

# Оценка состава скальных пород и минералов с помощью портативного ИК-Фурье-анализатора Agilent

Запись спектров диффузного рассеяния в полевых условиях



## Авторы

Алан Рейн (Alan Rein)  
и Фрэнк Хиггинс  
(Frank Higgins)

Agilent Technologies, Inc.

## Аннотация

Портативные ИК-Фурье-анализаторы Agilent со встроенной приставкой для измерения диффузного рассеяния оптимизированы для исследования геологических образцов. Эти приборы позволяют анализировать образцы «в поле», практически без пробоподготовки. Инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием позволяет получить информацию о том, как связаны элементы в химической структуре минерала. В сочетании с рентгенофлуоресцентными анализаторами, которые определяют химический состав, они составляют мощную систему полевой идентификации геологических образцов.

## Введение

Компания Agilent создает для геологов предназначенные к использованию в полевых условиях ИК-Фурье-анализаторы, оптимизированные для исследования скальных пород, минералов и почвы. Эти анализаторы снабжены встроенной приставкой диффузного рассеяния, которая позволяет записывать молекулярные спектры практически без пробоподготовки, т. е. исследовать взятые образцы прямо «в поле».

ИК-Фурье-спектроскопия — это естественное дополнение к рентгенофлуоресцентным «полевым» анализаторам, которые используются геологами уже многие годы. В то время как рентгенофлуоресцентные анализаторы позволяют определить химический состав, ИК-Фурье-анализаторы дают информацию о том, как именно связаны элементы в химической структуре минерала. Таким образом, вместе они позволяют геологу намного лучше понять, с каким именно образцом или месторождением он имеет дело.

### Спектроскопия диффузного рассеяния среднего ИК-диапазона скальных пород и минералов

ИК-Фурье-спектроскопия дает информацию о ковалентно связанных молекулах, поэтому этот метод позволяет анализировать ряд скальных пород и минералов. Например, ковалентно связанные атомы есть в карбонатах, нитратах, сульфатах, оксидах, гидроксидах, силикатах, алюмосиликатах, фосфатах, боратах, ванадатах, вольфраматах, арсенатах, молибдатах, уранатах, поэтому их всех можно идентифицировать с помощью инфракрасной (ИК) спектроскопии. Скальные породы и минералы зачастую содержат примеси, отсутствующие в других образцах или в других местностях, поэтому возможность создать свою собственную встроенную библиотеку — это ценная функция для таких «полевых» ИК-Фурье-анализаторов. Спектры ряда минералов различных классов, таких как тальк (силикат магния), ванадинит (хлорид-ванадат свинца), гипс (двухводный сульфат кальция), фосфорит (фосфат кальция) и кальцит (карбонат кальция), показаны на рис. 1. Все спектры уникальны и содержат характерный набор линий функциональных групп, таких как асимметричная линия валентного колебания  $SO_4$  на  $1140\text{ см}^{-1}$  в спектре гипса и ее первый оберток на  $2240\text{ см}^{-1}$  (широкая линия). Несмотря на то, что ИК-спектр диффузного рассеяния отличается от классического спектра пропускания (см. «Спектр отражения скальных пород и минералов»), эти спектры воспроизводимы и позволяют легко идентифицировать минералы с помощью библиотеки ИК-Фурье-спектров диффузного рассеяния скальных пород и минералов Agilent.

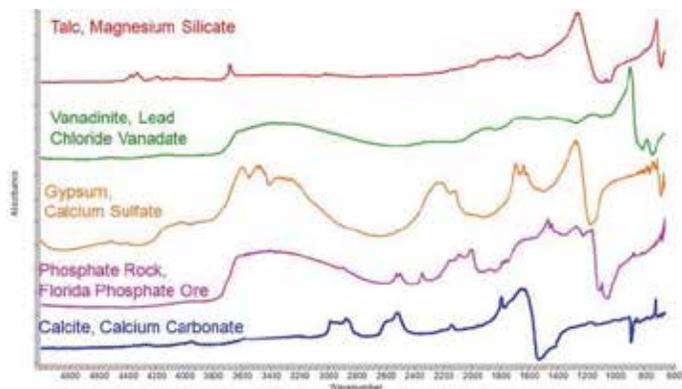


Рисунок 1. Наложенные спектры минералов из классов карбонатов, сульфатов и фосфатов.

### Точная идентификация минералов

С помощью системы ИК-Фурье-спектроскопии Agilent 4100 ExoScan\*, оборудованной приставкой диффузного рассеяния, была исследована коллекция из более чем 1 000 минералов, собранная в Канаде и по всему миру. Например, четыре образца белых минералов в коллекции были идентифицированы как гипс (сульфат кальция), целестит (сульфат стронция), барит (сульфат бария) и кальцит (карбонат кальция). ИК-спектры образцов из коллекции показали, что многие из них были неправильно идентифицированы или сильно загрязнены. Спектры всех этих образцов (рис. 2) хорошо совпадали друг с другом и все содержали интенсивную линию карбоната. По сравнению с ними спектр эталонного образца барита (рис. 3), идентификация которого была подтверждена другими методами анализа, показывает правильное положение колебания сульфатной группы. Поиск по библиотеке показал, что все четыре образца из большой коллекции состояли преимущественно из кальцита.

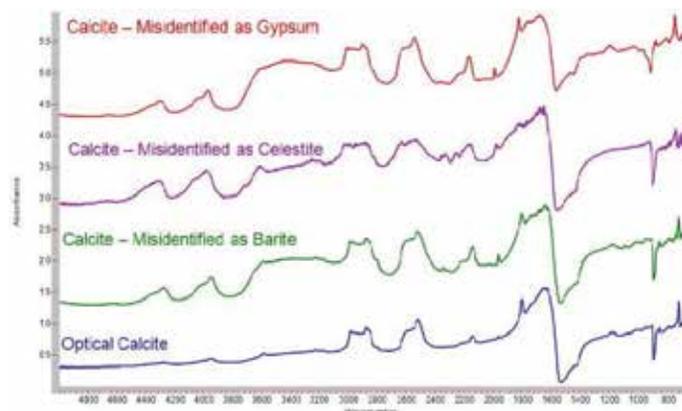
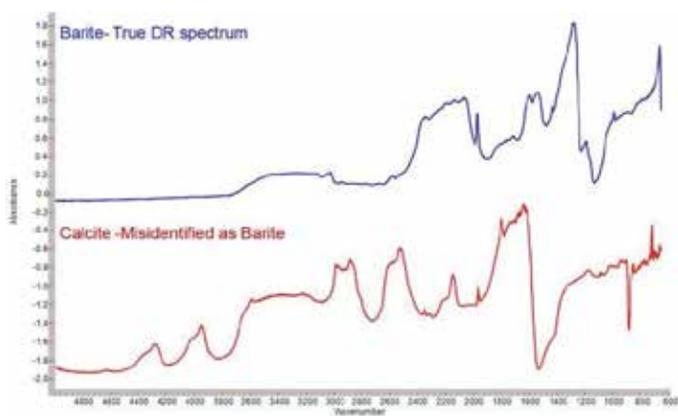


Рисунок 2. Фотографии и наложенные спектры образцов белых минералов.

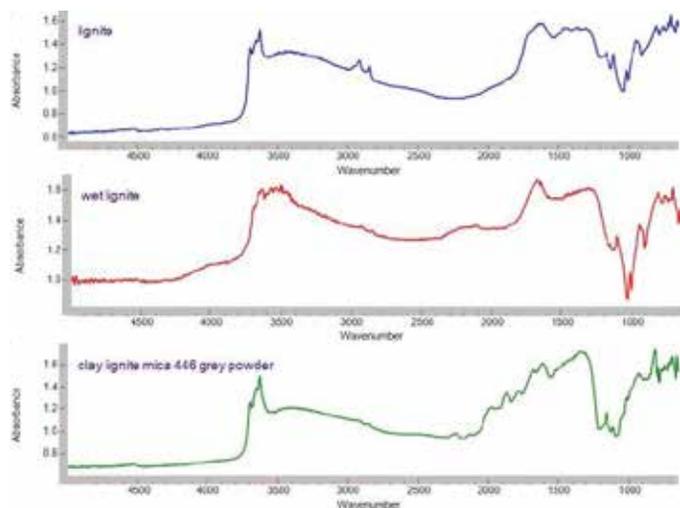
\* Модель 4100 ExoScan снята с производства. Аналогичные результаты можно получить с помощью современных моделей портативных ИК-Фурье-спектрометров Agilent.



**Рисунок 3.** Спектр настоящего барита в сравнении со спектром ошибочно идентифицированного минерала.

### Идентификация вторичных компонентов образца

Система ИК-Фурье-спектроскопии была использована для исследования состава лигнита. Лигнит — это мягкая, дешевая форма низкокачественного угля, который чаще всего применяется в качестве топлива для паровых турбин. Содержание влаги и вторичных неорганических компонентов может повлиять на теплоту сгорания угля, а также на количество вредных выбросов при его горении. В данном примере мы нашли, что ИК-Фурье-спектроскопия позволяет легко определить содержание влаги в лигните. Также было показано, что в образцах из одного из месторождений содержится примесь каолина (водного силиката алюминия), чего не ожидали геологи, предоставившие эти образцы (рис. 4). Неожиданная примесь каолина в лигните — это один из примеров неизвестной примеси, которая снижает качество экономически ценного минерала. Такие примеси в минералах даже опытному геологу иногда бывает очень трудно идентифицировать другими методами, так как внешний вид и другие физические свойства, применяющиеся для идентификации, иногда не позволяют сделать однозначное заключение. Многие геологи для идентификации минералов полагаются на рентгенофлуоресцентный анализ, который очень чувствителен к содержанию тяжелых элементов, но не определяет легкие элементы, такие как алюминий, магний и кремний, которые содержатся во многих силикатах. В то же время ИК-Фурье-спектр образца зачастую позволяет идентифицировать его и определить его чистоту. В каолине и других кристаллических силикатах (таких как тальк, мусковит, биотит и т. п.) катионы металла ковалентно связаны с гидроксильными группами (Me-OH), которые не могут образовывать водородные связи между собой и с другими атомами и поэтому дают в спектре ряд очень характерных узких линий валентных колебаний «свободного OH» в диапазоне от 3 700 до 3 600  $\text{см}^{-1}$  (рис. 4). ИК-спектр также позволяет определить относительное содержание углеводородов и других органических соединений (как правило, узкие линии в диапазоне от 3 000 до 2 800  $\text{см}^{-1}$ ), а это позволяет качественно анализировать такие сходные минералы, как антрацит, битум, битуминозные пески и промышленные угли.



**Рисунок 4.** Спектры лигнита (лигнит, влажный лигнит, лигнит с примесью каолина).



Портативный ИК-Фурье-анализатор Agilent 4300.

### Ценность «полевого» ИК-Фурье-анализатора

ИК-Фурье-анализ скальных пород и минералов дает геологам важную информацию, в том числе позволяет определить:

- Химическую структуру образца или геологического образования, которая дает возможность понять механизм их образования.
- Относительную чистоту минерала и наличие вторичных примесей.

- Относительное содержание минералов в матрице.
- Неорганические и органические компоненты, такие как вода (и ее тип связывания), а также наличие углеводов (нефть в скальных и осадочных породах и сланцах).
- Различия в кристаллической структуре, полиморфные переходы (например, содалит в канкринит), кристалличность (например, аморфный и кристаллический диоксид кремния).
- Содержание воды в минералах, например различить двухводный сульфат кальция (гипс), полуводный сульфат кальция (алебастр) и безводный сульфат кальция (ангидрит).

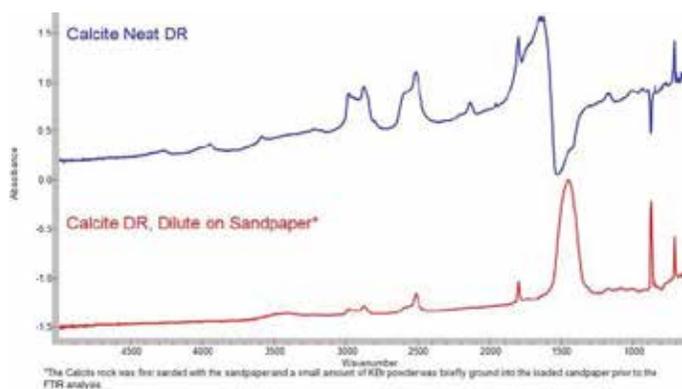
Полевой ИК-Фурье-анализ естественно дополняет «полевой» рентгенофлуоресцентный анализ и позволяет выполнять следующие операции:

- Разделить объект на участки в зависимости от информации о химической структуре минералов и выделить наиболее важные и нужные из этих участков.
- Избавиться от необходимости отсылать ненужные образцы в лабораторию для анализа.
- Принимать на месте решения о том, на каких участках сосредоточить основные усилия.
- Одновременное использование данных ИК-Фурье-спектроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа позволяет проводить абсолютную идентификацию минералов.
- Большинство рентгенофлуоресцентных спектрометров не позволяют определять содержание легких элементов (от водорода до серы в периодической таблице), таких как натрий, магний, литий, кремний или алюминий. Поэтому большинство рентгенофлуоресцентных спектрометров не позволяют проводить абсолютную идентификацию минералов и почв. Высокоточные рентгенофлуоресцентные спектрометры позволяют определять элементы от магния до урана, однако все равно не дают информации о молекулярной структуре (например, входит ли натрий в состав карбонатной или боратной соли).
- ИК-Фурье-спектроскопия чувствительна к большинству минералов, состоящих из легких элементов, в том числе ко всем силикатам, которые составляют 90% земной коры. Также ИК-Фурье-спектроскопия чувствительна к карбонатам, сульфатам, кварцу и боратам.
- Рентгенофлуоресцентная спектроскопия высокочувствительна к тяжелым металлам и отлично подходит для идентификации сплавов.
- ИК-Фурье-спектроскопия абсолютно не чувствительна к чистым металлам, но чувствительна к большинству оксидов, карбонатов, сульфатов и силикатов металлов.

### Спектр отражения скальных пород и минералов

В спектрах скальных пород и минералов, записанных без пробоподготовки, можно найти как положительные, так и отрицательные линии поглощения. Отрицательные линии поглощения, также известные как остаточные линии, возникают из-за изменений в показателе преломления, налагающихся на линии поглощения. Эти линии особенно хорошо заметны для сильно поглощающих (оптически непрозрачных) линий. Из-за этих эффектов спектры диффузного рассеяния неразбавленных минералов отличаются от спектров поглощения этих же минералов, однако все равно содержат информацию о ковалентных химических связях в этих минералах. Применяя для создания количественной методики или методики библиотечного поиска спектры диффузного рассеяния неразбавленных минералов, можно получить из них нужную информацию.

В лабораторных экспериментах эти эффекты можно свести к минимуму, растирая образец с сухим порошком бромида калия (KBr). Это одновременно и снижает размер частиц, и разбавляет их, в результате отрицательные линии исчезают. Другой способ добиться этого — сошлифовать участок образца наждачной бумагой на основе карбида кремния и снять спектр прямо с этой наждачной бумаги. Этот метод пробоподготовки настолько прост, что его можно использовать даже в полевых условиях, но он все равно позволяет получить разбавленный образец с частицами малого размера. В примере на рис. 5 спектр образца кальцита был записан с помощью ИК-Фурье-анализатора напрямую и с наждачной бумаги на основе карбида кремния. В обоих случаях линии поглощения находятся на одних и тех же частотах, однако в спектре, записанном с наждачной бумаги, они имеют меньшую частоту и все являются положительными. Анализатор позволяет проводить оба типа измерения и использовать их для идентификации и количественного анализа минералов.



**Рисунок 5.** Образец кальцита сначала сошлифовывался наждачной бумагой, затем в эту бумагу втиралось небольшое количество порошкообразного KBr, после чего проводился ИК-Фурье-анализ.

[www.agilent.com/chem/4300ftir](http://www.agilent.com/chem/4300ftir)

DE44299.3333333333

Информация в этом документе может быть изменена без предупреждения.

© Agilent Technologies, Inc., 2021  
Напечатано в США 26 апреля 2021 г.  
5990-7797RU

