т.И., [2]Колодезникова А.Н., [1]Шульга В.В.**

*[1]ФБГОУ ВПО «Иркутский государственный технический университет», Иркутск, e-mail: i03@istu.edu;*

*[2]ОАО «Трест Гидромонтаж», п. Селятино*

В данной работе рассмотрен вопрос об использовании метода ИК-спектроскопии как метода оценки сортности минерального сырья. Использованы образцы слюд флогопитов различной твердости месторождения «Слюдянка», содержащие разное количество воды, образцы аквамарина и турмалина различной сортности и окраски месторождения «Малханское» центрального Забайкалья. Инфракрасные спектры получены на приборах Икс-14А и Specord. Использовались тонкие срезы минералов различной сортности. При изучении ИК спектров слюд в области валентных колебаний ОН групп установлено, что флогопиты, как правило, содержат полосы поглощения с максимумом 3700, 3660, 3620, 3550, 3400 см$^{-1}$. По ИК-спектрам этих образцов в области валентных колебаний ОН групп были рассчитаны коэффициенты поглощения в максимуме полос 3550, 3400 см$^{-1}$. Рентгеновские дифрактограммы позволили рассчитать базальные межплоскостные расстояния d 001. Наблюдается корреляция между коэффициентом поглощения в максимуме 3550 и межплоскостным расстоянием. С увеличением коэффициента поглощения в области валентных колебаний ОН групп наблюдается ухудшение электрофизических свойств слюд. По ИК можно судить о качестве слюд. Авторы предлагают использовать метод ИК-спектроскопии для оценки сортности камнесамоцветного сырья класса кольцевых силикатов. Главное внимание уделено аквамарину, турмалину и топазу. Приведены инфракрасные спектры самоцветов. Вид спектра в области валентных колебаний ОН групп коррелирует с различными вариациями распределения катионов по различным структурным позициям, окраской и сортностью турмалина. Проведенные исследования показали, что следует рассматривать метод ИК-спектроскопии как экспрессный, неразрушающий метод предварительной оценки минерального сырья.

**Ключевые слова: метод ИК-спектроскопии, валентные колебания ОН групп, слюда; аквамарин, турмалин, сортность, минеральное сырьё**

# ASSESS THE GRADE OF MINERAL RAW MATERIALS THE METHOD OF IR SPECTROSCOPY

**[1]Shishelova T.I., [2]Kolodeznikova A.N., [1]Shulga V.V.**

*[1,3]FBGO VPO Irkutsk state technical University, Irkutsk, e-mail: i03@istu.edu;*

*[2]JSC Trest Gidromontazh, p. Selaytino*

In this paper we consider the question about the use of the method of IR spectroscopy as a method for assessing the grade of mineral raw materials. Used samples of phlogopite micas of different hardness deposit «Slyudyanka», containing different amounts of water. Samples of aquamarine and tourmaline different grade and color deposit «Malkhanskoye» Central Transbaikalia. Infrared spectra were obtained on devices X-14A and Specord. Used thin sections of minerals of different grades. In the study of IR spectra of micas in the region of stretching vibrations of Oh groups found that the mica, as a rule, contain absorption band with a maximum 3700, 3660, 3620, 3550, 3400 cm$^{-1}$. In the IR spectra of these samples in the region of stretching vibrations of OH groups was calculated from the absorption coefficients at the maximum lanes 3550, 3400 cm$^{-1}$. X-ray diffraction allowed us to calculate basal interplanar distances d 001. There is a correlation between the absorption coefficient at the maximum of 3550 and the interplanar distance. C increase of the absorption coefficient in the region of stretching vibrations of OH groups is observed deterioration of the electrical properties of micas. On the IR, you can judge the quality of the micas. The authors propose to use the method of IR spectroscopy for the assessment of grade stone and precious raw materials class ring silicates. The main attention is paid to the aquamarine, tourmaline and Topaz. Shows the infrared spectra of gemstones. The shape of the spectrum in the region of stretching vibrations of Oh groups correlates with the different variations of the distribution of cations in different structural positions, color and grade of tourmaline. Studies have shown that should be considered the method of IR spectroscopy as a rapid, nondestructive method for preliminary evaluation of mineral resources.

**Keywords: IR spectroscopy, stretching vibrations of OH groups, mica, aquamarine, tourmaline, grade, mineral raw materials**

Вода в минералах может находиться в свободном и связанном состоянии. Свободная вода легко перемещается по порам, трещинам и обладает обычными для воды физическими свойствами. Связанная вода испытывает со стороны поверхности минерала влияние сил разной интенсивности, придающее ей аномальные свойства. В свою очередь, вода в большой степени влияет на характеристики минерала, это относится как к свободной, так и к связанной воде, а в некоторых случаях и к структурным ОН-группам. Особенно это наблюдается в слюдах [4, 9].

Впервые нами установлено, что наблюдается корреляция между твёрдостью слюды и содержанием в ней молекулярной воды [4, 9]. Было высказано предположение, что

по спектру в области валентных колебаний ОН-связи можно судить о качестве слюды.

В настоящее время в литературе имеется много сведений о возможности использования метода ИК-спектроскопии для диагностики и определения некоторых свойств минералов. С этой целью используется этот метод и в медицине, что свидетельствует о широких возможностях прикладных исследований в области инфракрасной спектроскопии. Так, например, данный метод неограниченно используется геммологами МГУ для определения имитации того или иного драгоценного камня, установление его минерального вида. Интересны в этом направлении исследования ИК-спектров природных смол (янтаря).

## Материалы и методы исследования

Были отобраны образцы слюд флагопита различной твёрдости месторождения «Слюдянка», содержащих разное количество воды. Для экспериментов использовались образцы аквамарина и турмалинов различной сортности и окраски месторождения «Малханское» центрального Забайкалья.

Инфракрасные спектры получены на приборах Икс-14А и Specord.

Использовались тонкие срезы минералов различной сортности.

## Результаты исследования и их обсуждение

При изучении ИК-спектров слюд в области валентных колебаний ОН групп установлено, что флогопиты, как правило, содержат полосы поглощения с максимумом 3700, 3660, 3620, 3550, 3400 см$^{-1}$[9].

В таблице представлены электрофизические характеристики флогопитов сибирских месторождений: удельное объёмное электрическое сопротивление $\rho_v$, удельное поверхностное сопротивление $\rho_s$, диэлектрическая проницаемость ε, твёрдость по Кузнецову $H_c$. Результаты исследования показали, что флогопит рудника «Эльконка» по электрофизическим характеристикам значительно превосходит Слюдянский флогопит.

По ИК-спектрам этих образцов в области валентных колебаний ОН групп были рассчитаны коэффициенты поглощения в максимуме полос 3550, 3400 см$^{-1}$. Рентгеновские дифрактограммы позволили рассчитать базальные межпрослойные расстояния d 001. Из таблицы видно, что с уменьшением твёрдости образца $H_c$ коэффициенты в максимуме полосы 3550 см$^{-1}$ и межплоскостные расстояния изменяются симбатно. Такая же корреляция наблюдается и для полосы 3400 см$^{-1}$ [4].

С увеличением коэффициента поглощения в области валентных колебаний ОН-групп наблюдается ухудшение электрофизических свойств слюд.

Поглощение в области 3550 см$^{-1}$ характерно для полимолекулярных слоёв, их свойства отличаются от свойств капельно-жидкой воды. Они являются квазитвёрдыми структурированными образованиями. Обнаружено, что у флогопитов с пониженной твёрдостью и худшими электрофизическими свойствами наблюдается значительное увеличение полос 3400 см$^{-1}$, которое соответствует валентным колебаниям воды в объёмной фазе (плёночная вода).

При дальнейшем уменьшении твёрдости кристалла одинаково быстро растёт поглощение в области другой полосы при частоте 3550 см$^{-1}$, так как плёночная и адсорбированная вода находятся между собой в динамическом равновесии. Рост концентрации плёночной воды неизбежно приводит к росту адсорбированной и в свою очередь к ухудшению электрофизических свойств слюд.

Таким образом, по ИК-спектрам в области валентных колебаний ОН-групп можно судить о качестве слюд. Применяя данный метод для минерального сырья, содержащего в своей структуре ОН-группы, можно судить о его качестве. Следует отметить, что ИК-спектроскопия является одним из экспрессных методов изучения свойств минералов.

Из этого следует, что метод ИК-спектроскопии является одним из универсальных физических методов изучения минералов. В этом направлении опубликовано много монографий и статей [1–10].

Мы предлагаем использовать этот метод для оценки сортности камнесамоцветного сырья, в частности для кольцевых силикатов – аквамарина, турмалина, топаза (островной силикат) и слоистых силикатов слюд.

Электрофизические характеристики слюд

| Проба | $H_c$ (по Кузнецову) | d 001A$^0$ | υ, см$^{-1}$ | К, см$^{-1}$ υ = 3500 см$^{-1}$ | $\rho_s$, Ом, при влажности 60 % | $\rho_v$, Ом·м | ε |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Флогопит «Эльконка» | 100 | 10,05 | 3400<br>3550 | 5<br>18 | $10^{11}$ | $10^{12}$ | 6,2 |
| Флогопит Слюдянский | 40 | 10,36 | 3400<br>3550 | 31<br>78 | $10^{9}$ | $10^{10}$ | 5,8 |

Ранее нами проведено исследование свойств связанной воды в кольцевых силикатах.

Подкласс кольцевых силикатов объединяет сравнительно небольшое число редких в природе минералов. Силикаты и алюмосиликаты представляют собой обширную группу минералов. Они характеризуются сложным химическим составом и изоморфным замещением одних элементов и комплексов другими. Главными химическими элементами, входящими в состав силикатов, являются Si, O, Al, $Fe^{2+}$, $Fe^{3+}$, Mg, Mn, Ca, Na, K, а также Li, B, Be, Zr, Ti, F, H, в виде $(OH)^{1-}$ или $H_2O$ и др. Среди кольцевых силикатов главное внимание нами уделено аквамарину, турмалину и топазу (островной силикат).

Аквамарин (от лат. Aguamarina – морская вода), разновидность минерала берилла, представляющая собой прозрачные кристаллы светло-голубого, голубовато-зеленого, зеленовато-синего или серо-голубого цвета. Цвет зависит от примеси железа $Fe^{+2}$. Аквамарин относится к группе драгоценных камней, широко используется в ювелирном деле. Добывается из пегматитовых и грейзеновых месторождений. Химическая формула: $A1_2Be_3[Si_60_{18}]$. Аквамарин, как и другие ювелирные камни, может быть различного качества, которое непосредственно влияет на его стоимость и качество обработки. Качество ювелирного камня может зависеть от многих параметров, но в большей степени от химического состава и примесей.

На рис. 1 приведены ИК-спектры аквамаринов различной сортности. Изучение ИК-спектров аквамаринов различного класса сортности в области валентных колебаний ОН-групп показало существенно их отличие.

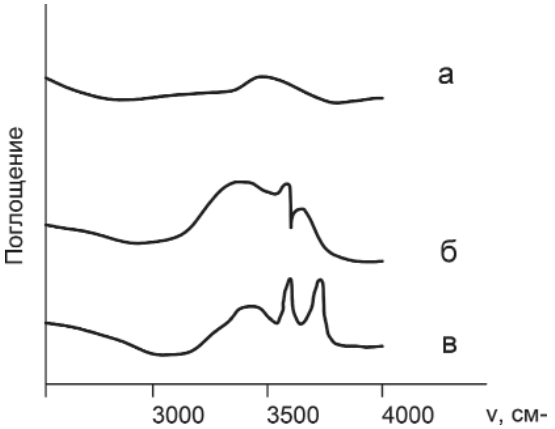


*Рис. 1. ИК-спектры аквамарина различной сортности в области валентных колебаний ОН связи: а – 1 сорт; б – 2 сорт; в – 3 сорт*

Как видно из приведенных ИК-спектров, область валентных колебаний ОН групп аквамарина зависит от сортности сырья. У аквамарина 1 класса почти отсутствуют полосы поглощения в области валентных колебаний ОН групп. Для аквамаринов 2 класса наблюдаем поглощение в области ~ 3640, 3580 $см^{-1}$. У аквамаринов 3 класса наблюдается широкая полоса поглощения с частотой максимума 3400 $см^{-1}$, характерная для свободной воды. Это явно выражено в спектрах аквамарина пониженной сортности и связано с наличием дефектных мест, где адсорбируется свободная и поверхностная вода. Наличие дефектных мест ухудшает качество минерала. Такая же закономерность характерна и для области деформационных колебаний ОН ($\upsilon$ = 1620 $см^{-1}$).

Турмалин. Геолого-петрографическая характеристика месторождений ювелирного турмалина очень разнообразна. В большинстве случаев это Памир, есть другие месторождения. Крупнейшим источником турмалина в России являются месторождения Центрального Забайкалья. Здесь известны два пегматитовых поля с месторождениями турмалина – Мензинское и Малханское. Оба они расположены в Красно-Чикойском районе Читинской области, в бассейне р. Чикой.

Турмалин – минерал борсодержащий, относится к подклассу кольцевых силикатов. Общая формула турмалина – $AB_3C_6(Si_6O18)(B0_3)_3(0H,F,0)_4$., где A = NaCa, – X-позиция, B = Mg, $Fe^{+2}$, $Fe^{+3}$, Li, Mn, Al, – V-позиция, C = Al, $Fe^{+3}$, – Z-позиция.

Изучение оптических спектров поглощения турмалина показало, что в сходных по цвету образцах разных месторождений наблюдались одинаковые полосы поглощения. Так, розовая окраска турмалинов вызвана небольшой примесью $Mn^{3+}$, обуславливающей в их оптических спектрах полосу поглощения с максимумом 510–517 нм. В спектрах жёлтых, зелёных, зеленовато-голубых и голубых турмалинов выделяется широкая комплексная полоса поглощения в области 600–780 нм, обусловленная ионами $Mn^{2+}$ и $Fe^{2+}$ (рис. 2). На окраску жёлтых образцов, кроме того, оказывают влияние ионы $Ti^{3+}$, – $Ti^{4+}$, $Fe^{3+}$, – $Ti^{4+}$ у которых наблюдается полоса поглощения с максимумом 440–445 нм [3].

Изучение ИК-спектров турмалинов в области валентных колебаний ОН-группы показало, что турмалины различной окраски также имеют существенные различия в этой области (рис. 2). При этом количество и относительное положение полос поглощения гидроксильных групп в инфракрас-

ных спектрах турмалинов определяются их химическим составом. Структурные ОН-группы занимают две неэквивалентные позиции: $OH_1$ – в общей вершине трёх смежных октаэдров Y, $OH_2$ – в вершине одного Y- и двух Z-октаэдрах. В ИК-спектре голубого турмалина, кроме вышеуказанных полос, выделяется полоса поглощения, характерная для двухвалентного катиона в Y-октаэдре.

с химическим составом $A1_2[SiO_4]$ $F_2$. Спектроскопические исследования топаза были проведены в области 400–4000 см$^{-1}$. Были получены полосы поглощения при частоте максимума 1180, 3640 и 3400 см$^{-1}$.

Комплексное исследование комбинационной и инфракрасной спектроскопии очень важно для качественной оценки минерала. Инфракрасные исследования

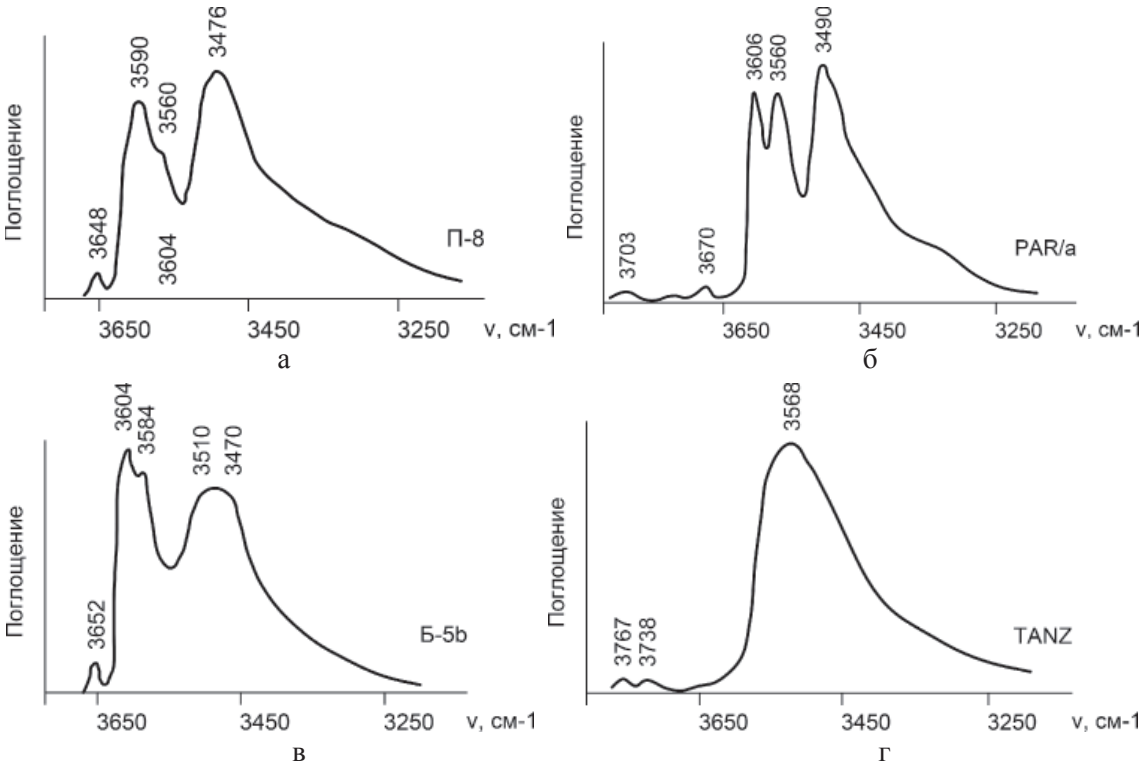


*Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения:*
*а – голубого турмалина; б – зеленовато-голубого турмалина;*
*в – жёлтого турмалина; г – зеленоватого турмалина с александритовым эффектом*

Катионовое окружение гидроксильных групп в зеленовато-голубом образце определяется полосами поглощения, обусловленными присутствием в Y-позиции наряду с алюминием и литием – железа и марганца, и заполнением Z-октаэдров алюминием. Наконец, в зелёном турмалине с александритовым эффектом позицию Y занимают магний и алюминий, позицию Z – алюминий и двухвалентный катион.

Таким образом, вид спектра в области валентных колебаний ОН-групп коррелирует с различными вариациями распределения катионов по различным структурным позициям, окраской и сортностью турмалина.

Топаз. Топаз – фторсиликат алюминия (алюминий кремнефтористый)

дают важную информацию о связи гидроксильных ионов. Часто слабые полосы поглощения закрываются более сильными (в области 800–1600 см$^{-1}$). Топаз – минерал, в котором возможна частичная замена фтора гидроксильными группами, такая замена вызывает изменение в кристаллической решётке, что приводит к снижению сортности сырья.

## Выводы

Проведенные исследования показали, что метод ИК-спектроскопии следует рекомендовать как экспрессный и неразрушающий метод для предварительной оценки минерального сырья.

## Список литературы

1. Гордецов А.С. Диагностическая ИК-спектроскопия, настоящее и будущее // Нижегородский мед. журнал. – Вып. 4. – 2002. – С. 95–98.

2. Коновалова А.Н. Анализ цвета турмалинов в дизайне ювелирных изделий: дис. ... к.т.н., МГУПИ. – М., 2011, – 122 с.

3. Колесник И.В., Самолётова Н.Н. Инфракрасная спектроскопия. – М.: МГУ, 2011. – С. 30.

4. Мецик М.С., Шишелова Т.И., Лиопо В.А. Связь величины ИК-поглощения с базальным межплоскостным расстоянием во флогопите // Журнал прикладной спектроскопии. – 1966. – № 3. – С. 464–465.

5. Плюснин И.И. Инфракрасные спектры силикатов. – М.: Изд-во МГУ, 1967. – 190 с.

6. Шишелова Т.И., Корзун Н.Л., Толстой М.Ю. Перспективы и направление в исследовании воды. ИрГТУ. – М., 2014. – 60 с.

7. Шишелова Т.И., Чиликанова Л.В., Мецик М.С. ИК-спектроскопия как метод контроля композиционных материалов на основе слюд: материалы II Всесоюзной межвузовской конференции (Фергана, 1981 г.). – Фергана: ЦНТИ, 1981. – С. 199–201.

8. Шишелова Т.И. Вода в минералах. – Иркутск: ИрГТУ, 2012. – 110 с.

9. Farmer V.C. The infra-red spectra of tale, saponite and hectorite // Miner. Magazine. –1958. – Vol. 31. – P. 241–329.

10. Serratosa I.M. Infra-red absorption of OH band in micas / I.M. Serratosa, W.F. Bradley // Nature. –1958. – Vol. 181. – № 46-02. – P. 111–113.

## References

1. Gordecov A.S. Diagnosticheskaja IK-spektroskopija, nastojashhee i budushhee. Nizhegorodskij med. zhurnal, vyp. 4., 2002. pp. 95–98.

2. Konovalova A.N. Analiz cveta turmalinov v dizajne juvelirnyh izdelij diss.. k.t.n., MGUPI, Moskva, 2011. 122 p.

3. Kolesnik I.V., Samoljotova N.N. Infrakrasnaja spektroskopija. MGU, Moskva, 2011, pp. 30.

4. Mecik M.S., Shishelova T.I., Liopo V.A. Svjaz' velichiny IK-pogloshhenija s bazal'nym mezhploskostnym rasstojaniem vo flogopite // Zhurnal prikladnoj spektroskopii. 1966. no. 3. pp. 464–465.

5. Pljusnin I.I. Infrakrasnye spektry silikatov. M.: Izd-vo MGU, 1967, 190 p.

6. Shishelova T.I., Korzun N.L., Tolstoj M.Ju. «Perspektivy i napravlenie v issledovanii vody», IrGTU, Moskva, 2014, 60 p.

7. Shishelova T.I., Chilikanova L.V., Mecik M.S. IK – spektroskopija kak metod kontrolja kompozicionnyh materialov na osnove sljud: materialy II Vsesojuznoj mezhvuzovskoj konferencii (Fergana, 1981 g.) Fergana: CNTI. 1981. pp. 199–201.

8. Shishelova T.I. Voda v mineralah IrGTU, Irkutsk, 2012. 110 p.

9. Farmer V.C. The infra-red spectra of tale, saponite and hectorite // Miner. Magazine. 1958. Vol. 31. pp. 241–329.

10. Serratosa I.M. Infra-red absorption of OH band in micas / Serratosa I.M., Bradley W.F. // Nature. 1958. Vol.181. no. 46–02. pp. 111–113.

**Рецензенты:**

Евстафьев С.Н., д.х.н., профессор, зав. кафедрой органической химии и пищевой технологии, ИРНИТУ, г. Иркутск;

Сергеенко Л.С., д.т.н., профессор, ИРНИТУ, г. Иркутск.

Работа поступила в редакцию 10.04.2015.