

ОСОБЕННОСТИ МЕТОДИКИ РАСЧЁТА ИНДЕКСА КРИСТАЛЛИЧНОСТИ КВАРЦИТОВ ПО СПЕКТРАМ ИНФРАКРАСНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

А.М. Ануфриенкова, О.С. Разва

Научный руководитель профессор М.В. Коровкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Для оценки степени преобразования кварца различного происхождения авторы [7] впервые предложили определять показатель кристалличности кварца – «индекс кристалличности», который рассчитывается методом рентгеновской дифракции по интенсивности пика (212), соответствующего $2\theta = 67,74^\circ$. И.И. Плюсниной [1] было предложено определять индекс кристалличности кварца методом инфракрасной (ИК) спектроскопии. Было обнаружено, что с изменением степени кристалличности халцедонов изменяется вид двойного пика поглощения в области $800\dots778\text{ см}^{-1}$ на спектрах инфракрасного поглощения. Для расчётов предложено использовать отношение величины слабого пика 778 см^{-1} к его коротковолновому плечу. В работах индийских авторов [8, 9] было предложено использовать отношение интенсивностей ИК-пигов поглощения при 778 см^{-1} и 695 см^{-1} , которые относятся к колебаниям разного типа симметрии [3, 5]. В работе [10] для расчёта индекса кристалличности предложено использовать изменение интенсивности пика ИК-поглощения при 1145 см^{-1} .

Проведённые нами исследования осадочно-метаморфических кварцитов из месторождений «Сопка-248» и Белокаменское показали закономерное изменение значений индекса кристалличности и степени преобразования кремнезёма [2, 4, 6]. Значения индекса кристалличности кварцитов, рассчитанные по методу В. Рамасами и др. [8], подтверждают закономерность их изменения, полученную по методу И.И. Плюсниной [1]. В то же время, пик ИК-поглощения при 1145 см^{-1} практически не выделяется в ИК-спектрах исследуемых нами тонкозернистых кварцитов (рис.) и данная методика в нашем случае оказалась неинформативной.

Во всех предложенных методах величина индекса кристалличности имеет цифровое значение и рассчитывается непосредственно по результатам измерения спектров инфракрасного поглощения и величины интенсивности пиков ИК-поглощения в соответствующей области. Интенсивность пиков инфракрасного поглощения согласно закону Бугера-Ламберта-Бера зависит от концентрации исследуемого вещества в приготовленном образце. Поскольку в современных инфракрасных спектрофотометрах с Фурье-преобразованием используются навески менее 1 мг исследуемого вещества, то даже небольшие отклонения его концентрации приводят к значительным изменениям в спектрах и, как следствие, к большим ошибкам в расчётных значениях индекса кристалличности.

В данной работе нами были проведены исследования влияния изменения концентрации исследуемого вещества (образца кварцита месторождения Белокаменка) на расчётные значения индекса кристалличности, определяемого по методу И.И. Плюсниной и В. Рамасами.

Фрагменты спектров инфракрасного поглощения после проведения экспериментальных исследований показаны на рисунке. Номера фрагментов спектров инфракрасного поглощения, изображенные на рисунке, соответствуют номерам проведенных измерений, приведённых в таблице.

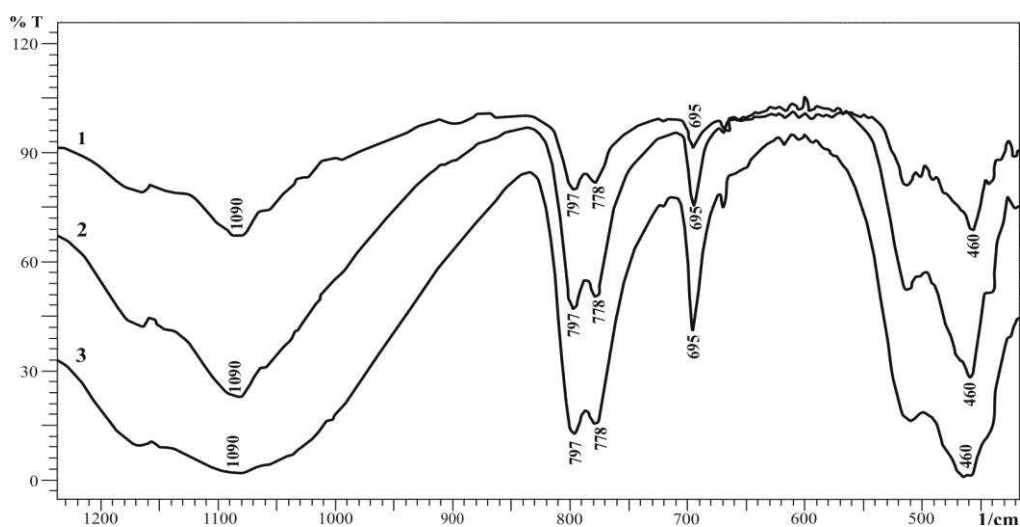


Рис. Фрагменты спектров инфракрасного поглощения образцов с разным содержанием кварца в навеске

Спектры ИК-поглощения регистрировались на спектрофотометре IRPrestige-21 фирмы «Shimadzu» с преобразованием Фурье (FTIR-8400S) в интервале $300\dots4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением $0,001\text{ см}^{-1}$ (FT-IR), с помощью программного обеспечения IRsolution. Для исследования наиболее чистые зёрна кварца отбирались под бинокляром. Для проведения каждого эксперимента образец кварцита использовался в разных количествах.

Исследуемый образец растирался в агатовой ступке до фракции менее 2 мкм, навеска образца составляла менее 0,5 мг.

Для измерения ИК-спектров изготавливались прозрачные тонкие диски путём прессования под давлением (10 т/см^2) смеси исследуемого образца и «наполнителя» – порошка КВг марок о.ч. (особо чистый) и ч.д.а. (чистый для анализа), который является прозрачным в инфракрасной области.

Рассчитанные значения индекса кристалличности приведены в таблице.

Таблица

Значения индекса кристалличности (КИК) образцов с разным содержанием кварца в навеске

№ измерения	Масса исследуемого кварца в навеске, %	К _{ИК} , индекс кристалличности (по методу [1])	К _{ИК} , индекс кристалличности (по методу [8, 9])	Описание образца
1	0,50	1,30	2,57	Месторождение Белокаменка. Кварцит белого цвета, сахаровидный. Отобран под бинокляром
2	0,25	0,90	2,20	
3	0,75	0,50	1,74	
4	1,00	0,077	1,1	
5	1,25	0,047	0,95	

Исходя из данных таблицы, можно увидеть, что с увеличением исследуемого вещества в приготовленном образце происходит увеличение интенсивности пиков инфракрасного поглощения, а при высоких концентрациях исследуемого вещества, выше 1,5 %, их форма искажается и значения их величины выходят за рамки диапазона измерений. При этом изменяются значения индекса кристалличности, определяемого по методу И.И. Плюсниной.

Ранее нами предполагалось, что изменение массы исследуемого вещества в навеске не должно влиять на отношение интенсивностей ИК-пиков при 778 и 695 см^{-1} и на значение индекса кристалличности, рассчитанного по методике [8, 9], однако эти значения отличаются. Также происходит изменение значения индекса кристалличности, определяемого по методу [1].

Таким образом, изменение концентрации вещества приводит к изменению не только величины ИК-пиков поглощения, но и к изменению отношения их интенсивностей. При этом также изменяются расчётные значения индекса кристалличности. Для получения корректных результатов при проведении количественного анализа и вычисления индекса кристалличности необходимо учитывать особенности методики измерения спектров ИК-поглощения при использовании различной массы исследуемого образца.

Литература

1. Барсанов Г.П., Плюснина И.И., Яковлева М.Е. Особенности состава, некоторых физических свойств и структуры халцедона // Новые данные о минералах СССР. – М.: Наука, 1979. – Вып. 28. – С. 3–33.
2. Коровкин М.В., Ананьева Л.Г., Анциферова А.А. Оценка степени преобразования кварцитов методом инфракрасной спектроскопии // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. – №. 1. – С. 16–18.
3. Лазарев А.Н., Миргородский А.П., Игнатьев И.С. Колебательные спектры сложных окислов. – Л.: Наука, 1975. – 296 с.
4. Разва О.С., Ануфриенкова А.М., Коровкин М.В. Оценка степени преобразования кварцитов методом рентгеновской дифракции // «Студенческий научный форум»: VI Международная студенческая электронная научная конференция, 15 февраля – 31 марта 2014 года. – <http://www.scienceforum.ru/2014/5/2244>.
5. Силинь А.Р., Трухин А.Н. Точные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO_2 . – Рига: Зинатне, 1985. – 244 с.
6. Korovkin M.V., Ananieva L.G., Antsiferova A.A. Assessment of quartzite crystallinity index by FT-IR // Proceedings of the 10th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM) / Broekmans MATM (editor). – Trondheim, Norway. – 2011. – P. 403–410.
7. Murata K.J., Norman II M.B. An index of crystallinity for quartz // American Journal of Science. – 1976. – V. 276. – P. 1120–1130.
8. Ramasamy V., Suresh G. Mineral Characterization and Crystalline Nature of Quartz in Ponnaiyar River Sediments, Tamilnadu, India // American-Eurasian Journal of Scientific Research. – 2009. – V. 4 (2). – P. 103–107.
9. Saikia B.J., Parthasarathy G., Sarmah N.C. Fourier transform infrared spectroscopic estimation of crystallinity in SiO_2 based rocks // Bull. Mater. Sci. – 2008. – Vol. 31. – №. 5. – P. 775–779.
10. Shoval S., Ginott Y., Nathan Y. A new method for measuring the crystallinity index of quartz by infrared spectroscopy // Mineralogical Magazine. – 1991. – Vol. 55. – P. 579–582.