

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР  
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (ВИМС)

**ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ И ФАЗОВОГО СОСТАВА  
МИНЕРАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ КОМПЛЕКСОМ  
ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА**

(Сборник научных трудов)

Выпуск I

Москва, 1976

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР  
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (ВИМС)

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ И ФАЗОВОГО СОСТАВА  
МИНЕРАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ КОМПЛЕКСОМ  
ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

(Сборник научных трудов)

Выпуск I

Москва, 1976



1644

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ И НЕДРА СССР  
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
ГЕОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Научный редактор  
канд. геол.-минер. наук *Г. К. Кризюконева*



## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Предисловие .....	4
Г.А. Сидоренко. Кристаллохимическое исследование минеральных объектов .....	6
В.Т. Дубинчук, П.Е. Комиссаров, В.И. Мещанкина, Н.Т. Беляевская, С.П. Моисеев, Л.Я. Денисова. Электронномикроскопические методы изучения минерального сырья .....	II
В.Т. Дубинчук, В.Ф. Пеньков. Методы электронномикроскопического исследования битумов .....	27
А.М. Урманова, Л.И. Баладина. Количественное определение сидерита в карбонатных породах дериватографическим методом .....	44
К.С. Ершова, Л.С. Солнцева, Е.Г. Умнова, О.В. Щербак, П.Е. Комиссаров, Л.С. Дубакина. О рентгеноаморфной фазе в бокситах .....	65
К.С. Ершова, Л.С. Солнцева, Т.В. Хромова, О.В. Щербак. Особенности дифференциального термического анализа бокситов Среднего Тимана .....	76
Л.С. Солнцева, Е.В. Лихонина, Б.П. Солнцев. Изучение совершенства структуры минералов и рентгеноаморфных фаз методом ИК-спектроскопии .....	84
Л.С. Солнцева, А.М. Портнов, Е.В. Лихонина, Б.П. Солнцев. Изучение изоморфизма методом ИК-спектроскопии .....	97

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В декабре 1974 года кристаллохимическая лаборатория ВИМСа отметила десятилетие со дня организации. Десять лет назад были объединены в одной лаборатории четыре различных физических метода исследования минеральных объектов с целью более глубокого их изучения комплексом физических методик и приемов для решения практических задач — изучения вещественного состава горных пород, руд и продуктов их технологической переработки. Опыт показал рациональность такого объединения, обеспечивающего полноту получаемой информации, ее более высокую надежность при целенаправленном всестороннем исследовании объекта. При этом основное внимание уделялось совершенствованию методик и их рационального комплексирования, т.е. доминировало методическое направление работ лаборатории. Вместе с тем, разработанные или усовершенствованные методики применялись для исследования конкретных минеральных объектов, для решения конкретных задач, поставленных минералогами или технологами ВИМСа. Результаты последних находят отражение в статьях, написанных совместно с минералогами или технологами, и публикуются в различных периодических изданиях. Методики исследования излагаются обычно в отчетах лаборатории и передаются в 2-3 организации Мингео СССР. Однако именно методики крайне необходимы Центральным лабораториям производственных организаций, где в настоящее время также широко используются физические методы изучения вещественного состава руд. Издаваемый ВИМСом совместно с АН СССР через издательство "Недра" сборник "Рентгенография минерального сырья", как правило, содержит материалы лишь по одному методу — рентгенографическому. Этот факт делает целесообразным, а в ряде случаев просто необходимым, распространение информации о методиках комплексного

анализа минерального сырья, о преимуществах и перспективности такого рода работ, о возможностях инфракрасной спектроскопии, которая является в геолого-минералогической службе методом относительно молодым, о перспективах развития такого широко используемого метода, как термография, об информативности и необходимости использования методов электронной микроскопии в производственной геологоразведочной практике.

Вопросам развития методик анализа минеральных объектов, совершенствования техники эксперимента, повышения точности и надежности анализа при использовании рентгенографии, термографии, инфракрасной спектроскопии и электронной микроскопии и посвящается сборник кристаллохимической лаборатории ВИМСа, основным материалом которого являются разработки ее сотрудников и который планируется выпустить раз в 1-2 года.

Г. А. Сидоренко.

*Г. А. Сидоренко*

## КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ

Современная минералогия с ее стремлением получить при изучении вещественного состава руд максимально полную информацию о каждом компоненте руды, выявить его типоморфные особенности; современная геология с ее стремлением получить максимальную информацию о фазовом минеральном составе пород и руд с выявлением минералов-индикаторов, минералов, маркирующих породу, т. е. с выявлением своего рода типоморфных особенностей породы; современная технология с ее стремлением к познанию характера руды, поступающей в процесс, к познанию поведения каждого компонента руды в этом процессе /технологическая минералогия/, с ее стремлением получить объективное средство контроля самого процесса требует развития надежных, информативных и высокопроизводительных методов кристаллохимического анализа минеральных объектов.

Кристаллохимический анализ предполагает изучение минеральных объектов комплексом методов, прежде всего физических, позволяющих получить полную информацию о кристаллической структуре, составе, реальном строении минерала. Именно комплексность изучения обеспечивает полноту информации, так как каждый метод дает информацию, часто принципиально недоступную другим методам, или дополняет ее, делает более достоверной. Особое внимание уделяется изучению реального строения объекта, которое отражает условия минералообразования, с одной стороны, и определяет свойства, поведение минерала — с другой. Так, рентгеноструктурный анализ монокристаллов, определение кристаллической структуры минералов, оценивая среднестатистическое распределение ионов /атомов/ в пространстве, да-

6

ет идеализированную кристаллическую структуру. Этот этап изучения минералов безусловно необходим и неизбежен, поскольку создает базу для рентгенографической диагностики путем идентификации структурных параметров, дает возможность оценить кристаллохимическую формулу минерала, его родство с другими минералами или отличие от них. Однако кристаллическая структура реального минерала далека от идеала. Она несет в себе отпечаток специфики условий образования минерала, что находит отражение как в составе минерала, так и в его строении.

Физико-химическая обстановка минералообразования определяет состав изоморфных примесей и их распределение в кристаллической структуре минерала-носителя, что отражается на структурных параметрах и реальной симметрии минерала, степени его упорядоченности. Физико-химическая обстановка существования минерала может способствовать его изменениям — колебанию степени гидратированности, метамиктизации, возникновению вторичных образований и пр. Условия минералообразования находят отражение в структурных типоморфных особенностях минерала, условия существования — в устойчивости минерала.

Как для выявления типоморфных особенностей, так и для исследования устойчивости минералов и характера их превращений, возможностей одного рентгеноструктурного анализа в ряде случаев явно недостаточно. Необходимо привлечение более чувствительных или более высокоразрешающих методов. Более чувствительным к нарушению порядка в кристаллической структуре минерала оказывается метод молекулярной или инфракрасной спектроскопии, позволивший обнаружить появление асимметрии в координационном окружении катиона, упорядочение или статистичность расселения ионов по позициям в элементарной ячейке. Так, только с комплексированием рентгенографии и ИК-спектроскопии стало возможным объяснить вариации параметров элементарной ячейки касситеритов при несомненном отсутствии изоморфных примесей в минерале, связав их с условиями образования, определяющими тип координационного полиэдра олова. Этот же комплекс методов позволил показать зависимость строения колумбитов-танталитов от их состава, диктующего степень упорядоченности кристаллической структуры, что снижает точность оценки размеров элементарной ячейки минералов этой группы. Определенные трудности возникают при рентгенографическом

изучении турмалинов: даже прецизионное определение межплоскостных расстояний минерала не дает возможности оценить параметры его элементарной ячейки, исходя из тригональной симметрии. ИК-спектроскопия устанавливает более низкую реальную симметрию минерала, связанную с характером распределения в кристаллической структуре взаимозаменяющих ионов и определяемую условиями образования минерала.

Однако и рентгенография, и ИК-спектроскопия не могут быть отнесены к категории высокочувствительных методов при изучении форм вхождения элементов в минерал, руду, что так важно знать для оценки возможного накопления полезного компонента и его извлечения из руды. Существуют прецизионные методы рентгенографического определения параметров элементарной ячейки, которые позволяют почувствовать сотые доли изоморфного алюминия даже в таком эталонно чистом минерале, как кварц. Но форма вхождения элемента может быть и неизоморфной. Возможна сорбция, образование самостоятельных минеральных форм. Низкое содержание полезного компонента становится преградой для выявления его методами рентгенографии и ИК-спектроскопии. К анализу привлекается более высокоразрешающий метод — электронная микроскопия с микродифракционной диагностикой минеральных фаз.

Наиболее необходимо комплексное исследование минеральных объектов при изучении устойчивости минералов и фазового количественного состава руд и горных пород.

В первом случае доминирующая роль принадлежит термографии, которая позволяет в определенной мере оценить состав исходной руды и дает информацию о температуре и типе фазовых превращений, претерпеваемых минералом при нагревании в той или иной среде, в той или иной ассоциации. Однако термография имеет дело только с минералами термоактивными и лишь фиксирует реакцию /экзо-, эндозффект, потеря веса/, не определяя новообразованную фазу при разрушении исходного минерала. Следовательно, информацию, необходимую прежде всего технологам, дает комплексирование термографии с рентгенографией или ИК-спектроскопией как средствами диагностики.

Во втором случае — при изучении фазового состава пород, руд и продуктов их технологической обработки с количественной оценкой содержания каждой фазы комплексирование стано-

вится неизбежным по двум причинам: 1/ необходимость контроля, 2/ ограниченные возможности каждого метода в отдельности. Из методов количественного анализа наиболее разработан и приемлем рентгенографический, развитию которого в значительной степени способствовала разработка и промышленный выпуск дифрактометров. Метод обеспечивает обнаружение раскristализованной фазы с величиной кристаллитов более 0,02 микрон при содержании ее в количестве  $> 1-2\%$ . Более высокодисперсные фазы являются рентгеноаморфными и практически при используемых излучениях дифракции не дают, а следовательно, исключаются из рентгенографического анализа при фазовом анализе многокомпонентных объектов. Инфракрасная спектроскопия при той же чувствительности к раскristализованным фазам позволяет не только выявлять, но и оценивать по содержанию фазы рентгеноаморфные и аморфные, т.е. ИК-спектроскопия контролирует данные рентгенофазового анализа, и дополняет их в части аморфных или слабо раскristализованных фаз. Один метод ИК-спектроскопии в свою очередь не может обеспечить полный фазовый анализ, так как встречается с определенными трудностями, например, при анализе проб, содержащих несколько силикатных фаз, однако в комплексе с другими методами он незаменим.

Проведенное в лаборатории исследование природных битумных образований иллюстрирует пути, которыми достигается полнота информации о строении вещества, когда применяемые методы дополняют друг друга. Так, ИК-спектроскопия, давая сведения на молекулярном уровне, определяет тип межмолекулярных связей и молекулярных комплексов в битумах, содержание С, Н, О, N, т.е. определяет тип молекул в битумном веществе. Дифрактометрическое исследование этих рентгеноаморфных образований позволяет оценить степень упорядоченности упаковки молекул, их размер, расстояние между ними, соотношение ароматической и алифатической компонент. И, наконец, привлечение электронной микроскопии выявляет надмолекулярное строение битумов, предоставляя возможность прямого наблюдения упаковки молекул вещества.

Указанный комплекс физических методов анализа минеральных объектов успешно применяется в кристаллохимической лаборатории для решения разнообразнейших минералого-геохими-

ческих задач, при изучении широкого спектра минеральных объектов. За последние годы выполнялись исследования асбестов как амфиболовых, так и хризотилowych, что позволяло предложить методику оценки качества асбестового волокна благодаря выявленной зависимости его свойств от кристаллохимических особенностей минералов /цепочечных амфиболов и каолиноподобных серпентинов/; проведено изучение редкоземельных минералов и установлена зависимость структурных параметров от состава минералов, что позволяет решать обратную задачу; завершено изучение большой группы сложных окислов — титано-тантало-ниобатов, в результате которого разработана кристаллохимическая классификация минералов этой группы, рациональная схема их диагностики, зависимости строения от состава и пр.; получены новые данные о строении и особенностях состава, диагностики и устойчивости редкометалльного сырья; проводится комплекс работ по радиационной стойкости минералов и их стойкости в технологическом процессе. Однако дальнейшее успешное выполнение работ требует расширения комплекса. Прежде всего арсенал рентгенографических методов должен быть дополнен РЕНТГЕНОВСКОЙ ТОПОГРАФИЕЙ, что расширит возможности метода при исследовании реального строения минералов вообще и, в частности, позволит оценить природу воздействия ультразвука на минералы — проблема, волнующая технологов-обогащателей. Не менее актуально внедрение в практику лаборатории электронографии как средства изучения прежде всего высокодисперсных объектов. Насущной задачей является совершенствование техники термографического эксперимента, способного на уровне современного развития мировой аппаратуры дать значительно больше, чем приборы типа УТА и ТУ-1М, которыми оснащены наши лаборатории. И, наконец, массовость анализов требует автоматизации как самого процесса анализа, что уже проводится лабораторией, так и обработки данных эксперимента, что планируется в дальнейшем. Эти задачи особенно насущны, если учесть возрастающую потребность в такого рода работах, как минералогическое картирование, когда прежде всего необходимы массовые и количественные данные по составу руд и горных пород. Задачи велики, и к их выполнению должны быть привлечены силы не только сотрудников НИИ, но и Централь-ных лабораторий экспедиций и ГУ Мингео СССР.

*В.Т. Дубинчук, П.Е. Комиссаров.  
В.И. Мещанкина, Н.Т. Беляевская.  
С.П. Моисеев, А.Я. Денисова*

## ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Широкое и успешное применение электронной микроскопии в физике твердого тела, минералогии, химии и других областях науки привело к созданию большого числа различных методических приемов и методов препарирования изучаемых объектов, причем приемы и методы нередко играют решающую роль при проведении электронномикроскопических исследований.

Сложность этих приемов и методов часто снижает эффективность использования электронного микроскопа для решения задач, поставленных перед экспериментатором. Поэтому в каждом конкретном случае приходится решать вопрос о наиболее простой и в то же время наиболее надежной методике, обеспечивающей получение необходимых результатов.

Данное сообщение посвящено обзору новых методов и приемов, разработанных в группе электронной микроскопии кристаллохимической лаборатории за последние семь лет при изучении минерального сырья с помощью просвечивающей микроскопии.

Известно, что благодаря отрицательному электростатическому заряду пучок электронов, проходя через образец, претерпевает ряд изменений. Внутри образца часть энергии электронов поглощается, вызывая нагревание, возбуждение атомных электронов, ионизацию, вторичную эмиссию или рентгеновское излучение. Часть электронов претерпевает рассеяние на поло-

жительно заряженных ядрах. Если рассеяние происходит без изменения скорости электронов, а только с изменением направления, оно называется упругим или когерентным. Когда же пучок электронов взаимодействует с электронами атомов образца, происходит изменение скорости электронов, и в этом случае рассеяние является неупругим, некогерентным.

Используя различные эффекты взаимодействия электронов с изучаемым веществом и соответственно различные способы их регистрации, можно получить информацию о внутреннем строении этого вещества.

Носителем информации о внутреннем строении исследуемого вещества являются: 1 — эмиссионные электроны, используемые в анализаторах скоростей; 2 — дифрагированные электроны, используемые в электронографии и в микроскопии; 3 — электроны, формирующие электронномикроскопическое изображение; 4 — рентгеновские характеристические лучи, используемые в электронных микроскопах типа ЭММА и рентгеновских микроанализаторах. Для решения задач, которые ставились перед нами геологами, минералогами, технологами, применяли три последних типа излучения.

Метод суспензий. Одним из первых опытов применения метода суспензий в электронной микроскопии было исследование распределения и размера частиц в коллоидных системах. В последующем этот метод суспензий стал более широко использоваться не только при изучении размеров и формы частиц, но и при наблюдении межплоскостных расстояний /Eitel a.o., 1939/.

Наряду с совершенствованием способов приготовления суспензии расширяется комплекс просмотровых методов. Суспензированные частички просматриваются на просвет в светлом и темном поле, изучаются микродифракционно, контрастируются, подвергаются воздействию холода и тепла, а также газа в специальных газовых камерах непосредственно в электронном микроскопе. Приготовление препарата по методу суспензий включает в себя следующие основные операции: 1/ приготовление подложек, 2/ диспергацию образца, 3/ приготовление препаратов для просмотра /Грицаенко и др., 1969/. Первая операция осталась до последнего времени без изменения. Две последующие претерпели значительные изменения, которые зависят от конкретных объектов исследования.

Так, для отделения тонкодисперсных частиц от более крупных следует использовать следующую методику. Небольшую навеску минерала /1-2 мг/ предварительно замачивают в ацетоне в агатовой ступке, затем легким нажимом пестика растирают зерна до получения пульпы. Пульпу переносят в чистую пробирку, в которую добавляют ацетон. Пробирку помещают в диспергатор и диспергируют при оптимальном режиме.

После непродолжительного отстаивания из средней части пробирки берут небольшое количество суспензии и переносят в чистую пробирку с укрепленной внутри корзиночкой, в которую предварительно помещают кусочек каменной соли /рис. 1/. Корзиночку закрепляют на 2-3 см выше уровня суспензии, затем производят повторное диспергирование, во время которого образовавшиеся пары ацетона осаждают захваченные частицы исследуемого вещества на поверхности каменной соли. После испарения ацетона на поверхность каменной соли обычным способом наносят угольную пленку, которую вместе с включенными в нее **частицами отделяют**, промывают, сушат и просматривают в электронном микроскопе. Такой метод позволяет получать хорошие суспензионные препараты. Иногда удается выделить частицы, размер которых определяется десятками ангстрем.

Однако по характеру суспензии нельзя судить о взаимной укладке дезагрегированных частиц в матрице минерала. Подобного рода информацию можно получить с помощью обволакивающих реплик с отдельных зерен и последующего частичного растворения зерен в кислоте. При исследовании многофазных объектов можно производить селективное растворение фаз.

Обволакивающие угольные реплики с отдельных частиц и их агрегатов готовятся так же, как и обычные суспензии, с последующим растворением вещества.

Приготовленные по методу суспензии препараты можно подвергать термическому воздействию непосредственно в электронном микроскопе, укомплектованном специальными приспособлениями - приставками ПРОН-1. Препараты, на которых исследуется термическое воздействие на вещество, необходимо помещать на утолщенные плетеные сеточки, чтобы обеспечить более быстрое нагревание образца. С этой же целью и образец монтируют с большей, чем обычно, плотностью частиц, которую контролируют просмотром образца в световом микроскопе.

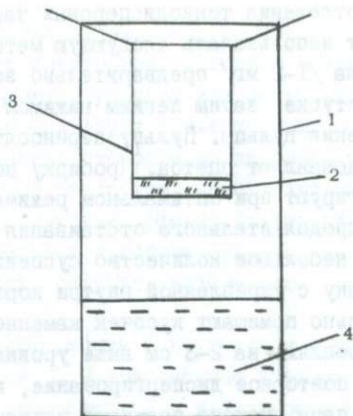


Рис. 1. Схема диспергации:

- 1 - колба; 2 - корзиночка;  
3 - каменная соль; 4 - суспензия.

Для непосредственного изучения объекта следует выбирать частицы или их агрегаты вблизи нагревателя таким образом, чтобы частица касалась медной сетки. Изображение выбранных частичек необходимо сфокусировать на конечном экране, получить микродифракционные картины частичек и электронномикроскопические снимки и лишь после этого начинать нагрев объекта, в процессе которого необходимо вести постоянный микродифракционный контроль за фазовыми превращениями. Выбор скорости нагрева объекта подбирается экспериментально. При достижении высоких температур может произойти разрушение угольной пленки, поэтому важно подобрать соответствующий предел нагревания.

**Метод реплик.** Начиная с 1940 г., когда был предложен метод поверхностных отпечатков / Mahl, 1940/, разработано много вариантов этого метода вплоть до широко используемых в настоящее время углеродных реплик, получаемых путем напыления по методу Бредли.

В настоящее время это самый распространенный метод изучения тонких текстурно-морфологических особенностей изломов, протравленных поверхностей и др.

Для компактных минералогических объектов широкое распространение получили одноступенчатые реплики, самооттененные и оттененные тяжелыми элементами / Pt, Cr, U, Si и др. /.

Существует ряд методов и приемов препарирования минералогических объектов по методу реплик. Наиболее полную сводку по этому вопросу можно найти в работе /Грицаенко и др., 1969/.

В настоящей статье приведены описания ряда новых приемов приготовления объекта по методу реплик и тех задач, которые можно решить с их помощью. Исследование свежесколотых поверхностей методом реплик или методом фразтографии основано на том, что стуктуру поверхности излома компактных объектов определяют, прежде всего, особенности строения объекта и направление приложенного усилия при раскалывании /Утевский, 1952/. Следовательно, производя скалывание минералов по различным кристаллографическим направлениям /Портнов и др., 1970/, мы можем определить реальную микроструктуру минерала, связанную с условиями образования /химизмом, средой, окислительно-восстановительным потенциалом и др./, а также последующей историей его существования.

Исследование методом реплик большого количества минералов одной и той же группы, но различающихся по химическому составу, условиям образования, позволяет выявлять их типоморфные признаки.

Одним из критериев установления типоморфизма минералов служат определенные с помощью реплик дислокации /тип дислокаций, их количество и др./. Выявление дислокаций производится путем травления поверхности кристалла, в результате чего в местах выхода дислокаций образуются ямки. Симметрия ямок определяется симметрией кристаллов и той грани, которая подверглась травлению. Иногда ямки травления не отображают симметрии исследуемого кристалла. Подобное явление, очевидно, связано с большим количеством элементов-примесей, дифундировавших в поле напряжения дислокаций /Eckhardt, 1961/. Режим травления подбирается экспериментальным путем.

а/ Приготовление реплик с тонкодисперсных образцов. В настоящее время для электронномикроскопического исследования минералогии представляют образцы размером в доли миллиметра. Нами обработана методика приготовления реплик с не-

больших кусочков минералов двумя способами: закреплением мелких кусочков объекта с помощью клея и запрессовкой его в пластмассу.

При первом способе закрепление мелких образцов производится на стекле. На стекло, предварительно обработанное наждачной бумагой, наносится небольшое количество жидкого клея /типа БФ или суперцемента/, по прошествии 5-10 мин. в каплю клея погружается кусочек минерала, обращенного исследуемой поверхностью кверху. После 2-3-часовой выдержки образец готов к напылению. Удобство данной методики заключается в возможности не только закрепления мелких кусочков минералов и их суспензий, но и обработки их кислотами, а при подборе жаростойкого клея - и термической обработки. В том и другом случае клей бесструктурен, что облегчает интерпретацию результатов исследования.

Второй способ приготовления препарата с мелких частиц особенно удобен для исследования технологических проб. В настоящее время электронная микроскопия широко применяется в исследовании процессов обогащения минерального сырья. Но при этом экспериментатор встречается с большими трудностями методического плана.

При изучении формы и размеров частиц, слагающих пробу, нельзя растирать образец. Поэтому удается получить информацию только в случае небольших размеров зерен исследуемой фракции и хорошей ее растворимости. Когда же исследуются крупнозернистые фракции со слабой растворимостью, извлечь интересующую технологов информацию довольно трудно. Такого рода трудности, связанные со слабой растворимостью бемита в кислотах в обычных условиях, были встречены при изучении технологических проб североонежских бокситов различного класса крупности - от 70 мкм до нескольких микрон, когда получить обволакивающие реплики с технологических проб бокситовых руд не удалось. Не были получены двухступенчатые реплики хорошего качества путем вдавливания объекта в предварительно размягченную поверхность кусочков нитрата целлюлозы, так как при этом происходило разрушение зерен, слагающих технологическую пробу, что затрудняло расшифровку электронномикроскопических снимков. Мешали расшифровке и прилипшие частицы вещества. Поэтому для получения препаратов хорошего ка-

16

чества был отработан качественно новый способ приготовления реплик с технологических проб и тонкодисперсных минералов и руд.

1644  
Два небольших /10x10 мм/ кусочка пластмассы типа МСН-1, поверхность которых предварительно очищена от загрязнения желатиной, помещаются для размягчения на нагреватель чистыми поверхностями кверху. Степень размягчения определяется иглою. Заготовки пригодны к дальнейшим операциям, если игла без особых усилий погружается в пластмассу. **Нельзя** допускать перегрева пластмассы, так как она начинает пузыриться, нарушая тем самым структуру поверхности, что в последующем может привести к артефактам на реплике. Размягченные кусочки пластмассы снимаются с нагревателя и на поверхность одного из них тонким слоем наносится порошок объекта в сухом виде. Второй кусочек пластмассы размягченной поверхностью накладывается на первый поверх нанесенного объекта. Полученный таким путем "слоенный пирог" помещается под минералогический пресс на несколько минут - до полного остывания пластмассы. В данном случае частицы объекта как бы запрессовываются в пластик. При этом не происходит разрушения частичек под действием нагрузки. **Остывшие** кусочки "пирога" довольно легко разъединяются. Обе половинки могут быть использованы как слепки. Они легко очищаются от прилипших частичек исследуемого вещества желатиной, так же легко отделяются от пластмассы и угольные пленки.

6/ Приготовление реплик с рыхлых и пористых образцов. Предлагаемые рядом авторов /Грицаенко и др., 1969, Шimmel, 1972/ приемы и методики приготовления реплик, которые обычно используются при изучении компактных образцов, оказались неприемлемыми для исследования пористых и рыхлых образцов. При прямом репликовании свежесколотых поверхностей сильно пористых и рыхлых образцов реплика получается дырчатой и завуалирована извлеченными частицами. Это связано с тем, что при отделении реплики от поверхности исследуемого образца желатина проникает в поры и вырывает толстые слои вещества. Значительная экстракция вещества происходит вблизи пор. Такие препараты непригодны для изучения в электронном микроскопе. Применение методики двухступенчатых реплик к изучению пористых образцов также не дало положительных результатов.



Размягченный нитрат целлюлозы или другое вещество, используемое при приготовлении слепка, также проникает в поры, чем способствует значительному извлечению вещества на поверхность отпечатка. Попытка очистить слепок от загрязняющих его частичек с помощью неоднократного нанесения и последующего отделения желатины от поверхности слепка не дало положительных результатов.

Таким образом, основным препятствием, мешающим проведению прямого репликования, являются поры и границы слабо связанных зерен. Но именно поровое пространство, а также межзерновые границы сыпучих минеральных агрегатов содержат важную генетическую информацию. Поэтому необходимо было отработать такой способ приготовления препаратов, который позволил бы извлечь эту информацию. Это возможно, если зафиксировать матрицу образца. Фиксацию образца необходимо проводить так, чтобы используемый фиксатор при исследовании в электронном микроскопе не проявлял своей собственной структуры, обладал бы хорошей смачиваемостью и способностью проникать в мельчайшие поры и по межзерновым границам образца. Наиболее приемлемым фиксатором оказался раствор канифоли в ксилоле. Размер образца, концентрация раствора канифоли в ксилоле и время проварки подбираются экспериментально в каждом отдельном случае: чем больше размер пор в образце, тем выше концентрация раствора и, наоборот, чем меньше поры, тем меньше должен быть размер кусочка исследуемого объекта и меньше концентрация раствора. Кусочки размером 5x5 мм проваривались в растворе 95% канифоли и 5% ксилола в течение 2 часов. Кусочки образцов бокситов Сев. Онеги брались размером 3x3 мм и проваривались в растворе 90% канифоли и 10% ксилола в течение 3 часов, так как в этом случае поры были очень маленькими. Проваренные образцы раскалывались и укреплялись с помощью суперцемента или клея БФ на предметном стекле свежесколотой поверхностью сверху. На приготовленные образцы обычным путем наносилась самооттененная угольная или оттененная тяжелым металлом пленка, которая отделялась желатиной. Полученные предложенным способом реплики с пористых образцов были хорошего качества, что позволило надежно проводить интерпретацию видимого микро рельефа.

Метод реплик с экстракцией. С помощью обычных реплик не всегда можно определить однородность или неоднородность минерала, так как они являются лишь копиями рельефа поверхности сколов или протравленных полированных шлифов и не позволяют диагностировать микровключения, фазы и др. Поэтому для расшифровки электронных микрофотографий привлекались данные, полученные другими методами.

В металлографии был предложен метод реплик с извлечением /Утевский, 1952; Fischer, 1952 /. Он заключается в следующем: если в матрице металла имеются антифазные области, включения, которые недостаточно прочно связаны с ней, то оказывается возможным без особого труда извлечь эти неоднородности на реплику и в последующем идентифицировать их микродифракционно.

Для приготовления реплик с извлеченными частичками используются два метода — химический и механический /Грицаенко, Боярская, 1965; Дубинчук, Быков, 1970/. Как показывает практика исследования большого количества минеральных объектов, наиболее приемлем механический метод. Последовательность приготовления объекта следующая. На свежесколотую поверхность минерала предварительно наносят 20%-ный раствор желатины. Он очищает поверхность от частичек, которые слабо связаны с матрицей минерала и обычно являются довольно толстыми. Затем происходит многократное напыление и последующее отделение угольной пленки утолщенным слоем 40%-ного раствора желатины. Каждая пленка просматривается в электронном микроскопе. Обычно только после третьего напыления получают препараты, пригодные для изучения на просвет и микродифракционно.

При исследовании рыхлых образцов реплики обычно изобилуют большим количеством очень толстых извлеченных частиц, что затрудняет получение микродифракционных картин, пригодных для расшифровки. Чтобы избавиться от таких частиц, а также в случае необходимости выделить одну фазу из многофазной системы, надо растворить извлеченные на реплику частицы. Для этого проводят следующую манипуляцию с очищенной от желатины репликой с извлечением.

Извлеченные на реплику частицы находятся сверху. Чтобы дать возможность контактировать с ними растворителю, ре-

лику переворачивают. Берут тонкую платиновую пластинку и подводят к реплике под небольшим углом. Как только реплика коснется края пластинки, реплику и платиновую пластинку медленно погружают в дистиллированную воду. При таком погружении реплика прилипает к поверхности пластинки извлеченными частицами. Платиновую пластинку с репликой крайне осторожно вынимают из воды, высушивают на фильтре в течение 3-5 мин. и повторно под небольшим углом опускают в воду, но непременно противоположной стороной. Снятую и перевернутую реплику с извлечением переносят в кислоту или иной растворитель. Режим растворения для каждой минеральной фазы подбирается экспериментально. После частичного или полного растворения вещества частички исследуют в электронном микроскопе.

#### Методика исследования извлеченных частиц в электронном микроскопе и микроанализаторе

Исследование формы экстрагированной частички и микроструктурных особенностей не всегда дает полную характеристику изучаемого вещества. В таком случае необходимы данные об элементном составе вещества. Отработана методика /Дубинчук, Быков, 1970/ совместного изучения реплик с извлечением в электронном микроскопе и микроанализаторе, которая позволяет изучать частички в отраженных и поглощенных электронах, а также в характеристических рентгеновых лучах. Количественный химический анализ исследуемых экстрагированных зерен не представляется возможным из-за их неоднородной /шероховатой/ поверхности, которая вызывает нерегулярное изменение длины пути рентгеновских лучей, а это приводит к колебаниям интенсивности характеристического излучения, регистрируемой спектрометром.

Реплики с извлечением, предварительно просмотренные в электронном микроскопе, помещают на шлифованную поверхность держателя, покрытую тонким слоем алюминия так, чтобы извлеченные частички были сверху. Для достижения надежного контакта электролитическую поддерживающую сеточку с репликой прикрепляют с помощью коллоидного серебра к шлифованной проводящей поверхности держателя. С этой же целью

20

на поверхность реплики наносят дополнительный слой алюминия. Такого рода "слоеный пирог" обеспечивает хорошую электро- и теплопроводимость поверхности образца и дает возможность исследовать его в микроанализаторе.

Микроавтордиография. Радиография — это метод регистрации радиоактивного распада в процессе восстановления галогенидного серебра под действием ионизирующего излучения различных энергий. Она возникла с открытием радиоактивности и наибольшее развитие получила при исследовании явления искусственной радиоактивности. В ней выделилось два направления — контрастная радиография и трековая. Контрастная радиография является макрометодом: на основании изменения оптической плотности почернения большого числа проявленных зерен фотослоя радиogramмы судят о распределении и количестве радиоэлементов в объекте. Трековая радиография возникла в 1947 г. и относится к числу микрометодов /микрорадиография/. Под оптическим микроскопом на радиogramме производится точный подсчет следов, испущенных распадающимися атомами частиц, начало трека фиксирует положение радиоактивного атома. Наложение радиogramмы на образец позволяет сочетать количественную характеристику содержания радиоактивного вещества с оптической диагностикой объекта. Существование микрорадиографии стало возможным после изготовления современных высокочувствительных ядерных эмульсий. Однако разрешение и точность этого метода невелики и зачастую не позволяют произвести детальную расшифровку приуроченности радиоактивных элементов к определенным минералам или к элементам микроструктуры изучаемого объекта, так как часто не удается точно совместить радиogramму и объект.

Впервые радиографирование в электронной микроскопии /микрорадиография/ было применено при изучении с помощью радиоактивных изотопов сначала биологических, а затем и металлографических объектов. Для лучшего совмещения радиogramмы и объекта эмульсия наносилась методом полива непосредственно на ультратонкие срезы и протравленные шлифы.

Метод микроавтордиографии в минералогии был применен при исследовании активных образцов; радиоактивный элемент присутствовал в тонкорассеянном виде в количествах, сли-

ких к кларковым. С помощью реплик, в отличие от металлографии, исследовались непротравленные свежесколотые поверхности образцов, а также суспензии и технологические пробы. Преимущество сочетания электронной микроскопии и микроавтордиографии в данном случае заключается в том, что мы видим микроморфологию образца, а кристаллы восстановленного серебра дают детальную характеристику распределения радиоактивного элемента по его поверхности. Кроме того, экстрагированную на реплику частицу вещества, около которой выпали кристаллики серебра, можно идентифицировать микродифракционно. Таким образом мы получаем достаточно полную характеристику исследованного объекта.

Метод микроавтордиографии очень чувствителен и при оптимальных условиях позволяет выявлять единичные радиоактивные атомы. Для наиболее полной регистрации радиоактивных элементов должны выполняться следующие условия эксперимента:

- 1/ использование мелкозернистых ядерных эмульсий, позволяющих добиваться максимального разрешения деталей в исследуемых образцах;
- 2/ максимально плотное прилегание регистрирующей эмульсии к поверхности образца;
- 3/ получение равномерного слоя эмульсии минимальной толщины, т.е. в один слой зерен галоидного серебра.

Первое условие выполняется при использовании ядерной эмульсии типа А-2 с величиной зерна 0,34 мкм. Максимально плотное прилегание регистрирующего слоя эмульсии к поверхности образца можно получить методом полива раствора эмульсии на исследуемую поверхность. Концентрация раствора эмульсии в 3-4% позволяет получить равномерный тонкий регистрирующий слой.

Образцы для исследования могут быть как твердыми, компактными, так и пористыми, сыпучими или порошкообразными. Перед радиографированием необходимо твердый образец расколоть для получения свежего скола; пористый образец цементировать по описанной выше методике; из порошка приготовить суспензию на стекле. На подготовленную поверхность напылить угольную реплику.

Радиографирование следует проводить в фотокомнате, освещенной фонарем с лампочкой в 25 вт с темно-красным светофильтром Ф-18. Кусочек желированной эмульсии положить в стакан с дистиллированной водой комнатной температуры из расчета 1:25 и медленно подогреть на песчаной бане до 25-30°, максимум 35°C, осторожно помешивая. Через 3-5 мин. получается равномерная взвесь, которую пипеткой нужно нанести на напыленную углем поверхность образца, дать зернам AgBr осесть в течение 30-60 сек. для образования сплошного слоя и осторожно, приложив фильтр с одной стороны, снять излишки раствора. Приготовленные образцы поместить в свинцовые коробочки на время экспозиции. длительность экспозиции определяется экспериментально, зависит от содержания радиоактивного элемента и может колебаться от нескольких часов до нескольких суток.

По окончании экспонирования эмульсионный слой проявляется в проявителе состава: метод-1г, гидрохинон-5г, сульфит Na безводный - 26 г, сода безводная - 20 г, KBr - 1 г, вода дистиллированная - до 1 литра. Длительность процесса проявления зависит от свойств образца. Обычно образцы погружают в проявитель на 5 минут. Если вещество образца растворяется в воде или реагирует с проявителем и фиксатором, то реагент наносят пипеткой только на эмульсию и меняют его 3-4 раза. Время обработки увеличивается при этом в два раза. После проявления образец помещают в дистиллированную воду на 1-3 мин., затем в 40%-ный раствор гипосульфита Na на 15-20 мин. и промывают в слабoproточной воде в течение 15-20 минут. Образец высушивают. Реплику отделяют 40%-ной желатиной, нагретой не выше 40°C и опускают ее вниз желатиной в подогретый до 30-35°C 2%-ный раствор KOH. При этом удаляются неотфиксированное серебро и желатина. Через 1 час реплика сеточкой переносится в дистиллированную воду /  $t = 30-35^{\circ}\text{C}$  /, отмывается в течение 40-60 мин., монтируется на электролитическую сеточку и просматривается в электронном микроскопе.

При просмотре в электронном микроскопе источник излучения устанавливается по приуроченным к нему дендритовидным кристаллам восстановленного Ag. Однако при интер-

интерпретации полученной картины исследователь сталкивается с некоторыми трудностями. При радиографировании фотоэмульсии подвергается воздействию двух факторов: 1/ излучения  $K_{40}$ , присутствующего практически во всех радиоактивных минералах, и 2/  $\alpha$  - частиц, возникающих при радиоактивном распаде U и Th. Кроме того, на нее воздействует  $\beta$  - излучение, которое визуализирует значительно интенсивнее, чем  $\alpha$  - частицы. Визуально не всегда можно установить причину восстановления серебра фотоэмульсии.

Затруднение в интерпретации вызывает и распад радиоактивных элементов, находящихся в глубине образца, на расстоянии меньше длины пробега  $\alpha$  - частицы, поэтому важно провести фазовую идентификацию зерна минерала, вокруг которого отлагается Ag.

Для уменьшения влияния радиоактивных атомов, не лежащих в исследуемой плоскости, нами была разработана методика радиографирования реплик с экстракцией. Применяется механическое отделение частиц. Свежий скол образца напыляют углем. Реплику снимают 70%-ным раствором желатины, высушивают. Затем отмывают от желатины и монтируют на стекло или лучше на платиновую пластинку с несколькими мелкими отверстиями для удаления воды, высушивают на фильтре. На подготовленную таким образом реплику с экстрагированными частицами наносят ядерную эмульсию. Дальше поступают, как обычно при радиографировании.

#### Методики ультрамикротомирования и ионного травления

Эти методики описаны в статье В.Т. Дубинчука и В.Ф. Пенькова "Методы электронномикроскопического исследования битумов", опубликованной в настоящем сборнике.

#### Выводы

Усовершенствование старых и разработка новых методов помогает расширить круг задач, решаемых при электронномикроскопическом исследовании минерального сырья.

Разработанная методика фракционирования частиц при диспергировании образца позволяет получать тонкодисперсные суспензионные препараты высокого качества, необходимые при исследовании форм частиц, фазового состава и степени совершенства кристаллической структуры минералов.

Закрепление мелких кристалликов минералов и технологических проб /наклеивание и запрессовка/, а также цементация рыхлых и пористых образцов дают возможность исследовать методом одно- и двухступенчатых реплик типоморфизм, характер взаимоотношений минералов, их микронеоднородность, фазовый состав, процесс температурного воздействия /нагрева или охлаждения/ на минерал и процессы природного выщелачивания объектов, ранее недоступных для изучения этим методом.

Микроавтордиография позволяет визуализировать местонахождение рассеянных радиоактивных элементов и фаз в матрице минерала, а сочетание микроавтордиографии с микродифракцией дает возможность идентифицировать эти фазы.

#### Литература

- Грицаенко Г.С., Боярская Р.В. Применение реплик с извлечением к изучению микронеоднородности рудных минералов. "Геол. рудн. месторожд.", № 6, 79, 1965.
- Грицаенко Г.С., Звягин Б.Б., Боярская Р.В., Горшков А.И., Самстоин Н.Д., Фролова К.Е. Методы электронной микроскопии минералов. Изд-во "Наука", М., 1969.
- Дубинчук В.Т., Быков В.П. О совместном применении электронномикроскопического и электроннозондового анализа минералов. В сб. кратких сообщений по минералогии и геохимии. М., Ротапринт ВИМСа, 1970.
- Портнов А.М., Горобец Б.С., Дубинчук В.Т., Солнцева Л.С. Типоморфизм апатита. В сб. тезисов докладов к совещанию по типоморфизму минералов. Ротапринт ВИМСа, 1970.
- \* Утевский Л.М. О новых возможностях электронномикроскопического исследования структуры сплавов. "Зав. лаб.", т.18, № 6, 695, 1952.
- Шиммель Г. Методика электронной микроскопии. Изд-во "Мир", М., 1972.

Eckhardt F.-J. Über die Anwendung der Ultramikrotom-  
schnitten bei der Tonen. Z. Kristallogr., 116, N 1-2, 36, 1961.

Eitel W., Muller H.O., Radchewski O.E. Über mikroskopi-  
sche Untersuchungen der Tonminerale. -Ber., Dtsch. Keram.  
Ges., 20, H.4, 1939.

Fischer R.M. Extraction Replica, Technique for Electron  
Metallography Proceedings of the E.M.Society of America.  
Cleveland, 1952.

Mahl H. Ein plastisches Abdruck verfahren zur übermikro-  
skopischen Untersuchung von Metallwirtschaft. 19, N 24, 1940.

*В.Т. Дубинчук, В.Ф. Пеньков*

## МЕТОДЫ ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ БИТУМОВ

Перед электронным микроскопистом, изучающим битумы, ставятся многие задачи. Это традиционные вопросы, которые необходимо решить при любых минералогических исследованиях: степень метаморфизма, особенности микроморфологии, фазовый состав битума и неорганических наполнителей, влияние фаз - включений на структуру матрицы и др. Помимо этого, ставятся задачи по изучению конформации молекул, составляющих битумы.

Большинство органических объектов имеет метастабильную поверхностную микроструктуру, **вязки**, **нежаростойки**, поэтому выбор методов просмотра в электронном микроскопе, приемов и способов приготовления препаратов для их изучения приобретает важное значение. Как показывает опыт электронномикроскопического исследования битумов, наиболее приемлемой схемой эксперимента может быть следующая:

1. Изучение надмолекулярных структур битумов методом реплик со свежесколотых поверхностей.

2. Исследование надмолекулярных структур, получаемых с протравленных поверхностей битумов /ионное травление, травление органическими кислотами/.

3. Изучение фазового состава с помощью реплик с извлечением и последующей идентификацией частиц методом микро-дифракции.

4. Изучение конформации молекул, составляющих битумное вещество.

## Методика исследования свежесколотых поверхностей битумов

При изучении надмолекулярных структур, т.е. при выявлении характера организации органического вещества битумов, важно получить препараты хорошего качества, высокого разрешения и по возможности с минимальными артефактами. Это не всегда просто, так как битумные разновидности встречаются твердые, вязкие, жидкие, термостойкие и нетермостойкие. Химический состав их сложен. Битумное вещество часто содержит летучие компоненты, которые испаряются из матрицы при небольшом вакууме. Все сказанное делает необходимым индивидуальный подход к приготовлению препарата в каждом отдельном случае.

Наиболее благоприятными объектами исследования являются нерастворимые битумы. Процесс приготовления препарата очень прост. Берутся небольшие кусочки вещества, раскалываются. Затем укрепляются на предметном стекле клеем типа БФ или суперцементом так, чтобы свежесколотая поверхность была сверху. После высыхания клея образцы готовы к нанесению на их поверхность реплики.

При слабой термостойкости органического вещества битума образец при напылении необходимо охлаждать. В противном случае экспериментатор может столкнуться с большими трудностями при расшифровке видимого в электронном микроскопе микрорельефа из-за появления артефактов. Охлаждается образец на специальном столике, установленном под вакуумным колпаком /ВУП-2, ВУП-2К/. Если лаборатории оснащены другими постами, подобный столик легко изготовить и смонтировать в имеющихся установках. В качестве охлаждающего реагента используется жидкий азот.

Установить термостойкость объекта к процессу напыления можно путем сравнения. Получают серию реплик с одного и того же участка образца при охлаждении и без охлаждения. Полученные реплики просматриваются в электронном микроскопе и сравниваются видимый микрорельеф. Появление дополнитель-

ных элементов микроструктур в неохлажденном образце свидетельствует о его нетермостойкости.

В этом сообщении не рассматриваются двухступенчатые реплики применительно к битумам по ряду причин: 1/ они имеют малую разрешающую способность; 2/ при приготовлении отпечатков часто возникают артефакты; 3/ используемые для размягчения материала слепков растворители растворяют матрицу битума.

Предполагается, что охлаждение объектов жидким азотом не приводит к изменению надмолекулярных структур из-за малой скорости релаксации органического вещества. Поэтому вязкие и жидкие битумы необходимо исследовать всегда при температуре жидкого азота. Перед тем как расколоть образцы, кусочек вязкого или каплю жидкого битума помещают в азот. По прошествии 1-2 мин. образцы вынимают, раскалывают и помещают свежесколотой поверхностью вверх на охлаждаемый столик вакуумного поста, где и производят напыление. Отделение реплик проводят путем растворения органического вещества в растворителе. С помощью подобных операций удается получить реплики хорошего качества.

Сам процесс напыления на битумы отличается от обычного. Это связано с тем, что элементы положительного и отрицательного микро рельефа на поверхности битума имеют размер порядка нескольких десятков или сотен ангстрем. Следовательно, необходимо иметь реплики с большим разрешением. Для этого используются самооттененные или оттененные тяжелым элементом реплики. При размере элементов рельефа порядка десятков ангстрем используются реплики, получаемые при комбинированном напылении вещества. Комбинированное напыление происходит при одновременном термическом испарении на исследуемую поверхность металла /обычно платины/ и угля. При таком напылении частички металла экранируются углем, что затрудняет их миграцию и последующую коагуляцию с образованием сплошной пленки металла. Такие реплики дают хороший контраст уже при незначительной толщине, что в свою очередь в значительной степени повышает ее разрешение.

Угольки для комбинированного напыления изготавливаются,

как показано на рис. I. Один остро отточен, а другой имеет тупой конец. Внутри остроотточенного уголька, который является положительным электродом, просверливается небольшое отверстие длиной 10-20 мм с диаметром 0,1 - 0,2 мм. В это отверстие помещают кусочек платиновой проволочки. Обычно используются кусочки проволочки от сгоревших термопар. После одного акта напыления сгорает 3-4 мм остроотточенного уголька, который можно использовать многократно до полного испарения платины.

Разрешение реплик можно значительно увеличить, если диафрагмировать распыляемое вещество. Диафрагмирование осуществляется простым приспособлением, которое можно быстро и легко изготовить в лабораторных условиях и смонтировать в выпускаемых промышленностью вакуумных постах. Для изготовления диафрагмы берется небольшой кусочек медной фольги размером 10x30 мм. Из нее сворачивается трубочка, которая впаивается в штorkу /рис. I/. Штorkа и диафрагма укрепляются в одном сантиметре от распыляемых углей. Образец помещается на 20-30 мм выше диафрагмы.

Диафрагмирование позволяет выделить почти параллельный пучок распыляемого вещества. Штorkа ограничивает попадание на объект отраженных от деталей и стенок вакуумной камеры частичек угля и металла, которые "стирали" бы элементы микрорельефа.

Реплики, приготовленные таким путем, обладают большим разрешением, хорошим контрастом и четкостью проработки деталей микрорельефа. По ним можно производить количественные оценки величин видимых элементов структур при нанесении на исследуемую поверхность стандарта, например латексовых частичек, размер которых заранее известен. Этот же стандарт можно использовать для выявления положительного и отрицательного микрорельефа.

#### Методика исследования надмолекулярных структур с протравленных поверхностей битумов

Описанные выше приемы приготовления препаратов для исследования не всегда позволяют выявить надмолекулярные структуры битумов. Это объясняется многими факторами, кото-

30

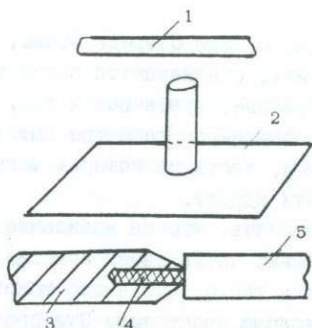


Рис. 1. Приспособление для комбинированного и экранированного напыления.

рые не рассматриваются в данном сообщении. Выявление надмолекулярных структур битумов проводится различными методами. Для нерастворимых битумов используется метод ионного травления, для растворимых — как ионное, так и травление с помощью различных растворителей.

Метод ионного травления при исследовании нерастворимых битумов в настоящее время получил широкое распространение и вполне заслуженно назван универсальным методом травления. В данном сообщении мы не будем давать теоретические основы существующих в настоящее время взглядов на механизмы процесса катодного распыления. Остановимся лишь кратко на существовании самого явления. Понимание основ явления до некоторой степени поможет экспериментатору в выборе правильной, более рациональной схемы эксперимента.

Известно, что в результате бомбардировки катода /объект исследования/ положительными ионами газа происходит распыление его поверхности и образование на ней фигур катодного распыления, аналогичных фигурам химического травления. Существующие представления, объясняющие процесс ионного распыления, сводятся к теории фокусированных столкновений. По этой теории положительный ион, предварительно нейтрализуясь у поверхности катода, выбивает из верхних ее слоев часть атомов, проникая вглубь вещества. Соударясь с атомами и отдавая часть своей энергии, ион вызывает их смещение. Процесс продолжается до тех пор, пока ион не передаст всю свою энер-

гию атомам вещества. В свою очередь атомы, выбитые из первоначальных положений, сталкиваются с другими атомами решетки, образуя вторичные, третичные и т.д. смещенные атомы. Таким образом, в распыленном веществе катода возникает группа смещенных атомов, часть из которых может при благоприятных условиях выйти наружу.

Необходимо учитывать, что на выбивание атомов из вещества ион тратит только часть своей энергии, основная энергия иона переходит в тепло, что часто может приводить и к обратным релаксационным процессам. Эти процессы очень трудно учесть теоретически и практически. Поэтому очень важно выбрать оптимальный режим травления, который позволит свести до минимума релаксационные процессы в исследуемом образце.

Число атомов, выбитых с поверхности катода под действием удара одного иона, называется коэффициентом катодного распыления и обозначается  $N$ . Величина  $N$  зависит как от свойств бомбардирующих ионов /их энергии -  $E$ , массы -  $m$ , угла падения на поверхность/, так и от природы распыляемого вещества /энергии, связи, массы атомов мишени, чистоты поверхности, температуры, типа кристаллической решетки и кристаллографической ориентации распыляемой поверхности/.

Два последних фактора при изучении битумов не играют роли, так как битумы изотропны и рентгеноаморфны.

Одним из наиболее сложных вопросов методики ионного травления является выбор правильного режима: давление газа под колпаком -  $p$ , напряжения между электродами -  $V$ , плотности тока -  $j$  и времени травления.

В результате ряда опытов удалось установить взаимосвязь вышеперечисленных параметров, характеризующих процесс ионного травления. При определенном напряжении между катодом и анодом, когда энергия ионов достигает некоторого порогового значения для данного вещества, начинается процесс распыления исследуемого объекта. Скорость процесса имеет прямо пропорциональную зависимость от плотности ионного тока -  $j$ , равной  $j = \frac{J}{S}$ , где  $J$  - ионный ток,  $S$  - площадь поверхности образца. В свою очередь плотность тока увеличивается с ростом  $V$  и  $p$ . Но увеличение  $p$  уменьшает количество ионов, а увеличение  $V$  может привести к пробою,

согласно кривой Пашена. Таким образом, выбор параметров решается для каждого конкретного случая в процессе эксперимента. К параметрам, определяющим режим травления, необходимо отнести и время травления -  $t$ , которое также вычисляется экспериментально и зависит от  $j, V, p$ , химического состава и кристаллического строения травяного вещества, типа химической связи и от характера поставленной задачи. Время травления колеблется от нескольких минут до нескольких суток.

Во многих случаях экспериментатору необходимо травить свежесколотую поверхность, поэтому отметим, что на интенсивность процесса ионного травления, а следовательно, и на его время оказывает влияние характер рельефа. Как сказано выше, интенсивность распыления участка объекта зависит от плотности ионного тока -  $j$ . В свою очередь плотность тока модулируется плотностью вторичных электронов, эмитируемых с этого же участка поверхности в результате приложенного потенциала между катодами. Если образец имеет впадину, то вторичные электроны будут фокусироваться на оси ее симметрии за счет искривления эквипотенциальных поверхностей вблизи этой впадины. Возникает электрическая "микрولينза", которая способствует повышению плотности электронов на оси впадины и тем самым ведет к усилению процесса ионизации в этой области и к увеличению локальной плотности ионного тока. Таким образом, вещество в углублениях будет распыляться интенсивнее, чем на гладких участках, а следовательно, время травления для образцов с менее гладкой поверхностью будет значительно меньше. Подобное же явление наблюдается при многофазности объекта.

В настоящее время электронномикроскопические лаборатории оснащены специальными установками для ионного травления ИТР, ВУП-1, ВУП-2К и др. В качестве инертного газа используется аргон. В очень редких случаях используется кислород, так как он активен по отношению к битумам.

Для проведения ионного травления выбираются небольшие кусочки битумов или аншлифы, которые прежде необходимо исследовать по методике, описанной в первом разделе данного сообщения. Предварительно изученные образцы помещаются в

специальное приспособление, изготовленное по схеме, предложенной в работе Р.В. Боярской /1966/. Образец /шлиф, ку-сочек/ закрепляется в металлическом держателе, состоящем из сетки /1, рис. 2/ и установочного винта /2/, причем полированная поверхность плотно прижимается установочным винтом к сетке. Такая конструкция держателя обеспечивает высокую стабильность тлеющего разряда, позволяет легко и быстро менять образец, а большой боковой вырез дает возможность подправлять образец в случае необходимости /при повторном травлении, при прицельном методе и т.д./. Отличием от схемы, предложенной в работе Г.С. Грицаенко и др. /1969/, в нашем случае является массивный стакан из электролитической меди. В отверстие этого стакана /2, рис. 2а/ помещается держатель /1/. К стакану подводится по трубке жидкий азот /5/, с помощью которого и производится интенсивное охлаждение образца. Изоляция от анода осуществляется при помощи специального фторопластового изолятора /3/.

Режимы травления битумов:  $p = 2 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-1}$  мм рт.ст.;  $V = 1,5-4$  кв;  $I = 1-2,5$  ма;  $t = 20 - 3000$  мин.

Нами очень часто применялся эффект фокусирования микрорельефом ионного пучка для выяснения более тонких деталей микрорельефа или для травления нетермостойких разновидностей битумов. При таком травлении использовались:  $p = 2 \cdot 10^{-3}$  мм рт.ст.;  $V = 4$  кв;  $I = 1$  ма;  $t = 1000 - 1500$  мин. Протравливались ступеньки скола, ямки или детали

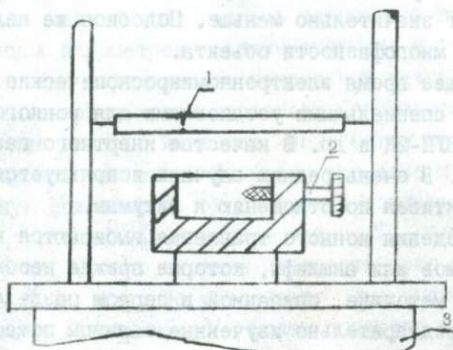
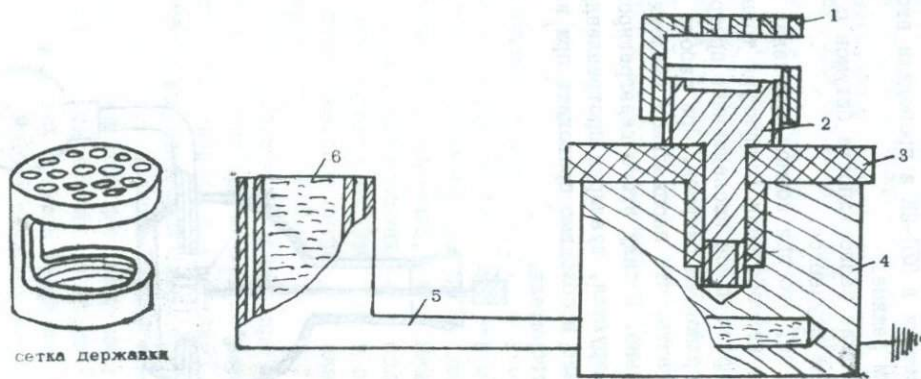


Рис. 2. Приспособление для ионного травления.



сетка державки

Рис. 2а. Приспособление для ионного травления.

1 - сетка державки, 2 - установочный винт, 3 - фторопластовый изолятор, 4 - медное основание, 5 - трубка подачи жидкого азота, 6 - жидкий азот.

зокруг наполнителя битума. Так же устанавливалась субструктура крупных глобул. Первоначально образец протравливался в обычных условиях для данной серии битумов. Затем, после просмотра в электронном микроскопе реплики с поверхности образца, последний помещали в ВУП-2К и проводили вторичное травление в аналогичном режиме.

Естественно, что жидкие разновидности битумов с помощью ионного травления не изучаются.

Для уверенности в том, что при ионном травлении выявляются надмолекулярные, а не собственно структуры травления, необходимо проводить параллельное исследование протравленных растворителями поверхностей битумов. При работе с растворителями нужно учитывать, что парциальное давление паров растворителя незначительно. В силу этого дезагрегированные молекулы битумов сублимируются, вуалируя протравленную поверхность. Поэтому травление необходимо проводить при избыточном давлении паров растворителя.

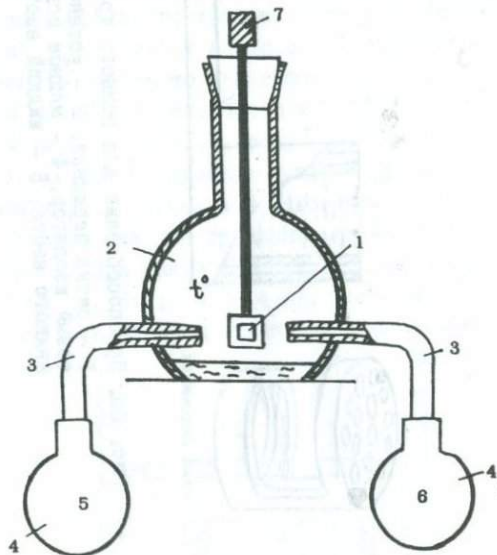


Рис. 3. Приспособление для травления битумов.

Небольшой кусочек битума 5x5 мм помещают в колбу /рис. 3/, в которую вставлены две пипетки /3/ с резиновыми грушами /4/. В одной из них находится /5/ растворитель, в другой /6/ — дистиллированная вода. Растворитель предварительно наливает в колбу для создания избыточного давления, с этой же целью колбу нагревают до 40–50°C. Протравливая образец, нажимают на грушу /4/ с растворителем. По окончании травления образец поворачивают с помощью ручки /7/ к пипетке с дистиллированной водой и промывают. На высушенную поверхность наносят угольную реплику, которую отделяют обычным путем и исследуют в электронном микроскопе.

### Методика изучения фазового состава битумов

**Изучение** фазового состава битумов и микровключений проводится с помощью реплик с извлечением, как описано в целом ряде работ. Затруднения возникают лишь при изучении тонкодисперсных микровключений, рассеянных по матрице.

В случае радиоактивных фаз необходимо использовать микрофотоавтордиографию. Этот метод позволяет выделить активную фазу в матрице битума и исследовать ее с помощью микродифракции.

Особые трудности возникают при микродифракционном исследовании собственно органического вещества. Так, если используется комбинированная реплика, присутствие Pt приводит к изменению некоторых типов органического вещества: уже при небольшом прогреве электронным пучком в микроскопе органическое вещество дает микродифракционную картину графита, т.е. Pt служит катализатором процесса графитизации. В некоторых типах битумов графитизация происходит без катализатора при слабом тепловом воздействии, поэтому такие образцы необходимо исследовать с помощью двух конденсорных линз, с защитной диафрагмой 30 мкм и при напряжении 100 кВ, что в значительной степени уменьшает тепловое воздействие пучка. Необходимо и охлаждение объекта в колонне микроскопа жидким азотом. Очень часто из битумов в вакууме улетучиваются легкие фракции, которые конденсируются на реплике, часто вводя в заблуждение экспериментаторов. Избежать зна-

чительного осаждения органического вещества на реплику возможно. Для этого необходимо использовать охлаждаемые диафрагмы, близко расположенные к объекту.

В большинстве случаев дифракционные картины с извлеченных на реплику органических частиц диффузны или содержат отражения только на малых углах. Поэтому удобнее использовать кварцевые или металлические реплики, которые в отличие от угольных на малых углах не дают дифракционной картины. Расчет точечных и кольцевых электронограмм в широком диапазоне углов отражения проводится по методике, описанной в работе Г.С. Грицаенко и др. /1969/. Электронограммы с отражениями только в области малых углов рассчитываются по схеме, указанной в работе М.М. Утевского /1973/.

#### Методика дезагрегации битумного вещества

Основной задачей при изучении органического вещества битумов является изучение конформации молекул. В предыдущих разделах рассматривались в основном косвенные методы изучения /методы реплик, т.е. слепков с поверхности объекта/. Это связано с тем, что экспериментальные возможности ограничивались разрешением метода препарирования и электронного микроскопа. Поэтому информация, которую давали вышеописанные методики, относилась к надмолекулярным структурам, т.е. структурам агрегации полимерных соединений. Причем разрешались лишь те агрегации полимерных соединений, размер которых больше 50–100 Å. Для разрешения отдельных цепей, которые в поперечнике имеют 7 Å и длину в несколько сотен ангстрем, необходимы совершенно иные методы препарирования.

Как показали исследования, проведенные косвенным методом, битумное вещество в различных участках одного и того же образца отличается по степени полимеризованности. В одних участках видна агрегация полимеров, что свидетельствует о сильной полимеризованности. Величины цепей здесь оцениваются в несколько сот ангстрем. В других участках, с гладкой поверхностью, где степень полимеризованности более низкая, длина цепей колеблется, по-видимому, от нескольких десятков до сотен ангстрем. Взаимная укладка цепей хаотична /в отличие от участков с надмолекулярными структурами/.

Одним из методов исследования непосредственно самого битумного вещества в электронном микроскопе является метод ультрамикротонких срезов — ультрамикротомирование. При этом получают прозрачные для электронного пучка препараты твердого битума. Получение препаратов из растворимых битумов будет рассмотрено ниже.

Если в битуме нет неорганических наполнителей, то для резки образцов можно пользоваться стеклянными ножами. В ином случае необходимо использовать ножи алмазные или приготовленные из высокоуглеродистых сталей. Оптимальный угол заточки ножей, изготовленных из стали, должен лежать в пределах  $56-62^\circ$ .

Заготовки образцов для резки можно готовить двояко: запрессовывать небольшие кусочки битума в эпоксидную смолу или приклеивать кусочки битума к стеклянной палочке. Заготовки затачивают в виде усеченной пирамидки с площадью **верхнего** основания  $1,5 \times 1,5$  мм и закрепляют в держателе микротома. Образец устанавливают так, чтобы угол между заготовкой и ножом был минимальным. Вокруг ножа укрепляют ванночку, которая наполняется дистиллированной водой с небольшой добавкой спирта. Срезы вылавливают на электролитические сеточки. Размер сеточек должен быть  $\sim \varnothing 3$  мм. Лучше всего использовать сеточки фирмы *Tesla*, изготавливаемые в большом ассортименте, что позволяет быстро подобрать необходимую сеточку. Использовать подложки не рекомендуется, так как они снижают контраст и разрешение изображения среза. Большую ошибку вносит подложка при микродифракционном исследовании ультратонких срезов битума. Подложка рассеивает электроны под теми же углами, что и битумы, и учесть это рассеивание при расчете дифракционных картин очень трудно.

Расшифровку видимого в электронном микроскопе контраста необходимо проводить с учетом артефактов, возникающих при получении срезов. В ряде работ /Грицаенко и др., 1969/ были рассмотрены основные типы дефектов срезов:

1. Искажения, возникающие за счет вибраций прибора, в результате которых получаются срезы с периодически изменяющейся толщиной. Амплитуда этих вибраций убывает с уменьшением площади среза, его толщины и скорости резки.

2. Следы ножа и разрывы в срезах, образующиеся в результате взаимодействия исследуемого образца с режущей кромкой ножа.

3. Складки и морщины, возникающие как в процессе обратного хода ножа, так и при плохом расправлении срезов на поверхности жидкости.

4. Поверхностные дефекты срезов, такие, как выколки, а также послойные деформации, вызывающие сокращение длины среза в направлении резки.

Указанные недостатки не в одинаковой мере затрудняют расшифровку среза битумного вещества. Труднее всего выделить или вернее отличить дефекты п. 3 от ряда надмолекулярных структур /фибрилл, глобул и др./. Основной возможностью избежать ошибки в интерпретации структуры и морфологии срезов является статистика. Необходимо получить серию срезов под различными углами к оси образца и с разной скоростью **резки** и сравнить их структуру и морфологию.

Очень часто срезы имеют однообразный контраст, т.е. структурные особенности органического вещества не проявляются. Это объясняется многими факторами: малым количеством структурных деталей на единицу просматриваемой площади, большим количеством аморфной составляющей, вуалирующей надмолекулярные структуры, а также незначительным различием в плотности высокоорганизованного органического и аморфного вещества. Поэтому ультратонкие срезы необходимо подвергать ионному травлению.

Для изучения растворимых битумов нет необходимости применять трудоемкий метод ультратонких срезов. Тонкие пленки легко получить путем растворения вещества в растворителе с последующей конденсацией его на подложку. В качестве подложки можно использовать стекло или кусочки слюды. Отделение пленки от поверхности слюды и стекла проводится с помощью желатины, которая затем растворяется в дистиллированной воде. Конденсацию органического вещества необходимо проводить при избыточном давлении паров растворителя. Для получения пленок можно использовать приспособление, приведенное на рис. 3. С помощью одной из пипеток на подложку нанести несколько капель раствора. Легким покачиванием колбы добиться равномерной смачиваемости подложки, после чего снять

оба баллончика и в течение длительного времени выпарить растворитель. Если контраст не проявится, пленки необходимо подвергнуть ионному травлению.

В настоящее время большинство экспериментаторов сосредотачивает свое внимание на попытках получить изображение молекул /Montague, Pollock, 1964/. Простые методы сублимации не дали удовлетворительных результатов. Поэтому на начальных стадиях исследователи пошли по пути нанесения молекул на подложку. Была разработана схема подачи образца для подвода отдельных нелетучих молекул к подложке в газообразном гелиевом носителе /Мелмед, 1971/. Разбавленный жидкий раствор выбранных для изучения молекул продувается газообразным гелием или аргоном через форсунку, благодаря чему капельки формируются таким образом, что при их испарении остается множество молекул, а примеси уходят с потоком гелия. При правильном подборе условий более мелкие молекулы задерживаются в потоке из-за неодинакового броуновского движения в большей степени, чем крупные молекулы. Затем поток минует шлифованную заряженную металлическую поверхность, на которой адсорбируются крупные молекулы. Эта методика сложна и требует изготовления большого количества дополнительных приспособлений.

Наиболее приемлемым и легко осуществимым является метод "замороженных брызг". Разбавленный жидкий раствор выбранных для изучения молекул разбрызгивают на шлифованную металлическую поверхность и затем быстро охлаждают в жидком азоте. Металлическую поверхность помещают в вакуумный пост и испаряют растворитель при непрерывном охлаждении пластинки азотом. После испарения растворителя молекулы вещества контрастируются платиной для получения четкого изображения на электронной микрофотографии.

Контрастирование необходимо проводить при диафрагмированном распыляемом пучке /см. п. 1/. После контрастирования наносится тонкая угольная пленка, которая служит подложкой. Отделение объекта от поверхности металла производится с помощью желатина.

Получение изображения молекул в электронном микроскопе

зависит в большой степени от юстировки микроскопа, хорошей электронной яркости при малой тепловой нагрузке на изучаемый объект. В последние годы в электронных микроскопах стали применять так называемые точечные катоды, которые позволяют усилить электронную яркость за счет эффекта Шоттки, а также снизить диаметр пучка на объекте вследствие сокращения площади эмиссии, увеличить контраст, а в некоторых случаях и разрешение электронно-микроскопического изображения за счет повышения когерентности электронного пучка. Технология изготовления остроконечных катодов различного типа рассматривалась в ряде работ.

Для микроскопов УЭМВ-100, 100А, 100Б, 100К наиболее надежными являются сварные катоды. Надежность катода была повышена после того, как удалось преодолеть трудности со сваркой вольфрама с вольфрамом и изготовить катоды, у которых острия приварены к вершине обычного V - образного катода.

Для электронных микроскопов, в которых нить крепится штырьками /микроскопы *Tesla* - BS - 513, BS - 242/, остроконечный катод готовится путем механической заточки V - образного катода.

Из сказанного выше видно, что при электронномикроскопическом исследовании битумов с помощью метода реплик можно наблюдать характер надмолекулярных структур. Применение методики ультратонких срезов в сочетании с микродифракцией позволяет получить представление о фазовой неоднородности и структуре объекта. Ионное травление выявляет надмолекулярные структуры битумов, их фазовую неоднородность. Дезагрегация битумного вещества дает возможность наблюдать как агрегаты, так и отдельные его молекулы.

#### Литература

Боярская Р.В. Электронномикроскопический контроль неоднородности минералов /на примере титаномagnetитов, касситеритов и сфалеритов/. Диссертация. ИГЕМ АН СССР, 1966.

Грицаенко Г.С., Звягин Б.Б., Боярская Р.В., Горшков А.И.,

Самогин Н.Д., Фролова К.Е., Методы электронной микроскопии минералов. Изд-во "Наука", 1969.

Мелмед А. Автоионная микроскопия. Изд-во "Мир", 1971.

Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. Изд-во "Металлургия", 1973.

Montague-Pollock H. 11-th Field-Emission Symp. Cambridge, England, 1964.

А. М. Урманова, Л. И. Баландина

## КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИДЕРИТА В КАРБОНАТНЫХ ПОРОДАХ ДЕРИВАТОГРАФИ- ЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Большое количество работ посвящено методам диагностики и количественному определению карбонатных минералов. Такое внимание к этим объектам объясняется их широкой распространенностью в земной коре, важностью для народного хозяйства, а также трудностями, связанными с их диагностикой и изучением.

Одним из быстрых и недорогих методов определения минерального состава карбонатных пород является термический анализ.

Настоящая работа посвящена количественному определению сидерита в породах дериватографическим методом<sup>х/</sup>.

Как известно, точность количественных определений во многом зависит от правильно выбранной методики эксперимента. В связи с этим рассматривались различные факторы, влияющие на воспроизводимость и точность метода:

а/ влияние дисперсности материала на положение термического эффекта;

б/ влияние скорости нагревания на величину и положение эффекта диссоциации;

в/ влияние атмосферы печи и давления на температуру максимума реакции декарбонатизации сидерита.

Влияние дисперсности материала на положение термического эффекта. Нагреванию подвергался образец сидерита, раздроб-

---

х/ Термограммы записывались на дериватографе фирмы ЖОМ, эталон  $Al_2O_3$ , термопара платино-платинородиевая.

ленный на зерна различной величины /мм/: 0,3-0,2; 0,1-0,074; 0,074-0,044. Температура максимума диссоциации I-й фракции - 500°C, 2-й - 480°C, 3-й - 465°C, т.е. диссоциация наиболее крупной фракции сидерита происходит позже, чем самой мелкой. Этот факт связан с различным давлением CO<sub>2</sub>, выделяющейся при диссоциации, которая может накапливаться внутри пробы в пространстве между зёрнами и внутри отдельных зёрен. В более крупной фракции внутри самого зёрна возникает небольшое **сверхдавление**, задерживающее разложение сидерита, в результате диссоциация сидерита происходит при более высокой температуре. В самой мелкой фракции /фр. 3/ снижение температуры максимума разложения сидерита по сравнению с температурой максимума фракции 2 объясняется увеличением удельной поверхности образца и снижением парциального давления двуокиси углерода над образцом /рис. 1/.

Таким образом, принимая во внимание фактор дисперсности материала, влияющей на температуру диссоциации, проводился тщательный отбор вещества по фракциям. Дробление, растирание мономинеральных объектов проводилось в агатовой ступке, далее осуществлялся ситовой анализ и отбирался материал крупностью 0,1-0,074 мм.

Влияние скорости нагревания на величину и положение эффекта диссоциации. Получены две дериватограммы одного и того же сидерита из Бурятии, растертого до крупности 0,1-0,074 мм, из одинаковых навесок, при одинаковых параметрах ДТА, ДТГ, ТГ дериватографа. Нагревание проводилось на воздухе с различными скоростями. Кривые ДТА полученных дериватограмм приведены на рис. 2. Образец I нагревался со скоростью 10 град/мин. На кривой ДТА отмечаются четко выраженные эндотермический и экзотермический эффекты, температура максимума диссоциации соответствует 520°C. У образцов сидерита, нагревавшегося со скоростью 5 град/мин. /кривая 2/, величина эндотермического и экзотермического эффектов резко уменьшается по сравнению с кривой I, геометрическая форма эндотермического эффекта искажена, максимум температуры диссоциации при 460°C. Таким образом, с увеличением скорости нагревания температура декарбонизации также увеличи-

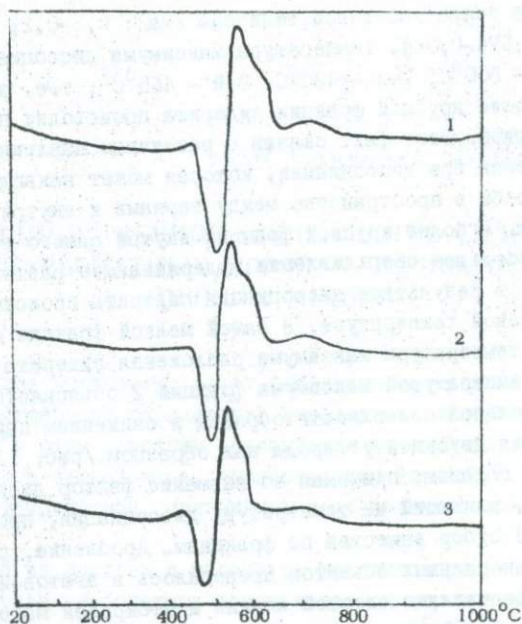


Рис. 1. Влияние дисперсности материала на положение термического эффекта.

Кривая ДТА сидерита с величиной зерна:  
 1/ 0,3-0,2 мм; 2/ 0,1-0,074 мм;  
 3/ 0,074-0,044 мм.

вается. Явление это объясняется тем, что освободившаяся при разложении двуокись углерода быстро накапливается, и внутри пробы образуется более высокий перепад температуры.

Влияние атмосферы печи и давления на температуру максимума реакции декарбонатизации сидерита. Минералы, содержащие двухвалентное железо, легко окисляются при нагревании и претерпевают ряд фазовых превращений, поэтому при проведении термического анализа этих объектов следует строго соблюдать условия эксперимента. Атмосфера инертного газа в печи способствует улучшению воспроизводимости термограмм. Известно, что при разложении сидерита в инертной атмосфере освобождается определенное количество  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , парциальное

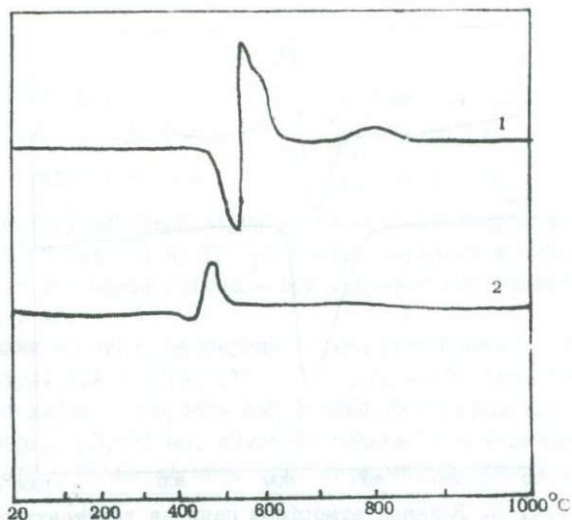


Рис. 2. Влияние скорости нагревания на величину и положение эндотермического эффекта. Кривая ДТА сидерита, нагретого со скоростью: 1/ 10 град/мин; 2/ 5 град/мин.

давление которых внутри тигля, согласно принципу Ле-Шателье, сдвигает вершину эндотермической реакции декарбонизации к более высоким температурам. Таким образом, давление должно оказывать заметное влияние на температуру эндотермического эффекта сидерита.

Одной из важнейших задач дериватографического определения сидерита в инертной атмосфере явилось установление оптимального количества инертного газа, вводимого в печь. Инертный газ подавался из баллона через редуктор, жидкостной манометр и склянку с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для промывания газа. Инертный газ должен был образовать в печи известное сверхдавление, но такое, чтобы поток газа не влиял на термогравиметрические устройства прибора, иначе произойдет искажение кривых ТГ и ДТТ. Оптимальное количество вводимого газа было установлено экспериментально и соответствовало приблизительно 55–65 мл/мин. Давление потока аргона приводит к затруднению диффузии образовавшихся в результате диссоциации си-

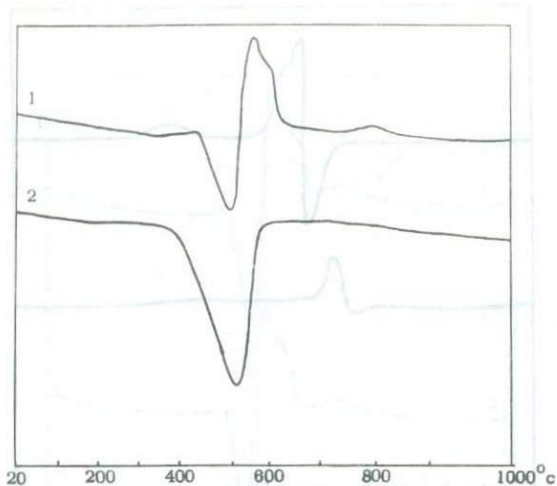


Рис. 3. Влияние атмосферы печи на температуру максимума реакции диссоциации сидерита.

Кривая ДТА, полученная при нагревании сидерита: 1/ в токе воздуха, 2/ в токе аргона.

сидерита газов, к увеличению давления газов внутри пробы, что в свою очередь незначительно смещает эндотермический эффект разложения в высокотемпературную область /рис. 3/. На результаты эксперимента это обстоятельство не оказало существенного влияния, т.к. все образцы карбонатов снимались в одинаковых условиях.

Была установлена чувствительность кривых ДТА и ДТГ дериватографа по отношению к содержанию сидерита в искусственных смесях в воздушной среде и в инертной атмосфере аргона. С этой целью составлялись смеси сидерита и  $Al_2O_3$  в следующих соотношениях /обр. 2, хим. состав приведен в табл. 1/:

Смесь 1 *	Смесь 3
$Al_2O_3$ - 98,5%	$Al_2O_3$ - 97,0%
сидерит - 1,5%	сидерит - 3,0%

Смесь 2

$Al_2O_3$  - 98,0%

сидерит - 2,0%

Смесь 4

$Al_2O_3$  - 95,0%

сидерит - 5,0%

В воздушной среде термические эффекты сидерита проявились на кривых ДТА и ДТГ при 5%-ном содержании минерала в смеси, в атмосфере аргона - при 1,5%-ном содержании минерала /рис. 4/.

Таким образом, экспериментально установлено, что при параметрах ДТА - 1/15, ДТГ - 1/10, ТГ - 500 дериватографа следует выбрать скорость нагревания 10-12 град/мин., величину зерна - 0,074 мм, скорость подачи газа в печное пространство - 55-65 мл/мин, чувствительность кривых ДТА и

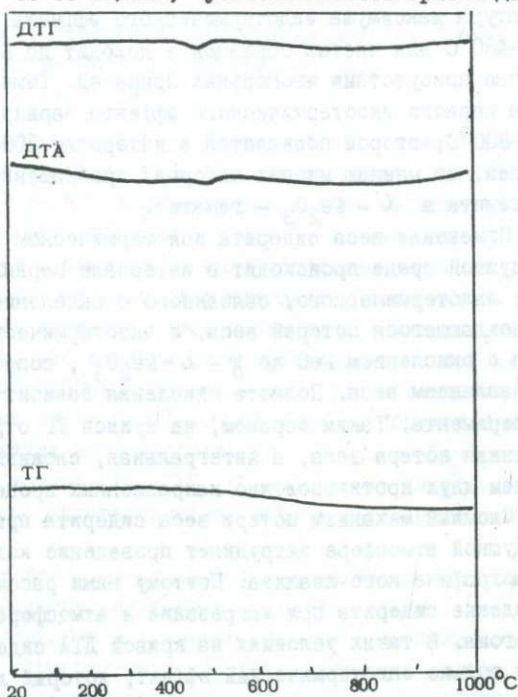


Рис. 4. Дериватограмма искусственной смеси 98,5%  $Al_2O_3$  и 1,5% сидерита, полученная в токе аргона.

ДТГ дериватографа на содержание сидерита в породе увеличивается от 5,0 до 1,5% при проведении дериватографических измерений в атмосфере  $\text{CO}_2$  или аргона.

### Изучение процесса термической диссоциации сидерита в инертной атмосфере и возможности его количественного определения

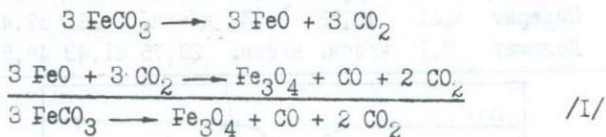
Дифференциальная кривая нагревания сидерита на воздухе характеризуется резким эндотермическим эффектом разложения карбоната, непосредственно переходящим в интенсивный экзотермический эффект. В некоторых случаях на кривой появляется второй, меньший по размеру экзотермический эффект. Температура максимума эндотермического эффекта соответствует  $460-480^\circ\text{C}$  для чистых образцов и доходит до  $600^\circ\text{C}$  и выше в случае присутствия изоморфных примесей. Температура максимума первого экзотермического эффекта варьирует в пределах  $650-800^\circ\text{C}$ , второй появляется в интервале  $800-850^\circ\text{C}$  и обусловлен, по мнению многих авторов, превращением  $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$  - маггемита в  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  - гематит.

Изменение веса сидерита при термическом нагревании в воздушной среде происходит в интервале первых двух эффектов: эндотермического, связанного с выделением  $\text{CO}_2$ , сопровождающегося потерей веса, и экзотермического, связанного с окислением  $\text{FeO}$  до  $\gamma - \alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , сопровождающегося прибавлением веса. Полнота окисления зависит от условий эксперимента. Таким образом, на кривой ТГ отражается не истинная потеря веса, а интегральная, сложившаяся под действием двух противоположно направленных процессов.

Сложный механизм потери веса сидерита при нагревании в воздушной атмосфере затрудняет проведение количественного термографического анализа. Поэтому нами рассматривалось поведение сидерита при нагревании в атмосфере углекислоты и аргона. В таких условиях на кривой ДТА сидерита сохраняется только эндотермический эффект, который легко воспроизводится в параллельных опытах. ДТА дериватограмм сидерита, полученных при нагревании его в инертной атмосфере и на воздухе, приведены на рис. 3. Установлено, что в результате дис-

диссоциации сидерита в инертной атмосфере образовавшийся конечный продукт черного цвета является магнитным.

По данным рентгенографического анализа, параметры элементарной ячейки образовавшегося вещества соответствуют минералу группы магнетита  $a = 8,39 \text{ \AA}$ . Промежуточной формы FeO не обнаружено, хотя можно подозревать ее появление на короткое время. Очевидно, процесс диссоциации сидерита совмещен с процессом образования  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , т.е. процесс разложения сопровождается окислением FeO за счет кислорода  $\text{CO}_2$  до состава магнетита и происходит следующим образом:



Для сидеритов, содержащих изоморфные примеси, конечным продуктом распада являются соединения из ряда  $\text{FeFe}_2\text{O}_4 - \text{MgFe}_2\text{O}_4 - \text{MnFe}_2\text{O}_4$ .

Однако в некоторых случаях твердофазового взаимодействия в процессе разложения минерала, по-видимому, не происходит и образуются вещества со структурой типа магнетита и окислы магния и марганца. Для образца I, химический состав которого приведен в таблице I, было проведено послойное исследование продуктов распада в платиновом тигле (слой верхний, средний, нижний) методом рентгенографии. В результате установлено, что верхний слой представляет собой магнетит,  $a_0 = 8,391 \pm 0,006 \text{ \AA}$ , средний - магнетит + следы MgO, нижний - магнетит,  $a_0 = 8,370 \pm 0,005 \text{ \AA} + \text{MgO}$ . Образец 2 при диссоциации образует магноякобит /Mn, Mg, Fe/  $\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $a_0 = 8,41 \text{ \AA}$ . На кривых ДТА, ДТГ, ТГ, как видно из рис. 5, наблюдается только эндотермический эффект разложения сидерита.

Чтобы проследить процесс разложения сидерита в атмосфере аргона на примере сидерита из Бурятии /табл. I /2/, проводилось поэтапное нагревание образца с выдерживанием при заданной температуре в течение 30 минут и дальнейшем охлаждении в токе аргона до следующих температур:  $460^\circ\text{C}$ ,

490°C, 650°C. Образовавшиеся фазы определены рентгенографически:

$t = 460^\circ\text{C}$  - магножкобит /Mn, Mg, Fe/  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  + сидерит

$t = 490^\circ\text{C}$  - магножкобит + сидерит

$t = 650^\circ\text{C}$  - магножкобит

Таблица I

Химический состав карбонатов /в %/

№ обр.	Название образца	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	FeO	MnO	CaO	MgO	$\text{CO}_2$	$\Sigma$
1	Сидерит	2,0	48,00	1,99	0,07	8,25	39,79	100,0
2	Сидерит	4,21	46,38	8,48	н/обн.	3,61	37,46	100,14
3	Доломит	0,1	н/обн.	н/обн.	29,75	21,43	48,54	99,82

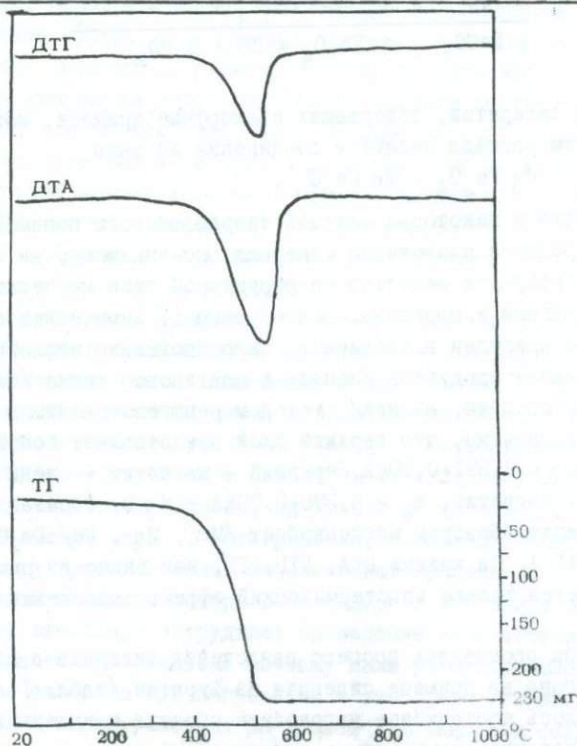


Рис. 5. Дериwатогрaммa сидеритa I, зарегистpовaннaя в тoкe аpгoнa.

Таким образом, при температуре 650°C происходит полное разложение сидерита, эти данные хорошо согласуются с результатами термического анализа /рис. 5/. Для количественного подсчета железа в исследуемом образце сидерита по дериватограмме пользуются гравиметрическими кривыми потери веса. Таким образом результаты получают непосредственно из измерений потери веса анализируемой пробы, не прибегая к построению калибровочной кривой. Полученные экспериментальные данные сравнивались с рассчитанными в предположении, что процесс декарбонизации сидерита в атмосфере аргона происходит по схеме I. При диссоциации сидерита теоретически должно выделяться 33,3% смеси CO и CO<sub>2</sub>, что соответствует содержанию железа в сидерите 48,5%.

На дериватограммах количество выделившейся смеси CO и CO<sub>2</sub> определялось по кривой ТГ в интервале эндотермического эффекта, установленного по кривой ДТГ. Расчет содержания сидерита в образце осуществлялся по формуле:

$$\% \text{ FeCO}_3 = \frac{\text{потеря веса} \cdot 100}{\text{навеска} \cdot 33,3} \cdot 100\% \quad /2/$$

а расчет содержания железа, связанного с сидеритом, по формуле:

$$\% \text{ Fe} = 1,45 \frac{\text{потеря веса} \cdot 100}{\text{навеска}} \cdot 100\% \quad /3/$$

где 1,45 - переводной коэффициент смеси CO и CO<sub>2</sub> на железо.

В таблице 2 приведены результаты дериватографического и химического анализов сидеритов. Абсолютная ошибка дериватографического определения составила 0,82%, относительная - 1,2%. Средняя квадратичная ошибка равна 1,1. Среднее квадратичное отклонение результатов химического и дериватографического анализов составляет 1,4. Величина максимально допустимой средней квадратичной ошибки, по инструкции НСАМ для проведения анализа по III категории, - 1,4.

Таким образом, применение инертной атмосферы при проведении количественного дериватографического анализа сидерита повышает чувствительность метода до 1,5-2,0% и обеспечивает хорошую воспроизводимость результатов. Вычисления, производимые на основании термогравиметрических кривых, достаточно просты и объективны.

Термогравиметрическое определение сидерита  
в породах

Прежде чем приступить к количественному дериватографическому определению сидерита в породе, были испробованы возможности решения этой проблемы на искусственных смесях. С этой целью были приготовлены механические смеси сидерита и доломита с различным содержанием компонентов. Химический состав сидерита и доломита приведен в табл. I /I и 3/.

Таблица 2

Сопоставление результатов дериватографического  
и химического анализов

Номера образцов	терм. Fe <sup>+2</sup>	терм. Fe <sup>+2</sup>	хим. Fe <sup>+2</sup>
69/19I	36,5	37,85	39,65
СКМ-6	48,3	47,57	44,59
523I/4	35,03	35,25	35,18
3538	39,57	43,2	41,32
224/85	22,30	23,50	18,5
523I	32,46	33,12	35,42
366I	39,96	45,0	40,10
28/200	42,87	37,82	37,98
50/124	41,94	43,22	43,71
5253/2	22,19	21,97	15,54
224/76	37,51	37,19	38,9
СП-I	46,99	47,25	47,15

По температурам термических эффектов эти два минерала хорошо различаются. У сидерита максимальное развитие эндотермического эффекта наступает при 480-520°C, у доломита первый этап разложения протекает в интервале 680-850°C, второй - в интервале 890-960°C. В табл. 3 приведены

результаты дериватографического анализа искусственных смесей сидерит-доломит при различном процентном соотношении компонентов /рис. 6/.

Таблица 3  
 Определение сидерита и доломита в искусственных смесях методом дериватографии

№ смеси	Содержание	Полученные результаты	Содержание	Полученные результаты
	$\text{FeCO}_3$ , %	$\text{FeCO}_3$ , %	$\text{CaMg}/\text{CO}_3/2$ , %	$\text{CaMg}/\text{CO}_3/2$ , %
1	1,95	1,92	96,66	96,09
2	3,03	3,37	95,58	95,24
3	5,08	4,88	93,53	93,73
4	9,76	9,6	88,75	89,01
5	15,74	15,02	82,87	83,59
6	30,29	30,47	68,32	68,14
7	40,69	41,42	57,92	57,19

На основании сравнения теоретически вычисленных величин с измеренными установлено, что дериватографический анализ пригоден для определения сидерита и доломита и дает хорошие результаты.

На рис. 7 и 8 приведены дериватограммы образца порошк из центральной части Кокчетавского массива, основную часть которой составляет сидерит с различным содержанием углеродистого вещества.

При проведении термического анализа на воздухе на кривой ДТА преобладают два экзотермических эффекта: первый, отражающий интенсивный процесс окисления, связанный с выгоранием органического вещества, который вуализует эндотермический процесс диссоциации сидерита, и второй, связанный с окислением продуктов распада сидерита. В токе аргона проявляются два эндотермических эффекта: первый обусловлен изменением органического вещества, второй — разложением сидерита. По термограмме, зарегистрированной в токе аргона, подсчитано количество сидерита в пробе.

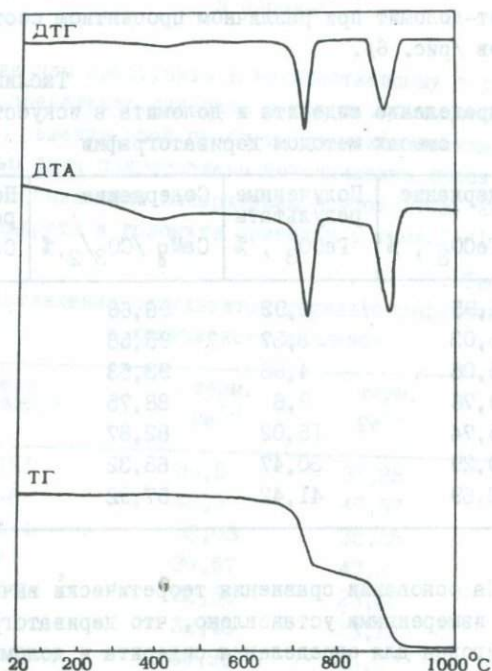


Рис. 6. Дериватограмма смеси I /2% сидерита и 98% доломита/, снятая с токе  $\text{CO}_2$ .

Опробование методики количественного определения сидерита с применением инертной атмосферы было проведено на образцах  $\text{Al}$ -содержащей породы из Белоруссии и на редкоземельных концентратах из Киргизии.

Для оценки фазового состава  $\text{Al}$ -содержащего сырья был проведен дериватографический анализ семи технологических проб, в которых рентгенофазовым анализом наряду с давсонитом установлен сидерит.

Дериватограммы исследованных образцов были получены на воздухе и в токе аргона (рис. 9 и 10).

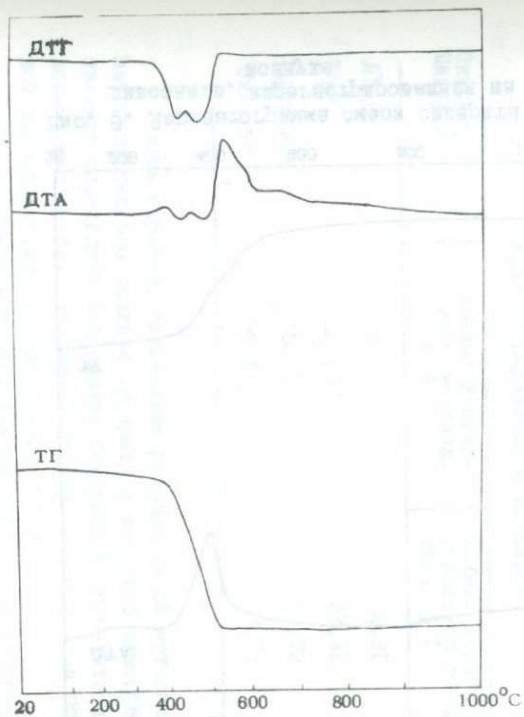


Рис. 7. Дериватограмма обр. 69/191, полученная на воздухе.

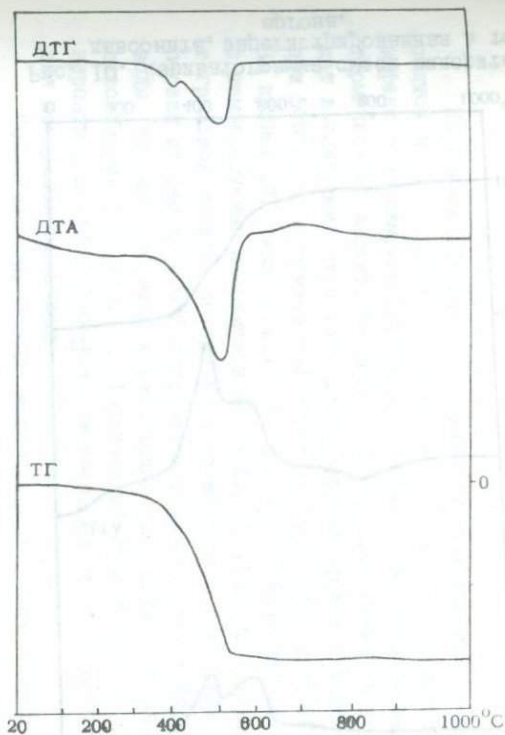


Рис. 8. Дериватограмма обр. 69/191, полученная в токе аргона.

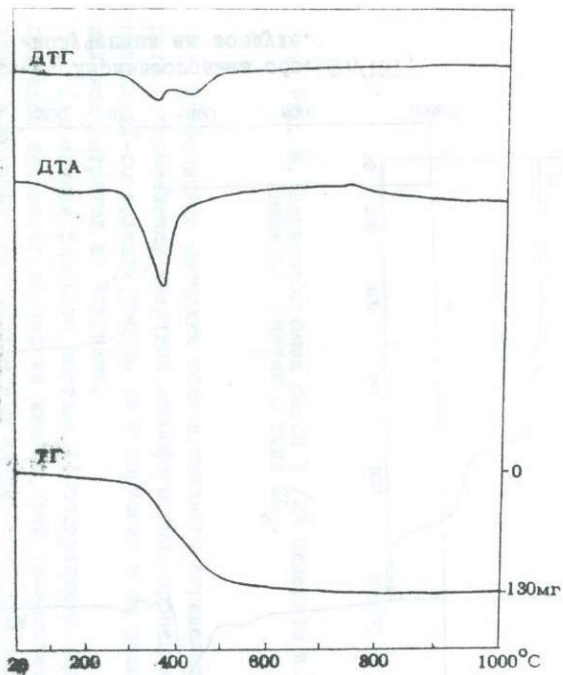


Рис. 9. Дериватограмма смеси сидерита и давсонита, зарегистрированная на воздухе.

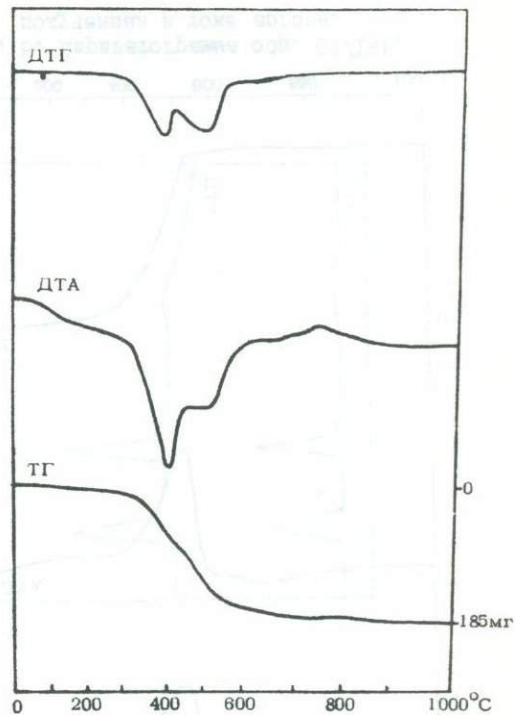


Рис. 10. Дериватограмма смеси сидерита и давсонита, зарегистрированная в токе аргона.

На кривой ДТА дериватограммы технологической пробы, снятой в токе аргона, отмечается глубокий эндотермический эффект с максимумом при  $400^{\circ}\text{C}$ , правая ветвь первого эндотермического эффекта не доходит до нулевой линии, а переходит в следующий широкий эндотермический эффект с максимумом при  $500^{\circ}\text{C}$ ; экзотермический эффект наблюдается около  $700^{\circ}\text{C}$ . На кривой ДТГ также отмечаются два эндотермических эффекта с температурами максимумов  $400$  и  $490^{\circ}\text{C}$ . Судя по данным интегральной кривой, потеря веса происходит в три стадии: первая от  $140$  до  $270^{\circ}\text{C}$  отвечает потери низкотемпературной воды, вторая относится к разложению давсонита, третья – к диссоциации сидерита. Экзотермический эффект при  $760^{\circ}\text{C}$ , вероятно, является результатом твердофазового взаимодействия продуктов разложения исследуемого образца.

Сопоставление данных дериватографического и химического анализов природной смеси давсонита и сидерита, приведенных в табл. 4, показало хорошую сходимость результатов.

Таблица 4

Сопоставление данных химического и дериватографического анализов

Окисел, Минерал	Данные химического анализа, в %	Данные дериватографического анализа, в %
$\text{Na}_2\text{O}$	4,0	3,81
$\text{FeO}$	22,64	23,42
Давсонит	18,57	17,72
Сидерит	38,51	37,78

Таким образом, применение разработанной методики дериватографического анализа сидерита в инертной атмосфере позволило определить содержание сидерита и давсонита в технологических пробах, что имеет большое значение для более полной характеристики небокситового сырья.

Термографическое определение сидерита в редкоземельных концентратах проводилось с целью выявления влияния си-

дерита на ход технологического процесса вскрытия концентрата. В связи с этим были изучены: 1/ фракция концентрата Р.З.Э., обогащенная сидеритом с уд. весом 3,5-4,27; 2/ смесь тяжелой фракции с содой в отношении 1:0,3; 3/ смесь концентрата с содой в пропорции 1:0,3. Условия проведения технологических опытов были приближены к условиям технологического процесса.

На термограммах смесей, полученных в окислительной среде, отмечается большое количество экзотермических эффектов, вуалирующих истинный ход термического процесса.

Дериватограмма тяжелой фракции, полученная в токе аргона /рис. II/, имела на кривой ДТА один эндотермический эффект с максимумом при  $500^{\circ}\text{C}$ , по кривым ДТГ и ТГ потеря веса начинается от  $220$  до  $580^{\circ}\text{C}$ . Содержание сидерита в пробе было вычислено по интегральной и дифференциальной кривым потери веса. Оно составляет 68,7% сидерита или 33,2%  $\text{Fe}^{+2}$ .

При нагревании сидеритовой фракции в смеси с содой /1:0,3/ в инертной атмосфере аргона /рис. I2/ на кривой ДТГ дериватограммы отмечаются четыре эндотермических эффекта. Первый эндотермический эффект отвечает удалению воды из соды, второй - разложению сидерита при  $480^{\circ}\text{C}$ . Два эндотермических эффекта, следующих друг за другом в интервале от  $570$  до  $620^{\circ}\text{C}$  и от  $700$  до  $820^{\circ}\text{C}$ , объясняются образованием плава в результате взаимодействия флюорита и других компонентов концентрата с содой.

На рис. I3 представлена дериватограмма смеси концентрата р.з.э. с содой в пропорции 1:0,3, нагретой в токе аргона. На кривой ДТА отмечается эндотермический эффект выделения воды содой при  $120^{\circ}\text{C}$  и два спаренных эндотермических эффекта: первый с максимумом при  $480^{\circ}$  отвечает диссоциации сидерита, второй - итребсинхизита с максимумом при  $530^{\circ}\text{C}$ . Присутствие большого эндотермического эффекта при  $620^{\circ}\text{C}$ , вероятно, объясняется образованием плава при взаимодействии флюорита с карбонатом натрия. Два небольших эндотермических эффекта при  $700$  и  $735^{\circ}\text{C}$  не рассматриваются, т.к. они лежат выше температуры процесса вскрытия концентрата. По кривым ДТГ и ТГ дериватограммы 9 было установлено содержание сидерита в концентрате р.з.э., соответствующее 11,05%  $\text{Fe}^{+2}$  - 5,5%.

6С

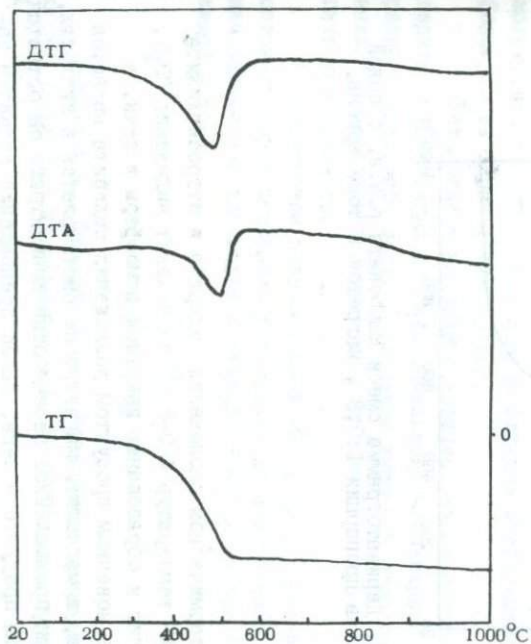


Рис. 11. Дериватограмма фракции концентрата р.з.э.обогатненной сидеритом с уд. весом 3,5-4,27, нагретой в токе аргона.

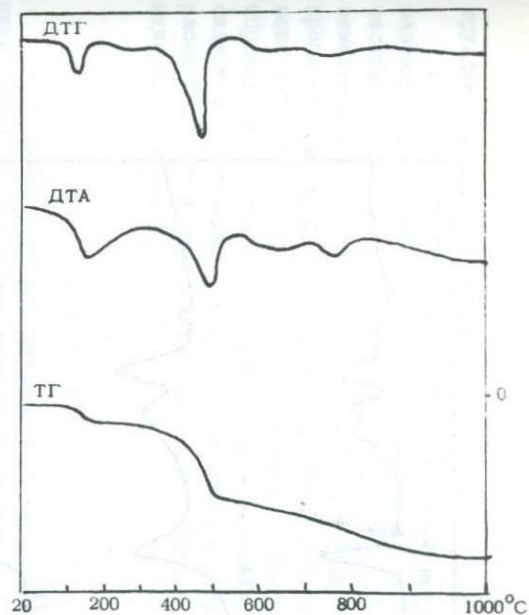


Рис. 12. Дериватограмма смеси сидеритовой фракции с содой в отношении 1:0,3, снятой в инертной среде.

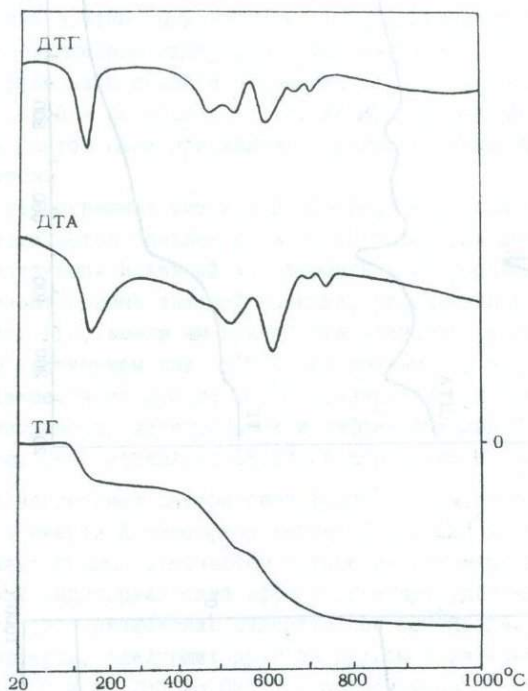


Рис. 13. Дериватограмма смеси карбоната р.з.э. с содой в пропорции 1:0,3 , нагретой в токе аргона.

При термическом разложении сидерита и итросинхизита в интервале температур 400–580° происходит выделение  $\text{CO}_2$ , что приводит к образованию инертной атмосферы в печи, в результате конечным продуктом разложения сидерита является не гематит, а магнетит. Магнетит не растворяется в кислотах, поэтому при промышленной переработке концентрата он остается в отвальном продукте – кеке. Такое превращение сидерита за-

трудняет проведение экстракции р.з.э. из рабочего раствора.

В результате дериватографического исследования, проведенного в комплексе с минералогическим и рентгенографическим анализами, установлено содержание сидерита в редкоземельном концентрате, его влияние на ход технологического процесса, расшифрованы труднообъяснимые реакции, протекающие в процессе вскрытия редкоземельного концентрата. Таким образом, использование методики количественного определения сидерита с применением инертной атмосферы в печи позволило расширить круг вопросов, которые можно решить с помощью термического анализа.

## В ы в о д ы

1. Разработанная методика количественного анализа сидерита дериватографическим методом в атмосфере аргона по точности не уступает химическому анализу. Расхождения между термовесовым и химическим анализами не превышает 1-2%.

2. При разработке количественного анализа сидерита термографическим способом выяснено влияние экспериментальных факторов на термические кривые.

3. Установлено различное количественное содержание сидерита в выделенных из редкоземельного концентрата фракциях разного удельного веса. Применение инертной атмосферы позволило определить продукты диссоциации сидерита при технологическом процессе.

4. Применение разработанной методики к изучению небокситового сырья позволило установить количественное содержание сидерита и давсонита в технологических пробах AI-содержащей породы.

## Литература

Байков А.А., Тумарев А.С. Разложение природных углекислых солей при нагревании. Изв. АН СССР, отд. техн. наук, № 7, 1937.

Берг Л.Г., Буздов К.А. Синтез карбоната железа и его

термическая диссоциация. ЖНХ, 6, вып. 9, 1961.

Виталь Д.А. К вопросу об определении карбонатов Ca, Mg, Mn, Fe при помощи термического анализа. В кн. "Физические методы исследования осадочных пород и минералов". Изд-во АН СССР, 1962.

Каурковский В.И. О ступенчатой природе процесса термической диссоциации сидеритов. ЖНХ, т. XXII, № 2, 1954.

Комиссаров П.Е., Чернова Н.И. Терморентгенографическая диагностика карбонатов группы сидерита. Сб. кратких сообщений по минералогии и геохимии. Вып. I. Изд. ВИМСа, М., 1970.

Космачев В.Г. К термография железистых карбонат-членов изоморфной системы /Ca, Mg, Mn, Fe/ осадочного генезиса. В кн. "Теоретические и генетические вопросы минералогии и геохимии". Изд-во АН СССР, Киев, 1963.

Пилоян Г.О., Вальяшихина Е.П. Термический анализ минералов группы каолинита и галлуазита. Термические исследования в современной минералогии. Изд-во "Наука", 1970.

Сыромятников Ф.В., Рыбакова Л.И. Об оптимальном соотношении величины навески и скорости нагревания при термоанализе. В кн. "Исследования природного и технического минералообразования". Изд-во "Наука", 1966.

Цветков А.И., Вальяшихина Е.П., Пилоян Г.О. Дифференциальный термический анализ карбонатных минералов. Изд-во "Наука", 1964.

К. С. Ершова, Л. С. Солнцева, Е. Г. Умнова,  
О. В. Щербак, П. Е. Комиссаров, Л. С. Дубакина

## О РЕНТГЕНОАМОРФНОЙ ФАЗЕ В БОКСИТАХ

В настоящей статье рассматриваются некоторые особенности фазового состава литологических разновидностей бокситов Вежаю-Ворыквинского месторождения /Средний Тиман/, обусловленные, по-видимому, специфическими условиями их образования. В частности, при изучении упомянутых бокситов в них была установлена рентгеноаморфная фаза, особенности состава которой привели к необходимости уделить ей особое внимание.

В табл. 1 представлены результаты химического анализа шести литологических разновидностей бокситов, в табл. 2 для них же приведен минеральный /фазовый/ состав, определенный с применением ИК-спектроскопии и рентгенодифрактометрического анализа. Как следует из табл. 1, содержание каждого из основных рудообразующих элементов в образцах, несмотря на различие минерального состава последних /табл. 2/, колеблется, за некоторыми исключениями, в довольно узких пределах:  $Al_2O_3$  - 43-48% /до 58%/,  $Fe_2O_3$  - 16-25%,  $SiO_2$  - 4,8 - 11% /до 15,5%/. Количество двуокиси титана практически одинаково / ~3% / для всех образцов, кроме обр. 3, где ее содержание увеличивается до 3,96% и она полностью связывается с рутилом и анатазом.

Следует отметить /табл. 3/, что с уменьшением содержания закиси железа понижается содержание окиси магния /исключение - обр. 2/.

Таблица I  
Химический состав литологических разновидностей бокситов  
Вежаю-Ворыквинского месторождения /Средний Тиман/

№№ сбр. %	I	2	3	4	5	6
$Al_2O_3$	42,6	47,36	43,60	48,57	48,35	58,4
$SiO_2$	10,08	6,00	15,50	11,80	9,40	4,76
$Fe_2O_3$	23,92	25,35	16,08	19,88	22,16	19,04
FeO	6,54	4,60	4,28	1,62	2,04	0,93
$TiO_2$	3,01	3,23	3,96	2,62	2,96	3,21
CaO	0,39	0,22	0,43	0,32	0,50	0,2
MgO	1,27	0,56	1,10	0,69	0,78	0,30
MnO	0,24	0,26	0,12	0,19	0,22	0,16
$Na_2O$	0,04	0,05	0,04	0,06	0,04	0,04
$K_2O$	0,03	0,02	0,03	0,12	0,02	0,02
$P_2O_5$	0,40	0,40	0,40	0,40	0,30	0,20
Собщ.	0,031	0,035	0,030	0,031	0,035	0,026
$H_2O^+$	11,22	11,64	12,79	12,78	12,76	12,66
$H_2O^-$	0,76	0,40	1,72	1,32	1,18	0,32
$CO_2$	0,10	0,14	0,16	0,15	0,10	0,20
Сумма	100,63	100,26	100,24	100,55	100,64	100,25

Присутствие этих окислов, по-видимому, следует связывать с шамозитом.

Методами ИКС и дифрактометрии /дифракционно-абсорбционный способ/ в пробах установлены кристаллические минеральные фазы /цемент, диаспор, каолинит, шамозит, гематит, гетит и

Таблица 2

Фазовый состав литологических разновидностей бокситов по данным ИК-спектроскопии и рентгенодифрактометрического анализа

№ обр.	Ме-тоды	Бе-мит	Диа-спор	Шамо-зит	Као-ли-нит	р. аф.	Ге-тит	Ге-ма-тит	Ана-таз	Ру-тил
1	ИКС	40	сл.	25	сл.	-	-	-	-	-
	рент-ген.	38	-	26	-	-	25	сл.	сл.	
2	ИКС	37	10	20	сл.	сл.	-	-	-	-
	рент-ген.	41	5	20	5	-	сл.	17	сл.	сл.
3	ИКС	30	20	17	10	17	сл.	-	-	-
	рент-ген.	32	13	17	сл/?/	-	сл./?/-	сл.	сл.	
4	ИКС	50	сл.	5	~6	35	-	сл.	-	-
	рент-ген.	44	2	8	3	-	5/?/	2/?/	сл.	сл.
5	ИКС	14	34	5	-	40	-	-	-	-
	рент-ген.	17	40	5	-	-	15	сл.	-	
6	ИКС	46	25	сл.	-	10	-	сл.	-	-
	рент-ген.	42	26	сл.	сл.	-	-	19	-	-

др./, а также рентгеноаморфная фаза, содержание которой в отдельных случаях достигает 40%.

Таблица 3

Содержание FeO и MgO в литологических  
разновидностях бокситов /%/

Образец	1	2	3	4	5	6
FeO	6,54	4,60	4,28	1,62	2,04	0,93
MgO	11,27	0,56?	1,10	0,69	0,78	0,30

Необходимо отметить, что количественная оценка гематита методом ИК-спектроскопии не проводилась из-за невысокой /+ 10-15%/ чувствительности метода по отношению к этому минералу вследствие того, что его полосы поглощения перекрываются полосами бемита и шамозита. При одновременном присутствии в образцах шамозита и рентгеноаморфной фазы оценка количественного содержания проводилась для их суммы. Раздельное определение содержания шамозита и фазы проводилось после однократной обработки образцов щелочью, в которой фаза растворялась, а шамозит нет, и мог быть определен в образце количественно. Коэффициент поглощения рентгеноаморфной фазы принимался равным коэффициенту поглощения каолинита или шамозита несовершенной структуры. Диагностика и количественная оценка совместно присутствующих каолинита и шамозита дифрактометрическим методом затруднена, особенно в тех случаях, когда концентрация одного из минералов невелика. В ряде случаев количество каолинита контролировалось по пробам, обработанным соляной кислотой, растворяющей шамозит.

Определение рентгеноаморфной фазы рентгенодифрактометрическим методом возможно лишь косвенно: по разности между 100% и суммой всех определяемых кристаллических фаз.

Сопоставление полученных для образцов данных химического анализа с их фазовым составом, определенным методами ИКС и рентгенодифрактометрическим, позволяет установить, что глинозема в образцах содержится больше, чем это необходимо для образования всех глиноземосодержащих минералов теоретического состава /с учетом его колебаний/, — бемита, диаспора,

каолинита, шамотита. Кремнезема в тех же пробах также содержится значительно больше, чем можно связать с обнаруженным количеством шамотита и каолинита. Окись железа в большинстве образцов также присутствует в избытке по сравнению с тем количеством, которое можно связать с гематитом, гетитом и шамотитом. Обнаруживаемый во всех пробах бокситов избыток  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  и  $Fe_2O_3$  может быть отнесен к рентгеноаморфной фазе.

Рентгеноаморфная фаза установлена во всех образцах - наименьшее количество в обр. 2, наибольшее - в обр. 5 /табл. 2/ - и обычно отмечается в тесной ассоциации с шамотитом и гематитом, реже с каолинитом. На дебаграммах она обнаруживается /при съемке фракций/ в виде сильного фона диффузного рассеяния, наложенного на дифракционную картину шамотита. ИК-спектр этой фазы /характеристические полосы 1020-1030 и  $470\text{ см}^{-1}$ / сходен с ИК-спектрами слоистых силикатов и ИК-спектрами кристаллического шамотита после его нагревания до  $200^\circ\text{C}$ .

Состав рентгеноаморфной фазы, вычисленной по избытку основных элементов /табл. I/ по отношению к найденному в пробах /табл. 2/ содержанию диагностируемых кристаллических минеральных компонентов, приведен в табл. 4. Как видно, рентгеноаморфная фаза неоднородна по составу: в обр. 2 - 5 это железистый алумосиликат, в обр. 1 состав фазы близок к составу каолинита, в обр. 6 фаза состоит только из кремнезема.

Таблица 4  
Расчетный состав рентгеноаморфной фазы в %  
/без учета воды/

№ обр.	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$Fe_2O_3$
1	50	50	-
2	18	22	60
3	14	30	56
4	13	33	54
5	15	42	43
6	-	100	-

Специальные исследования, проведенные на рентгеновском микроанализаторе, позволили выделить в обр. 1 отдельные участки /200x200 мкм/, в которых наблюдались округлые включения /размером от 2 до 30 мкм/, содержащие в своем составе до 35,0% глинозема и до 43,0% кремнезема. Число таких включений на разных участках шлифа колеблется от 2 до 7 /рис. 1, 2/. При электронномикроскопическом изучении этого же образца в нем отмечались шамотовые участки /рис. 3/, в которых наблюдаются аморфные /не дают дифракции/ участки округлой формы, контуры которых представляются аналогичными видимым на экране микроанализатора при микрозондовом исследовании проб.

В обр. 3 - 5 рентгеноаморфная фаза представлена железистым алюмосиликатом. Высокое значение массового коэффициента поглощения  $\mu^X$  рентгеноаморфной фазы, вычисленное по разности  $\mu^X$  пробы и суммарного значения  $\mu^X$  всех кристаллических фаз с учетом их концентрации, также показывает, что фаза является ожелезненной. Электронномикроскопические снимки для обр. 3 - 5 /рис. 4/ позволяют установить некоторое различие состояния выделений шамотита и этой фазы на различных участках. Так, если в левой части снимка просматриваются чешуйки со сглаженными краями, свидетельствующие об их постепенном разрушении, то в другой части форма выделения близка к стекловидной, аморфной. С участков, представленных чешуйчатыми выделениями, в отдельных точках была получена дифракционная картина шамотита, с участков со сглаженной поверхностью ее получить не удалось, что также может свидетельствовать о постепенном разрушении шамотита и в свою очередь подтверждает возможность образования продуктов, соответствующих составу рассчитанной рентгеноаморфной фазы.

Поведение рентгеноаморфной фазы при нагревании до различной температуры, несмотря на разный ее состав, одинаково: начинает изменяться со  $100^{\circ}$  с образованием новой химической однородной фазы /характеристическая полоса  $1080 \text{ см}^{-1}$ /, постоянной до  $1000^{\circ}$ , чем существенно отличается от поведения шамотита в аналогичных условиях.

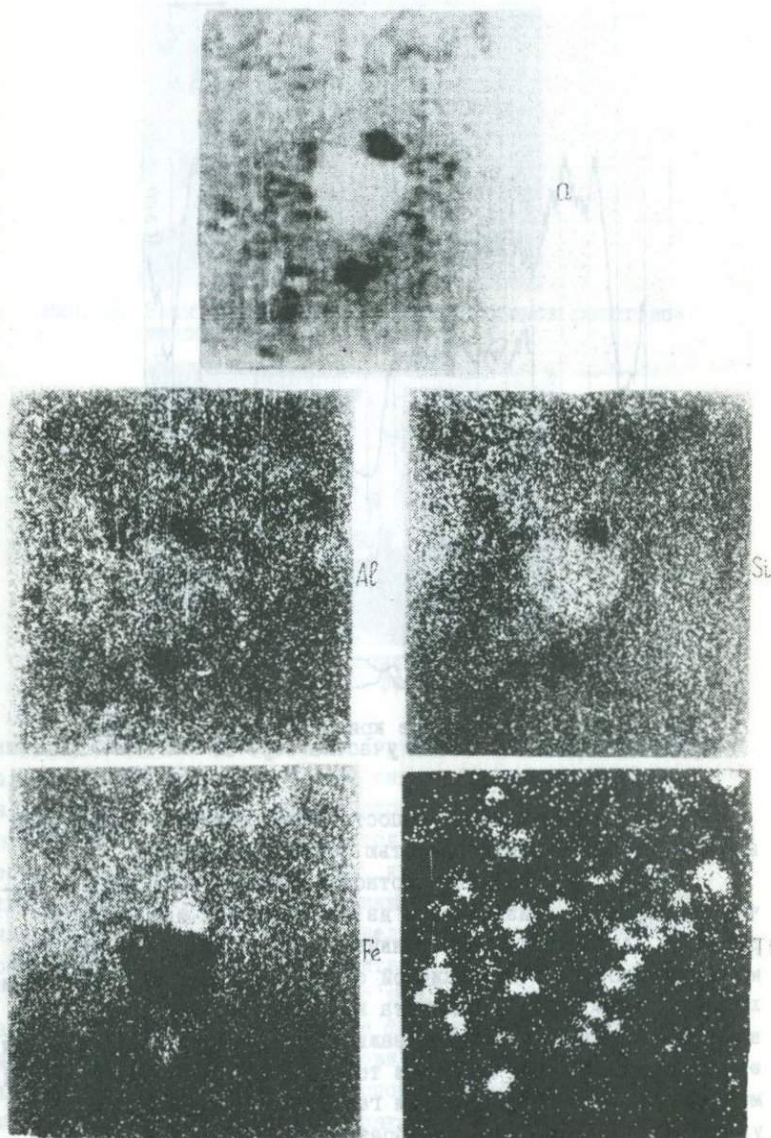


Рис. 1. Растровые изображения участка обр. I в поглощенных электронах /а/ и в рентгеновском излучении алюминия, кремния, железа и титана.

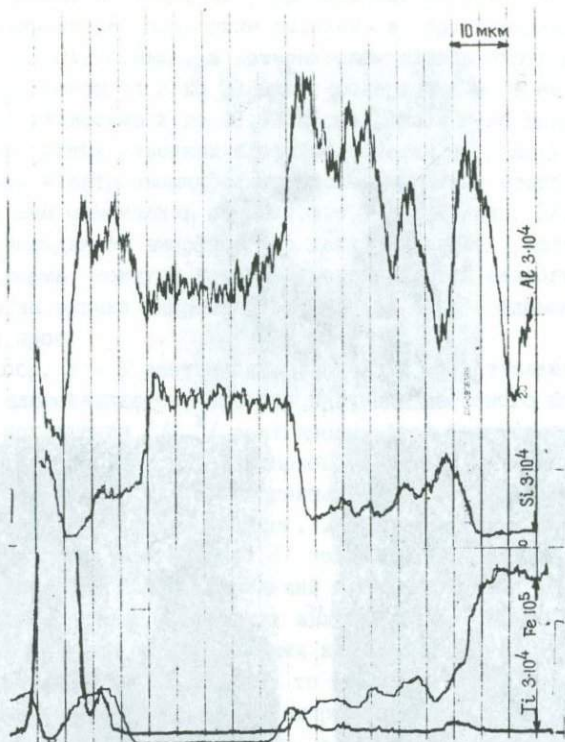


Рис. 2. Концентрационные кривые алюминия, кремния, железа и титана участка обр. 1.

Представляет интерес сопоставление данных о содержании и составе фазы с растворимостью образцов бокситов.

В табл. 5 приведены соотношения шамозита и фазы в изучаемых образцах и извлечение из них основных элементов в растворы. Анализируя приведенные в этой таблице результаты, можно установить, что в кислой среде, по-видимому, в результате хорошей растворимости шамозита и рентгеноаморфной фазы, извлечение алюминия и кремния зависит от суммарного содержания этих фаз. Извлечение железа в тех же условиях в значительной мере определяется содержанием гетита и гематита /табл. 2/: увеличение их содержания в образцах в силу меньшей их раст-

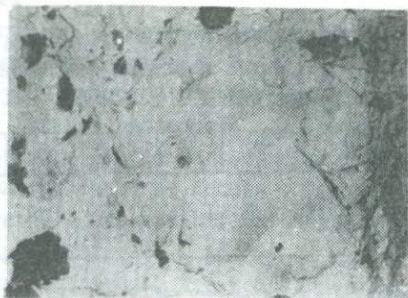


Рис. 3. Электронномикроскопический снимок рентгеноаморфной фазы участка обр. 1.

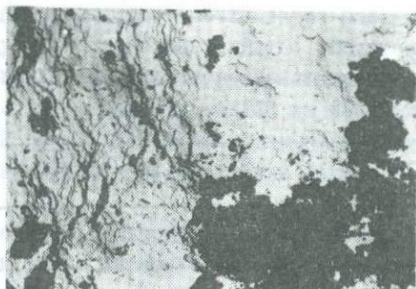


Рис. 4. Электронномикроскопический снимок шамозита и рентгеноаморфной фазы участка обр. 4.

воримости, особенно гематита, по сравнению с растворимостью шамозита и рентгеноаморфной фазы снижает общий процент выноса железа в растворы. При исследовании образцов бокситов в I н. щелочные растворы извлекается значительно меньшее количество глинозема, чем в кислые, и в целом большее количество кремнезема /железо неподвижно/. Тем не менее и в этом случае извлечение элементов определяется в основном наличием рентгеноаморфной фазы и шамозита.

Это обусловлено прежде всего тем, что в исследуемых образцах бокситов эти минеральные фазы являются по сути дела единственными растворимыми в условиях опытов. Растворимость таких минералов, как бемит и диаспор и отчасти каолинит, в этих условиях чрезвычайно мала, как было показано ранее /Рожкова и др., 1972/ X).

X/ Новые методы исследования бокситов. Изд. ВИМСа, 1972.

Таблица 5

Соотношение минеральных компонентов в образцах и рентгеноаморфной фазе и извлечение элементов в ин. растворах HCl и NaOH

№ образцов	7	2	1	3	5	4	6	
Отношение шамозита к фазе в образцах	100:1	4:1	1:1	1:1	1:8	1:12	1:100	
Отношен. $\frac{Al_2O_3}{SiO_2 + Fe_2O_3}$ в р.а. фазе	0,36	0,22	1,0	0,16	0,18	0,15	/0/	
Извлечение в ин. HCl, %	SiO <sub>2</sub>	50	48	50	43	47	41	54
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99	18	27	21	16	19	10
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95	27	51	91	50	71	39
Извлечение в ин. NaOH, %	SiO <sub>2</sub>	30	62	61	72	76	96	91
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14	12	20	9	11	7	/8/

Если сопоставить извлечение глинозема /в % от исходного содержания в образце боксита/ с отношением его содержания в рентгеноаморфной фазе к содержанию других компонентов в этой фазе /окислы кремния и железа/, можно обнаружить, что уменьшение этого отношения от 1,0 до 0,15 соответствует понижению выноса алюминия в раствор с 2,0 до 7,0%.

Таким образом, растворимость глинозема в целом в условиях опытов тем меньше, чем меньше его содержание в рентгеноаморфной фазе.

Роль рентгеноаморфной фазы в поведении образцов оксидов при растворении в щелочной среде наиболее четко проявляется на примере извлечения кремнезема. Сопоставление данных об извлечении его в раствор и содержании шамозита и рентгеноаморфной фазы в образцах показывает, что извлечение кремнезема закономерно возрастает с увеличением содержания фазы, достигая при этом 91-96% /табл. 5/.

Тот факт, что из шамозита /обр. 7/ извлекается только 30% кремнезема, тогда как из образцов, содержащих рентгеноаморфную фазу, в 2-3 раза больше, свидетельствует о значительно более высокой растворимости этой фазы даже по сравнению с шамозитом. Это же подтверждают данные ИК-спектроскопии: характеристические полосы поглощения этой фазы исчезают практически полностью в 10-м сливе, тогда как полосы шамозита сохраняются.

Выше уже отмечалось, что при нагревании шамозита до 200<sup>0</sup> наблюдается его частичное разрушение. Сопоставление растворимости шамозита и продуктов его разрушения показало, что последние растворяются почти в два раза интенсивнее исходного продукта. Это обстоятельство свидетельствует не только о возможных путях интенсификации процессов выщелачивания глинозема, но и том, что одной из возможных причин образования самой рентгеноаморфной фазы было термическое воздействие исходных руд шамозитового или близкого к таковому состава.

Если оценивать значимость рентгеноаморфной фазы в различных, в том числе геологических и технологических, процессах, следует признать, что прежде всего фаза является основным поставщиком активного кремнезема, содержание которого является определяющим фактором в образовании гидроалмосиликатов и связывании в них той или иной части глинозема при технологической переработке бокситов.

*К. С. Ершова, Л. С. Солнцева,  
Т. В. Хромова, О. В. Щербак*

## ОСОБЕННОСТИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА БОКСИТОВ СРЕДНЕГО ТИМАНА

Дифференциальный термический анализ /ДТА/ широко используется при изучении бокситов, несмотря на существующие ограничения, обусловленные тем, что характерные для бемита, диаспора, каолинита и шамозита эндотермические реакции происходят в одних и тех же интервалах температур 500–600°. В связи с этим некоторые исследователи, например, М. М. Ермолаев /1957/, считают, что ДТА не может применяться даже для качественной оценки бокситов. В то же время методические работы Л. И. Рыбаковой и В. В. Беляева /1974/, проведенные на бокситах Сев. Онеги и Южного Тимана, доказывают возможность применения ДТА для количественного фазового анализа руд этих месторождений. В целях получения дополнительной информации о составе и свойствах минералов метод ДТА был использован авторами при изучении литологических разновидностей бокситов Вежаю–Ворыквинского месторождения /Средний Тиман/. Было установлено, что даже при достаточно высоком / ~ 20% / содержании шамозита в некоторых образцах определить его присутствие по кривым ДТА не всегда представляется возможным. То же самое относится и к каолиниту, хотя чувствительность термического метода к этому минералу при ином фазовом составе проб, как известно, достаточно велика.

На кривых ДТА обр. 1,2,4<sup>х</sup> в температурном интервале 500–600° отмечается один эндотермический эффект, который, как следует из фазового состава образцов, соответствует дегидратации бемита, шамозита и каолинита. В обр. 3,5 и 6 в этом же температурном интервале – два эндотермического эффекта, отвечающих дегидратации диаспора, бемита, шамозита и каолинита. Экзотермический пик при 950°, указывающий на присутствие каолинита, проявляется только в обр. 3. Наблюдаемый в обр. 1,2,3,5 незначительный экзотермический эффект в интервале температур 300–400° появляется, по-видимому, вследствие окисления железа шамозита /Бриндли, Юэл, см. сб-к "Рентгеновские методы изучения ...", 1965/.

Расхождение результатов термического анализа каолинита с данными фазового ИКС и рентгенографического анализов нельзя объяснить только небольшим содержанием каолинита в образцах. Было высказано предположение, что причиной этих расхождений в данном случае может быть образование нового вещества, "спека", появляющегося в результате разложения шамозита и каолинита при 300–500° и не дающего экзотермической остановки при 980°.

Для проверки этого предположения авторами было проведено изучение кривых ДТА искусственных смесей шамозита с каолинитом и изучаемых образцов с каолинитом.

При приготовлении смесей использовались каолинит Присяновского месторождения и шамозит двух образцов /7 и 8/ Вежаев-Ворыквинского месторождения. Образец 7 представляет собой кристаллический шамозит, характеризующийся интенсивными узкими рентгеновскими рефлексами /201/ и /202/. Кривые ДТА каолинита и шамозита /обр. 7/ идентичны эталонным /Иванова и др., 1974/.

В образце 8, кроме шамозита, подобного обр. 7, и каолинита / ~20%/, содержится рентгеноаморфная фаза /~20%. На кривой ДТА этого образца экзотермический эффект при 980°, соответствующий каолиниту, проявляется только после предва-

---

х/ Фазовый состав образцов /1,2,3,4,5 и 6/ приведен в статье К.С. Ершовой, Л.С. Солнцевой и др., помещенной в этом же сборнике.

рительной обработки соляной кислотой /т.е. после растворения шамозита и рентгеноаморфной фазы/.

Как видно на рис. 1,2, экзотермический эффект при 950–980° проявляется во всех смесях шамозита /обр.7/ с каолинитом и отсутствует в смесях его с обр. 8, содержащим рентгеноаморфную фазу /экзоэффект при 850–950° не является характерным для каолинита/.

На кривых ДТА смесей изучаемых литологических разновидностей бокситов с каолинитом /в отношении 5:1/ экзотермический эффект при 900–950° наиболее отчетливо проявляется в обр. 4 и 5. В смесях с отношением образца к каолиниту, равным 1:1, на всех термических кривых отмечается хорошо проявленный экзотермический эффект при 950°, близкий к экзопику чистого каолинита /рис. 3,4,5/.

Изучение ИК-спектров 20- и 50%-ных смесей каолинита с обр. 7,8 и литологическими разновидностями бокситов показало, что после их нагревания образуются различные для каждой смеси алюмосиликатные продукты прокаливания, причем окислы железа выделяются в самостоятельную фазу с характеристическими полосами /Х.П./ 470 и 550–560 см<sup>-1</sup>.

ИК-спектры исходных смесей /рис. 6/ по их характеристическим полосам поглощения соответствуют спектрам смеси каолинита и содержащихся в пробе основных компонентов.

После нагревания до 600° спектр каолинита с шамозитом /обр. 7/ соответствует спектрам продуктов прокаливания каолинита /Х.П. – 1090 см<sup>-1</sup>/ и шамозита /Х.П. – 980 и 1030 см<sup>-1</sup>/.

Спектр смеси каолинита с шамозитом /обр. 8/ соответствует спектру химически однородного спека /Х.П. 1030 см<sup>-1</sup>/.

Спектр смеси каолинита с обр. 4 аналогичен спектру спека с Х.П. 1030 см<sup>-1</sup> и другого спека с Х.П. 1080 см<sup>-1</sup>. ИК-спектр последнего аналогичен, хотя и не тождествен, спектру каолинита при соответствующей температуре.

Спектр смеси каолинита с обр. 1 соответствует спектру спека с Х.П. 1070 см<sup>-1</sup>.

Увеличение количества каолинита в смеси с литологическими разновидностями приводит к увеличению содержания спека с Х.П. 1095 см<sup>-1</sup>, близкой к полосе нагретого каолинита.

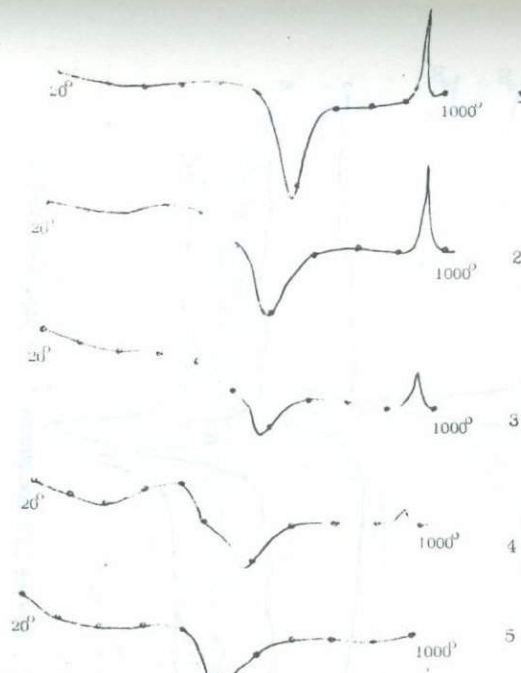


Рис. 1. Кривые ДТА.  
 1 - каолинит; 2 - каолинит - 75%, обр. 7 - 25%;  
 3 - каолинит - 50%, обр. 7 - 50%; 4 - каолинит -  
 25%, обр. 7 - 75%; 5 - шамозит, обр. 7.

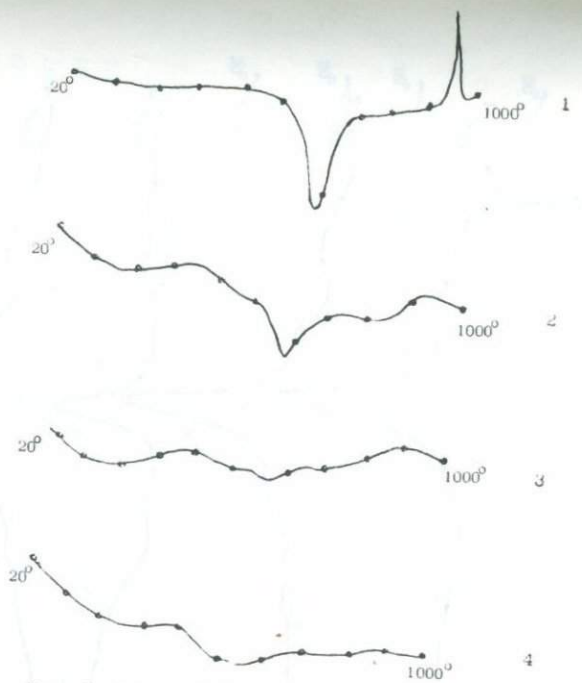


Рис. 2. Кривые ДТА.  
 1 - каолинит; 2 - каолинит - 40%, обр. 8 - 60%;  
 3 - каолинит - 20%, обр. 8 - 80%; 4 - обр. 8 -  
 шамозит ~60%, каолинит - ~20%, рентгеноамор-  
 фная фаза ~20%.

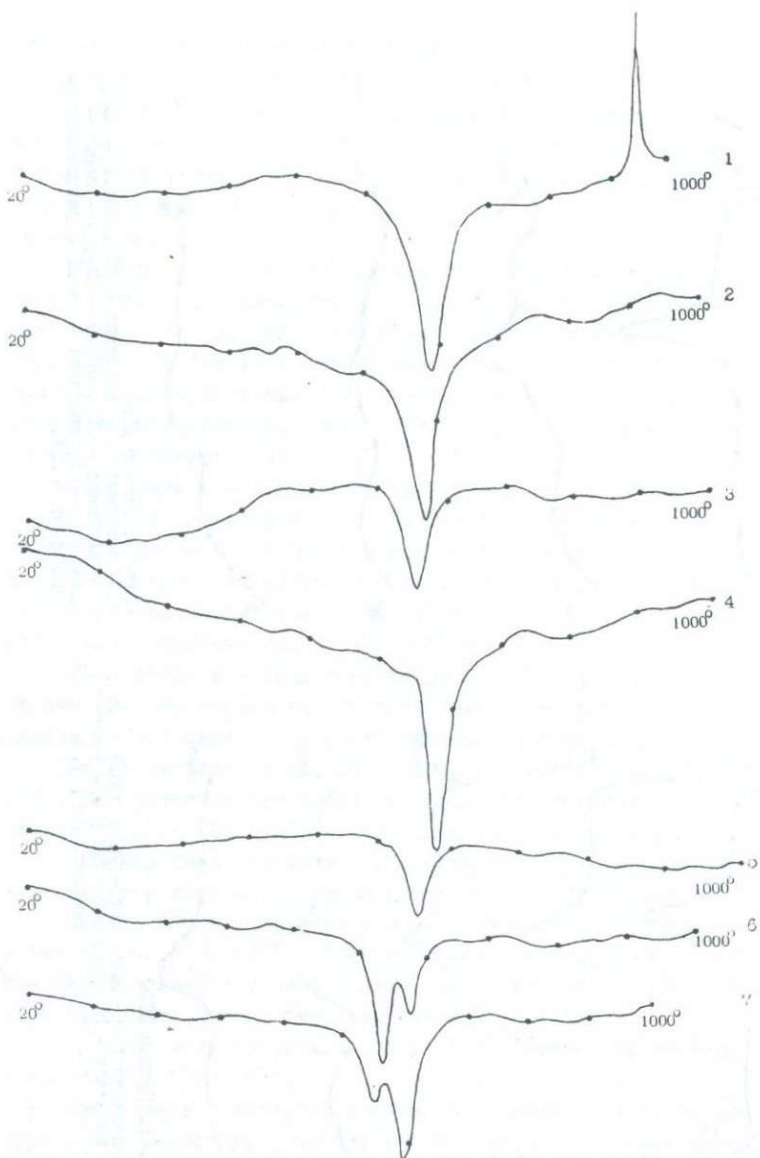


Рис. 3. Кривые ДТА каолинита /1/ и обр. 1-6 /2-7/.

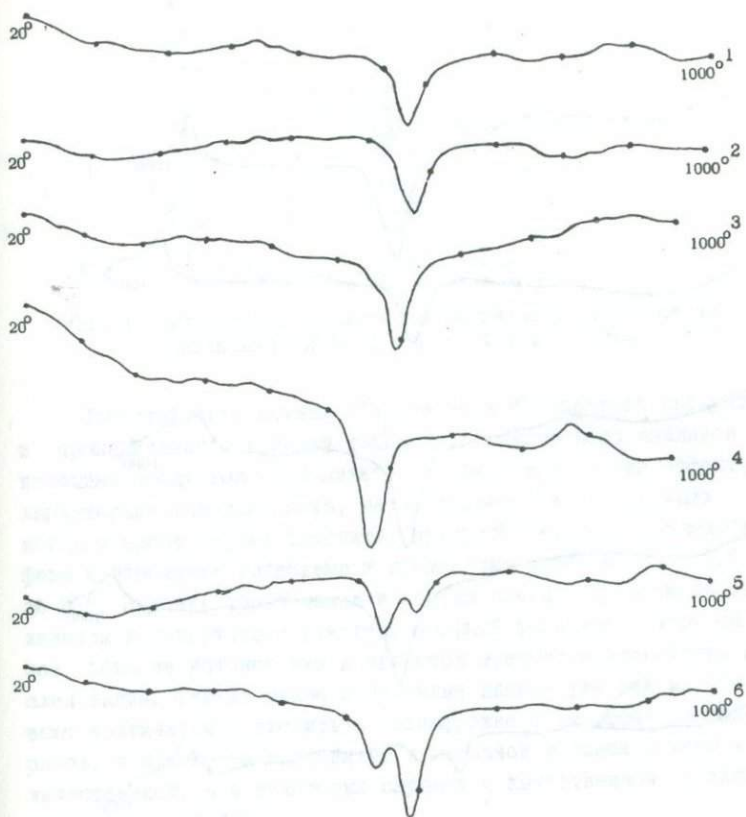


Рис. 4. Кривые ДТА изучаемых образцов /I-6/ с каолинитом в отношении 5:1.

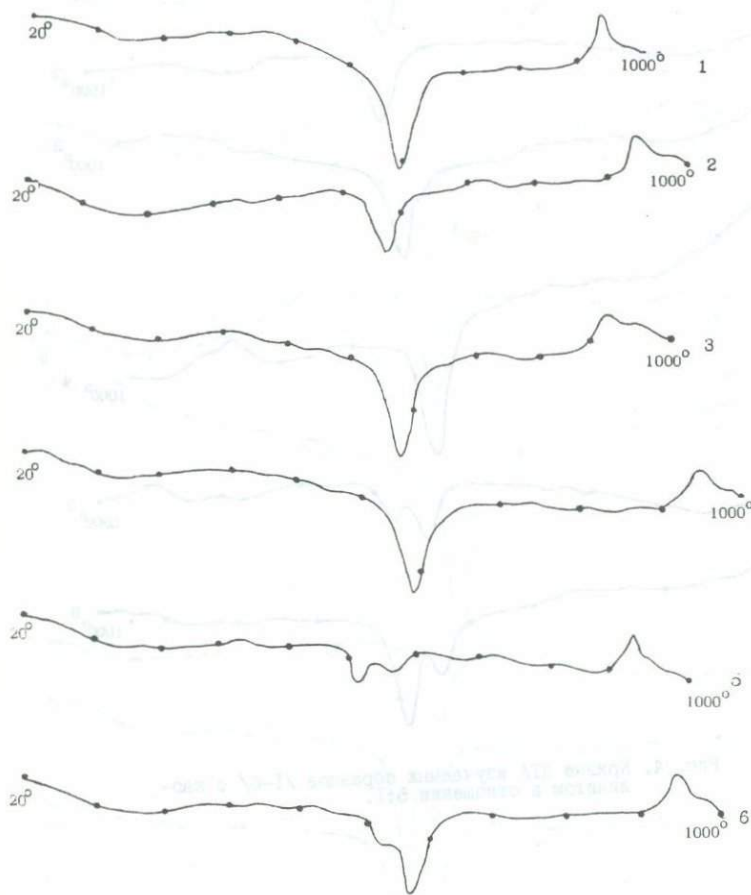


Рис. 5. Кривые ДТА изучаемых образцов /I-6/ с каолинитом в отношении 1:1.

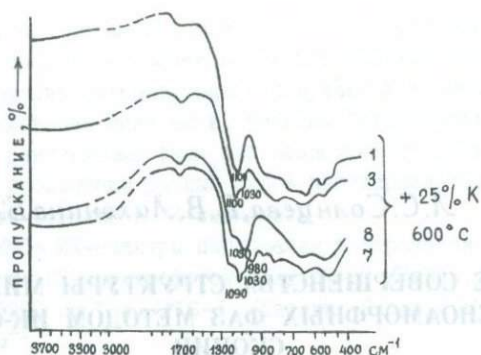


Рис. 6. ИК-спектры поглощения нагретых до  $600^{\circ}\text{C}$  смесей каолинита /25%/ с обр. 1, 4, 8 и 7 /75%/.

Сопоставление кривых ДТА смесей и ИК-спектров продуктов их прокаливания с данными фазового и химического анализов исходных продуктов показывает, что экзотермический эффект, характерный для каолинита, не наблюдается в тех случаях, когда в пробе, кроме шамозита, присутствует рентгеноаморфная фаза и отношение глинозема к кремнезему изменяется от 4,5 до 5,5. Причина образования и состав спека, образуемого каолинитом в присутствии рентгеноаморфной фазы или с этой фазой, пока не установлены и являются предметом дальнейших исследований. Тем не менее полученные данные уже сейчас обязывают критически подходить к расшифровке термоэффектов минералов, в частности каолинита, и неточной в связи с этим количественной, а в некоторых случаях и качественной оценки минералов в пробах.

#### Литература

Беляев В.В. Минералогия и генезис бокситов Южного Тимана. Изд-во "Наука", 1974.

Ермолаев М.М. Применение термического анализа в целях повышения эффективности разведки бокситов. Информационный сб. ВИТРа, № 3, 1957.

Иванова В.П., Касатов Б.К. и др. Термический анализ минералов и горных пород. Изд-во "Недра", Л., 1974.

Сборник "Рентгеновские методы изучения и структуры глинистых минералов". Под ред. Г.Брауна. Изд-во "Мир", 1965.

*Л.С.Солнцева, Е.В.Лихонина, Б.П.Солнцев*

## **ИЗУЧЕНИЕ СОВЕРШЕНСТВА СТРУКТУРЫ МИНЕРАЛОВ И РЕНТГЕНОАМОРФНЫХ ФАЗ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

Часто при изучении вещественного состава месторождения основное внимание уделяют диагностике минералов, а при исследовании свойств и типоморфизма минералов существенное значение придают их химическому составу. При этом совершенство структуры конкретных минералов и аморфные фазы руд и пород не рассматриваются. Между тем изучение совершенства структуры и аморфных фаз представляет для геологов, минералогов и особенно технологов практический интерес, т.к. они влияют на технологические свойства руд и в свою очередь определяются условиями образования и существования минералов, являясь типоморфным признаком. Однако в минералогической литературе эти вопросы начали освещать лишь в последнее время. Причем с точки зрения использования для их решения ИК-спектроскопии сделаны первые шаги. Например, классификация каолинитов по степени их дисперсности и кристалличности /Плюснина и др., 1972; Грибина и др., 1971; Пластинина и др., 1974/, изучение процесса метамиктизации минералов, исследование процесса обезвоживания и продуктов технологической переработки /Ахманова и др., 1969; Гуляницкий 1971; Розентретер, 1971/. Сюда же нужно отнести изучение процесса образования и раскристаллизации неорганических стекол /под ред. Власова, Флоринской, 1970, 1972, 1974/. Как будет показано ниже, процессы, аналогичные происходящим в искусственных стеклах, могут происходить и в естественных условиях,

напрямую, при метамиктизации минералов, действию термальных растворов и тем более в технологических процессах.

Обобщение литературных и полученных в ВИМСе результатов исследования минералов, имеющих "несовершенную" структуру, или рентгеноаморфных фаз позволяет сделать некоторые выводы о проявлении разных видов несовершенства структуры и аморфности веществ в ИК-спектрах.

В ВИМСе ИК-спектры поглощения и отражения веществ были получены на ИК-спектрофотометрах ИР-20 /Цейсс, ГДР/ в области  $400-5000 \text{ см}^{-1}$  и FIS-I /Хитачи, Япония/ в области  $500-60 \text{ см}^{-1}$ .

#### Изменение длин и ориентации некоторых связей в структуре минералов

Известно, что такие минералы, как слоистые силикаты и гидроокислы, могут изменять совершенство своей структуры.

Несовершенство структуры может быть обусловлено различными факторами: "взаимной ориентацией сеток внутри слоя и смежных слоев; дислокационными стенками между отдельными блоками кристаллов; нарушением параллельности слоев из-за возможного присутствия кристаллизационных молекул воды в углублениях колец оснований тетраэдров и др." /Пластинина и др., 1974/.

В ИК-спектрах образцов одного и того же минерала разной степени совершенства изменяются относительные интенсивности некоторых полос, иногда их положение и поляризация. Для оценки степени совершенства структуры минерала обычно используют соотношение интенсивностей определенной пары полос. Например, в ИК-спектре каолинита используют отношение наиболее изменчивых интенсивностей полос  $3620$  и  $3695 \text{ см}^{-1}$ , или  $1080$  и  $1115 \text{ см}^{-1}$ , или  $3695$  и  $935 \text{ см}^{-1}$  /рис. 1/; в спектре гиббсита - отношение интенсивностей полос  $3450$  и  $3550 \text{ см}^{-1}$  /рис. 2/. К сожалению, прямой связи между оценками совершенства ИК-спектроскопическим и рентгенографическим /по "индексу кристалличности" Хинкли/ методами не установлено. Это вызвано тем, что действие каждого из факторов, вызывающих

несовершенство структуры, на колебательный спектр различно. Сопоставить их с суммарным эффектом, который определяет рентгеновский индекс кристалличности, пока не удалось. Однако известно, что длительное истирание и действие повышенного давления /до 10 кбар/ вызывает как существенное снижение рентгеновского индекса кристалличности, так и резкие изменения в ИК-спектре каолинита, т.е. в отношении интенсивностей перечисленных выше пар полос при общем расширении всех полос поглощения /рис. 1/.

Изменение некоторых длин связей в структуре характерно также для минералов, которые имеют в своей структуре одинаковые по химическому составу полиэдры /типа  $\text{SnO}_6$ ,  $\text{TiO}_6$ ,  $\text{AlO}_6$ /, ассоциированные по-разному /например, через вершины и ребра/.

При этом по их ИК-спектрам обнаружено, что изменяются преимущественно те расстояния в полиэдре, которые связаны между собой менее прочно, например через вершины соседних полиэдров.

В ИК-спектрах веществ такое изменение структуры проявляется в смещении положения, изменении относительной интенсивности и количества полос, соответствующих колебаниям атомов этого полиэдра. Например, обнаружено, что в различных образцах бемита положение одной полосы, отвечающей валентным колебаниям  $\text{AlO}_4/\text{OH}/_2$ , может смещаться от 470 до 570  $\text{см}^{-1}$ , пропорционально смещению уменьшается интенсивность этой полосы и увеличивается интенсивность полосы 390  $\text{см}^{-1}$ . Все другие полосы, соответствующие колебаниям  $\text{Al}-\text{O}$ ,  $\text{Al}-\text{OH}$  и  $\text{OH}$ , сохраняют свое положение /рис. 3/. Такие изменения ИК-спектра бемита связаны, по-видимому, с условиями образования /что подтверждается изучением синтетических образцов/ и происходят без изменения химического состава минерала. Аналогичные изменения наблюдаются в ИК-спектре касситерита /рис. 4/, для которого положение полосы валентных колебаний  $\text{SnO}_6$  смещается от 470 до 740  $\text{см}^{-1}$  при сохранении ее поляризации. При этом другая полоса валентных колебаний 650-670  $\text{см}^{-1}$  и деформационные колебания практически не изменяют своего положения и поляризации. /Отношение  $c/a$  уменьшается

от  $0,6722+2$  до  $0,6718+2/$ . В ИК-спектре разных образцов рутила изменяется также полса валентных колебаний  $\text{TiO}_6$  от  $440$  до  $750 \text{ см}^{-1}$  при неизменности другой полосы валентных колебаний  $\sim 550-570 \text{ см}^{-1}$  /рис. 4/.

Во всех случаях уменьшение одной частоты валентного колебания сопровождается расширением, "размыванием" всех полос, повышением общего неизбирательного фона поглощения, что соответствует нарушению совершенства кристаллической структуры, и для касситерита и рутила - изменением окраски от бесцветных до коричневых и черных.

Таким образом, изменение совершенства структуры относительно просто фиксируется методом ИК-спектроскопии, но расшифровка конкретных факторов, вызывающих это несовершенство, часто затруднена, в частности ввиду сложной сопоставимости результатов, полученных разными методами.

#### ИК-спектры аморфных фаз

Обычно минералогов при изучении аморфных или метамиктных фаз в рудах и породах интересуют взаимосвязи этих фаз с исходными кристаллическими или процесс преобразования их в кристаллические. В соответствии с этим и будут далее рассмотрены изменения ИК-спектров аморфных веществ.

Известно, что превращение кристаллического вещества в аморфное может происходить двумя путями, и соответственно обнаружены два типа изменения ИК-спектров при аморфизации кристаллического вещества.

Путь, по которому пойдет процесс аморфизации, зависит от химического состава исходного вещества, условий процесса аморфизации, наличия веществ, которые могут вступить в реакции с исходным веществом.

I/ Аморфизация минералов с сохранением координации и средних расстояний в полиэдрах. ИК-спектры таких аморфных веществ содержат широкие полосы поглощения сложных анионов /или катионов/, расположенные в тех же областях, что и в случае кристаллических веществ, из которых образовались аморфные. Решеточные колебания в ИК-спектре отсутствуют,

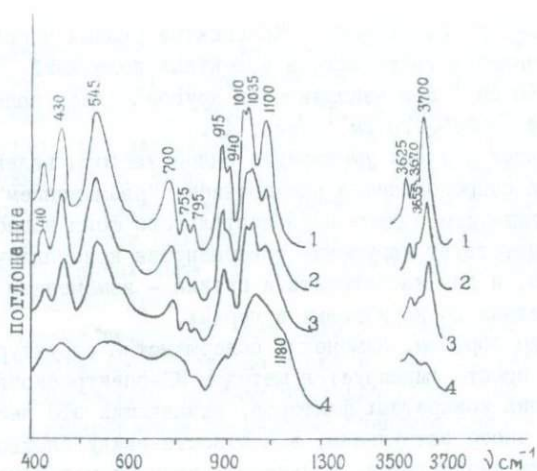


Рис. 1. ИК-спектры просьяновского каолинита природного /1/ и измельченного в течение 8 /2/, 16 /3/ и 75 часов /4/.

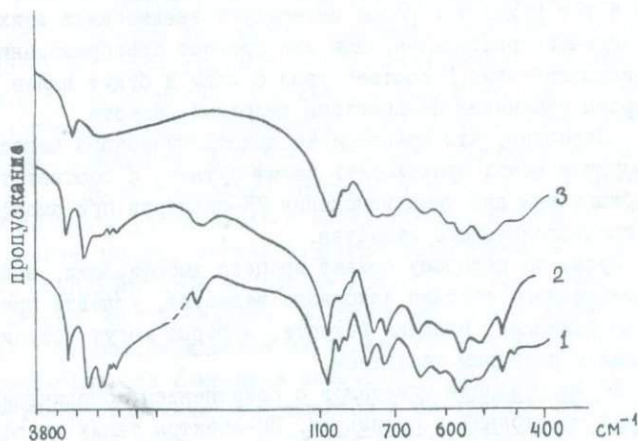


Рис. 2. ИК-спектры поглощения гибоксита разной степени совершенства кристаллической структуры.

I - совершенная; 2 - средняя; 3 - несовершенная.

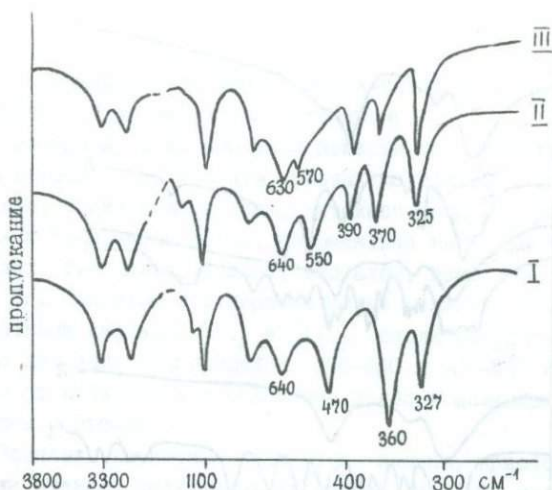


Рис. 3. ИК-спектры поглощения бемита с разными длинами  $Al-O$  в структуре.

I тип - наибольшее расстояние  $Al-O$ ; 2 тип - среднее расстояние  $Al-O$ ; 3 тип - наименьшее расстояние  $Al-O$ .

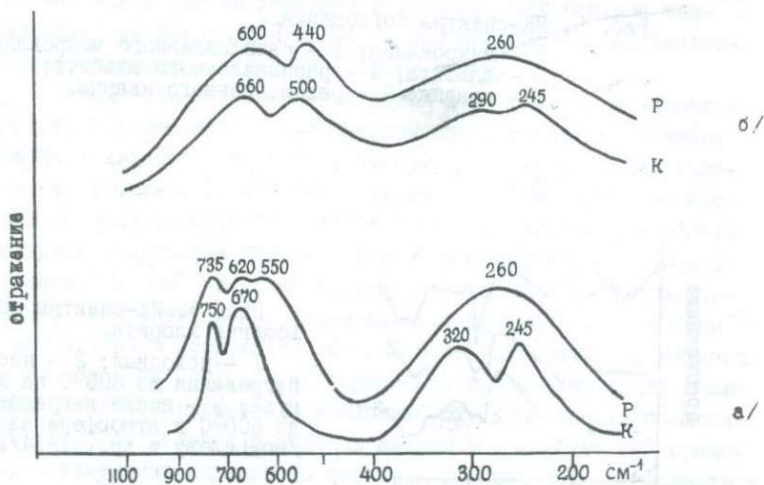


Рис. 4. ИК-спектры отражения касситерита /К/ и рутила /Р/.

а/бесцветные разновидности /или зоны кристалла/ совершенной структуры; б/ черные разновидности /или зоны кристалла/ несовершенной структуры.

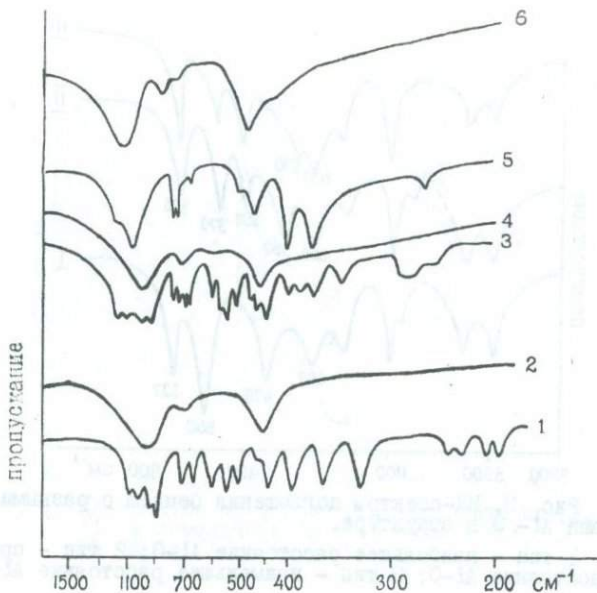


Рис. 5. ИК-спектры поглощения.

1 - микроклина; 2 - расплавленного микроклина;  
 3 - альбита; 4 - расплавленного альбита;  
 5 - кварца; 6 - расплавленного кварца.

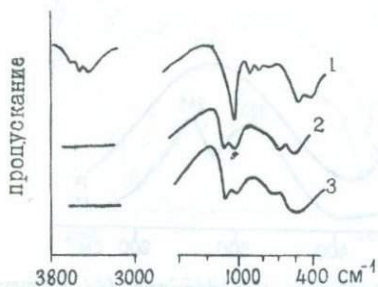


Рис. 6. ИК-спектры поглощения хлорита.

1 - исходный; 2 - после нагревания до 600°C на воздухе; 3 - после нагревания до 600°C в атмосфере азота /по Белову и др., 1974/.

в чем принципиальное отличие от ИК-спектров веществ с "неупорядоченно" размещенными полиэдрами.

Примерами таких аморфных веществ могут считаться расплавы кварца, кристобалита, разных модификаций двуокиси германия, борного ангидрида, двуокиси теллура, расплавленные К- и Na-полевые шпаты, метамиктные минералы /циркон, чевкинит, гадолинит, эпидот, везувиан, пироклор, бетафит /рис. 5/. При этом все перечисленные силикаты с островными силикатными анионами  $SiO_4$  и  $Si_2O_7$  после аморфизации имеют только две полосы поглощения 1000-960 и 500-480  $cm^{-1}$ , независимо от количества и положения полос в исходном кристаллическом состоянии.

Расплавы каркасных силикатов: кварца, кристобалита, а также стекол, полученных из кварца и 0-15% молярных  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $Tl_2O$ ,  $Li_2O$ ,  $PbO$ , имеют одинаковые полосы поглощения 1100-1070 и 480  $cm^{-1}$ . Независимо от исходной кристаллической модификации аморфные окислы бора идентичны, так же, как и окислы германия и теллура. Метамиктные тантало-ниобаты имеют одинаковые полосы поглощения, соответствующие сложному тантало-ниобиевому аниону.

Таким образом, в перечисленных выше случаях ИК-спектры аморфного вещества "хранят" информацию о строении сложного аниона исходного соединения, информация о координации катиона отсутствует. Количество катиона в данном случае определяет положение полос поглощения сложного аниона; чем больше молярное содержание катиона, тем больше смещаются полосы в области 1000  $cm^{-1}$  в сторону уменьшения волнового числа. Например, положение полос метамиктного циркона 1000 и 500  $cm^{-1}$ , а метамиктного перьеррита 960 и 480  $cm^{-1}$ . Количество катиона /и его "водное" окружение/ определяет также /как будет показано ниже/ сохранение или изменение строения сложного аниона. Например, добавление в расплав кварца 65% и более  $PbO$  приводит к изменению каркасного силиката в островной, а добавление более 50% /La + Al/ вместо /Mg + Si / в стекло системы /LaCa/Mg/Si Al/O<sub>6</sub> ведет к превращению цепочечного силиката в островной. Аналогично этому частичная потеря воды слоистыми силикатами /каолинитом и шамозитом/ не изменяет слоис-

того характера силикатного иона, а полная потеря ОН способствует превращению его в цепочечный.

Для аморфного вещества в зависимости от характера нагревания /скорость и температура/ структура исходного соединения может восстановиться или не восстановиться. Например, при изучении кристаллизации плавленого кварца в процессе тепловой его обработки при высоких /1380–1425°C/, средних /900°C/ и низких температурах /620°/ обнаружено, что первое незначительное количество кристаллической фазы при 620°C состоит в основном из  $\alpha$ -кварца. Во всех других случаях образуется смесь различных модификаций кремнезема, но значительную часть составляет кристобалит.

Таким образом, изучая ИК-спектры перечисленных выше метамиктных минералов или аморфных веществ, можно судить лишь о сохранении в них вида сложного аниона, а определить исходный минерал нельзя, так же как нельзя установить, какое вещество получится при последующей раскристаллизации.

2/ Аморфизация минералов с изменением координации и расстояний в полиэдрах структуры, происходящая: а/ с разложением на несколько фаз, среди которых могут быть кристаллические и газообразные; б/ с синтезом новых фаз в результате твердофазных реакций между фазами смеси и с образованием аморфных веществ иного химического состава, чем исходное кристаллическое. В этих случаях ИК-спектры продукта аморфизации содержат полосы поглощения в иных областях, чем в ИК-спектрах исходных веществ. Все полосы поглощения широкие, решеточные колебания отсутствуют.

Наиболее простой случай образования многофазной аморфной системы – это разложение веществ с выделением воды и  $\text{CO}_2$ . Примером могут служить гидроокислы, силикаты с ОН /шамозит, каолинит, слюды/ кристаллогидраты и др. Во всех ИК-спектрах исчезают полосы ОН или кристаллизационной воды, полосы других полиэдров изменяются. Например, при нагревании слоистого силиката-каолинита до 500–800°C образуется алумосиликат, полоса валентных колебаний которого вместо 1020–1040  $\text{см}^{-1}$  смещается к 1100  $\text{см}^{-1}$ . Положение последней полосы сохраняется и при дальнейшем нагревании до образова-

ния муллита /цепочечный алумосиликат/. Иначе происходит изменения ИК-спектра шамозита при его нагревании: при частичной потере OH при 125-300°C в ИК-спектре сохраняются валентные и деформационные колебания /Si, Al/ слоев, т.е. сохраняются основные полиэдры исходного вещества. При 400°C происходит разложение на два аморфных ферро-алумосиликата с различными валентными колебаниями /Si, Al/-O в области 1030 и 980 см<sup>-1</sup> /вместо 1000 см<sup>-1</sup> для кристаллического шамозита/ и выделяют-ся кристаллические фазы: гематит и шпинель. При дальнейшем нагревании образуется один аморфный алумосиликат с колебани-ями в области 1090 см<sup>-1</sup> /аналогичный муллиту/, гематит и шпинель сохраняются. Аналогично изменяются при нагревании на воздухе и в атмосфере азота железистые хлориты /Белов и др., 1974/ с превращением "яблокоподобной" структуры в "оливинопо-добную" /рис. 6/.

Как видно из предыдущего примера, аморфные фазы могут взаимодействовать между собой с синтезом новых фаз или раз-ложением одной из аморфных фаз. Особенно отчетливо это про-является в процессе образования стекол. При образовании свин-цового стекла состава SiO<sub>2</sub> · PbO с содержанием PbO от 65 до 78% мол. образуется химически однородная фаза, полосы поглощения которой соответственно 885 и 455 или 847 и 455 см<sup>-1</sup>. Закономерное смещение полос в зависимости от химическо-го состава стекла объясняется тем, что уже в расплаве катион Pb располагается не по статическим законам, как при малых содержаниях PbO, "а грубо приближенно, так, как в соответ-ствующих силикатах, которые выкристаллизовываются при дан-ном составе... При тепловой обработке происходит рост крис-таллов во времени, который постепенно приводит к превраще-нию кристаллитов в кристалл". При образовании щелочно /K, Na, Li, Tl /-силикатных /SiO<sub>2</sub>/ и германатных /GeO<sub>2</sub>/ стекол при содержании щелочи < 20%, а также свинцовосиликат-ных /или германатных/ стекол при PbO от 20 до 60% образует-ся несколько фаз разного химического состава. В ИК-спектрах таких стекол имеется чаще всего две полосы, обусловленные химической и физической неоднородностью микроструктуры сте-кла. "В первом грубом приближении все стекла этой системы можно рассматривать как состоящие из областей с высоким со-

держанием кремнезема и областей с высоким содержанием катионов. Химический состав этих областей меняется в зависимости от содержания катионов. Часто имеются еще области промежуточных составов, которые как бы связывают зоны с резко различающимися составами". /Под ред. Власова А.Г., Флоринской В.А., 1974/.

Если при тепловой обработке стекла процесс диффузии катионов из участков, богатых катионами, затруднен, то выкристаллизовываются те кристаллы, зачатки структур которых существовали уже в стекле или были созданы в нагретом состоянии в результате лишь частичной, а не коренной перестройки атомных группировок. При дальнейшей тепловой обработке выпавшие кристаллы разного химического состава вступают между собой в реакцию в твердой фазе, в результате которой либо сразу образуется равновесное для данного состава соединение, либо создаются промежуточные соединения, которые при дальнейшей обработке переходят в равновесное состояние. Если же процесс диффузии происходит быстро, то в рамках стеклообразного состояния происходит реакция между высококремнистыми и высокощелочными соединениями и подготавливаются новые соединения; они-то и выпадают из стекла в качестве первой фазы. При кристаллизации высококремнеземистых стекол помимо силикатов выкристаллизовываются неизвестные пока для нас формы кремнезема. При дальнейшей длительной обработке уже раскристаллизованных стекол происходит, с одной стороны, сложный процесс полиморфных превращений, с другой стороны — часть кремнезема вступает в реакцию в твердой фазе с силикатами.

Таким образом, в аморфном состоянии существуют примерно те же взаимные расположения катионов и сложных анионов, что и в соответствующих кристаллических фазах того же химического состава. Аналогично этому определяется и строение сложного аниона.

Как следует из предыдущего, аморфные фазы претерпевают те же превращения, что и кристаллические фазы: а/ они могут изменяться при нагревании — переходить в другие аморфные или кристаллические фазы, состав которых будет зависеть от условий нагревания; б/ взаимодействовать между собой или с

другими веществами, т.е. вступать в реакцию с образованием новых фаз.

Изучение ИК-спектров аморфных /так же как и кристаллических/ веществ не позволяет делать выводы об исходном веществе и фазе, которая может из него выкристаллизовываться. Но ИК-спектры аморфных веществ позволяют изучать наиболее полно процесс аморфизации и кристаллизации, что невозможно сделать рентгеноструктурным и другими методами, которые при изучении этих процессов ориентируются только на структуры разрушающихся или образующихся кристаллических фаз.

### Литература

Ахманова М.В., Михайленко И.Е. Применение ИК-спектроскопии для исследования радиоактивных твердых неорганических соединений.

Белов В.Ф., Вальяшихина Е.П., Власова Е.В. и др. Влияние термических и механических воздействий на состав и структуру железистых хлоритов /по данным мессбауэровской спектроскопии/. Изв. вузов. Геология и разведка, № 8, 1974.

Грибина И.А., Тарасевич Ю.И. Влияние измельчения на кристалличность каолинита. Украинский химический журнал, т. 37, № 11, 1971.

Гуманицкий Б.С. О физико-химических свойствах и структуре бокситового спека. Рефераты 57-60. Экспресс-информация. Цветная металлургия, № 21, 1971.

Инфракрасные спектры щелочных силикатов. Под ред. А.Г. Власова, В.А. Флоринской. Изд-во "Химия", Л., 1970.

Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов. Под ред. А.Г. Власова, В.А. Флоринской. Изд-во "Химия", Л., 1972.

Исмаев А.А., Гулямов Б.М. и др. Изучение методом ИК-спектроскопии стекол и кристаллов в системе  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ .

$\text{LaMgAlSiO}_6$  в зависимости от соотношения компонентов. Узбекский химический журнал, № 4, 1974.

Пластинина М.А., Куковский Е.Г. О влиянии степени со-

вершенства каолинитов на их инфракрасные спектры поглощения. Минералог. сб., № 28, вып. 3, Изд. "Вища школа", Львов, 1974.

Плюсина И.И., Грибина И.А. Исследование инфракрасных спектров каолинита в области OH-валентных колебаний. Сб. "Кристаллография и минералогия", Л., 1972.

Розентретер Р.Г., Берсенева В.А. Влияние окиси железа на взаимодействие алумосиликата натрия с углекислым кальцием. Химия и технология глинозема. "Наука", 1971.

Структура и физико-химические свойства неограниченных стекол. Под ред. А.Г. Власова, В.А. Флоринской. Изд-во "Химия", Л., 1974.

*Л.С.Солнцева, А.М.Портнов,  
Е.В.Лихонина, Б.П.Солнцев*

## ИЗУЧЕНИЕ ИЗОМОРФИЗМА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Структурные особенности представителей изоморфных рядов изучаются в основном рентгенографическим методом, при этом закон Вегарда является той основой, на которой проводится определение состава члена изоморфного ряда. Обычно изоморфизм изучают по изменению параметров элементарной ячейки, симметрии /сингонии/ структуры; более строго — по изменению интенсивностей отражений и изменению длин отдельных связей, искажению полиэдров структуры. Например, изменение симметрии кремнекислородных тетраэдров при сохранении симметрии кристаллической решетки в целом обнаружено монокристалльным рентгеноструктурным методом для силикатного кольца альбита по сравнению с силикатным кольцом дравита; снижение симметрии тетраэдра  $\text{SiO}_4$  андрацита по сравнению с силикатным тетраэдром гроссуляра фиксируется появлением оптической анизотропии некоторых гранатов гроссуляр-андрацитового ряда /Костов, 1971/.

Методом ИК-спектроскопии при изучении изоморфных замещений также фиксируют изменение размеров, симметрии каждого из полиэдров структуры и характера связи в них, которое отражается на количестве, положении и интенсивности полосы поглощения /отражения/ всех или части полиэдров структуры. Сдвиг полосы может быть грубо оценен по формуле:

$$\nu = \frac{1}{2 \pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}}, \quad \text{где}$$

$\mu$  - приведенная масса взаимодействующих атомов;  $K$  - коэффициент упругих сил между этими атомами, который определяется межатомными расстояниями  $r$ , зарядами  $Z_A$  и  $Z_B$  / или электроотрицательностями  $X_A$ ,  $X_B$  / и кратностью связи  $N$  /. Для ионной модели

$$K = N \frac{4e^2 Z_A Z_B}{r^3}, \text{ для}$$

$$\text{ковалентной } K = aN \left( \frac{X_A X_B}{r^2} \right)^{0,75} + b.$$

Например, если в структуре апатита  $\text{OH}$  полностью замещает  $\text{F}$ , то полоса поглощения  $300 \text{ см}^{-1} / \text{CaO}_6\text{F} /$  смещается до  $355 \text{ см}^{-1} / \text{CaO}_6\text{OH} /$  и одновременно появляется полоса поглощения  $\text{OH} / 3600 \text{ см}^{-1} /$ . Если в структуре виллемита  $\text{Si}$  полностью замещается на  $\text{Ge}$ , то полосы поглощения в области  $850-1000 \text{ см}^{-1} / \text{тетраэдра } \text{SiO}_4 /$  смещаются до  $740-820 \text{ см}^{-1} / \text{тетраэдра } \text{GeO}_4 /$ .

Количество полос, относящихся к колебаниям полиэдра, определяется числом частиц в полиэдре и симметрией последнего. Замещение одного или нескольких атомов в полиэдре чаще всего изменяет его симметрию. Например, если в полиэдре  $\text{XU}_4$  одну из частиц  $\text{U}$  заменить  $\text{Z}$ , то симметрия  $\text{Td}$  понизится до  $\text{C}_{3v}$ ; если заместить две частицы, то симметрия снизится до  $\text{C}_{2v}$ . Соответственно снижению симметрии вместо двух полос /для  $\text{Td} /$  появляются четыре, из которых две расщеплены - каждая на две составляющие  $/\text{C}_{3v} /$ , или четыре полосы, две из которых расщеплены - каждая на три составляющие  $/\text{C}_{2v} /$ . Например, ион  $\text{ClO}_4^- / \text{Td} /$  имеет две полосы  $1060$  и  $630 \text{ см}^{-1}$ , а молекула  $\text{ClO}_3\text{F} / \text{C}_{3v} /$  - 6 полос:  $1315$ ,  $1061$ ,  $715$ ,  $589$ ,  $549$ ,  $405 \text{ см}^{-1}$  /подчеркнуты расщепленные полосы/. Снижение симметрии полиэдра может также происходить из-за изменения структуры в целом при сохранении химического состава кристалла. Например, в кальците симметрия иона  $\text{CO}_3 - \text{D}_3$  и три полосы поглощения:  $876$ ,  $1450$  и  $706 \text{ см}^{-1}$ . В арагоните симметрия карбонат-иона понижается до  $\text{C}_s$  и соответственно появляются четыре полосы поглощения, две из которых расщеплены:  $1080$ ,  $866$ ,  $1492-1504$ ,  $706-711 \text{ см}^{-1}$ . Частичное замещение ионов в одинаковых полиэдрах струк-

туры / X, Y/An приводит к трем вариантам изменения в ИК-спектре вещества:

а/ появляются две области поглощения, относящиеся к колебаниям XAn и YAn, причем положение полос для каждого полиэдра смещено за счет их взаимодействия. Например, в апатите полосы поглощения CaO<sub>6</sub> /Г, OH/ 340 и 310 см<sup>-1</sup> /вместо 355 и 300 см<sup>-1</sup>/;

б/ наблюдается поглощение, соответствующее смешанным колебаниям полиэдра /X,Y/An всего в одной области, расположенной между областями поглощения полиэдров XAn и YAn. Например, в хромшпинелях колебания AlO<sub>6</sub> - 685 см<sup>-1</sup> постепенно смещаются при замещении Al на Cr до 617 см<sup>-1</sup>;

в/ при небольшой концентрации /до 0,4% мол./ замещающего иона в полиэдре XAn проявляются только колебания XAn; при примерно равных содержаниях X и Y /0,4; 0,6/ наблюдаются колебания XAn и YAn, при большой концентрации Y /0,71/ лишь колебания YAn.

Общее изменение конкретного полиэдра вызовет соответствующие изменения симметрии других полиэдров структуры, характера их взаимодействия, возможности определенного чередования их в кристаллической решетке и отразит изменение структуры вещества в целом.

В соответствии с изменениями всех структурных единиц, которые вызовет замещение ионов в отдельном полиэдре, проявление изоморфизма в ИК-спектрах вещества можно разделить на два типа.

Изоморфизмом I типа мы условно считаем такое замещение, которое происходит, когда полиэдры структуры конечных членов изоморфного ряда имеют одинаковую симметрию; изоморфизмом II типа - такое, которое происходит, когда конечные члены ряда имеют различную симметрию некоторых или всех полиэдров структуры.

В промежуточных членах ряда особенности ИК-спектра вещества определяются как характером /типом/ самого изоморфизма, так и степенью упорядоченности распределения данного иона по структурным позициям структуры.

Каждый тип изоморфизма имеет свои характерные особен-

ности проявления в ИК-спектрах членов изоморфных рядов.

I тип изоморфизма. ИК-спектры конечных членов изоморфного ряда имеют одинаковое количество полос при приблизительно одинаковом соотношении их интенсивностей.

В промежуточных членах изоморфного ряда происходит изменение только в полиэдре, в котором замещается ион. Остальная часть структуры только "сжимается" или "расширяется" — полосы поглощения полиэдров смещаются. Происходит как бы внедрение разных ионов в одну и ту же структуру. При этом осуществляются два варианта: а/ новые ионы  $У$  теряют свою индивидуальность, образуя смешанный полиэдр  $/X У/An$  ; б/ ионы  $У$  образуют свой полиэдр  $УAn$  в структуре. В первом варианте /неупорядоченном/ ИК-спектр промежуточного члена ряда сохраняет то же количество полос, что и в конечных членах ряда, но происходит смещение всех или некоторых полос поглощения пропорционально количеству замещающего иона. Как указывалось выше, всегда смещаются полосы, соответствующие валентным колебаниям полиэдра, в котором происходят изоморфные замещения. Например, пропорционально содержанию

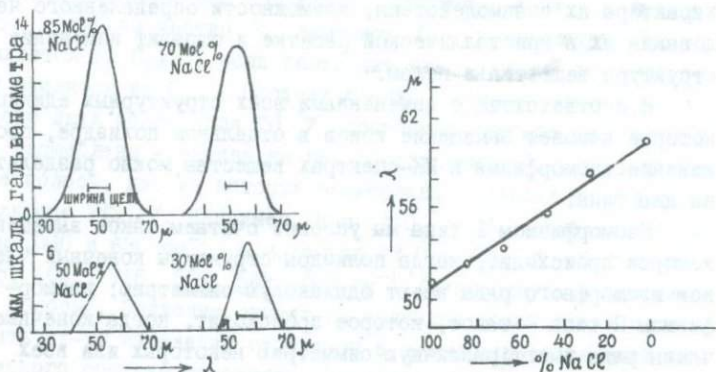


Рис. I. Зависимость положения полосы поглощения  $/Na, K/Cl$  от содержания  $NaCl$  /по Шеферу, Матосси, 1935/. I тип изоморфизма, неупорядоченное размещение  $Na$  и  $K$  в структуре.

изоморфно входящего катиона К закономерно смещаются полосы в области 50–62 мкм, относящиеся к колебаниям /Na, K/Ce /рис. 1/. /Шефер, Матосси, 1965/. Во втором варианте внедрения изоморфных ионов /упорядоченном/ ИК-спектр промежуточного члена ряда содержит дополнительные полосы, соответствующие колебаниям УАи /рис. 2/. В остальном изменения ИК-спектра аналогичны первому варианту. В обоих вариантах в зависимости от характера/размеров, свойств/ изоморфного иона и типа кристаллической структуры могут: а/ практически не изменять своего положения полосы, характеризующие колебания всех других полиэдров структуры, как это происходит, например, при изоморфных замещениях  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$  в апатитах /рис. 2/; б/ изменяться положения практически всех полос, как, например, в гранатах при замещении  $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ; в/ изменяться положения только некоторых полос поглощения. Например, при замещении  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$  в ряду ашарит-суссексит  $\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_3/\text{OH}/_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_3/\text{OH}/_2\text{O}$  полоса  $\delta_{\text{он}} = 930 \text{ см}^{-1}$  смещается, и соотношение содержания Mn и Mg можно определить по формуле:

$$m = \frac{\text{Mn} / \text{моль} /}{\text{Mg O} + \text{Mn O}} \% = 100 \frac{\delta_{\text{он}} - 885}{0,42}$$

/крайние члены имеют полосы поглощения  $927 \text{ см}^{-1}$  - ашарит и  $885 \text{ см}^{-1}$  - суссексит/ (Ковалева и др., 1965).

При замещении в этой же структуре  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$  полоса  $\delta_{\text{он}}$  не испытывает смещения и расширения, но смещается полоса  $568 \text{ см}^{-1}$ , и содержание железа можно определить по формуле:

$$f / \% / = 100 - \frac{\delta_{568} - 525}{0,48}$$

/крайние члены ряда имеют полосы  $568$  и  $526 \text{ см}^{-1}$ /.

Аналогично изменяются ИК-спектры в ряду людовигит-вонсенит, шерл-дравит, мусковит-фенгит, биотит-флогопит, алюминий-хромшпинелид, форстерит-фаялит  $\text{X}_2\text{SiO}_4$ , где X = Mg, Ni, Co, Fe, Ca/ и  $\text{XCaSiO}_4$  /X = Mg, Co, Fe, Mn/. Все эти закономерности смещения конкретных полос поглощения служат для оценки химического состава членов изо-

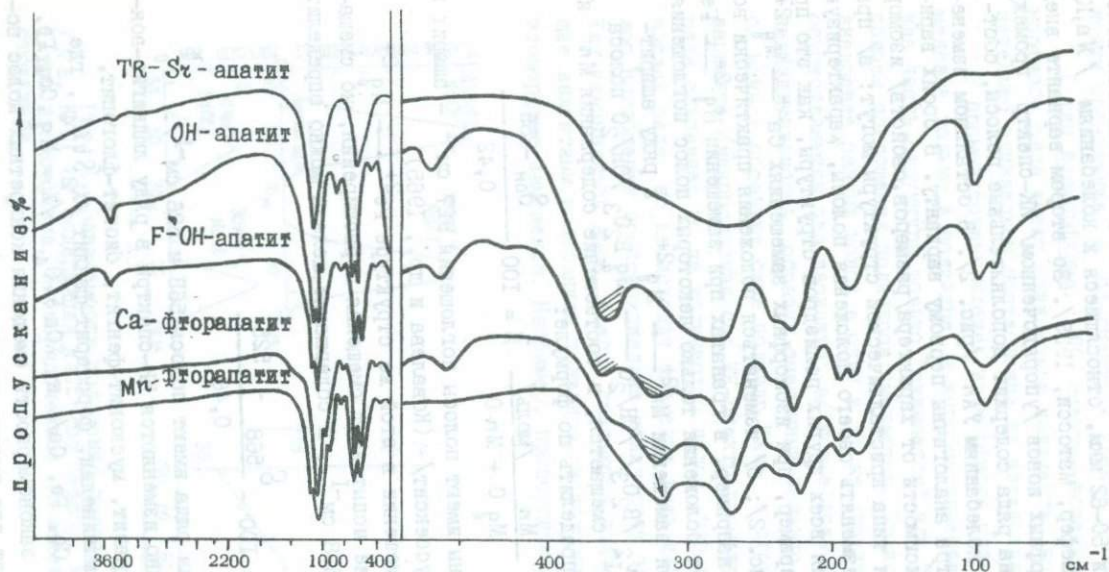


Рис. 2. Изменение положения, относительной интенсивности и количества полос поглощения апатита в зависимости от замещений  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  / I тип изоморфизма при неупорядоченном замещении ионов;  $\text{F}^{-} \rightarrow \text{OH}^{-}$  / I тип изоморфизма при упорядоченном замещении ионов;  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+} + \text{TR}$  / II тип изоморфизма при неупорядоченном замещении ионов/.

морфного ряда и в изученных случаях находятся в соответствии с изменением параметров решетки минералов.

II тип изоморфизма. ИК-спектры конечных членов изоморфного ряда различаются между собой количеством полос поглощения или изменением их интенсивности и поляризации. Для промежуточного члена изоморфного ряда как бы строится новая структура: в случае "упорядоченного" размещения изоморфной примеси — из целых элементарных ячеек, аналогичных элементарным ячейкам конечных рядов; в случае "неупорядоченного" размещения ионов — из отдельных полиэдров, соответствующих конечным членам ряда. При этом возникают два варианта изменения ИК-спектра промежуточного члена изоморфного ряда:

а/ "упорядоченный" способ расположения изоморфной примеси. ИК-спектр промежуточного члена ряда сходен со спектром смеси двух фаз, аналогичных конечным членам ряда, но в каждой "фазе" положение полос смещено пропорционально количеству замещений. Для каждой "фазы" действуют законы изоморфных замещений, приведенные для первого типа. Примером может являться ИК-спектр промежуточных членов ряда шерл-эльбаит, имеющий практически все /но смещенные/ полосы конечных членов ряда. Такой же характер ИК-спектра имеют промежуточные члены рядов: структуры вудженита /Сидоренко и др., 1974/; /CaBa/CO<sub>3</sub> /Moenke, 1970/(рис. 3); колумбит-танталита /Fe, Mn/ (Ta, Nb)<sub>2</sub>O<sub>6</sub> /Сидоренко, Солнцева, 1971/; гроссуляр-андрадита, а также гюбнерит-ферберита /Лихонина, 1969/.

Содержание изоморфной примеси определяется как по смещению полос поглощения отдельных полиэдров /аналогично I типу изоморфизма/, так и по интенсивности дополнительных полос поглощения, например, по интенсивности полос 430, 470 см<sup>-1</sup> для гюбнерит-ферберита; узкой полосы 480 см<sup>-1</sup> в ряду андрадит-гроссуляр; полос в области 3600 см<sup>-1</sup> для шерл-эльбаитов и т.д. Как видно из предыдущих примеров, такой тип изоморфных проявлений в ИК-спектре веществ характерен для гетеровалентного и изовалентного изоморфизма при существенном различии свойств ионов /Fe<sup>2+</sup> — Mn<sup>2+</sup>; Fe<sup>3+</sup> — Al<sup>3+</sup>; Ca<sup>2+</sup> — Ba<sup>2+</sup>;

б/ "неупорядоченный" способ размещения изоморфной примеси в изоморфизме II типа. В ИК-спектре промежуточного члена такого изоморфного ряда расширяются все полосы поглощения, расщепление полос поглощения отдельных полиэдров структуры исчезает. Например, замещение  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+} + \text{TR}$  в апатите;  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  в вольфрамите;  $\text{Al}^{3+} + \text{Li}^{1+} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+}$  в турмалине, оксиолитовая структура тантало-ниобатов вызывает появление широких "размытых" полос. Химический состав членов такого ряда по его ИК-спектру определить трудно.

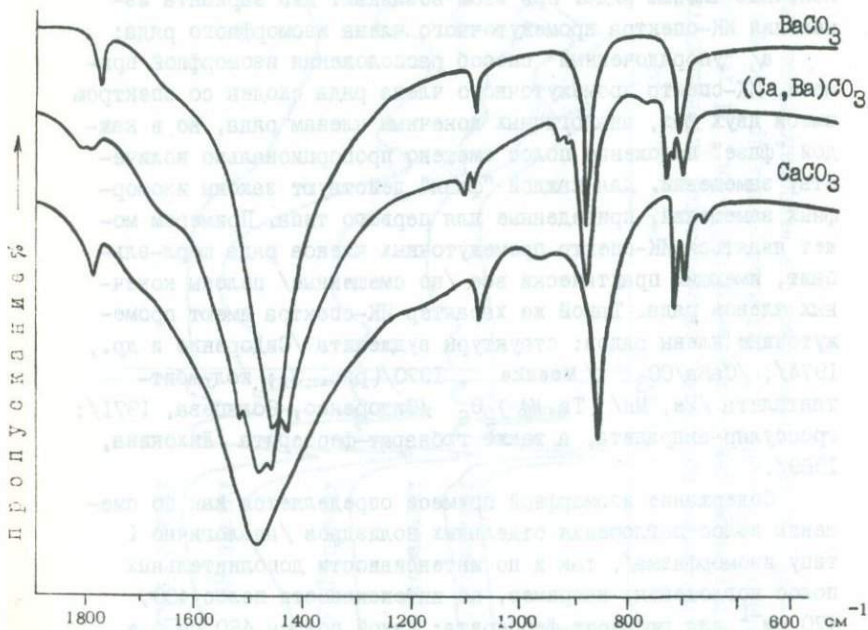


Рис. 3. II тип изоморфизма, упорядоченное размещение Ca и Ba в структуре арагонита /Моелке, 1965/.

Обнаружено, что во многих изоморфных минеральных рядах можно в зависимости от замещающего иона или условий образования обнаружить I и II типы изоморфизма в "упорядоченном" и "неупорядоченном" вариантах. Например, замещение  $Mn^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$  в апатите приводит к пропорциональному смещению всех полос поглощения /I тип изоморфизма/. Рентгенографический метод обнаруживает изменение параметров элементарной ячейки.

Замещение  $F^{I-} \rightarrow OH^{I-}$  в апатите соответствует II типу изоморфизма /при "упорядоченном" размещении ионов/. При этом в ИК-спектрах конечных и промежуточных членов меняются в прямой пропорциональной зависимости от содержания OH положение, относительные интенсивность и поляризация полос поглощения, относящихся к колебаниям ионов  $CaO_6 /F, OH/ - 350-300 \text{ см}^{-1}$ ;  $PO_4 /II00-1050 \text{ и } 570-600 \text{ см}^{-1}/$  и  $OH /3540-3570, 640-670 \text{ см}^{-1}/$ . Рентгенографический анализ фиксирует при этом снижение симметрии кристаллической решетки.

Замещение  $Ca^{2+} \rightarrow Sz^{2+} + TR$  приводит ко II типу изоморфизма в "неупорядоченном" /при большом содержании Sz, TR/ или "упорядоченном" вариантах /размытые широкие полосы при большом содержании Sz и TR, расщепление и смещение полос при малом их содержании/. В аналогичных образцах рентгенографическим методом фиксирует изменение параметров решетки и относительной интенсивности дифракционных максимумов, что вызвано разной заселенностью позиций и степенью упорядоченности катионов в структуре.

В турмалинах при замещении  $Fe^{2+} \rightarrow Mg^{2+}$  в ряду шерл-дравит проявляется изоморфизм I типа, который фиксируется смещением полос поглощения всех анионов. Замещения  $Al^{3+} + Li^{I+} \rightarrow 2Fe^{2+}$  в ряду эльбаит-шерл-II тип изоморфизма в двух вариантах /с расщеплением или расширением всех полос поглощения при аналогичном составе/ (рис. 4). Различие в ИК-спектрах этих рядов согласуется с различным изменением параметров элементарной ячейки в зависимости от химического состава. В ряду шерл-эльбаит с/а изменяется незначительно /0,4475-0,4485/, в то время как существенное изменение объема элементарной ячейки от 1586 до 1636 Å может служить для

определения альбаитового компонента. Для ряда шерл-дравит количество дравитовой составляющей существенно отражается на с/а /0,4475-0,4530/ при постоянстве объема элементарной ячейки - I586 Å /Афонина и др., 1974/.

В танталит-колумбитах замещения  $Mn^{2+} \rightarrow Fe^{2+}$ ;  $Ta^{5+} \rightarrow Nb^{5+}$  могут быть проявлением II типа изоморфизма в ИК-спектрах в двух вариантах, что соответствует изменению степени упорядоченности структуры в аналогичных образцах примерно равного состава, но разных условий образования; это находит отражение в изменении интенсивностей отражения

$\nu_{040}$  и  $\nu_{060}$  и параметров "в" и "с" элементарной ячейки /Комков, 1974/, /рис. 5/.

Выше характер распределения примесей в изоморфных замещениях условно был назван "упорядоченным" или "неупорядоченным". В определенных случаях это название, как указывалось для конкретных минералов, соответствует перемене порядка в расположении ионов, что фиксируется рентгенографическим методом по изменению относительных интенсивностей отдельных рефлексов, общей симметрии структуры. Однако для прямой аналогии между проявлением порядка - беспорядка в ИК-спектрах и рентгенограммах вещества необходимо дополнительное исследование. К настоящему времени известно, что для ИК-спектроскопического проявления степени упорядоченности в распределении ионов существенное значение имеют структурные особенности вещества. Это вызвано тем, что в ИК-спектрах вещества порядок - беспорядок расположения конкретных /катионных/ полиэдров в структуре будет определяться теми изменениями, которые он вызывает в симметрии других изучаемых /анионных/ полиэдров. В соответствии с этим по-разному будет проявляться характер распределения ионов в структуре, где полиэдры этих ионов островные, одиночные или связаны в цепочки, слой, каркас.

Примером островных изоморфных полиэдров являются  $CaO_8$  и  $MgO_8$  в структуре  $Mg$ -кальцита или доломита /или  $CaO_8$  и  $FeO_8$  в структуре анкерита/. В этом случае закономерное или статистическое размещение  $Mg/Fe/$  и  $Ca$  вдоль тройной оси в структуре практически не отражаются на изменении харак-

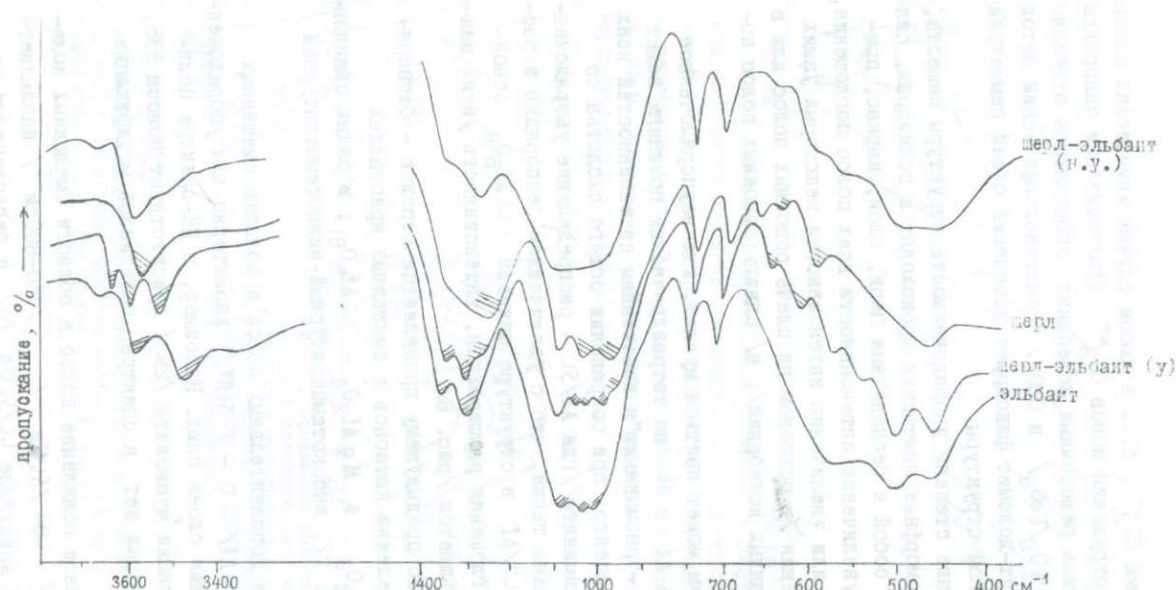


Рис. 4. Изменение количества, положения и полуширины полос поглощения в зависимости от характера изоморфных замещений в турмалине. Шерл-эльбаит /у/-г тип изоморфизма при упорядоченном замещении  $2\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Li}^{1+}$ . Шерл-эльбаит /н.у./ - аналогичное неупорядоченное размещение ионов  $2\text{Fe}^{2+} - \text{Li}^{1+} + \text{Al}^{3+}$ .

тера колебаний  $\text{CO}_3^{2-}$ , т.к. в любом случае химический состав и симметрия окружения ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  статистически однородны. Изменяются лишь решеточные колебания: проявляются отдельные колебания  $\text{MgO}_8/\text{FeO}_8/$  и  $\text{CaO}_8$ . Рентгенографический метод в ряду анкерит-доломит фиксирует изменение общей симметрии кристаллической структуры.

Увеличение степени упорядоченности структуры веществ, в которых изоморфные замещения происходят в полиэдрах, связанных между собой в бесконечные цепи, слои, каркас, приводит: а/ к увеличению интенсивности всех полос поглощения, б/ появлению или увеличению интенсивности некоторых узких полос поглощения в основном на плече основных полос или в области смешанных колебаний/; в/ сдвигу основных полос поглощения.

Примером может явиться муллит, где неупорядоченное распределение Al и Si по тетраэдрическим позициям ведет к расширению "размыванию" и изменениям интенсивностей всех полос его ИК-спектра при сохранении общего сходства со спектром силлиманита /где Al/Si - распределение упорядоченное/. Обнаружено также, что с увеличением беспорядка в распределении Li/Al в структуре шпинели  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  основные полосы поглощения расширяются, интенсивность узких максимумов уменьшается /рис. 6/.

Аналогично предыдущему проявляется порядок - беспорядок в распределении катионов в смешанных кристаллах  $\text{MgAl}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{LiAl}_5\text{O}_8$ ; в рядах самидин-микроглин/рис. 7/, высокотемпературный-низкотемпературный альбит.

Появление дополнительных полос в области смешанных колебаний / SiAl/ - O - / SiAl/ характерно для упорядоченного чередования слоев слюд. Например, в ИК-спектре политипной модификации мусковита / $2\text{M}_2$ / присутствуют полосы 835, 805  $\text{cm}^{-1}$ , которых нет в спектре политипной модификации 1М.

Аналогичное появление полос в области смешанных колебаний /SiGe/ -O- /SiGe/ /650-800 $\text{cm}^{-1}$ / наблюдается в смешанном кристалле  $\text{Li/SiGe}/\text{O}_3$  с бесконечными цепями  $[(\text{Si Ge}_2)\text{O}_6]_\infty$

Таким образом, степень упорядоченности распределения ионов в структуре вещества отражается на количестве, расщеплении и изменении относительных интенсивностей полос

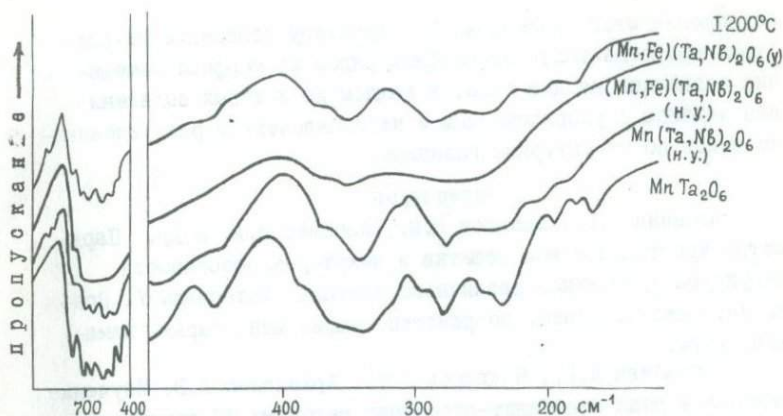


Рис. 5. Изменение количества, положения и полуширины полос поглощения колумбит-танталита в зависимости от замещения  $Mn^{2+} \rightarrow Fe^{2+}$  при неупорядоченном /н.у./ и упорядоченном /у/ размещении ионов,  $Ta \rightarrow Nb$  при неупорядоченном размещении изоморфных ионов /П тип изоморфизма в упорядоченном и неупорядоченном вариантах/.

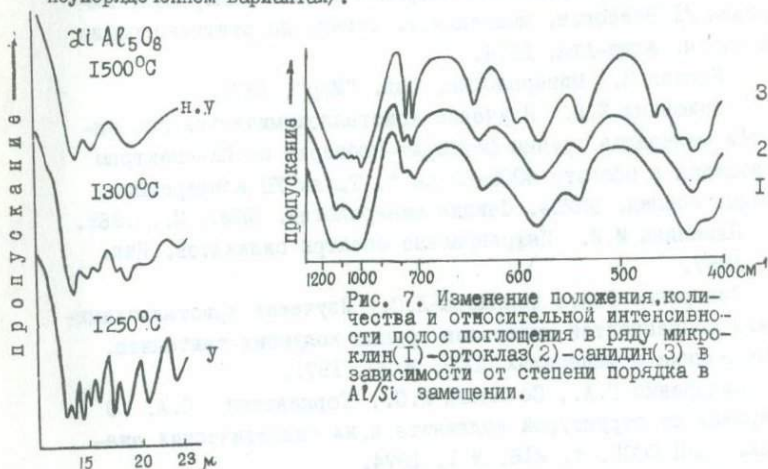


Рис. 6. Зависимость количества и относительной интенсивности полос поглощения шинели  $LiAl_5O_8$  от степени порядка в размещении  $Li/Al$  (по Hafner, Laves, 1961).

поглощения этого вещества. По характеру изменений ИК-спектров представителей изоморфных рядов изоморфные замещения разделены на два типа, в каждом из которых выделены два подтипа с упорядоченным и неупорядоченным распределением ионов по структурным позициям.

#### Литература

Афонина Г.Г., Макагон В.М., Липидес И.А. и др. Параметры кристаллической решетки и некоторые особенности структуры турмалинов различного состава. Материалы VI Всесоюз. межвед. совещ. по рентгенографии мин. сырья. Алма-Ата, 1974.

Ковалева Л.Г., Некрасов И.Я., Архипенко Д.В. Изучение минералов ряда ссайбелит-суссексит методами ИК-спектроскопии и рентгенографии. Тр. Комиссии по спектроскопии, т.3, вып.1, М., 1965.

Комков А.И. Рентгенографические критерии оценки степени упорядоченности структуры колумбитов и генетическое значение явления порядок-беспорядок в этих минералах. Материалы VI Всесоюз. межведомст. совещ. по рентгенографии мин. сырья. Алма-Ата, 1974.

Костов И. Минералогия. Изд. "Мир", 1971.

Лихонина Е.В. Изучение кристаллохимических особенностей минералов группы ферберит-гюбнерит по ИК-спектрам поглощения в области  $4000-60 \text{ см}^{-1}$ . Труды УП конференции молодых исслед. ВИМСа. Секция минералогии. ВИМС, М., 1969.

Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. Изд. МГУ, 1967.

Сидоренко Г.А., Солнцева Л.С. Изучение кристаллохимических особенностей минералов группы колумбит-танталита. Новые данные о минералах СССР, № 20, 1971.

Сидоренко Г.А., Солнцева Л.С., Горжевская С.А. О минералах со структурой воджинита и их синтетических аналогах. ДАН СССР, т. 216, № 1, 1974.

Шефер К., Матосси Ф. Инфракрасные спектры. ОНТИ, Л-М., 1935.

Hafner S, Laves F. Ordnung (Unordnung und Ultra-rotabsorbtion. Z Krist, kristallochemie, В 119, 1961.

Мюенке Н. Mineralspectren. Berlin, 1965.

Заказ № 48/75. Л-60538. 28/1-76г. Объем 4,6 уч.-изд.л.

Тираж 300. Цена 37 коп.

Ротапринт ОЭП ВИМСа

1644

Цена 37 коп.